

## ГЛАВА 4.

### ЭКСТРАКТИВНЫЕ АЗОТИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА ТКАНЕЙ ГИДРОБИОНТОВ

*Низкомолекулярные экстрактивные вещества тканей гидробионтов как вещества, определяющие вкус и запах продуктов. Динамика свободных аминокислот в тканях в ходе годового и полового циклов. Динамика аминного азота в продуктах как показатель свежести. Другие, кроме аминокислот, азотистые экстрактивные вещества.*

Экстрактивными веществами называются низкомолекулярные химические соединения, извлекаемые из тканей водными растворами. При экстракции тканей гидробионтов раствором трихлоруксусной кислоты, осаждающей длинные пептиды (белки), получается жидкость, содержащая водорастворимые вещества – сахара, органические кислоты, низкомолекулярные азотистые вещества и другие компоненты тканей. В состав азотистых экстрактивных веществ входят свободные аминокислоты, низшие пептиды, амины, окись триметиламина, мочевины, аммоний, нуклеотиды и множество других химических соединений, важных как с точки зрения общей биологии, так и с точки зрения характеристики сырья. Азотистые экстрактивные вещества представляют собой промежуточные и конечные продукты обмена азотистых веществ.

Кроме того, ряд низкомолекулярных веществ определяет часть осмотического давления в биологических жидкостях и клетках тела. Кроме азотистых низкомолекулярных веществ в тканях содержатся и другие компоненты – сахара, спирты, альдегиды, кетоны, органические кислоты. О них речь пойдет в других разделах.

Экстрактивные низкомолекулярные вещества определяют вкус и запах сырья, поскольку именно они воздействуют на обонятельные и вкусовые рецепторы потребителя – человека. Запах определяется летучими веществами, например, такими как ам-

миак, триметиламин, имеющий запах соленой сельди. Природа многих веществ, создающих аромат, исследована недостаточно, поскольку запах определяется очень малыми количествами вещества. Так, мойва еще называется огуречником благодаря запаху свежих огурцов. Вкус определяется низкомолекулярными растворимыми в воде (и в слюне) веществами. Экстрактивные вещества свежей рыбы и моллюсков, как правило, приятны на вкус, обеспечивая привкус «мясной пищи».

Для выявления, идентификации и количественного определения различных азотистых экстрактивных веществ существует много химических и физических методов – хроматография на пластинках и колонках адсорбентов и на специальной хроматографической бумаге с использованием различных растворителей, использование специфических реагентов, дающих цветные производные с определяемыми веществами. Аминокислоты, короткие пептиды и амины окрашиваются в пурпурный цвет нингидрином, аммиак окрашивается в желтый цвет реактивом Несслера, мочевины, фосфаты аденозина также определяются при помощи специфических химических методов.

Употребление любителями в пищу сырых (не вареных, не консервированных) тканей гидробионтов объясняется особым приятным вкусом, обусловленным экстрактивными веществами. В странах Востока (Японии, Корее), а сейчас и у нас популярными становится «суси» (sushi) и «сасими» (sashimi). У нас принято произношение в соответствии с английской грамматикой «суши» и «сашими». В Сибири лакомством считаются «строганина» и «расколотка» – сырое замороженное мясо пресноводных рыб. Изысканным лакомством являются сырые устрицы и мидии, поедаемые целиком, мускул ноги «морского уха» – моллюска-галиотиса, «морских гребешков» и других моллюсков. На Востоке лакомятся и только что выловленными кальмарами.

Вкус дорогих, даже драгоценных деликатесов, таких как соленая икра осетровых, лососевых и других рыб («кавиар»), также в значительной степени определяется специфическим набором экстрактивных веществ. В **таблице 4.1** приведен состав свободных аминокислот икры некоторых рыб. Сумма свободных аминокислот в зрелой икре «красной» (лососевой) и «черной» (осетровой) 130–208 мг% (1,3–2,1 г/кг). Обычно основными ингредиентами в этом составе являются несколько аминокислот, а остальные представлены малыми количествами, хотя при наличии хороших приборов-анализаторов определяются все белковые аминокислоты и некоторые аминокислоты, не входящие в состав белка – такие как таурин, орнитин, карнитин. При приготовлении соленых деликатесных и закусовых продуктов (кавиар, селедка, балык) состав экстрактивных веществ в значительной степени изменяется в результате ферментативных процессов и окисления, создавая специфический вкус и аромат, свойственный данному продукту.

К группе небелковых азотистых веществ относятся промежуточные и конечные продукты обмена белков, а также низкомолекулярные соединения, содержащие азот. Небелковые азотистые вещества выделяют путем экстракции всех растворимых азотистых веществ из тканей фосфатным буфером с рН 7,2 и ионной силой 0,5 и последующего осаждения из полученного раствора белковых азотистых веществ 5–20%-ной трихлоруксусной кислотой. Они легко извлекаются при обработке мышц водой.

Небелковые азотистые вещества в процессе обмена веществ и энергии в организме выполняют определенные физиологические функции. От их количества и состава зависят органолептические свойства продуктов из рыбы.

В мышцах рыб небелковые азотистые вещества растворены в клеточной плазме и межклеточной жидкости. Содержание небелковых азотистых веществ изменяется в зависимости от вида,

возраста, пола, физиологического состояния рыбы. Количество и качественный состав небелковых азотистых веществ мяса рыб отличаются от таковых теплокровных животных.

Содержание небелковых азотистых веществ при жизни рыб может варьировать в зависимости от возраста, пола и физиологического состояния. В период нереста рыб количество небелковых азотистых веществ в мышцах увеличивается; после смерти состав и содержание этой группы веществ существенно изменяются в результате деятельности ферментных систем тканей самого животного или микроорганизмов при «созревании» продукта.

Вследствие относительно небольшого содержания небелковые азотистые вещества мало влияют на пищевую ценность рыбы, определяемую по общему химическому составу. Тем не менее они имеют большое значение при оценке качества сырья и продукта как носители органолептических характеристик. Кроме того, небелковые азотистые вещества в большей степени, чем белки, подвержены воздействию микроорганизмов, и поэтому от их количества и природы зависит скорость порчи рыбы.

**Экстрактивные азотистые вещества** в тканях костистых рыб содержат от 9 до 18% общего азота. В тканях акул и других морских хрящевых рыб эти вещества представляют 34–38% общего азота – прежде всего за счет мочевины и триметиламиноксида (ТМАО), которые играют роль осмотически активных составляющих внутренней среды.

Содержание ТМАО обычно больше в мясе морских рыб, ракообразных и моллюсков, хотя известны и исключения. ТМАО не обнаружен в тканях мидий и устриц, но в количестве 235–680 мг% (0,235–0,680%) содержится в мускуле морского гребешка. Высокое содержание ТМАО обнаружено в тканях кальмаров – 365–830 мг%. В мышцах морских ракообразных содержание ТМАО весьма высоко:

Крабы – 120–450 мг%

Креветки – 210–470 мг%

Омары – 150–650 мг%.

В мускулатуре речных раков ТМАО значительно меньше – 13–50 мг%.

Особенно много ТМАО содержится в мясе акул и скатов – 250–1430 мг%, то есть до величин более 1% от массы ткани.

Много этого вещества и в мускулатуре морских рыб:

Тресковые, включая и пресноводного налима, – 100–1080 мг%

Камбалы – 110–650 мг%

Сельди – 215–315 мг%

Шпрот – зимой 60 мг%, летом 20 мг%.

У пресноводных рыб (лещ, окунь, щука) в мышцах содержится 5–95 мг% ТМАО. У проходных рыб содержание ТМАО может меняться в зависимости от среды обитания. У мальков чавычи, когда они живут в пресной воде нерестовых рек, содержание ТМАО 0–45 мг%, а у крупной чавычи в море 50–66 мг%. У взрослого озерного лосося, несмотря на то, что он не уходит в море, содержание ТМАО в мускулатуре высокое – порядка 185 мг%. Окись триметиламина не имеет запаха, но при посмертных изменениях она восстанавливается до ТМА (триметиламина) – летучего вещества, имеющего запах тухлой рыбы. Кстати, это вещество выделяется некоторыми цветами (боярышник, анемоны), привлекая мух и других насекомых-опылителей.

Азот небелковых азотистых веществ составляет в мясе костистых рыб 9–14%, хрящевых – до 40% общего количества азота в мясе.

Все азотистые экстрактивные вещества, обнаруженные в составе мяса наземных и водных животных, можно подразделить на 8 групп по их химической принадлежности к определенным классам соединений и свойствам (табл. 4.1.).

Таблица 4.1. Классификация азотистых экстрактивных веществ, входящих в состав мяса наземных и водных животных

Группа азотистых экстрактивных веществ	Входящие в группу соединения
Триметиламмониевые основания	Триметиламин, триметиламиноксид, бетаины
Азотистые основания	Аммиак, метиламины и др.
Свободные аминокислоты	Аланин, аргинин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты, лейцин, лизин и др.
Амиды кислот	Мочевина
Аминоспирты	Холин, нейрин
Производные гуанидина	Креатин, креатинин, креатинфосфат, метилгуанидин
Производные имидазола, или глиоксалина	Ансерин, гистамин, карнозин
Производные пурина (пуриновые основания)	Гипоксантин, аденин, ксантин, гуанин, мочевая кислота
Нуклеозидфосфаты	Креатинфосфат, моно-, ди- и трифосфаты аденозина

У большинства рыб небелковые азотистые вещества составляют сравнительно небольшую часть всех азотистых веществ мышц, и только у хрящевых (акул и скатов) количество их значительно. Относительное содержание небелковых азотистых веществ в мясе костистых рыб составляет от 0,3 до 0,6% к массе сырого вещества, а в мясе акул и скатов – от 1,5 до 2,2% (табл. 4.2, 4.3).

Таблица 4.2. Содержание небелковых азотистых веществ в тканях гидробионтов

Группа животных	Содержание небелковых азотистых веществ	
	в мг/100 г	в % от общего содержания азота
Акулы и скаты	1010–1500	33–38
Сельдь, сардина	310–660	13–21
Тунцы, скумбрия	380–510	12–15
Тресковые	340–410	11–14
Камбалы	240–380	9–3
Морские окуневые	280–390	9–12
Карповые	120–270	8–7
Двустворчатые моллюски (мускул-замыкатель)	350–720	13–24
Головоногие моллюски (мантия кальмара)	1200–1770	22–38
Голотурии (оболочка тела)	100–350	8–15
Ракообразные (мясо)	80–200	10–18
Бурые водоросли	35–150	12–35
Красные водоросли	90–220	10–28

Таблица 4.3. Содержание некоторых экстрактивных веществ в мясе рыб

Вещество	Содержание (в % от всего небелкового азота) в мясе		
	треска	сельдь	скат
1	2	3	4
Триметиламиноксид	23,0-38,0	33,0	6,0

Окончание таблицы 4.3.

1	2	3	4
Бетаин	23,0–38,0	33,0	2,0
Креатин	39,0–44,0	42,0–60,0	9,0
Гистидин	–	5,8	–
Липсерин	10,0	–	–
Мочевина	0,3–0,4	0,3–1,0	51,0
Летучие основания (в основном аммиак)	2,0–11,0	4,0–10,0	9,0
Всего	79,4–88,3	79,1–95,3	77,0

*Триметиламмониевые основания* (ТМАО), бетаины (глицин-бетаин, карнитин) и холин находятся преимущественно в мясе морских рыб, в небольших количествах встречаются также в мышцах некоторых проходных и пресноводных рыб. Причем в зависимости от вида гидробионта, возраста, времени года и некоторых других факторов, содержание ТМАО (в мг/100 г) может изменяться от следов до 1730 мг/100 г:

Мясо пластиножаберных рыб (акулы и скаты) .....220 – 1730

Мясо костистых рыб:

морские донные виды ..... 60 – 1080

морские пелагические виды ..... 5 – 530

проходные виды (тихоокеанские лососи) .....20 – 60

пресноводные виды (карповые).....0 – 20

Мясо ракообразных:

морские виды (крабы, креветки, омары)..... 70 – 650

пресноводные раки .....10 – 50

Моллюски:

мускул-замыкатель и мантия двустворчатых

моллюсков (гребешок, мидии, устрицы).....1 – 580

головоногие (мантия кальмаров) ..... 36 – 1130

Голотурии (оболочка тела) .....1 – 480

Морские млекопитающие (мясо дельфинов и китов) .....2 – 120



В мясе свежей морской рыбы ТМАО содержится от 100 до 1000 мг/100 г, пресноводной – до 100 мг/100 г. Большим количеством ТМАО характеризуется мясо хрящевых рыб. Среди костистых рыб наибольшим содержанием ТМАО отличаются тресковые (треска, минтай, пикша, мерланг), наименьшим – камбаловые.

В зимний период количество ТМАО в мясе рыбы вдвое больше, чем в летний. Рыба, выловленная в арктических районах, содержит больше ТМАО, чем рыба из других районов.

Крупные особи отличаются большим содержанием ТМАО. Триметиламинооксида в белой мускулатуре рыб меньше, чем в темной мускулатуре.

При восстановлении триметиламинооксида в ткани мертвого организма в бескислородной среде образуется триметиламин (ТМА). ТМАО наряду с другими соединениями, из которых может образовываться ТМА, является источником специфического рыбного запаха морских рыб. При отсутствии ТМАО в пище рыб его не обнаруживают и в их мясе, то есть он имеет пищевое происхождение.

*Бетаины* в организме животных образуются при окислении холина. Наибольшее содержание бетаина отмечено в мышцах хрящевых рыб (70–260 мг/100 г), несколько меньше его в мясе морских костистых рыб (100–150 мг/100 г) и еще меньше – в мясе пресноводных рыб (10–55 мг/100 г).

Содержание холина в мясе морских рыб составляет около 20 мг/100 г, причем в хрящевых рыбах его больше (30–40 мг/100 г). В мышцах пресноводных рыб холина содержится примерно на порядок меньше, чем в мышцах морских рыб.

*Летучие основания* включают в себя аммиак, моно-, ди- и триметиламин. Они получили свое название благодаря способности легко отгоняться из мяса с водяным паром. Аммиак, моно-,

ди- и триметиламин (ММА, ДМА и ТМА) в мясе свежей рыбы содержатся в незначительном количестве. Прижизненное содержание аммиака в мышцах морских костистых рыб составляет 0,5–10 мг/100 г, пресноводных – не более 0,5, акул – 30–35 мг/100 г. В мясе костистых рыб содержание ТМА составляет 4–7 мг/100 г, хрящевых – 100 мг/100 г мяса. Содержание летучих оснований заметно увеличивается при протекании посмертных изменений, особенно на стадии гнилостной порчи. Летучие основания, накапливаясь в рыбе в период порчи, придают ей неприятный специфический запах.

Для характеристики рыбного сырья часто определяют не количество индивидуальных летучих оснований, а их общее содержание, выражая значения количеством их азота на единицу массы ткани. В мясе свежей рыбы количество азота летучих оснований достигает 15 мг/100 г. По мере развития посмертных процессов количество летучих оснований увеличивается.

*Производные гуанидина.* Среди этой группы веществ креатин, или метилгуанидинуксусная кислота, имеет значение для химизма мышечного сокращения. В мышцах живого организма большая часть креатина присутствует в виде креатинфосфата, который после смерти распадается до креатина и фосфорной кислоты. В мышцах беспозвоночных вместо креатинфосфата присутствует аргининфосфорная кислота. Среди экстрактивных азотистых веществ в мышцах рыб обнаружен ангидрид креатина – креатинин. Содержание креатина в мышцах наземных животных и рыб варьирует в широких пределах – от следов до 740 мг/100 г, причем *на долю* азота креатина у разных видов рыб приходится от 9 до 67% всего экстрактивного азота. Отсутствие креатина в мышцах морских беспозвоночных отражает биохимическую специфичность белкового обмена у этого класса животных, ибо функции креатина у них выполняет аргинин, входящий в состав аргининфосфорной кислоты.

В составе экстрактивных азотистых веществ на долю азота креатинина приходится от 0,3 до 7,3% всего экстрактивного азота. Наибольшее содержание (55–60 мг/100 г) креатинина обнаружено в мышцах акул, скатов и камбал; у пелагических рыб с бурой мускулатурой (тунцы, скумбрия и др.) содержится 20–35 мг/100 г креатинина и наименьшее (6–11 мг/100 г) содержание креатинина обнаружено у донных рыб со светлым мясом (горбылевые, окуни).

В тканях морских беспозвоночных обнаружены и другие гуанидинсодержащие биологически активные соединения. Так, в слизи, выделяемой осьминогами, присутствует октопин (октопус значит «осьминог»), обладающий ядовитыми свойствами; в тканях некоторых видов двустворчатых моллюсков содержится аркаин и астерубин.

В мышцах акул и скатов в значительных количествах обнаружен метилгуанидин. Из костистых рыб только у трески обнаружено небольшое количество метилгуанидина в мышцах; в мышцах пресноводных рыб это гуанидиновое основание отсутствует.

*Производные имидазола, или глиоксалина.* Эта группа азотистых веществ представлена в отдельных видах рыб одним или несколькими соединениями: ансерином, карнозином. Это – дипептиды, являющиеся биологически активными веществами, способными выполнять роль эффективных протекторов мембран, защищая их от вредного воздействия продуктов перекисного окисления, накапливающихся в мышцах в процессе интенсивной сократительной работы. В организме животных карнозин образуется в результате биосинтеза из гистамина и β-аланина. В результате метилирования из карнозина образуется ансерин. Оба дипептида имеют большое биологическое значение: они стимулируют фосфорный обмен, способствуя накоплению АТФ и креатинфосфата. В мышцах пресноводных рыб количество кар-

нозина составляет не более 3 мг/100 г сырой ткани, у осетровых – на два порядка выше (210–310 мг/100 г). В мясе кашалотов карнозина содержится 190–210 мг/100 г, в мясе усатых китов – 100–140 мг/100 г.

Ансерин в значительных количествах (до 150 мг/100 г) обнаружен в мышцах трески; в мышцах других видов морских рыб азот ансерина составляет не более 5–10% всего небелкового азота. В мышцах кашалотов содержится 80–130 мг/100 г ансерина, а в мясе усатых китов не более 50 мг/100 г.

В составе экстрактивных веществ мяса усатых китов обнаружен дипептид, названный баленином – от латинского названия одного из китов – *Balena sp* (β-аланин, 3-метилгистидин), содержание которого достигает 1500–1900 мг/100 г; в мясе кашалотов содержание баленина не превышает 3–4 мг/100 г.

В мышцах миноги содержатся три дипептида: гистидил-гистидина – 1,6, карнозина – 3,5 и ансерина 5,0 ммоль/1 кг сырой ткани. В мышцах форели обнаружены незначительные количества только одного пептида – ансерина. Мышцы кеты содержат два дипептида: гистидил-гистидин (1 ммоль), ансерин (42 ммоль/100 г сырой ткани).

При наличии в тканях свободного гистидина в результате биологического декарбоксилирования (энзимы слизистой кишечника или микробных клеток) образуется гистамин – диамин, обладающий высокой биологической активностью. При весьма малых концентрациях гистамин стимулирует выделение желудочного сока и вызывает расширение кровеносных сосудов, чем снижает кровяное давление. При местном воздействии он вызывает гиперемию, боль и зуд. При больших концентрациях в тканях (свыше 100 мг/100 г) он приобретает свойства яда и вызывает отравления, иногда даже с летальным исходом. Значительные количества гистамина в посмертный период могут накапливаться

в мышцах морских костистых рыб с окрашенным мясом (лосось-нерка), а наименьшие – у рыб с белым мясом. Значительное содержание свободного гистидина обнаружено в мышцах скумбрии (200–280 мг/100 г), тунцов (400–470 мг/100 г) и сайры (300–500 мг/100 г). Содержание гистидина в мышцах речных видов рыб составляет 75–470 мг/100 г сырой ткани. При больших концентрациях гистидин придает морепродуктам некоторую горечь. Учитывая возможность биологического декарбоксилирования гистидина с образованием токсичного гистамина, для рыб, богатых свободным гистидином, необходимо строго соблюдать технологические и санитарные условия, предупреждающие развитие этих процессов. В мясе беспозвоночных накапливается мало гистамина. Органами здравоохранения ряда стран установлен максимально допустимый уровень содержания гистамина в рыбе и рыбных продуктах, не превышающий 100 мг/100 г.

Свободные аминокислоты всегда присутствуют в тканях живых существ. Среди экстрактивных веществ в гидробионтах обнаруживают до 25 различных аминокислот, в том числе 8 незаменимых. Содержание свободных аминокислот (САК) в тканях различных гидробионтов (в мг/100 г) изменяется в пределах от 60 до 1950 мг/100 г:

**Рыбы:**

пластиножаберные.....	220–430
морские пелагические.....	510–990
морские донные.....	85–330
пресноводные.....	60–120

**Беспозвоночные:**

двустворчатые моллюски.....	140–1950
головonoгие моллюски.....	100–920
ракообразные.....	60–230

Водоросли:

ламинарии.....160–2710

багрянки, порфира.....150–190

По отношению к общему количеству азота экстрактивных веществ на долю азота САК у безупречно свежих рыб приходится 15–20%, у беспозвоночных 20–80% и у водорослей 16–90%.

Мясо отдельных групп гидробионтов имеет отчетливую специфику состава САК. Например, специфичным биохимическим признаком для мяса таких типично пелагических видов рыб, как тунцы, скумбрия и сайра, является высокое содержание циклических аминокислот, среди которых преобладает гистидин. Для мяса акул, скатов, представителей донной ихтиофауны и моллюсков типично преобладание в составе САК моно- и диаминокислот, а также повышенное количество серосодержащих САК; для мяса карася и кефалей – высокое содержание таурина.

Для состава САК тканей кальмаров и двусторчатых моллюсков характерно высокое содержание глицина, аланина, серина, аргинина и циклических аминокислот.

Состав САК у рыб изменяется в зависимости от ряда биологических причин. Например, в мышцах малоротой камбалы содержание глицина, глутаминовой кислоты и таурина достигает максимума в июле-октябре, устойчивое и высокое (200–500 мг/100 г) содержание таурина является биохимически специфичным для этого вида.

Состав свободных аминокислот в мышцах японской скумбрии зависит от стадии созревания половых желез: у половозрелой рыбы в период нереста заметно уменьшается содержание таурина, аспарагиновой кислоты, изолейцина, триптофана и лизина; зато заметно возрастает содержание треонина, глутаминовой кислоты, глицина, аланина, лейцина, тирозина, фенилаланина и гистидина.

Содержание свободных аминокислот в мышцах рыб высокой степени свежести составляет 15–20% общего количества азо-

та небелковых веществ. Их содержание и состав зависят от физиологического состояния рыбы и степени протекающих после гибели рыбы ферментативных процессов. Если аминокислотный состав мышечных белков у разных видов рыб сходен, то состав свободных аминокислот у разных видов рыб различен.

Аминокислоты, особенно моноаминокислоты, влияют на вкус мяса рыбы. Свободные аминокислоты участвуют в осморегуляции рыб.

Содержание в икринках рыб свободных, не связанных с белком аминокислот меняется при развитии ястыков. Большую часть года икринки в ястыках находятся на «стадии II», когда ястык маленький и не годится для приготовления пищевых продуктов. Используется в технологических процессах икра на стадиях «III», «III–IV» и «IV», в продолжение которых икринки увеличиваются в диаметре и сам ястык растет. На стадии «V» икринки уже совершенно зрелые, готовые к вымету и оплодотворению. Икра лососевых на этой стадии в значительной степени теряет товарные качества. В это время она значительно обводняется, у нее формируется твердая оболочка. Икра тресковых (минтай, треска, пикша) при созревании перед выметом во внешнюю среду очень сильно обводняется, увеличивается в объеме в несколько десятков раз, превращается из мутноватой в «стеклянную» и не годится для производства деликатесной продукции, хотя и содержит много свободных аминокислот и других вкусовых веществ. Стадия «VI–II» называется «выбой» – почти вся икра выметана и началось развитие новой икры. В **таблицах 4.4 и 4.5.** приведен состав свободных аминокислот в ястыках трески в процессе годового цикла развития. Можно видеть, что к моменту созревания (стадия «V») содержание свободных аминокислот достигает максимума. Главными аминокислотами в этом составе являются лизин, глицин, аланин, метионин. Содержание одних аминокислот постепенно увеличивается, содержание других уменьшается.

Таблица 4.4. Состав свободных аминокислот зрелой икры некоторых промысловых рыб, мг %

Аминокислоты	Кумжа	Белуга
Серин	16	11
Глутаминовая кислота	41	20
Пролин	1	1,5
Тирозин	3	4
Треонин	4	7
Глицин	4	5
Валин	7	4
Лизин	10	16
Аргинин	6	15
Аланин	6	12
Аспарагиновая кислота	90	9
Фенилаланин	3	4
Гистидин	3	4
Лейцин	7	10
Изолейцин	6	5
Сумма	207	136

Таблица 4.5. Содержание свободных аминокислот в ястыках трески, мг %

Стадии зрелости икры	II	III	IV	V	VI-II
1	2	3	4	5	6
Триптофан	2,3	2,6	8,1	7,6	0,6
Лизин	29	25	45	86	7,9
Гистидин	Следы	Следы	8,2	17,8	18,4
Аргинин	1,2	1,4	16,2	42,3	4,5
Аспарагиновая кислота	8,1	5,8	4,5	5,4	11,6
Треонин	2,9	3,3	15,0	38,9	27,5
Серин	9,8	12,1	6,2	95,0	33,5
Глутаминовая кислота	42	51	28	12	32
Пролин	4,1	1,2	1,8	14,9	9,5
Глицин	27	20	9	16	19



Окончание таблицы 4.5.

1	2	3	4	5	6
Аланин	13	24	33	142	84
Валин	3,6	5,2	25	77	63
Метионин	14	42	4	30	26
Изолейцин	2,4	3,6	14,5	83,0	67,0
Лейцин	5,3	5,2	35,9	137	20
Тирозин	2,0	1,5	6,3	26,6	20,6
Фенилаланин	2,2	2,3	11,7	37,5	27,3
Сумма	170	251	272	804	473

Содержание свободных аминокислот в других тканях, используемых в пищу (мышцы, печень), меняется в ходе полового цикла не так сильно, как в икре (**табл. 4.6 и 4.7**). Главными компонентами суммы аминокислот мышц являются лизин, глицин и аланин, которые составляют 70–80% общей суммы. В печени главными компонентами являются глутаминовая кислота, аланин и аспарагиновая кислота (55–71% от общей суммы).

Таблица 4.6. Содержание свободных аминокислот в мышцах трески в ходе полового (годового) цикла, в % от суммы

Стадии зрелости	II	III	IV	V	VI-II
Лизин	48	44	43	47	54
Глицин	10	22	20	11	8
Аланин	21	14	18	13	17
% от суммы всех САК	79	80	81	71	74
Сумма всех САК мг%	168	154	208	154	184

Таблица 4.7. Содержание свободных аминокислот в печени трески в ходе полового (годового) цикла, % от суммы

Стадии зрелости	II	III	IV	V	VI-II
Глутаминовая к-та	27	38	45	32	26
Аланин	21	19	14	18	15
Аспарагиновая к-та	10	10	12	13	14
% от суммы	57	67	71	62	55
Сумма, мг%	29	60	68	45	37

При технологической оценке качества и свежести сырья водного происхождения часто используется обобщенный показатель количества свободных аминокислот и других азотистых экстрактивных веществ – количество аминного азота. Оно может достигать трети общего азота сырья. После осаждения белков и высших пептидов в экстрактах ткани определяется общий азот «по Кьельдалю». Очень высоко содержание аминного азота в мышцах акул и скатов, а также кальмаров, в 2–3 раза меньше в мышцах морских костистых рыб, в створчатых моллюсках и ракообразных, еще меньше в морских водорослях. При посмертных изменениях сырья количество экстрактивного аминного азота в тканях увеличивается за счет автолитического разложения белков тканей.

*В морских водорослях* небелковые азотистые вещества представлены в основном свободными аминокислотами (6–12% общего азота), короткими пептидами (7–8%) и азотистыми основаниями (1–3,5%). Наиболее высокое содержание САК обнаруживается в тканях бурых водорослей, зеленые морские водоросли очень бедны САК. Среди бурых водорослей высоким содержанием САК (до 2710 мг/100 г в сыром веществе) выделяются ламинарии (морская капуста), в которых обнаружено также очень значительное содержание глутаминовой кислоты (до 1670 мг/100 г в сыром веществе). Для ламинарий характерно высокое содержание пролина (до 170 мг/100 г) и аспарагиновой кислоты (до 750 мг/100 г) и низкое содержание метионина (до 2,9 мг/100 г), лизина (до 11 мг/100 г), таурина (до 2,8 мг/100 г). У некоторых видов багрянок в тканях содержится много таурина (до 44 мг/100 г), тирозина (до 18 мг/100 г), валина (до 17 мг/100 г). В зависимости от стадии биологического развития и стадии мацерации содержание экстрактивных веществ в водорослях может сильно меняться. Содержание экстрактивного азота может достигать 40–70% от общего.

*Морские водоросли* богаты азотистыми экстрактивными веществами. В составе белков бурых водорослей содержится от 15 до 23 аминокислот, из них 8 незаменимых. Азотистые соединения бурых водорослей на 50% представлены свободными аминокислотами, среди которых преобладают глутаминовая кислота, аспарагиновая, треонин, аланин. Для ламинарий характерно высокое содержание пролина (до 170 мг/100 г) и аспарагиновой кислоты (до 750 мг/100 г) и низкое содержание метионина (до 2,9 мг/100 г), лизина (до 11 мг/100 г), таурина (до 2,8 мг/100 г). У некоторых видов багрянок в тканях содержится много таурина (до 44 мг/100 г), тирозина (до 18 мг/100 г), валина (до 17 мг/100 г). В зеленых водорослях преобладающие САК – это аргинин, серин, глутаминовая кислота, аспарагиновая кислота, цистин.

С возрастом в водорослях содержание свободных аминокислот увеличивается, и их количество зависит от сезона сбора. В весенние месяцы и первой половине лета накопление свободных аминокислот в двухлетней ламинарии японской максимально, а затем в период выхода спор (сентябрь, октябрь) снижается в 7–10 раз.

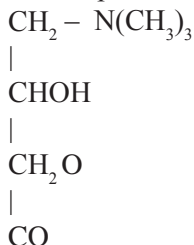
*Вкус аминокислот* в растворе, как правило, приятный, сладковатый. Глутаминовая кислота в виде глутамата натрия широко распространена за рубежом в качестве пищевой добавки. В Японии нередко на столе вместе с солью, уксусом, перцем и другими приправами стоит флакон кристаллического глутамата натрия «адзи-но мото», то есть «основа вкуса». Глутамат придает раствору вкус мясного бульона. При хранении и «созревании» морепродуктов – солений, консервов происходит распад белков и других веществ с образованием экстрактивных веществ, обеспечивающих специфический вкус продукта.

*Бетаины*, в заметной мере определяющие вкус морепродуктов (рыб, моллюсков), довольно разнообразны: глицилбетаин, бутиробетаин, кротобетаин, стахидрин, гомарин. Ниже приводятся структурные формулы некоторых бетаинов:

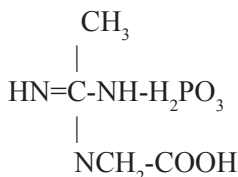
$(\text{CH}_3)_3\text{-N}(\text{CH}_2)_3\text{-O-CO}$  – бутиробетаин

$(\text{CH}_3)_3\text{-NCH}_2\text{-O-CO}$  – глицил-бетаин

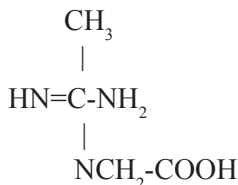
Представителем четырехзамещенных аминов в мускулатуре является карнитин:



*Креатинфосфат*, называемый еще фосфагеном, является одним из важных компонентов мускулатуры. Он имеет отношение к обмену макроэргических фосфатов при мышечном сокращении:



В качестве приемника фосфата он выступает в виде креатина:



Его конечным продуктом является креатинин, выделяемый с мочой.

Содержание ряда азотистых экстрактивных веществ в тканях пойманной и хранящейся рыбы служит показателем ее свежести. В **таблице 4.8** показано изменение (увеличение) количества азота летучих оснований и содержания триметиламина в тканях неко-

торых пресноводных рыб в процессе хранения охлажденной продукции в течение 60 часов (Кашук, Петриченко, 2007).

Таблица 4.8. Изменение содержания азота летучих оснований (АЛО) и количества триметиламина (ТМА) в тканях пресноводных рыб в процессе хранения (мг %)

Рыба	Продолжительность хранения, часы					
	24		48		60	
	АЛО	ТМА	АЛО	ТМА	АЛО	ТМА
Карп	31,9	5,5	33,0	8,4	37,8	15,4
Судак	35,0	7,0	42,0	19,0	44,0	23,0
Окунь	30,0	4,0	33,0	11,0	40,0	19,0

*Мочевина* в мышцах костистых рыб не накапливается, так как расщепляется под действием уреазы до двуокиси углерода ( $\text{CO}_2$ ) и аммиака или накапливается в небольших количествах: 2,0–15 мг/100 г. У пластиножаберных рыб расщепления мочевины не происходит, поэтому она накапливается в организме и играет важную роль в процессах осморегуляции. В мясе хрящевых рыб содержание ее очень высоко: 1400–2500 (у морских) и 500–700 мг/100 г (у морских костистых). Хрящевые рыбы (акулы, скаты, химеры) отличаются от костистых рыб очень высоким содержанием в жидкостях тела мочевины и окиси триметиламина. В крови акул содержится до 2% мочевины. Однако свежее мясо акул имеет вполне приятный вкус, так как мочевина и окись триметиламина не дают заметных привкусов. При хранении мочевина ферментативно дезаминируется с образованием аммиака, имеющего резкий запах. Окись триметиламина превращается в триметиламин – летучее вещество с сильным запахом несвежей сельди. При термической обработке мяса акул и скатов происходит распад мочевины с образованием аммиака, что затрудняет использование мяса хрящевых рыб на пищевые цели.

В мышцах костистых пресноводных рыб и морских моллюсков мочевины мало, в мясе ракообразных ее содержание не превышает 0,07 мг/100 г.

*Производные пурина.* В этой группе соединений (пуриновые основания) биологически важными являются аденин, ксантин, гуанин, мочева́я кислота. Аденин – пуриновое основание, образующееся при нуклеотидном обмене. В животном организме в результате дезаминирования из него образуется гипоксантин. На основе аденина в организме синтезируются нуклеотиды (РНК и ДНК) и богатые энергией соединения АДФ и АТФ.

Гуанин входит в состав нуклеиновых кислот (РНК и ДНК) и образуется в результате нуклеотидного обмена. В наибольших количествах гуанин сосредотачивается в тканях плавательного пузыря, печени, чешуи (0,02–0,2%), в коже сабли-рыбы содержится до 0,8–0,9% гуанина. Ксантин и мочева́я кислота – промежуточные продукты при ферментативном (ксантиноксидаза) превращении аденина в мочеви́ну.

*Аминоспирты.* Наиболее важное биологическое значение имеет холин (аминоэтиловый спирт), который в организме образуется как при распаде лецитина, так и в результате декарбоксилирования серина. У рыб наибольшее содержание холина обнаружено в мышцах пластиножаберных (30–40 мг/100 г); значительно меньше его в мышцах морских костистых рыб (2,5–7,0 мг/100 г) и мало в мышцах пресноводных рыб (до 2,5 мг/100 г). У морских пелагических рыб (скумбрия, сардина) в светлых мышцах холина содержится от 2,5 до 7,0 мг/100 г, а в бурой мускулатуре – 10–22 мг/100 г.

Холина в мышцах теплокровных животных содержится 30–110 мг/100 г, в печени – 600–650 мг/100 г и в яичном желтке – до 1700 мг/100 г.

*Желчные пигменты* могут также быть включены в состав азотистых экстрактивных веществ, так как они растворимы в воде. В составе желчи они определяют ее цвет. Однако у животных желчные пигменты могут выступать как красители в коже, костях и половых продуктах. Зеленый цвет костей некоторых саргановых

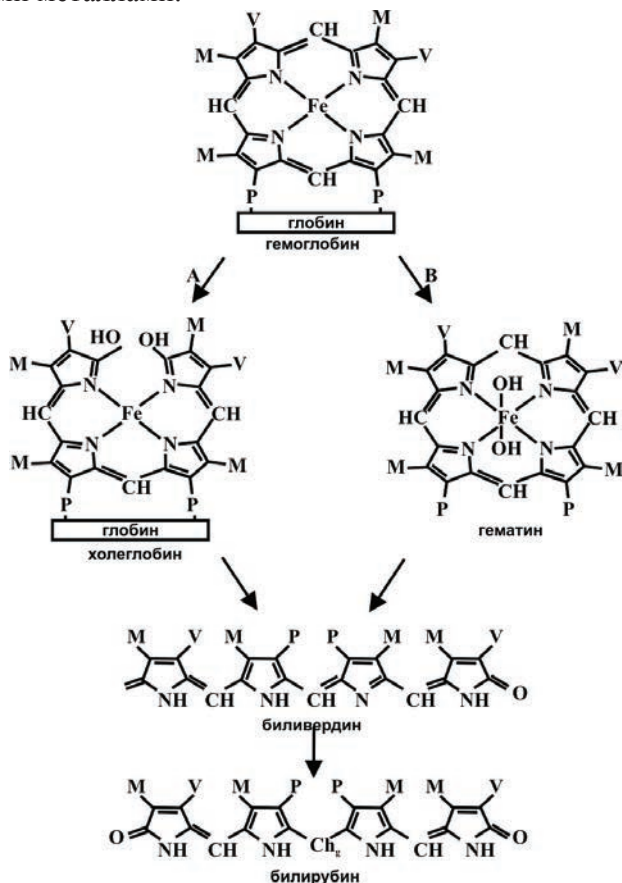
рыб обусловлен накоплением желчных пигментов. Эти красители обуславливают разноцветную окраску икры промысловой рыбы-пиннагора и, возможно, других рыб. Желчные пигменты участвуют в окраске кожи некоторых рыб, окраске раковин моллюсков. Они входят в состав пигментов водорослей – фикоэритринов и фикоцианов. В составе вещества гидробионтов они, как правило, находятся в связи с белками – муцинами, альбуминами и с гиалуроновой кислотой.

Желчные пигменты могут в зависимости от химической структуры иметь разные цвета и даже быть бесцветными в видимой части спектра:

- биливердин – зеленый
- мезобиливердин – синий
- мезобиливиолин – фиолетовый
- мезобилиэритрин – красный
- билирубин – оранжевый
- мезобилирубин – оранжевый
- мезобилирубиноген – бесцветный
- уробилин – желтый
- стеркобилин – желтый
- стеркобилиноген – бесцветный.

Желчные пигменты являются тетрапирамидами – продуктами преобразования тетрапирольного кольца гема гемоглобина и других содержащих гем железопорфиринов – миоглобина, цитохромов. Структуру желчных пигментов создают четыре пирольных кольца, соединенных друг с другом тремя атомами углерода. Различия в цвете обусловлены расположением двойных связей в пирольных группировках и в углеродной цепи. На рисунке 4.1 показаны структурные формулы наиболее распространенных

желчных пигментов – зеленого биливердина и оранжевого билирубина. Можно видеть, что небольшие различия в структурной формуле определяют цвет пигментов. Желчные пигменты имеют кислотные свойства и могут образовывать соли со щелочными и тяжелыми металлами.



**Рис. 4.1. Происхождение и структурные формулы некоторых желчных пигментов (В.П. Комов, В.Н. Шведова, 2004)**



## РЕКОМЕНДУЕМЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

1. Определение аминного азота экстрактивных веществ рыбы.
2. Бумажная хроматография нингидринположительных экстрактивных веществ рыбы.
3. Определение спектра поглощения желчных пигментов.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое экстрактивные вещества?
2. Как отделить азотистые экстрактивные вещества от полипептидов?
3. Что определяет вкус пищевых продуктов?
4. Что определяет запах пищевых продуктов?
5. К каким классам веществ относятся азотистые экстрактивные вещества?
6. Какую роль играет мочевины в жидкостях тела акул?
7. Какова динамика свободных аминокислот в икре рыб при половом созревании?
8. Какие дипептиды встречаются в экстрактах из рыбы?
9. ТМАО или ТМА определяет запах несвежей рыбы?
10. Какой цвет у желчных пигментов?