

KWAŚNIEWSKI DANIEL

**WYKORZYSTANIE OCZYSZCZONYCH SOLANEK WTÓRNYCH PO
PROCESACH MEMBRANOWYCH DO OPTIMALIZACJI PROCESU
DOJRZEWANIA ŚLEDZIA SOLONEGO METODĄ ZALEWOWĄ**

**THE USE OF PURIFIED SECONDARY BRINES AFTER MEMBRANE
PROCESSES FOR OPTIMIZATION RIPENING OF HERRING SALTED BY
IMMERSION METHOD**

Rozprawa doktorska wykonana pod
kierunkiem: **dr hab. inż. Agnieszka
Tórz, prof. ZUT**

Katedra Bioinżynierii Środowiska
Wodnego i Akwakultury

Promotor pomocniczy: **dr inż. Grzegorz
Tokarczyk, prof. ZUT**

Katedra Technologii Rybnej, Roślinnej
i Gastronomicznej

Szczecin, 2023

Składam bardzo serdeczne podziękowania mojej promotor

Pani dr hab. inż. Agnieszce Tórz, prof. ZUT

oraz mojemu promotorowi

Panu dr inż. Grzegorzowi Tokarczykowi, prof. ZUT

za opiekę naukową, wyrozumiałość, cierpliwość

oraz za wszelką pomoc okazaną mi przy realizacji tej pracy.

Dziękuję również

Pani dr hab. inż. Elżbiecie Bogusławskiej-Wąs, prof. ZUT

Panu dr inż. Grzegorzowi Bienkiewiczowi, prof. ZUT

oraz

Panu dr hab. inż. Mariuszowi Szymczakowi, prof. ZUT

za pomoc w wykonaniu badań.

Szczególnie dziękuję Rodzicom, którym nie udało się doczekać tego momentu,

za cierpliwość oraz wszelkie wsparcie i wiarę we mnie.

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	6
2. PRZEGLĄD LITERATURY	7
2.1. TECHNIKI MEMBRANOWE	7
2.1.1. Membrany stosowane w technikach separacyjnych.....	8
2.1.2. Filtry stosowane w technikach membranowych.....	11
2.1.3. Efektywność membran	13
2.1.4. Metody stosowane w technikach membranowych	14
2.1.5. Techniki filtracyjne.....	17
2.1.6. Fouling.....	19
2.1.7. Procesy membranowe a czyste technologie	21
2.2. ŚCIEKI I INNE POZOSTAŁOŚCI POPRODUKCYJNE PRZEMYSŁU RYBNEGO	22
2.3. CHARAKTERYSTYKA PROCESU SOLENIA	25
2.4. PRZEMIANY ZACHODZĄCE W MIĘSIE SOLONEGO ŚLEDZIA PODCZAS DOJRZEWANIA	26
2.4.1 Katepsyny	31
2.4.2. Kalpainsy	33
2.5. MIKROFLORA PRODUKTÓW RYBOŁÓWSTWA	35
2.5.1. Mikroflora ryb surowych.....	35
2.5.2. Mikroflora rozkładu ryb surowych i solonych	36
3. CEL PRACY	41
4. MATERIAŁY	42
4.1. CHARAKTERYSTYKA SUROWCA	42
4.1.1. Solanka	42
4.1.2. Filety śledzia atlantyckiego	44
4.2. PRZYGOTOWANIE PRÓB DO BADAŃ	44
4.2.1. Przygotowanie ekstraktu TCA mięsa solonego śledzia.....	45
4.2.2. Przygotowanie ekstraktu TCA solanki pozostałej po soleniu filetów śledziowych..	45
4.2.3. Przygotowanie ekstraktu chloroformowego	48
4.2.4. Stopień dojrzałości mięsa solonych filetów ze śledzia atlantyckiego	48
5. METODY	50

5.1. ANALIZY PODSTAWOWE.....	50
6. OMÓWIENIE WYNIKÓW	58
6.1. MIKROFLORA SOLANEK ORAZ MIĘSA SOLONYCH FILETÓW ŚLEDZIA	
ATLANTYCKIEGO	58
6.1.1. Mikroflora solanek śledzia atlantyckiego	58
6.1.2. Mikroflora mięsa solonych filetów śledzia atlantyckiego	63
6.2. OZNACZONE PARAMETRY FIZYKO-CHEMICZNE W SOLANCE I FILETACH ŚLEDZIA	
ATLANTYCKIEGO	68
6.2.1. Masa filetów solonych i solanki	68
6.2.2. Zawartość wody w mięsie filetów solonych i solance	70
6.2.3. Zawartość tłuszczu w mięsie filetów solonych i solance	73
6.2.4. Zawartość soli w mięsie filetów solonych i solance.....	75
6.2.5. Zawartość kwasu octowego w mięsie filetów solonych i solance.....	77
6.2.6. Zawartość białka w mięsie filetów solonych i solance	79
6.2.7. Zawartość azotu niebiałkowego w mięsie filetów solonych i solance	82
6.2.8. Zawartość azotu lotnych zasad amonowych (N-LZA) oraz zawartość trimetyloaminy (N-TMA) w mięsie filetów solonych i solance	84
6.2.9. Zawartość amoniaku (NH ₃) w mięsie filetów solonych i solance.....	89
6.2.10. Zawartość azotu α-aminowego w mięsie filetów solonych i solance.....	92
6.2.11. Zawartość produktów hydrolizy białka PHB(R) - peptydów	94
6.2.12. Zawartość produktów hydrolizy białka PHB(A) - tyrozyna	97
6.2.13. Wartość wskaźnika TBA	99
6.2.14. Zawartości histaminy w mięsie filetów solonych i solance	102
6.2.15. Wartość liczby nadtlenkowej (LOO).....	104
6.2.16. Wartość liczby anizydynowej (LA).....	106
6.2.17. Wartość liczby kwasowej (LK)	107
6.2.18. Wskaźnik oksydacji tłuszczu TOTOX wartości ogólnego stopnia utlenienia tłuszczu w mięsie filetów śledzia atlantyckiego.....	109
6.2.19. Barwa - parametr L* (jasność mięsa)	110
6.2.20. Barwa - parametr a*	111
6.2.21. Barwa - parametr b*	112
6.2.22. Aktywność katapsyn cysteinowych B+L	114
6.2.23. Analiza tekstury mięsa solonych filetów śledzia atlantyckiego	116

6.2.24. Zawartość kwasów tłuszczowych w tłuszczu mięsa filetów solonych śledzia atlantyckiego.....	122
6.3. OCENA SENSORYCZNA	129
7. DYSKUSJA.....	137
7.1. MASA FILETÓW SOLONYCH I SOLANKI	138
7.2. WARTOŚĆ pH	139
7.3. ZAWARTOŚĆ TŁUSZCZU	140
7.4. ZAWARTOŚĆ WODY.....	143
7.5. ZAWARTOŚĆ SOLI I KWASU OCTOWEGO	144
7.6. ZAWARTOŚĆ FRAKCJI AZOTOWYCH	145
7.7. ZAWARTOŚĆ N-LZA, N-TMA I NH ₃	147
7.8. ZAWARTOŚĆ HISTAMINY.....	148
7.9. PRZEMIANY OKSYDACYJNE I HYDROLITYCZNE TŁUSZCZÓW	151
7.10. TEST Z KWASEM TIOBARBITUROWY (TBA) – ZMIANY ZAWARTOŚCI WTÓRNYCH PRODUKTÓW UTLENIEŃ TŁUSZCZU	155
7.11. ZMIANY BARWY MIĘSA SOLONYCH FILETÓW ŚLEDZIOWYCH.....	157
7.12. AKTYWNOŚĆ KATEPSYN	159
7.13. TEKSTURA MIĘSA SOLONYCH FILETÓW ŚLEDZIOWYCH	161
7.14. OCENA SENSORYCZNA MIĘSA SOLONYCH FILETÓW ŚLEDZIOWYCH	163
7.15. SKŁAD KWASÓW TŁUSZCZOWYCH	164
7.16. MIKROFLORA SOLANEK I MIĘSA SOLONYCH FILETÓW ŚLEDZIOWYCH	167
8. WNIOSKI.....	170
9. STRESZCZENIE	172
10. LITERATURA.....	175
11. SPIS RYSUNKÓW I TABEL	200

1. WSTĘP

Przetwórstwo żywności, a w szczególności przetwórstwo organizmów pochodzenia wodnego, charakteryzuje się bardzo wysokim zużyciem wody niezbędnej w procesie produkcyjnym, której zasoby nie są nieograniczone. Ponadto w wyniku produkcji różnego rodzaju przetworów rybnych wytwarzana jest bardzo duża ilość ścieków poprodukcyjnych, które obciążone są licznymi składnikami organicznymi (tłuszcze, białka, strzępki mięsa i skóry) oraz wysoką zawartością składników mineralnych, a w szczególności chlorkiem sodu, który na chwilę obecną jest szeroko stosowany w przetwórstwie żywności, zwłaszcza w procesie solenia i marynowania.

Właściwe oczyszczenie ścieków to jeden z ważniejszych problemów, z jakim muszą się mierzyć producenci przetworów rybnych. Rozwój nowych technologii pozwala na uzyskanie lepszej efektywności oczyszczania ścieków niż w układach konwencjonalnych. Jedną ze stosowanych technologii polega na wykorzystaniu wysoko rozwiniętych technik separacyjnych z użyciem membran. Obecnie coraz częściej membrany o dużej selektywności i wydajności oraz wysokim stopniu odporności termicznej, chemicznej i mechanicznej są stosowane do oczyszczania ścieków, odzyskiwania cennych składników ze ścieków, a także do rozdzielania mieszanin związków organicznych. Coraz szersze zastosowanie techniki membranowej przyczynia się do ograniczenia kosztów inwestycyjnych.

Technologia oczyszczania zużytych odpadowych solanek poprodukcyjnych z wykorzystaniem technik separacyjnych i powtórne wykorzystanie zregenerowanej solanki stanowi opłacalną i przyszłościową alternatywę dla oczyszczania konwencjonalnego oraz przyczynia się do skuteczniejszej ochrony środowiska.

W związku z powyższym w niniejszej pracy podjęto próbę wykorzystania technik membranowych (ultrafiltracja z wykorzystaniem membran ceramicznych, zwanych membranami trzeciej generacji) do oczyszczenia solanek poprodukcyjnych, a następnie wykorzystania tak przygotowanych solanek do procesu solenia filetów śledzia atlantyckiego. Procesowi separacji membranowej poddana została nadawa na membranie o selektywności porów 1,4 μm , a uzyskany w wyniku tego procesu filtrat wyjściowy oczyszczano na membranach o selektywności porów 50 kDa, 150 kDa oraz 300 kDa.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1. Techniki membranowe

Klasyczne technologie oczyszczania ścieków przemysłowych, oparte na procesach biologicznych, chemicznych lub fizycznych umożliwiają usuwanie zanieczyszczeń, jednak często ze zbyt słabą skutecznością, nie spełniającą wymagań stawianych obecnie ściekom oczyszczonym. Stąd wynika konieczność opracowania bardziej efektywnych metod oczyszczania, którymi po latach wstępnych badań okazały się techniki membranowe (BIELSKA I PROCHASKA, 2006).

W ostatnich latach w procesie oczyszczania ścieków zaczęto intensywnie wykorzystywać techniki membranowe, przy czym należy pamiętać, że miarą efektywności każdego procesu rozdzielania z zastosowaniem membrany jest jej jakość i prawidłowy dobór. W przemyśle spożywczym, generującym bardzo dużą ilość ścieków obciążających środowisko, stosuje się przede wszystkim te techniki, których siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany (RAMLI I IN., 2002; LYKO, 2011; KONIECZNY I BODZEK, 2014). Ciśnieniowe procesy membranowe w wielu przypadkach są zdecydowanie wydajniejsze od tradycyjnych procesów separacji (np. strącanie, ekstrakcja, adsorpcja). Ich niewątpliwą zaletą jest możliwość zatężania i separacji składników bez używania dodatkowych chemikaliów. Możliwość zachowania formy chemicznej składników rozdzielanych mieszanin jest istotna, zwłaszcza dla projektowania procesów regeneracji zużytych roztworów technologicznych oraz odzysku wartościowych składników w celu ich ponownego użycia. Technologie bez chemikaliów są również korzystniejsze dla środowiska, ponieważ nie powiększają ładunku ścieków i odpadów (GIERCZYK I IN., 2010). W technologii żywności stosuje się z powodzeniem membrany ceramiczne, ze względu na takie cechy jak duża przepuszczalność, odporność mechaniczna i chemiczna, długa żywotność, a także możliwość sterylizacji parą oraz takie odmiany technik membranowych jak: mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja oraz odwrócona osmoza (GABRUŚ I SZANIAWSKA, 2008; KRÓLICZAK I JANOWSKI, 2008). Najczęściej wykorzystuje się mikrofiltrację i ultrafiltrację z membranami CeRAM *INSIDE*® firmy Tami Industries (MAJEWSKA-NOWAK I KAWIECKA-SKOWRON, 2009; GRINGER I IN., 2015).

2.1.1. Membrany stosowane w technikach separacyjnych

Mechanizm separacji w ciśnieniowych procesach membranowych oparty jest na stosunku wielkości cząsteczki rozpuszczonej lub koloidalnej obecnej w roztworze do wielkości porów membrany (BUDZIAK I KOŁODZIEJ, 2012). Membrany wykorzystywane w procesach separacyjnych różnią się stanem skupienia oraz rodzajem materiału, z którego są wytworzone (Rys. 1). Produkcja membran z nowych, coraz bardziej trwałych i odpornych na warunki procesu technologicznego materiałów oraz zmniejszenie kosztów wytwarzania tych membran, stwarza możliwości zastosowania ich w różnych gałęziach przemysłu spożywczego (REGIEC, 2004). Rozwój chemii tworzyw sztucznych, a szczególnie polimerów syntetycznych, z których zbudowana jest większość wysoce przepuszczalnych i selektywnych membran, pozwolił na stosowanie technik membranowych na dużą skalę (KRÓLICZAK I JANOWSKI, 2008).

Rodzaje membran

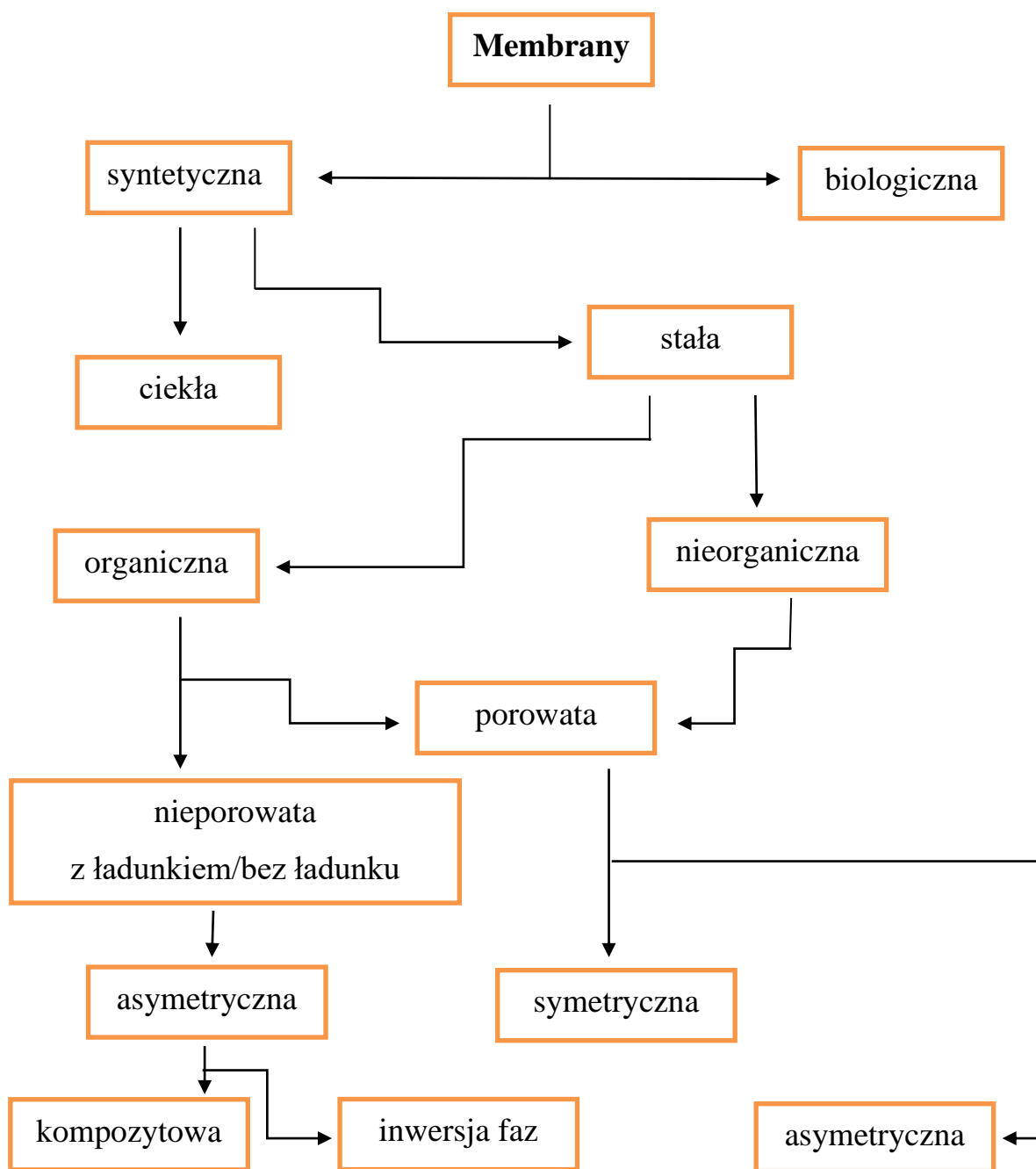
Membrany syntetyczne to zarówno membrany organiczne (polimerowe), jak i nieorganiczne (ceramiczne, węglowe, szklane, ze stali szlachetnej). W najbardziej ogólnym ujęciu membrana syntetyczna to przegroda między dwiema fazami ciekłymi lub gazowymi, ograniczająca transport substancji w taki sposób, że mogą być one wymieniane między fazami z szybkością zależną od właściwości membrany oraz charakterystyki faz. Transport masy przez membrany odbywa się dzięki odpowiedniej sile napędowej, do której zalicza się różnicę ciśnień hydraulicznych, ciśnień cząstkowych składników separowanych, ich stężeń po obu stronach membrany czy też potencjału elektrycznego (KONIECZNY I BODZEK, 2014). W trakcie rozdziału składników na membranie strumień roztworu zasilającego, określane mianem nadawy, ulega rozdziałowi na strumień retentatu (koncentratu), zawierający te same składniki, które tworzą permeat, wzbogacony o składniki zatrzymane na membranie, i strumień filtratu (permeatu), składający się z wody i substancji przenikających przez membranę. Produktem procesu może być zarówno permeat jak i retentat (AFONSO I BORQUEZ, 2002; CEYNOW, 2003; ZANDER I ZANDER, 2004; LYKO, 2011). Koncentracja suchej substancji w permeacie jest niższa niż w strumieniu zasilającym, zaś stężenie składników retentatu jest zawsze większe niż w surowcu, stąd też retentat często jest nazywany koncentratem (ZANDER I ZANDER, 2004). Czasem zdarza się, że oba strumienie stanowią produkt końcowy procesu. Skład strumienia permeatu i koncentratu zależy przede wszystkim od właściwości użytej membrany (LYKO, 2011).

Membrany polimerowe wytwarza się najczęściej z octanu celulozy, poliamidów oraz polietylenu. Charakteryzują się one różnorodnością struktury, niską ceną i prostą

technologią wytwarzania. Do głównych wad membran organicznych należą zwykle mała odporność termiczna i krótki okres żywotności, ze względu na starzenie się polimerów. Z kolei membrany nieorganiczne wykazują dużą odporność na zmiany temperatury i mogą być z powodzeniem używane przez długi czas, jednak odznaczają się dużą łamliwością, co wymaga budowania specjalnych konstrukcji. Wiąże się to z wysokimi kosztami wytwarzania konstrukcji (MAJEWSKA-NOWAK I KAWIECKA-SKOWRON, 2009). Membrany ceramiczne nieorganiczne są coraz częściej używane w wielu dziedzinach, takich jak biotechnologia i mikroelektronika, a także wykorzystywane przez przemysł, np. farmaceutyczny, spożywczy, chemiczny i petrochemiczny oraz metalurgiczny. Ceramiczne moduły membranowe mogą wytrzymywać podwyższone temperatury, ekstremalne wartości pH i wysokie ciśnienia transmembranowe (do 1 MPa) bez obawy, że dojdzie do ubicia membran, rozwarstwienia czy spękania elementów systemu. Dzięki tym zaletom membrany ceramiczne są odpowiednie do wielu zastosowań, w których membrany polimerowe szybko uległyby destrukcji (MAJEWSKA-NOWAK I KAWIECKA-SKOWRON, 2009; SAMAEI I IN., 2018).

Obecnie membrany ceramiczne wytwarzane są przede wszystkim przez trzy firmy, tj. Schumacher GmbH, Tami Industries i Fairey Industrial Ceramics, które wchodzi w skład dwóch koncernów – Siemens i General Electric (GE). Firma Fairey Industrial Ceramics produkuje membrany mikrofiltracyjne o średniej średnicy porów w zakresie $0,2 \div 1,0 \mu\text{m}$. Są to membrany jedno- oraz wielokanałowe, wykazujące odporność na korozję (dopuszczalny zakres pH wynosi $2 \div 14$). Z kolei firma Tami Industries wytwarza membrany ceramiczne o dużej różnorodności (MAJEWSKA-NOWAK I KAWIECKA-SKOWRON, 2009).

Membrany wykorzystywane w procesach separacyjnych zostały przedstawione poniżej (rys. 1).



Rys. 1. Podział membran

(http://filtertech.com.pl/artykuly/technologie_membranowa_innowacyjne_techniki_separacji_dla_wielu_obszarow_zastosowan) – data dostępu: 27 luty 2019 r.

2.1.2. Filtry stosowane w technikach membranowych

Filtry stosowane w procesach membranowych są zwykle wykonane z materiałów ceramicznych lub syntetycznych polimerów, takich jak polisulfon, teflon czy octan celulozy. Materiały te nie są cytotoksyczne, ani też w żaden inny sposób nie wpływają na filtrowany roztwór. Ściany membran filtrów charakteryzują się anizotropową strukturą, tzn. kanały por rozszerzają się od powierzchni membrany w głąb jej struktury. Dzięki temu cząsteczki, które są zatrzymywane przez daną membranę, zatrzymują się na jej powierzchni i nie zapychają światła kapilar w jej wnętrzu (KRÓLICZAK I JANOWSKI, 2008). Niezależnie od typu i konstrukcji elementu filtrującego (membrany), każdy z nich powinien charakteryzować się dużą powierzchnią właściwą, prostotą łączenia i montażu w aparacie oraz wytrzymałością mechaniczną i szczelnością (KLEPACZKA, 2004).

W technikach separacyjnych najczęściej wykorzystuje się filtry płaskie (płytkowe), spiralne, kapilarne i rurowe.

Filtry płaskie (płytkowe) to sąsiednie membrany rozdzielone arkuszami z materiału porowatego pełniące funkcję ochronną dla membrany umożliwiając przepływ permeatu (flat disk). Filtry te stosuje się często w konfiguracji z innymi rodzajami separatorów, np. wirowaniem komórek (NAREBSKA I IN., 1997; KRÓLICZAK I JANOWSKI, 2008). W module płytowo-ramowym podstawowy zestaw tworzą dwie membrany płaskie, pomiędzy którymi płynie nadawa, ułożone równolegle względem siebie (w przypadku membran asymetrycznych warstwy naskórkowe są skierowane do strumienia nadawy), przedzielone płytą dystansującą (np. siatka plastikowa) oraz płytą nośną porowatą/falowaną prowadzącą permeat. Wysokość tych kanałów pomiędzy elementami jest na ogół mniejsza niż 1 mm (typowo 0,5–1,0 mm). Arkusze membran mają kształt kołowy, eliptyczny lub prostokątny, a cały moduł jest konstrukcyjnie podobny do płytowego wymiennika ciepła lub płytowo-ramowej prasy filtracyjnej (KONIECZNY I BODZEK, 2014).

Filtry spiralne to rozdzielone materiałem porowatym membrany nawinięte współosiowo na rurkę o niedużej średnicy (NAREBSKA I IN., 1997; KRÓLICZAK I JANOWSKI, 2008). W module spiralnym płaska membrana wraz z płytą dystansującą są nawinięte spiralnie na centralną rurkę zbiorczą. Płyty dystansujące od strony nadawy i permeatu są zgrzewane z trzech stron, tworząc kopertę dla dwóch membran. Roztwór zasilający płynie równolegle do rury centralnej, a permeat promieniowo. W kanałach o wysokości rzędu 1,0 mm panują laminarne warunki przepływu, a gęstość upakowania membran jest większa niż w modułach płytowo-ramowych (KONIECZNY I BODZEK, 2014).

Filtry kapilarne zbudowane są z wiązki cienkich rurek umieszczonych w cylindrycznym pojemniku. Ciecz zawierająca oddzielane cząstki przepływa przez kapilary, gdzie ulega rozdzielaniu, tzn. cząsteczki małe przenikają przez ściany membrany na zewnątrz do przestrzeni międzykapilarnej, zaś cząsteczki duże opuszczają kapilary. Charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną, a stosowane są głównie w dializie (NARĘBSKA I IN., 1997; KRÓLICZAK I JANOWSKI, 2008). Moduł kapilarny składa się z dużej liczby kapilar (pęku) o średnicy 0,5–1 mm, umieszczonych w płaszczu cylindrycznym o średnicy 0,8–1,0 m i długości ok. 1 m, uszczelnionych żywicą epoksydową, poliuretanem lub kauczukiem silikonowym. W takim rozwiązaniu membrany (kapilary) nie wymagają wzmocnienia jak w przypadku klasycznych modułów rurowych. Roztwór zasilający może być wprowadzany do wnętrza otworu kapilary, a permeat odbierany na zewnątrz lub na odwrót. Konstruuje się również zanurzone moduły kapilarne składające się z pęków kapilar rozpostartych luźno na pionowej ramie zaopatrzonej w kolektory filtratu. U dołu ramy znajduje się kolektor napowietrzający emitujący pęcherzyki powietrza, które powodują delikatne falowanie kapilar i ciągłe usuwanie substancji stałych z powierzchni membrany (KONIECZNY I BODZEK, 2014).

Filtry rurowe to membrany nawinięte na rurki o małej średnicy (NARĘBSKA I IN., 1997; KRÓLICZAK I JANOWSKI, 2008). Zasada konstrukcji modułów rurowych polega na uformowaniu membrany w kształcie rury i osadzeniu jej we wnętrzu lub na zewnątrz porowatej albo perforowanej rury nośnej. W pierwszym rozwiązaniu roztwór zasilający przepływa najczęściej wewnątrz rury, a permeat po przejściu przez membranę płynie w porowatym suporcie lub poprzez otwory perforacji opuszcza suport. W drugim natomiast porowaty rurowy suport pokrywany jest często warstwą membranotwórczą, tworząc zwarty układ membrana–rura nośna. W typowym układzie stosuje się rury o średnicy 10–25 mm (KONIECZNY I BODZEK, 2014).

Dobór odpowiedniej membrany do konkretnego zadania separacyjnego może być zrealizowany dzięki znajomości jej zdolności retencyjnych, selektywności oraz własności transportowych. Zdolność retencyjna jest mierzona albo na podstawie znajomości rozmiarów porów, molekularnej granicy oddzielania (MWCO – Molecular Weight Cut-Off), zatrzymania soli jako ułamka stężenia nieoczyszczonej wody lub ilorazu przepuszczalności konkretnych substancji (w przypadku mieszanin gaz – ciecz). Własności transportowe są określane na podstawie znajomości ilości przenikającego medium na jednostkę czasu i powierzchni membrany, oraz za pomocą przenikalności (LYKO, 2011).

2.1.3. Efektywność membran

Wybór stosowanej membrany zależy od wielu czynników, np. strumienia objętości przepływu, masy molekularnej odcinanych cząstek, lepkości roztworu, stopnia adsorpcji białek oraz rodzaju siły napędowej wywołującej transport substancji przez membranę. Proces rozdzielania we wszystkich metodach opiera się na wykorzystaniu selektywnego działania membrany i różnicy ciśnień hydrostatycznych panujących po obu stronach membrany. Pod wpływem tych czynników jedne składniki mieszaniny przenikają przez membranę tworząc strumień permeatu, a pozostałe tworzą strumień zatężony zwany retentatem. Różnica ciśnień hydrostatycznych panujących po obu stronach membrany zwana jest ciśnieniem transmembranowym (NAREBSKA I IN., 1997).

Efektywność modułów membranowych określa się zazwyczaj za pomocą jednego z dwóch parametrów: współczynnika retencji lub selektywności. Wspólną cechą wszystkich membran półprzepuszczalnych stosowanych w procesach permeacyjnych jest zróżnicowanie szybkości transportu masy, która zależy od rodzaju i wartości sił napędowych działających na poszczególne składniki rozdzielanej fazy, oraz od właściwości fizycznych i chemicznych membrany (NAREBSKA I IN., 1997).

Strumień permeatu określa objętość, masę lub liczbę moli substancji, która przechodzi przez jednostkową powierzchnię membrany w jednostce czasu, natomiast własności separacyjne membran podaje się za pomocą współczynnika retencji (R) kluczowego składnika:

$$R = \frac{C_n - C_p}{C_n} = 1 - \frac{C_p}{C_n}$$

gdzie:

C_p – stężenie składnika w permeacie,

C_n – stężenie składnika w nadawie (KONIECZNY I BODZEK, 2014).

Konstrukcja modułu określa strumień zasilania mieszaniny na powierzchnię membrany, a w ten sposób również profil prędkości, który, podobnie jak stosunki stężeń w sąsiedztwie powierzchni membrany, jest czynnikiem decyzyjnym przy wymianie materiałów.

2.1.4. Metody stosowane w technikach membranowych

Separowanie metodami filtracji membranowej składników, których rozmiary cząstek i cząsteczek obejmują pięć rzędów wielkości, od 0,1 nm do 10 mm oznacza konieczność stosowania membran o różnej strukturze i prowadzenia procesu w zmiennym zakresie ciśnienia transmembranowego (WONG I IN., 2002; KONIECZNY I BODZEK, 2014).

W procesach mikrofiltracji (MF) i ultrafiltracji (UF) oddzielane są duże cząstki (w zawiesinach albo suspensjach) o rozmiarach (0,5-50 μm) oraz o rozmiarach typowych dla cząstek koloidalnych (1-500 μm), głównie od rozpuszczalnika i związków małowcząsteczkowych. Specjalne typy membran pozwalają natomiast na rozdzielanie składników niewiele różniących się rozmiarami, np. par i gazów, albo jonów lub podobnych co do rozmiarów, obojętnych związków małowcząsteczkowych od rozpuszczalnika (zwykle wody) w procesach nazywanych odwróconą osmozą (RO) i nanofiltracją (NF) (CEYNOWA, 2003; REGIEC, 2004).

Ogólną charakterystykę ciśnieniowych procesów membranowych opisanych poniżej przedstawiono w tabeli nr 1.

Mikrofiltracja (MF)

Jest procesem, w którym cząstki o średnicach rzędu 10-50 μm są oddzielane od rozpuszczalnika i małowcząsteczkowych składników roztworu. Mechanizmem rozdziału cząsteczek jest mechanizm sitowy, co oznacza, że przez membranę mikroporowatą, która stanowi przegrodę filtracyjną, przechodzą cząstki o średnicy mniejszej niż średnice porów membrany (SYED, 2006; LYKO, 2011). W procesie mikrofiltracji (MF) stosuje się membrany symetryczne, których opór hydrauliczny wynika z ich całkowitej grubości (10–150 mm), co m.in. rzutuje na szybkość transportu substancji przez membranę. Mikrofiltracja to proces separacji cząstek, który zachodzi przy ciśnieniu transmembranowym rzędu 0,05–0,3 MPa (KONIECZNY I BODZEK, 2014).

Proces mikrofiltracji pozwala na oddzielenie wodnych roztworów cukrów, soli oraz niektórych białek (LYKO, 2011). Średnica porów w membranie mieści się w zakresie 0,1-10 μm , co pozwala na selektywny rozdział cząstek w fazie koloidalnej o masie cząsteczkowej powyżej 200 kDa dzięki zastosowaniu efektu sitowego. W procesie mikrofiltracji stosuje się ciśnienie od 0,01 do 0,1 MPa (ŻULEWSKA, 2010).

Membrany stosowane w mikrofiltracji wytwarza się z polimerów organicznych (polimerów hydrofobowych i hydrofilowych) i materiałów nieorganicznych tj. ceramika, metale (pallad, wolfram), szkło oraz materiały spiekane z węglem (LYKO, 2011).

Ultrafiltracja (UF)

Ultrafiltracja jest techniką membranową, w której podstawę separacji stanowi wielkość i kształt cząstek w roztworze lub zawiesinie, a wielkość porów membrany oraz wielkości cząstek separowanych plasują się pomiędzy mikro- a nanofiltracją. Jest to zatem proces separacji składników roztworów o cząsteczkach różniących się znacząco między sobą (masą i rozmiarami), zachodzący przy różnicy ciśnienia 0,1–1 MPa. Przyjmuje się, że średnica porów membran uważanych za ultrafiltracyjne mieści się w przedziale od 1 nm do 0,1 μm . Za pomocą tej techniki oddziela się składniki o masie cząsteczkowej powyżej 500 Da lub cząsteczki o średnicach 2–20 nm (KARAKULSKI I MORAWSKI, 1996).

Ultrafiltrację stosuje się do oczyszczania i zateżniania substancji wielkocząsteczkowych i koloidalnych oraz do frakcjonowania substancji zawartych w roztworach według mas cząsteczkowych. Stąd proces ten znalazł zastosowanie w oczyszczaniu ścieków do usuwania koloidów i mikroorganizmów oraz w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym i innych (KONIECZNY I BODZEK, 2014).

Zwiększający się niedobór wody oraz rygorystyczne ustawodawstwo dotyczące jakości wody doprowadziły do ekspansji technologii membranowych w sektorze uzdatniania wody. Techniki ultrafiltracyjne mają zastosowanie w połączeniu z metodami konwencjonalnymi (są to tzw. metody kombinowane) i wykorzystywane są szczególnie do oczyszczania wody zasilającej, mającej duże skłonności do zanieczyszczeń, lub do usuwania określonych zanieczyszczeń z wody (KABSCH-KORBUTOWICZ I IN., 2006; WENTEN, 2015).

Proces ultrafiltracji w połączeniu z procesem mikrofiltracji wykorzystywany jest także do oczyszczania gnojowicy w celu odzyskania wody. Połączone techniki membranowe pozwoliły na zatrzymanie zarówno bakterii jak i wirusów oraz form przetrwalnikowych mikroorganizmów patogennych. Dzięki temu otrzymywany permeat może zostać ponownie wykorzystany jako bezpieczna sanitarnie woda technologiczna do mycia zwierząt, obiektów hodowlanych lub do nawadniania pól. Koncentrat powstający podczas procesu jest wysokoskoncentrowaną mieszaniną substancji odżywczych i może być wykorzystany zarówno do celów nawozowych jak i w produkcji biogazu bądź kompostu (KONIECZNY I KWIECIŃSKA, 2011).

Nanofiltracja (NF)

Nanofiltracja jest techniką membranową, której siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany, o własnościach pośrednich między odwróconą osmozą i ultrafiltracją. Membrany stosowane do nanofiltracji charakteryzują się niską retencją jonów jednowartościowych, a wysoką dwu- i wielowartościowych oraz związków organicznych o masie cząsteczkowej powyżej 200–300 Da. W nanofiltracji separowane są składniki roztworu o cząsteczkach średnicy ok. 1–3 nm, a różnica ciśnień wynosi 1–3 MPa, czyli poniżej wartości, która jest niezbędna w odwróconej osmozie dla uzyskania podobnych strumieni (KONIECZNY I BODZEK, 2014).

Dzięki procesom nanofiltracyjnym z powodzeniem można pozbyć się naturalnej materii organicznej (czyli prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji), mikrozanieczyszczeń naturalnych i antropogenicznych, wirusów i bakterii, azotanów i arsenu (MOHAMMAD I IN., 2010; DUDZIAK, 2011). Poza tym procesy membranowe wykorzystujące membrany nanofiltracyjne coraz częściej stosowane są do usuwania związków powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych (KOWALSKA, 2011).

Odwrócona osmoza (RO)

Odwrócona osmoza polega na oddzieleniu rozpuszczalnika od substancji rozpuszczonych o stosunkowo małej masie cząsteczkowej (np. soli, cukrów). Otrzymany produkt nosi nazwę permeatu i jest to właściwie czysty rozpuszczalnik (KARAKULSKI I MORAWSKI, 1996). Odwrócona osmoza pozwala oddzielić rozpuszczalnik (wodę) od substancji rozpuszczonych nawet o stosunkowo niskiej masie cząsteczkowej, np. sole i cukry. Mechanizm rozdziału ma charakter dyfuzyjny. Ciśnienia robocze stosowane w procesie odwróconej osmozy, ze względu na wysoką wartość ciśnień osmotycznych rozdzielanych roztworów, są wysokie i wynoszą od 1 do 10 MPa (KONIECZNY I BODZEK, 2014).

Tab. 1. Porównanie ciśnieniowych procesów membranowych

(KONIECZNY I BODZEK, 2014)

Mikrofiltracja	Ultrafiltracja	Nanofiltracja	Odwrócona osmoza
Separacja cząstek oraz bakterii i wirusów	Separacja substancji wielkocząsteczkowych i koloidalnych, np. białek	Separacja jonów wielowartościowych oraz związków organicznych o masie molowej $M > 300$	Separacja substancji małocząsteczkowych (np. sole)
Ciśnienie osmotyczne – można pominąć	Ciśnienie osmotyczne – można pominąć	Ciśnienie osmotyczne – odgrywa rolę	Wysokie ciśnienie osmotyczne (0,5 – 2,5 MPa)
Niskie ciśnienie transmbranowe (< 0,3 MPa)	Niskie ciśnienie transmbranowe (0,1 – 1,0 MPa)	Średnie ciśnienie transmbranowe (0,5 – 2,0 MPa)	Wysokie ciśnienie transmbranowe (1,0 – 6,0 MPa)
Symetryczna struktura membran	Asymetryczna struktura membran	Asymetryczna struktura membran	Asymetryczna struktura membran
Grubość warstwy separującej 10-150 μm	Grubość warstwy separującej (naskórkowej) 0,1 – 1,0 μm	Grubość warstwy separującej (naskórkowej) 0,1 – 1,0 μm	Mechanizm separacji oparty na rozpuszczaniu i dyfuzji
Mechanizm separacji sitowy	Mechanizm separacji sitowy, ale też dyfuzyjny	Mechanizm separacji oparty na rozpuszczaniu i dyfuzji oraz efekcie Donnana, sitowy	

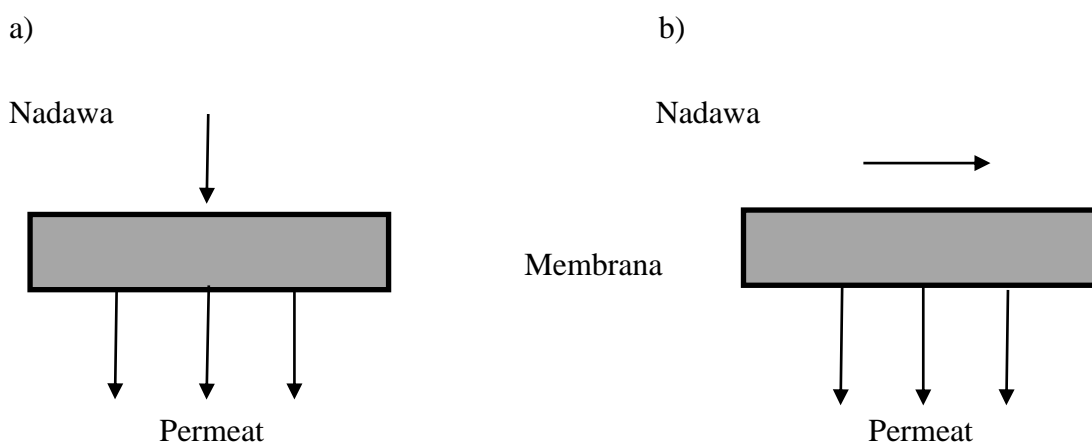
2.1.5. Techniki filtracyjne

W praktyce stosowane są dwie techniki prowadzenia filtracji (rozdziłu): „dead-end” (przepływ jednokierunkowy) oraz „cross-flow” (przepływ krzyżowy).

Technika separacji „dead-end” jest powszechnie znaną techniką filtracji we wszystkich gałęziach przemysłu (rys. 2 a). Siłą napędową procesu jest różnica ciśnień po obu stronach membrany, która wywołuje przepływ cieczy (gazu) prostopadle w stosunku do powierzchni membrany. Dzięki specyficznym właściwościom separacyjnym membrany na jej powierzchni lub/i wewnątrz jej struktury zatrzymywane są cząstki, tworząc w sposób narastający tzw. placek filtracyjny, który systematycznie zwiększa stopień zapchania filtra, zmniejszając przenikający strumień. Filtry takie zazwyczaj pracują aż do momentu zapchania i nie nadają się praktycznie do ponownego użycia. Próby regeneracji (odpłukiwania) tego typu wkładów, szczególnie zatrzymujących cząstki wewnątrz struktury filtra, dają niewielkie rezultaty. Wyjątkiem są tu filtry zatrzymujące osady na powierzchni, np. elementy ze spieków stalowych, które mogą być poddawane z powodzeniem procesowi odpłukiwania, bądź też filtry nanoszeniowe (namywalne), w których warstwą filtracyjną jest np. ziemia okrzemkowa lub celuloza. Zakres rozdziłu

mieszanin na takich membranach to jednak kilkadziesiąt mikrometrów, czyli jest to poziom mikrofiltracji.

Filtracja „dead-end” stosowana jest do rozdzielenia mieszanin, w których składnika separowanego jest stosunkowo niewiele w stosunku do całkowitej objętości. W głównej mierze jest ona wykorzystywana w procesach wstępnego lub finalnego klarowania (usuwanie zmutnień) oraz w procesach stabilizacji mikrobiologicznej lub sterylizacji roztworów.



Rys. 2. Filtracja typu „dead-end” (a) i cross-flow (b) (KUJAWSKI I WACZYŃSKI, 2008)

W celu uzyskania maksymalnie długich okresów pracy opracowano konstrukcję wkładu w kształcie cylindra, w którym plisowana (ułożona w tzw. harmonijkę – rys. 3) membrana filtracyjna wtopiona jest np. w polipropylenowe elementy uszczelniające.



Rys. 3. Metody plisowania membran (KUJAWSKI I WACZYŃSKI, 2008)

Dzięki temu zabiegowi 25-centymetrowy moduł filtra jest w stanie pomieścić nawet do 0,8 m² powierzchni filtracyjnej. Dla porównania zewnętrzna powierzchnia takiego wkładu to ok. 0,05 m². Nadal jednak ograniczeniem stosowania tego typu wkładów jest stosunkowo niewielka ilość zawieszin (KUJAWSKI I WACZYŃSKI, 2008)

W technice „cross-flow”, w przeciwieństwie do metody „dead-end”, medium poddawane procesowi filtracji (separacji) porusza się równolegle do powierzchni membrany filtracyjnej (rys. 2 b). Siłą napędową procesu również jest różnica ciśnień po obu stronach membrany, zwana ciśnieniem transmembranowym. W wyniku tak prowadzonego procesu otrzymujemy dwa strumienie wyjściowe przy jednym zasilającym. Pierwszy z nich nazywany permeatem – bardzo często jest to produkt finalny – pojawia się po drugiej stronie membrany. Permeat dzięki właściwościom separującym porowatej membrany pozbawiony jest niepożądanych cząstek i odprowadzany poza układ filtracyjny, np. do zbiorników pośrednich, czy też do dalszej części procesu produkcyjnego. Drugim uzyskiwanym w procesie „cross-flow” strumieniem jest retentat – bardzo często odpad – czyli część cieczy poddawanej separacji z zagęszczoną frakcją cząstek odseparowanych przez membranę. Retentat częściowo albo całkowicie powraca do procesu filtracji, rozcieńczony nową porcją cieczy poddawanej separacji. Ciecz poddawana filtracji wraz z retentatem krąży w tzw. pętli cyrkulacyjnej. Pętla musi być systematycznie zasilana nową porcją cieczy, w przeciwnym razie nastąpi gwałtowne zablokowanie membran, a co za tym idzie konieczność chemicznej regeneracji układu. Po zakończeniu procesu filtracji, np. po zakończeniu danej szarży filtracyjnej, membrany poddawane są procesowi regeneracji. Najczęściej jest to proces chemicznego mycia alkalicznego – w przypadku substancji organicznych, z dodatkowym etapem mycia kwaśnego – w przypadku blokujących membrany substancji nieorganicznych. Poprawnie przeprowadzony proces mycia przywraca początkowe właściwości separacyjne membran, a więc daje możliwość wielokrotnego użycia tych samych membran. Zakres stosowania techniki „cross-flow” obejmuje praktycznie pełen zakres rozdziału począwszy od mikrofiltracji przez ultra- i nanofiltrację aż do odwróconej osmozy (KUJAWSKI I WACZYŃSKI, 2008).

2.1.6. Fouling

Analiza doniesień literaturowych wykazuje, że jednym z istotnych problemów związanych z zastosowaniem ciśnieniowych procesów membranowych jest gromadzenie się substancji na powierzchni membran, co w rezultacie prowadzi do ograniczenia ich wydajności hydraulicznej (KABSCH-KORBUTOWICZ I MAJEWSKA-NOWAK, 1996).

W rzeczywistości, możliwości i dokładność przewidywania zatrzymania oraz własności transportowych membran są zwykle ograniczone. Poza stosunkiem rozmiaru cząstek do rozmiaru porów oraz własności dyfuzyjnych i rozpuszczalności komponentów, ważną rolę odgrywa również tworzenie się uwodnionych powłok lub miceli na powierzchni membrany oraz interakcje między składnikami mieszaniny (LYKO, 2011). Główną przyczyną powolnego wprowadzania technik membranowych do praktyki przemysłowej jest fouling. Terminem tym określa się zespół zjawisk prowadzących do utraty zdolności transportowo-separacyjnych membran, co w efekcie powoduje konieczność użycia często kosztownych zabiegów regenerujących, a w ostateczności prowadzi do wymiany membran (WITROWA-RAJCHERT, 2006).

Fouling membranowy jest złożonym zjawiskiem, powodowanym przez fizyczne i/lub chemiczne oddziaływania pomiędzy powierzchnią membrany a składnikami cieczy poddawanych filtracji membranowej. Zwiększa opór hydrauliczny przepływu przez membranę, co powoduje zmniejszenie szybkości filtracji oraz żywotności modułów membranowych, przyczyniając się do zwiększenia kosztów ruchomych instalacji membranowych pracujących w przemyśle (SZANIAWSKA I KUCA, 2010; ĆWIRKO I IN., 2018). Zwiększony opór hydrauliczny ogranicza również transport masy w procesach membranowych (KONIECZNY, 2008; DUDZIAK, 2011), zachodzący w wyniku akumulacji cząstek, koloidów oraz soli na powierzchni membrany i/lub w jej porach (PŁATKOWSKA-SIWIEC I BODZEK, 2011; WITEK-KROWIAK I IN., 2011; TOMCZAK I GRYTA, 2012).

Najbardziej podatne na fouling są membrany porowate, a więc używane głównie w procesach ultra- i mikrofiltracji (EMILIO, 2008; WITEK-KROWIAK I IN., 2011). Zanieczyszczenia ograniczają przepuszczalność membran i mogą spowodować znaczne zmniejszenie strumienia permeatu (DONG I IN., 2007; GABRUŚ I SZANIAWSKA, 2008; TOMCZAK I GRYTA, 2012). Wielkość foulingu jest zależna od zastosowanej techniki membranowej oraz rodzaju membrany (porowata, lita) i odnosi się przede wszystkim do technik membranowych, których siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany. Przebieg foulingu jest specyficzny dla każdego zastosowania techniki membranowej i trudny do teoretycznego opisu, zależy bowiem również od fizycznych i chemicznych parametrów, takich jak stężenie roztworu filtrowanego, temperatura, pH, siła jonowa roztworu i materiał membrany (KONIECZNY, 2008). Stopień foulingu zależny jest też m.in. od właściwości samej membrany. W przypadku membrany główną rolę odgrywają jej właściwości hydrofilowe i hydrofobowe, rozkład wielkości porów, ładunek

powierzchniowy czy też chropowatość powierzchni. Sam proces foulingu można opisać za pomocą oporu całkowitego, który zawiera w sobie zarówno opór membrany, jak i zakumulowanych na powierzchni membrany oraz w jej porach substancji. Efektem foulingu jest również wzrost ciśnienia transmembranowego podczas prowadzenia procesu w warunkach stałego strumienia oraz spadek strumienia permeatu w warunkach stałego ciśnienia transmembranowego (PŁATKOWSKA I BODZEK, 2009A).

Fouling lub/i scaling (organiczny lub nieorganiczny osad na powierzchni membrany) to zjawisko pojawiające się niemalże wszędzie tam, gdzie przeprowadzana jest filtracja z udziałem cieczy. Zależny od tego zjawiska przepływ permeatu, który spada wraz z czasem filtracji, musi być zregenerowany przy zastosowaniu odpowiedniego czyszczenia lub strategii przepłukiwania (LYKO, 2011). Najczęściej w procesach uzdatniania wody i oczyszczania ścieków występuje fouling organiczny, wynikający z obecności substancji organicznych (OM), przy czym fouling organiczny pokrywa się częściowo z foulingiem koloidalnym i biofoulingiem (PŁATKOWSKA I BODZEK, 2009B). Fouling może być odwracalny i nieodwracalny i różni się też kilka mechanizmów jego tworzenia, a jego intensywność można ograniczyć dobierając membranę do separowanej cieczy. Fouling wewnętrzny można praktycznie całkowicie wyeliminować stosując membrany o rozmiarach porów mniejszych od rozmiarów rozdrobnionej frakcji (BACCHIN I IN., 2006; TOMCZAK I GRYTA, 2012).

W celu ograniczenia lub zatrzymania powstawania foulingu, zalecane jest stosowanie maksymalnie dużych prędkości ścinania (DORNIER I IN. 1994; SCHREVEL, 2001), a przy prędkości ścinania $4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ może nie występować nawet przez kilkadziesiąt godzin filtracji (HANSSENS I IN., 1984).

2.1.7. Procesy membranowe a czyste technologie

Technologie membranowe stosowane w oczyszczaniu wody i ścieków należą do tzw. najlepszych dostępnych technologii (BAT – best available technology) (BODZEK I KONIECZNY, 2010). Należy jednak pamiętać, że w każdym przypadku przed podjęciem decyzji o zakupie stacji membranowej, zwłaszcza z zamiarem wytwarzania nowego rodzaju produktu, celowe jest przeprowadzenie pilotażowych eksperymentów w laboratorium i na stacji. Umożliwia to optymalny dobór samych membran i konfigurację instalacji oraz warunków prowadzenia procesu (ZANDER I ZANDER, 2004).

Dzięki postępowi w rozwoju technik membranowych zastosowanie membran jest realne technicznie i korzystne ekonomicznie, a poza tym umożliwia integrację procesów

membranowych z operacjami tradycyjnymi (układy hybrydowe) czy projektowanie układów, opartych na technikach membranowych (układy zintegrowane). W wielu gałęziach przemysłu na całym świecie wprowadzono ideę tzw. czystych technologii, czyli zintegrowanych procesów bezodpadowych. Procesy hybrydowe z udziałem membran łączą kilka różnych procesów o tych samych funkcjach, w wyniku czego osiąga się większą efektywność w porównaniu z procesami składowymi. Przykładem takiego procesu może być połączenie odwróconej osmozy z procesem odparowania w wyparkach podczas zagęszczania soków owocowych czy destylacji z perwaporacją do rozdzielania składników lotnych. Natomiast procesy zintegrowane to połączenie procesów jednostkowych o różnych funkcjach, w tym procesów membranowych, w wyniku czego wykorzystuje się nowe możliwości układu, zwiększa się selektywność separacji i elastyczność procesu oraz zmniejsza się nakłady energetyczne. Przykładem mogą być reaktory membranowe, w których operacje membranowe wspomagają kinetykę przebiegającego procesu, np. przez usunięcie z układu produktu będącego inhibitorem tego procesu (WITROWA-RAJCHERT, 2006).

Wprowadzenie czystych technologii stało się zatem możliwe dzięki procesom membranowym, które pozwalają na wydzielanie i zawracanie do produkcji niewykorzystanych substratów oraz wartościowych składników odpadów przemysłowych. Wiąże się to z zastąpieniem lub zmodernizowaniem konwencjonalnych procesów produkcyjnych, co pozwala na zmniejszenie wydatków na urządzenia oczyszczające i gospodarkę ściekową (WITROWA-RAJCHERT, 2006).

2.2. Ścieki i inne pozostałości poprodukcyjne przemysłu rybnego

Praktycznie prowadzenie każdej działalności gospodarczej wiąże się z wytwarzaniem ścieków. Mogą to być ścieki wyłącznie typu bytowego, ale także, często w terenie i w związku z prowadzoną działalnością, powstają ścieki deszczowe (wody opadowe), ścieki z uzdatniania wody, ścieki komunalne czy w końcu ścieki z zasadniczych procesów technologicznych i utrzymania czystości (GALEJA, 2006).

Powstające ścieki można poddać oczyszczaniu albo pozostawić bez oczyszczania, wprowadzać do środowiska (wód powierzchniowych bądź gruntu), wprowadzać do kanalizacji komunalnej, ale także można je gromadzić w zbiornikach bezodpływowych i wywozić do punktów zlewnych. Każdy z wymienionych sposobów postępowania ze ściekami jest uwarunkowany prawnie przez ustawy wraz z rozporządzeniami wykonawczymi do tych ustaw (GALEJA, 2006). Podstawowym aktem prawnym jest ustawa

z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo wodne (tekst jednolity: Dz.U. z 2005 r. nr 239 poz. 2019 z późniejszą zmianą) uaktualniona i ogłoszona dnia 23 sierpnia 2017 r., wchodząca w życie dnia 01 stycznia 2018 r. (tekst jednolity: Dz.U. 2017 poz.1566i 2180) wraz z aktami wykonawczymi, ale w niektórych przypadkach także istotne będą zapisy ustawy z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska (Dz.U. nr 62 poz. 627 z późniejszymi zmianami), uaktualniona i ogłoszona dnia 13 marca 2017 r. (tekst jednolity: Dz. U. z 2017 r. poz. 519 i 785) oraz ustawy z dnia 13 września 1991 r. o utrzymaniu czystości i porządku w gminach (tekst jednolity: Dz.U. z 2005 r. nr 236 poz. 2008) uaktualniona i ogłoszona dnia 30 czerwca 2017 r. (tekst jednolity: Dz. U. z 2017 r. poz. 1289 i 2056).

Skupiając się na przemyśle rybnym należałoby podjąć próby oczyszczenia znacznych ilości ścieków produkcyjnych obciążających środowisko naturalne. Jest to jeden z ważniejszych problemów, jaki w najbliższym czasie musi rozwiązać wielu producentów przetworów rybnych. Powstające w procesie produkcyjnym ścieki są wysoko obciążone zanieczyszczeniami. W kilkudziesięciu metrach sześciennych ścieków produkcyjnych znajduje się ładunek zanieczyszczeń odpowiadający ściekom z kilkudziesięciotysięcznego miasta. Głównie są to duże ilości tłuszczu i zawiesiny, a także azotu i fosforu. Bardzo poważnym problemem są zrzucane solanki, wprowadzające duży ładunek jonów chlorkowych i kwasu octowego (GUDELIS-MATYS, 2002).

Ścieki powstające w przetwórstwie rybnym należą do tzw. ścieków ciężkich, które przed zrzutem do kanalizacji lub wywiezieniem do oczyszczalni biologicznej muszą być oczyszczone z tłuszczu, białek oraz zawiesin. Skuteczne oczyszczanie ścieków do warunków określonych przez eksploatatora kanalizacji i oczyszczalni biologicznych wymaga założenia kosztownej instalacji (GUDELIS-MATYS, 2002).

W zakładach przetwórstwa rybnego występują zwykle trzy lub cztery rodzaje ścieków. Są to ścieki technologiczne z procesów produkcyjnych, ścieki sanitarne, wody pochłonicze oraz ścieki deszczowe. Ścieki z procesów produkcyjnych powstające w zakładach przetwórstwa rybnego charakteryzują się wysokimi stężeniami zanieczyszczeń, a o ich jakości decydują: wielkość i charakter procesów przetwórczych, rodzaj surowca, sposób gospodarowania odpadami podczas procesów produkcyjnych, poziom higieny w zakładzie oraz rodzaj stosowanych środków czystości, brak dostatecznej wiedzy pracowników wszystkich szczebli na temat gospodarki wodą i oczyszczania ścieków, jak również stopień zagospodarowania solanek i ścieków z komór wędzarniczych (GUDELIS-MATYS, 2002).

W obliczu rosnących cen dowozu i oczyszczania ścieków w oczyszczalniach komunalnych, konieczne staje się oczyszczanie lub podczyszczanie ścieków na miejscu w zakładzie. Wymaga to dużych nakładów inwestycyjnych, ale w dłuższym okresie jest opłacalne, znacznie obniża i stabilizuje koszty, a także powoduje, że zakład spełnia wymagania stawiane przez obowiązujące prawo w zakresie ochrony środowiska (ARAŚ, 2001; GUDELIS-MATYS, 2002). Wprawdzie ścieki przemysłu rybnego (jak i innych gałęzi przemysłu spożywczego) nie zawierają substancji toksycznych, ale niosą one ze sobą znaczny ładunek substancji organicznych, które odprowadzane bezpośrednio do zbiorników wodnych powodują niekorzystne zjawiska. Tłuszcze oraz sól mogą prowadzić do dezaktywowania osadu czynnego w biologicznej oczyszczalni ścieków. W ściekach z przetwórci ryb w bardzo krótkim czasie zachodzą procesy gnilne, które prowadzą do powstania bardzo uciążliwych dla środowiska zapachów, w związku z czym wymagają oczyszczania (w przypadku odprowadzania ich do odbiorników otwartych) lub przynajmniej podczyszczania (w przypadku, gdy odprowadzane są do systemu kanalizacyjnego) (DĄBROWSKI I PIECUCH, 2005).

Do oczyszczania ścieków przed zrzutem do kanalizacji stosuje się głównie metody mechaniczno-chemiczne. Ścieki odprowadzane do środowiska naturalnego po oczyszczeniu mechaniczno-chemicznym trzeba dodatkowo oczyszczać metodami biologicznymi (GUDELIS-MATYS, 2002; KOŁODZIEJ, 2010).

Warunki wprowadzania ścieków do systemów kanalizacyjnych reguluje Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 19 maja 1999 r. w sprawie warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych stanowiących mienie komunalne (Dz.U. Nr 50/1999 poz. 501) oraz ustawa o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzeniu ścieków z dnia 7 czerwca 2001 r. (Dz.U. Nr 72/2001 poz. 747) i podpisana umowa z eksploatatorem sieci kanalizacyjnej lub lokalnej oczyszczalni, w której szczegółowo określa się jakość i ilość ścieków technologicznych, które mogą być wprowadzane do systemu kanalizacyjnego lub oczyszczalni. Warunki wprowadzania ścieków przemysłowych do środowiska naturalnego określa ustawa: Prawo wodne z dnia 18 lipca 2001 r. (Dz.U. Nr 115/2001 poz. 1229), uaktualniona i ogłoszona dnia 23 sierpnia 2017 r., wchodząca w życie dnia 01 stycznia 2018 r. (tekst jednolity: Dz.U. 2017 poz.1566 i 2180) wraz z aktami wykonawczymi, Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska Zasobów Naturalnych i Leśnictwa (Dz.U. Nr 116/1991), uaktualnione i ogłoszone dnia 16 grudnia 2014 r., wchodzące w życie dnia 31 grudnia 2014 r. (Dz.U. 2014 poz. 1800) oraz

Decyzja - pozwolenie wodno-prawne na odprowadzanie ścieków wydane przez właściwe dla lokalizacji zakładu Starostwo Powiatowe (GUDELIS-MATYS, 2002).

Częściowym rozwiązaniem problemu rosnącego zanieczyszczenia środowiska wodnego jest wdrażanie nowych technologii. Stąd do układów technologicznych uzdatniania wody i oczyszczania ścieków wprowadzane są nowe procesy jednostkowe, które pozwalają na usunięcie bardzo różnych zanieczyszczeń. Większość współczesnych dużych systemów uzdatniania wód powierzchniowych i podziemnych oraz oczyszczania ścieków charakteryzuje się bardzo złożonymi układami technologicznymi zakładającymi sekwencję wielu procesów (KONIECZNY I BODZEK, 2014).

Podjmując decyzję inwestycyjną ważne jest, aby wybrać sprawdzone technologie oczyszczania ścieków, urządzenia, które sprawdziły się w praktyce przemysłowej oraz doświadczonych wykonawców. W Europie i Polsce opracowane zostały i funkcjonują skuteczne technologie oczyszczania ścieków dla zakładu przetwórstwa rybnego, zarówno dla zakładów odprowadzających ścieki do układów kanalizacyjnych miast i gmin, jak i bezpośrednio do środowiska naturalnego. Miejsce odprowadzania ścieków po oczyszczeniu ma decydujący wpływ na wybór technologii oczyszczania ścieków oraz koszty inwestycji. Wynika to z warunków wprowadzenia ścieków do poszczególnych systemów. Z tych warunków wynika także jaki stopień redukcji zanieczyszczeń zawartych w ściekach musi zapewnić instalacja oczyszczająca (GUDELIS-MATYS, 2002; 2003).

2.3. Charakterystyka procesu solenia

Solenie jest metodą utrwalania żywności, w wyniku której otrzymuje się produkty o różnych cechach, od mało trwałych, delikatesowych aż po asortyment trwałe, mocno solony, przy czym właściwości produktu końcowego zależą przede wszystkim od techniki solenia (SIKORSKI, 1980). We wszystkich przypadkach surowcem do solenia są ryby świeże lub mrożone, poddane jednemu z następujących sposobów opracowania: odgardlanie, odgardlanie z odgławianiem, patroszenie, patroszenie z odgławianiem, filetowanie. Sposób wstępnej obróbki ryb ma jednak istotne znaczenie dla dojrzewania ryb solonych (KOŁAKOWSKI I KOŁAKOWSKA, 2007)

Proces solenia polega na odciążeniu pewnej ilości wody z tkanki mięśniowej, przeniknięciu soli do wnętrza tkanki i wytworzeniu w niej roztworu hamującego rozwój drobnoustrojów patogennych i gnilnych oraz stymulującego aktywność enzymów endogennych (KOŁAKOWSKI I KOŁAKOWSKA, 2007). Dodatek soli powoduje również zmiany cech organoleptycznych produktu (CIĘGLEWICZ, 1954; MROCZEK I SŁOWIŃSKI,

1993), poprawę smakowości (CHOMIAK I TYSZKIEWICZ, 1988) i wodochłonności (SIKORSKI, 1980; KOŁAKOWSKI, 1986). Efektowi solenia ryb towarzyszą procesy enzymatyczne, w wyniku których mięso traci cechy mięsa surowego, w szczególności poprzez degradację białek, co prowadzi do uzyskania charakterystycznej tekstury i aromatu (LEVIEVA, 1964; PODESZEWSKI I STODOLNIK, 1976; SIKORSKI, 1980; JASIŃSKA, 1982; STODOLNIK, 1986; LEVANIDOV I IONAS., 1987; JASIŃSKA, 1996; TÜLSNER, 1996) oraz uzyskania cech bezpośredniej przydatności do spożycia (KOŁAKOWSKI I KOŁAKOWSKA, 2007). Proces ten zachodzi szczególnie intensywnie w przypadku słabo solonych produktów, gdyż zwiększanie stężenia soli powoduje zmniejszenie szybkości proteolizy (BAL I KONNOVA, 1968; SIKORSKI, 1980; JASIŃSKA, 1982; 1983).

Procesy zachodzące w czasie wnikania soli do mięsa ryby, szczególnie we frakcji białkowej, są złożone. Rozróżnia się dwie zasadnicze fazy procesu solenia, które nie dają się rozgraniczyć, tj. fazę zasalania oraz fazę dojrzewania. W momencie kontaktu kryształów soli z powierzchnią ciała ryby wytwarza się nasycony roztwór soli, o stężeniu wyższym niż stężenie soli zawartej w tkance mięśniowej ryby, a następnie dochodzi do hydratacji jonów Na^+ i Cl^- dipolami wody oraz niszczenia krystalicznej siatki NaCl (VOSKRIESIENSKIJ, 1966; LEMPKE, 1975). W czasie solenia następuje również wymiana masy, podczas której na skutek transportu aktywnego małe jony przenikają przez białkowo-lipidowe błony komórkowe tkanki mięśniowej, a zatrzymywane są substancje o budowie koloidalnej. Proces przemieszczania soli podczas wymiany masy jest procesem dyfuzji (MINDIER, 1965; VOSKRIESIENSKIJ, 1966; LEVANIDOV, 1967), natomiast proces przenoszenia wody z tkanki do solanki procesem osmotycznym (VOSKRIESIENSKIJ, 1966; LEVANIDOV, 1967).

2.4. Przemiany zachodzące w mięsie solonego śledzia podczas dojrzewania

Do rodziny śledziowatych (*Clupeidae*) zalicza się ponad 200 gatunków ryb. Zdecydowana większość to gatunki morskie zasiedlające przybrzeżne wody mórz i oceanów, a nieliczne gatunki są dwuśrodowiskowe lub słodkowodne. (ANONIM, 2013A, 2013B).

Śledź jest jednym z najważniejszych gatunków w rybołówstwie morskim. Roczne połowy sięgały niegdyś 6,5 mln ton, obecnie wskutek przełowienia zaleca się wstrzymanie lub wprowadzenie limitów połowowych w zależności od stada (ANONIM, 2012; HORBOWY, 2021). W 2018 roku mimo, że znaczna część ryb pelagicznych została skierowana na cele paszowe to m.in. śledzie pozostały najważniejszym, z ekonomicznego punktu widzenia,

gatunkiem ryb (KUZEBSKI, 2018). Śledź występuje w oceanie Atlantyckim i Spokojnym oraz w przyległych morzach. Do najczęściej poławianych odmian należą śledzie atlantyckie, głównie szkockie, irlandzkie, z Morza Północnego oraz bałtyckie (np. duńskie). Śledzie dalekomorskie, np. norweskie lub islandzkie, osiągają długość ponad 30 cm i masę do 400g (CZERWIŃSKA, 2005).

Śledź poławiany jest w trzech stadiach rozwoju: śledź niedojrzały płciowo (do 3 lat) tzw. matjas, śledź pełny (cieknący), czyli dojrzały płciowo śledź łowiony w okresie tarła oraz śledź jesienny (pusty), którego ikra i mlecz są jeszcze nierozwinięte po odbytych tarle. Jego chude i jędrne mięso jest bardzo smaczne. Nadaje się doskonale do smażenia i grillowania, a także na marynaty. Czas połowów przypada na wrzesień i październik (ANONIM, 2012).

Śledzie jako surowiec żywnościowy, zajmują ważną pozycję w krajowym rybołówstwie i przetwórstwie. Największym zainteresowaniem wśród importerów cieszy się śledź średniej wielkości, występujący w postaci płatów mrożonych lub filetów mrożonych bez skóry. Może być spożywany w stanie świeżym, wędzonym i marynowanym (MAJEWSKI I LEBIEDZIŃSKA, 2013).

O przydatności technologicznej tych ryb decydują cechy morfometryczne: kształt (budowa ciała), skład chemiczny oraz wartość odżywcza mięsa. Obecnie krajowe zakłady przetwórcze oferują śledzie w postaci ryb całych, półproduktów lub gotowych wyrobów. W przypadku świeżych, chłodzonych półproduktów ze śledzi dominują dwa asortymenty, tj. filety lub płaty. W zależności od rodzaju obróbki wstępnej śledzi, półprodukty z nich otrzymywane charakteryzują się różnymi okresami trwałości, uwarunkowanymi przebiegiem procesów biochemicznych i mikrobiologicznych oraz zmianami jakości sensorycznej (JANISZEWSKA I PAWLIKOWSKI, 2013).

Wyróżniamy dwa najczęściej spożywane gatunki śledzia: śledź atlantycki i śledź bałtycki. Śledź atlantycki (*Clupea harengus*) (WIĘCASZEK I IN., 2015) jest rybą pelagiczną, osiągającą długość 20-30 cm i występujący w północnych wodach oceanów: Oceanu Atlantyckiego z Morzem Północnym, M. Celtyckim, M. Irlandzkim, Kanałem La Manche po Zatokę Biskajską, M. Norweskim, M. Bałtyckim i Basenem Północnoamerykańskim oraz Oceanu Spokojnego (Pacyfiku) z Morzem Ochockim i Oceanu Arktycznego (DRGAS I IN. 2015).

Zaliczany jest do tłustych ryb morskich, pomimo tego, że zawartość tłuszczu w jego mięsie podlega dużym wahaniom w zależności od sezonu i rejonu połowu oraz stanu fizjologicznego, dojrzałości, a także dostępności pożywienia. Zawartość tłuszczu

w mięsie śledzia może wynosić od 2 % do 25% i wzrasta w kierunku od głowy do ogona, gdzie zlokalizowane są mięśnie odpowiedzialne za pływanie (KOŁAKOWSKA I IN., 2001).



Rys. 4. Śledź atlantycki (*Clupea harengus* - źródło: fotografia własna).

Ciemna tkanka mięśniowa śledzia atlantyckiego charakteryzuje się większą zawartością kwasów tłuszczowych PUFA, a zwłaszcza EPA i DHA, oraz korzystną proporcją kwasów n-3/n-6 w stosunku do tkanki jasnej. Na poziom DHA i EPA ma wpływ dieta śledzia, której podstawę stanowi fitoplankton bogaty w polienowe kwasy tłuszczowe (KALINIAK, 2015), związane głównie z fosfolipidami (HULTIN I KELLEHER, 2000).

W Polsce oprócz śledzia atlantyckiego wykorzystuje się w dużej mierze śledzia bałtyckiego (*Clupea harengus*) (WIĘCASZEK I IN., 2015), który zajmuje wśród ryb poławianych w polskiej strefie połowowej Bałtyku wyjątkowe miejsce, gdyż jest to gatunek najliczniej występujący w tych wodach. Jednakże śledź bałtycki jako surowiec przetwórczy charakteryzuje się dużym zróżnicowaniem pod względem biologicznym. W wodach Bałtyku Południowego można wyodrębnić grupy śledzia wiosennego oraz jesiennego, które wyróżniają się różnymi okresami rozrodu (BOROWSKI I WIKTOR, 1988; ŠAŠKOV I IN., 2014).

Należy pamiętać, że śledzie należą do wysokowartościowych produktów, dostarczających wielu niezbędnych składników odżywczych, poza tym najbardziej popularne są śledzie solone ponieważ można je przygotować na wiele różnych sposobów

uzyskując gotowe wyroby. Najpopularniejszym sposobem utrwalania śledzi jest ich solenie. Odbywa się to bezpośrednio na statku albo na lądzie, w zależności od odległości łowiska do portu (CZERWIŃSKA, 2011). Końcowym etapem solenia jest proces dojrzewania śledzia solonego. W procesie tym biorą udział enzymy proteolityczne znajdujące się w tkance mięśniowej, a także w przewodzie pokarmowym, żołądku, wyrostkach pylorycznych oraz enzymy pochodzące z drobnoustrojów rozwijających się w solance (MINDIER, 1954). Podczas dojrzewania ryb solonych zachodzi wiele procesów chemicznych, biochemicznych oraz mikrobiologicznych, które prowadzą do powstania szeregu produktów niskocząsteczkowych kształtujących smak solonego mięsa. Spośród wszystkich tych związków najlepiej poznane są produkty degradacji białek, którym przypisuje się rolę kształtowania cech dojrzałej solonej ryby, tj. specyficznego, pożądanego smaku, zapachu oraz tekstury (LEVIEVA, 1964; MIAISOJEDOVA I IN., 1967; LIENOVA I PŁORIN, 1968; COVENDAN, 1969; RITZSKES, 1971).

Wahania składu chemicznego mięsa śledzia wpływają w znacznym stopniu na jego przydatność technologiczną (KOŁAKOWSKI I IN., 1989) i są wynikiem sezonowości (KIESVAARA, 1975; SIKORSKI, 1980). Aktywność proteolityczna enzymów tkanki mięśniowej i układu pokarmowego śledzia w ciągu roku zmienia się i zależy od stanu fizjologicznego ryby oraz warunków odżywiania, co wpływa również na proces dojrzewania podczas solenia (LEVIEVA, 1964; SIKORSKI, 1980; JAROSZ I KOŁAKOWSKI, 1993).

Według Knochel i Huss (1984) główną rolę w procesie dojrzewania tkanki mięśniowej nieoprawionych solonych ryb odgrywają ich własne enzymy, a rola drobnoustrojów znajdujących się w surowcu rybnym oraz soli jest mało istotna. Natomiast wg Voskriesińskiego (1966) i Zalewskiego (1978) w miarę upływu czasu w solance wzrasta ilość drobnoustrojów i poziom wyprodukowanych przez nie enzymów. Rola tych enzymów stale rośnie i w późniejszym okresie dojrzewania staje się dominująca. Niezależnie jednak od pochodzenia enzymów powodujących dojrzewanie ryb w czasie solenia, ich udział w tym procesie jest bezdyskusyjny. W zależności od potrzeb sól może być wykorzystana jako czynnik stymulujący aktywność enzymatyczną, chociaż w procesie utrwalania przeważnie dochodzi do nadmiernej inaktywacji enzymów pod wpływem soli. Wiadomym jest również, że enzymy proteolityczne wnętrza ryb są z reguły mniej wrażliwe na inhibitory działanie chlorku sodu niż enzymy tkanki mięśniowej, dlatego też w procesie solenia ryb nieoprawionych stosuje się wyższe stężenia soli niż w czasie solenia filetów śledziowych. Należy jednak pamiętać, że inaktywujący wpływ soli na

enzymy zależy nie tylko od jej stężenia, ale też czasu działania. Przy długim czasie mocnego solenia ryb wszystkie enzymy wyrostków pylorycznych ulegają wyraźnej inaktywacji (KOŁAKOWSKI I KOŁAKOWSKA, 2007).

Obróbka ryb do postaci tuszy, płata lub fileta związana jest z usunięciem wewnętrżności i wyrostków pylorycznych, czyli głównego źródła enzymów w rybach. Pomimo tego wykazano, że dojrzewanie patroszonych i odgłowionych śledzi jest możliwe, ponieważ oparte jest na wykorzystaniu aktywności enzymów tkanki mięśniowej (GUDMUNDSÓTTIR I STEFÁNSSON, 1997; KOŁAKOWSKI I IN., 1998; TOKARCZYK, 2003). W związku z tym przeważnie soli się ryby metodą zalewową, która umożliwia wykorzystanie w produkcji tusz bądź filetów, wpływając dzięki temu na poprawę warunków sanitarnych podczas produkcji. Dzięki tej metodzie możliwe jest także szybsze i bardziej równomierne nasalanie surowca (TÜLSNER, 1996) oraz łatwiejsze wprowadzenie szeregu substancji dodatkowych o działaniu synergicznym bądź konserwującym. Zmieniając wartość pH solanki poprzez wprowadzenie kwasów spożywczych, można wpłynąć na szybkość hydrolizy białek w procesie dojrzewania ryb solonych (MEYER, 1965; ŠENDIRIUK I BYKOWSKI, 1990; KOŁAKOWSKI I BEDNARCZYK, 1998; 2003; TOKARCZYK, 2003; TOKARCZYK I IN., 2010).

Kołakowski i Bednarczyk (2003) zaproponowali zastosowanie stosunkowo niskich stężeń kwasu octowego do intensyfikacji procesu dojrzewania tusz śledzia bałtyckiego solonych metodą zalewową. Według autorów optymalne stężenie kwasu octowego w roztworze chlorku sodu przeznaczonym do solenia tusz śledzia bałtyckiego mieści się w zakresie od 1% do 2%. Po przeprowadzeniu dalszych badań w tym kierunku autorzy uszczegółowili stężenie kwasu octowego w solance i ustalili je na poziomie poniżej 1% dla śledzia bałtyckiego. Na wybór kwasu octowego wpływ miała jego niska stała dysocjacji, dzięki czemu jest on dobrym konserwantem (PONCE DE LEON, 1994; TÜLSNER, 1978; 1996), a dodatkowo nadaje wyrobom specyficzne cechy sensoryczne (EL-SAHN, 1990).

W czasie dojrzewania solonego niepatroszonego śledzia proces proteolizy mięsa rozpoczyna się od działania katepsyn D i E, a następnie katepsyn A, B i C oraz innych peptydaz hydrolizujących peptydy do aminokwasów. Katepsyny te zlokalizowane są głównie w przewodzie pokarmowym i mięśniach. Peptydy powstałe wskutek działania katepsyny D są w dalszym etapie hydrolizowane przez katepsynę A. Katepsyny A i C wspomagają proces dojrzewania ryb poprzez dalszy rozkład produktów hydrolizy białka powstałych wskutek działania innych katepsyn (SIKORSKI, 1980). Natomiast proces dojrzewania solonego, odgłowionego i patroszonego śledzia dokonuje się przede

wszystkim pod wpływem aktywności proteinaz cysteinowych, m.in. kalpain i szczególnie katepsyn, ale znajdujących się tylko w tkance mięśniowej ryb (TOKARCZYK I IN., 2010). Kalpains występują głównie w okolicy linii M i Z białek miofibrylarnych. Kalpains rozkładają głównie białka cytoszkieletu znajdujące się przy linii Z (desminę, filaminę, nebulinę, tropomiozyny, troponiny T, I, białka C, titiny, , winkuliny, laminy, spektryny i w mniejszym stopniu konektynę), α -aktyninę oraz ciężkie łańcuchy miozyny (DOKTOR, 2011).

2.4.1 Katepsyny

Katepsyny to szeroka rodzina niespecyficznych wewnątrzkomórkowych enzymów proteolitycznych (hydrolaz) charakteryzujących się wieloma funkcjami. Występują w lizosomach metabolicznych (DYNEREWICZ-BAL I IN., 2005). Ze względu na budowę miejsca aktywnego katepsyny można podzielić na proteazy: asparginowe, cysteinowe, serynowe i metaloproteazy (MALINOWSKA-PAŃCZYK I KOŁODZIEJSKA, 2009). Do grupy lizosomalnych proteaz cysteinowych wchodzi katepsyny B, L, H, S, K i F, aktywne w pH 5,2 – 6,8, a aspartylowych - katepsyny D i L, aktywne w środowisku kwaśnym pH 3,0 – 5,0 (LEWOSZ, 2013).

Po śmierci ryb katepsyny mogą być uwolnione do cytozolu i przestrzeni zewnątrzkomórkowych na skutek uszkodzenia lizosomów, które następuje w wyniku nagłego spadku pH. Większość katepsyn znajdujących się w mięśniach hydrolizuje białka frakcji miofibrylarnych, dlatego według niektórych autorów, enzymy te biorą udział w procesie dojrzewania mięsa. Chociaż dla większości katepsyn mięśniowych optymalne pH występuje w zakresie 3-4, to mogą one jeszcze wykazywać stosunkowo wysoką aktywność w mniej kwaśnym środowisku, przy pH 5-7. Efektywność działania poszczególnych katepsyn może być zwiększana w obecności innych enzymów lizosomalnych, co wynika z tego, że jedne katepsyny przygotowują w tkance mięśniowej substraty dla innych (MALINOWSKA-PAŃCZYK I KOŁODZIEJSKA, 2009).

Jedną z ważniejszych katepsyn biorących udział w dojrzewaniu ryb solonych jest katepsyna D, czyli aspartylowa endoproteaza, która hydrolizuje wiązania peptydowe między hydrofobowymi resztkami aminokwasów w białkach do polipeptydów i dipeptydów. Katepsyna D wyizolowana z tkanki mięśniowej różnych zwierząt różni się m.in. masą cząsteczkową, optymalnym pH oraz wrażliwością na niektóre inhibitory (MINAROWSKA I IN., 2008; MALINOWSKA-PAŃCZYK I KOŁODZIEJSKA, 2009). Enzym ten jest aktywowany przez estrogeny. Katepsyna D wydzielana jest z komórki w postaci

nieaktywnej, a jej aktywacja zachodzi w wyniku enzymatycznego trawienia na dwa fragmenty o masie 34 kDa i 14 kDa, które funkcjonują w postaci dimeru. Katepsyna D aktywuje również katepsynę B, która bierze udział w kaskadzie enzymów proteolitycznych poprzez indukcję aktywności urokinazy (SMOLARCZYK I BŁASIAK, 2001). Zawartość tego enzymu w mięśniach ryb jest około 10 razy większa niż w mięśniach zwierząt stałocieplnych. Według Gildberga i in. (1988) większe stężenie enzymu w mięsie ryb prawdopodobnie wyrównuje jego mniejszą aktywność wynikającą z niższej temperatury ich bytowania. Katepsyna D wykazuje maksymalną aktywność wobec hemoglobiny w środowisku kwaśnym i jest zależna od temperatury. Stąd często uważa się, że nie ma ona znaczenia w pośmiertnych zmianach struktury mięsa i białek, jakkolwiek katepsyna D, wyizolowana z tkanki mięśniowej ryb, wykazuje maksymalną aktywność w zakresie temperatur 40-50°C i w odróżnieniu od homologicznego enzymu z mięsa zwierząt stałocieplnych jest jeszcze aktywna w około 20% w temperaturze 0°C (MALINOWSKA-PAŃCZYK I KOŁODZIEJSKA, 2009). Katepsyna D bierze także udział w degradacji białek mięśniowych *post mortem*, nawet gdy pH mięśni wynosi (6,0 – 6,5), zatem daleko od optymalnego zakresu pH (2,5 – 3,5) dla tego enzymu, przyczyniając się do zmiany tekstury mięśni ryb. Obniżenie pH środowiska w marynatach znacznie ułatwia działanie katepsyny D (LEWOSZ, 2013). Nielsen i Nielsen (2001), posługując się oczyszczonym preparatem katepsyny D z mięśni śledzi, udowodnili, że enzym ten degradowuje głównie miozynę.

Katepsyna L, czyli endopeptydaza tiolowa należy do najaktywniejszych enzymów wśród katepsyn. Enzym ten powoduje degradację największej liczby różnych białek miofibrylarnych. Hydrolizuje ciężkie i lekkie łańcuchy miozyny, aktynę, troponinę T, troponinę I, α -aktyninę, titinę oraz nebulinę. Katepsyna L jest aktywna przy pH w zakresie od 3,0 do 3,6. Jej aktywność w mięsie ryb jest około 4 razy większa niż w mięsie bydłowym. Najszybciej hydrolizuje troponinę T i oraz białko C, a miozynę, aktynę, nebulinę, titinę i α -aktyninę znacznie wolniej (AOKI I UENO, 1997).

Katepsyna B to enzym należący do grupy proteaz cysteinowych, które wykazują optimum aktywności w temperaturze 55°C przy pH około 6 (MALINOWSKA-PAŃCZYK I KOŁODZIEJSKA, 2009). Jest zaliczana do neutralnych i najbardziej rozpowszechnionych proteaz w organizmie (GORODKIEWICZ I TOKARCZEWICZ, 2015). Wraz z katepsynami typu L i H bierze udział w procesach degradacji białek podczas katabolizmu komórki. W mięsie powoduje degradację ciężkich łańcuchów miozyny na fragmenty 150 i 170 kDa i jest zdolna do hydrolizy aktyny oraz troponiny T, nienaruszonych miofibryli i kolagenu.

Katepsyny L i B pogarszają jakość surimi z ryb, poprzez spadek twardości żeli. Większą rolę w tym procesie pełni katepsyna L, ponieważ znacznie bardziej degradowuje białka tworzące strukturę żelu niż katepsyna B (MALINOWSKA-PAŃCZYK I KOŁODZIEJSKA, 2009).

2.4.2. Kalpainy

Kalpainy to wewnątrzkomórkowe obojętne proteinazy, które są aktywowane jonami wapnia, należące do grupy cysteinowych endopeptydaz. W zależności od optymalnego stężenia jonów wapnia wyróżnia się μ -kalpainy (kalpainy 1), m-kalpainy (kalpainy 2) oraz μ /m-kalpainy. Dwie pierwsze znajdują się w komórkach mięśniowych wszystkich kręgowców, natomiast μ /m-kalpainy występują jedynie w mięśniach drobiu (DRANSFIELD, 1999; LENZLINGER I IN., 2001; MALINOWSKA-PAŃCZYK I KOŁODZIEJSKA, 2009).

Stężenie jonów wapnia, przy którym zachodzi aktywacja m-kalpain wynosi 1-2 mM, natomiast μ -kalpainy wymagają do tego celu jedynie 10-40 μ M Ca^{2+} . Do kalpain zalicza się także inne homologii kalpain 1 i 2, np. proteazę nCl-2 (tzw. kalpainę 4). Kalpainy hydrolizują tropiomiozynę, troponinę T, troponinę I, białko C, konektynę i desminę, filaminę, titinę, wikulinę i gelsolinę oraz ciężkie łańcuchy miozyny (MALINOWSKA-PAŃCZYK I KOŁODZIEJSKA, 2009). Aktywność kalpain w mięsie regulowana jest przez kalpastatynę – ich specyficzny inhibitor, obecny we wszystkich kompartmentach komórek, występujący w dwóch izoformach: 1 i 2, które hamują aktywność, odpowiednio μ -kalpain i m-kalpain. Prawdopodobnie kalpastatyna 1 jest formą zdefosforylowaną, natomiast kalpastatyna 2 ufosforylowaną. Aktywacja kalpain następuje w wyniku ich autolizy. Kalpastatyna zapobiega temu procesowi, hamując w ten sposób katalityczną aktywność autolizowanych kalpain, ale nie działa na inne proteazy cysteinowe oraz współzawodniczy z tym białkiem podczas jego łączenia z błoną komórkową w obecności fizjologicznego stężenia jonów wapnia. Może ona występować w kilku różnych izoformach, które mają jedną, trzy lub cztery domeny i różne N-terminalne sekwencje. Jest to białko o masie cząsteczkowej $60 \cdot 10^3$ - $70 \cdot 10^3$ Da. Ma ona cztery miejsca inhibitorowe o powtarzającej się strukturze 130-aminokwasowej. Wiąże się ona z kalpainą w obecności jonów wapnia. Kalpastatyna jest również substratem kalpainy. Powstające w wyniku hydrolizy peptydy mają nadal zdolność hamowania aktywności kalpain (GOLL I IN., 1998; MALINOWSKA-PAŃCZYK I KOŁODZIEJSKA, 2009).

Kalpainy znajdują się w mięśniach w cytoplazmie i błonach komórkowych, przy czym m-kalpainy w większości zlokalizowane są w cytozolu, podczas gdy μ -kalpainy

związane są w 70% z miofibrilami. W ten sposób μ -kalpains mają lepszy dostęp do substratu i są bardziej odporne na hamujące działanie kalpastatyny. Chéret i in. (2007) wykazali, że aktywność kalpain jest porównywalna w mięsie okonia i bydłym, natomiast aktywność kalpastatyny jest około 4 razy większa w mięsie ryby niż w mięsie bydłym. Według autorów jest to główną przyczyną większego zaangażowania kalpain w proteolizę białek mięsa bydłowego (*post mortem*) niż białek ryb. Aktywność kalpain oraz stosunek aktywności kalpains do aktywności kalpastatyny są skorelowane z twardością mięsa. Im wyższa jest aktywność kalpain i im wyższy stosunek kalpaina/kalpastatyna, tym bardziej kruche mięso się otrzymuje (MALINOWSKA-PAŃCZYK I KOŁODZIEJSKA, 2009).

Istnieją dowody na to, że kalpains przyczyniają się do remodelowania cytoszkieletu aktywny, migracji komórki oraz transformacji onkologicznych. Większość składników włókien mięśniowych, szczególnie białek cytoszkieletowych, uznano za potencjalny substrat biologiczny kalpain. Teoretycznie aktywność μ -kalpains (*in situ*) powoduje proteolityczny rozpad, który z kolei osłabia strukturę włókien mięśniowych, dając w rezultacie kruche mięso po ugotowaniu. Aby rozpoczął się proces kruszenia musi nastąpić wzrost stężenia wolnych jonów wapnia w cytoplazmie, jony wapnia powodują wtedy aktywację kalpain, które następnie hydrolizują białka budujące strukturę włókna mięśniowego. Nie ma bezpośredniego dowodu na to, że kalpains są aktywne w mięśniach (*post mortem*), nie ma nawet dowodu, że są aktywne w żywym mięśniach. Aktywność kalpain stwierdza się jednak na podstawie dowodów pośrednich, czyli produktów autolizy kalpain obecnych w mięśniach. Badając produkty degradacji białek obecnych w mięśniach podczas dojrzewania, a także produkty jakie powstają podczas inkubacji miofibrili z kalpainami (*in vitro*) można określić wpływ kalpain na proces tenderyzacji (SREENAN I IN., 2001; CARRAGHER, 2002; SENTANDREU I IN., 2002; MALINOWSKA-PAŃCZYK I KOŁODZIEJSKA, 2009).

Kalpains uznano za jeden z możliwych czynników przyczyniających się do kruszenia mięsa, ponieważ są umieszczone w obrębie komórek tkanki mięśniowej, mają dostęp do substratu, jak również mają zdolność hydrolizowania białek degradowanych podczas dojrzewania mięsa (*post mortem*). Przeprowadzono wiele badań, które dowiodły, że kalpainowy system proteolityczny jest odpowiedzialny za proces tenderyzacji. Niektóre z dowodów to: przyspieszenie proteolizy (*post mortem*) po inkubacji kawałków mięśnia w roztworze jonów wapnia i zatrzymanie proteolizy po inkubacji z chelatorami jonów wapnia, blokowanie proteolizy i tenderyzacji mięsa po wstrzyknięciu chlorku cynku,

potencjalnego inhibitora kalpain (NOWAK, 2005; MALINOWSKA-PAŃCZYK I KOŁODZIEJSKA, 2009).

2.5. Mikroflora produktów rybołówstwa

2.5.1. Mikroflora ryb surowych

Stan mikrobiologiczny ryb jest ściśle związany z warunkami środowiskowymi i jakością wody. Czynniki te obejmują temperaturę wody, zawartość soli, odległość między miejscem połowu a obszarami zanieczyszczonymi oraz naturalne występowanie bakterii w wodzie (BASTI I IN., 2006). Na jakość mikrobiologiczną i trwałość świeżych ryb, poza czynnikami przyżyciowymi (m.in., takimi jak sposób odżywiania, płeć, gatunek czy zmęczenie ryby związane z połowem), wpływają szczególnie czynniki pośmiertne. Wśród nich wyróżnia się przede wszystkim obecność mikroflory gnilnej, higienę połowu, proces chłodzenia oraz lodowanie (CZERWIŃSKA I IN., 2008; ZMYSŁOWSKA, 2009).

Ryby surowe mogą być źródłem mikroflory saprofitycznej i chorobotwórczej. Według Zmysłowskiej (2009), ryby mogą być jedynie nosicielami niektórych drobnoustrojów, w tym mikroflory zaliczanej do mikrobiologicznych kryteriów bezpieczeństwa i higieny. Na szczególną uwagę zasługuje obecność paciorkowców kałowych i bakterii z grupy coli, jak również obecność toksycznych produktów metabolizmu drobnoustrojów. Bardzo niebezpieczne zatrucia pokarmowe mogą pojawić się po spożyciu ryb zawierających toksyny gronkowca oraz *Clostridium botulinum*. Z kolei przyczyną zakażeń pokarmowych związanych z obecnością żywych drobnoustrojów są dość często pałeczki jelitowe z rodzajów *Shigella* i *Salmonella*. Dodatkowo problemem może być również *Listeria monocytogenes*, której obecność stwierdzono w rybach surowych, solankowanych czy wędzonych, przechowywanych chłodniczo, i to zarówno na powierzchni ryby, jak i w mięsie (TOKARCZYK I IN., 2011).

Drobnoustroje występują najliczniej na powierzchni skóry, w przewodzie pokarmowym oraz skrzelach. Tkanka mięśniowa ryb po złowieniu jest praktycznie jałowa, dopiero po jakimś czasie drobnoustroje bytujące na skórze, skrzelach i w przewodzie pokarmowym przechodzą do mięśni rozkładając ich tkankę. Do mikroflory tkanki mięśniowej ryb należą przede wszystkim psychrofile z rodzajów: *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Achromobacter* oraz *Micrococcus*. Z kolei przewód pokarmowy jest źródłem bakterii z grupy coli oraz beztlenowych przetrwalnikujących bakterii *Clostridium botulinum* i *Clostridium tetani* (DUSZKIEWICZ-REINHARD I IN., 1996).

2.5.2. Mikroflora rozkładu ryb surowych i solonych

Stan mikrobiologiczny surowca podczas przetwarzania i składowania jest kluczowym czynnikiem wpływającym na jakość i trwałość świeżych ryb. Mikrobiologiczny rozkład żywności przybiera różne formy, jednak wszystkie z nich są konsekwencją wzrostu i metabolizmu drobnoustrojów, co przejawia się w zmianach właściwości sensorycznych wynikających z powstających amin, siarczków, alkoholi, aldehydów, ketonów i kwasów organicznych o niedopuszczalnym zapachu (GRAM, 1996; GRAM I DALGAARD, 2002).

Ryby należą do produktów łatwo psujących się. Poziom zepsucia można zredukować stosując dobrą praktykę higieniczną i skuteczną kontrolę temperatury. W surowych rybach zepsucie następuje głównie z trzech powodów, tj. działania enzymatycznego, mikrobiologicznego i chemicznego. Enzymy i bakterie nie powodują zmian w żywych komórkach ze względu na naturalny mechanizm obronny, natomiast bakterie obecne na powierzchni ryb, w skrzelach i jelicie rozkładają tkankę martwych ryb i dają niepożądane zmiany. Enzymatyczne zepsucie jest natomiast przyczyną wczesnej utraty jakości świeżych ryb, a pierwsza enzymatyczna zmiana w mięśniach ryb zachodzi na drodze glikolizy, co prowadzi do stopniowej hydrolizy glikogenu do kwasu mlekowego (LAKSHMANAN, 2000).

Psucie mięsa ryb następuje znacznie szybciej niż mięsa zwierząt stałocieplnych, co wynika przede wszystkim z dużej zawartości wody w ich mięsie, ponadto w rybach obecne są głównie bakterie psychrofilne, rozwijające się w temperaturze 0°C lub niższej, dlatego czas przechowywania tego surowca w warunkach chłodniczych jest znacznie krótszy niż surowca rzeźnego. Dodatkowo enzymy zawarte w tkankach ryb po przeniesieniu do wyższej temperatury są bardziej aktywne (DUSZKIEWICZ-REINHARD I IN., 1996).

Czas i sposób przechowywania ryb wpływa na dywersyfikację jakościowo-ilościową drobnoustrojów rozwijających się w produktach rybnych. W trakcie składowania lodowanego fileta rybnego następują zmiany w składzie jego mikroflory. Jak wykazała w swoich badaniach Zmysłowska (2009), w pierwszym dniu przechowywania mikroflora filetów rybnych zdominowana była przez Gram-ujemne pałeczki *Vibrio*, *Pseudomonas*, *Aeromonas*, które stanowiły 40% drobnoustrojów. Kolejną grupę tworzyły mikrokoki (30%), następnie bakterie z grupy *Moraxella-Acinetobacter* (15%), natomiast przedstawiciele rodzaju *Flavobacterium* 10%. W kolejnych trzech dniach środowisko zdominowane zostaje przez Gram-ujemne pałeczki i bakterie *Moraxella-Acinetobacter*, których liczebność pozostała na porównywalnym poziomie w kolejnych pięciu dniach

przechowywania. W tym czasie można oznaczyć jedynie wzrost pałeczek Gram-ujemnych (ZMYSŁOWSKA, 2009).

Bakterie chorobotwórcze ryb i izolowane z nich można zaliczyć do dwóch typów: rodzima i nierodzima. Rodzima mikroflora jest szeroko rozpowszechniona w środowisku wodnym. Te bakterie, występujące w minimalnej liczebności, nie stanowią zagrożenia dla świeżych ryb, jednak ich wzrost i rozmnażanie może być powodem wielu chorób. Do takich mikroorganizmów należą m.in. *Clostridium botulinum*, *Vibrio sp.*, *Aeromonas sp.* Nierodzima mikroflora pojawia się jako rezultat zanieczyszczenia. Źródłem tej mikroflory może być m.in.: zanieczyszczone środowisko wodne, ścieki, wydaliny zwierząt, ptaków, ludzi oraz nieodpowiednia higiena pracowników. Przykładem są: *Salmonella sp.*, *Escherichia coli*, *Shigella* oraz *Staphylococcus aureus* (LAKSHMANAN, 2000; AUSTIN, 2006).

Gram ujemne bakterie, tj. *Vibrionaceae* psują głównie niezakonserwowane ryby, podczas gdy *Pseudomonas spp.* i *Shewanella spp.* dobrze rosną w schłodzonych rybach, przy czym najczęściej izolowanymi bakteriami zepsucia dla ryb chłodzonych przechowywanych w tlenowych warunkach są gatunki z rodzaju *Pseudomonas spp.* (MØRETRØ I IN., 2016). Ponadto *Shewanella putrefaciens* i *Pseudomonas spp.* są specyficzną mikroflorą zepsucia w mrożonych i świeżych rybach, niezależnie od ich pochodzenia (GRAM I HUSS, 1996; GRAM I DALGAARD, 2002).

Przyczyniająca się do procesów zepsucia mikroflora saprofityczna m.in. *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Flavobacteria*, *Aeromonas*, *Moraxella* charakteryzuje się zdolnością do produkcji H₂S, przemian mocznika do amoniaku oraz redukcji tlenku trimetyloaminy (TMAO) do trimetyloaminy (TMA) (LAKSHMANAN, 2000; FONBERG-BROCZEK I IN. 2003). Występujące w mięśniach ryb bakterie zepsucia gnilnego, głównie takie jak *Pseudomonas* gr. III, IV i *Aeromonas*, wytwarzają charakterystyczny zapach gnilny oraz więcej niż 1 mg TMA na 100 cm³ środowiska (ZMYSŁOWSKA, 2009). *Pseudomonas* produkuje dodatkowo lotne składniki siarkowe, których pomiar ilościowy wskazuje na stopień zepsucia. Mięso ryb zaczyna się wyraźnie psuć, kiedy poziom bakterii wzrasta powyżej 10⁷ jtk/g. Dochodzi wtedy do utraty jego właściwości kulinarnych, tj.: soczystości i tekstury, zmieniając się w produkt miękki, pozbawiony smaku i odpowiedniego kolorytu. Mikroflora zepsucia ryb może być również źródłem związków przyczyniających się do powstawania reakcji np. pseudoalergicznym (histamina). Jej obecność jest wynikiem reakcji enzymatycznych bakterii produkujących oksydazę diaminową, której aktywność ściśle koreluje z temperaturą otoczenia. Wraz z obniżaniem

temperatury spada aktywność enzymatyczna takich bakterii jak *Morganella morgani*, *Klebsiella pneumoniae* i *Hafnia alvei* oraz należących do rodzajów: *Proteus*, *Enterobacter*, *Salmonella*, *Clostridium*, *Enterococcus*, którym przypisuje się udział w tworzeniu histaminy. Nie bez znaczenia pozostaje obecność pozostałych amin biogennych występujących w rybach (np. śledziach), tj. tyraminy, putrescyny, kadaweryny, sperminy i spermidyny. Wraz ze wzrostem temperatury przechowywania następuje przyspieszenie procesów metabolicznych drobnoustrojów i autolitycznych tkanki ryb, a w konsekwencji, wraz ze wzrostem stężenia amin biogennych, zwiększa się toksyczność histaminy (LAKSHMANAN, 2000; FONBERG-BROCZEK I IN. 2003; BENHAMED I IN., 2014).

Produkty rybne o wysokiej zawartości soli mogą psuć się z powodu wzrostu halofilnych bakterii lub bakterii beztlenowych i drożdży. Wzrost gram ujemnych bakterii zazwyczaj jest hamowany poprzez dodatek NaCl oraz przechowywanie próżniowe w warunkach chłodniczych. Wprowadzenie zabiegów wydłużających przydatność produktów do spożycia nie eliminuje wszystkich drobnoustrojów. Swoją aktywność metaboliczną i zdolność do wzrostu w rybach solonych na mokro zachowują przede wszystkim bakterie z rodzaju *Lactobacillus*, *Carnobacterium*, psychrotrofowe *Enterobacteriaceae* oraz drożdże (GRAM I DALGAARD, 2002).

Do bakterii halofilnych mających zdolność rozwoju w solankach rybnych można zaliczyć formy chromogenne, które powodują powstanie barwnych plam na mięsie ryb solonych. *Sarcina rosea*, *Serratia salinaria* i mikrokokki powodują czerwienienie mięsa, natomiast brązowe plamy powstają wskutek obecności drożdży *Torula epizoa* (ZMYSŁOWSKA, 2009).

Już 1-2% roztwór NaCl przyczynia się do hamowania rozwoju bakterii z grupy *Coli-Aerogenes* oraz z rodzaju *Proteus*, natomiast 3% roztwór soli pobudza do rozwoju paciorkowce mlekowe i dopiero w stężeniu powyżej 5% ich wzrost może zostać zahamowany, przy czym brak wzrostu paciorkowców mlekowych obserwuje się przy stężeniu 12-15% NaCl. *Micrococcus halodenitrificans*, który jest gatunkiem halofilnym i ma zdolność do wzrostu przy wysokich stężeniach chlorku sodu, tj. może rozwijać się w bulionie przy stężeniu od 2,2% do 12% NaCl, natomiast przy 1-2% stężeniu innej soli mineralnej traci zdolność do rozwoju (ZINA, 2008).

W solankach wykorzystywanych w przemyśle rybnym występują drobnoustroje halofilne, wprowadzane z solą, do których należą rodzaje takie jak: *Pseudomonas*, *P. salinaria*, *P. cutiruba*, *Achromobacter*, *Micrococcus*, *M. morruhuae*, *Sarcina*

S. morruhuae oraz *Gaffkya*. Najczęściej jednak izolowane z solanek są *Micrococcus*, *Achromobacter*, *Pseudomonas* i *Vibrio*. Klasyczne bakterie halofilne nie mają zdolności do wzrostu w stężeniach poniżej 1%, a w zakresie stężeń 1-20% rozwijają się halofile umiarkowane. W solankach może dojść do rozwoju mikroflory szkodliwej, tj.: pałeczek z grupy okrężnicy, enterokoków zdolnych do utrzymania się w solance znacznie dłużej od pałeczek z grupy coli, salmonelli utrzymującej się w solance około miesiąca oraz gronkowców katalazo-dodatnich, wykazujących oporność na sól (DUSZKIEWICZ-REINHARD I IN. 1996; TANASUPAWAT I IN., 2013).

W rybach solonych problemem może być również *Listeria monocytogenes*, ponieważ należy do grupy drobnoustrojów halotolerancyjnych i charakteryzuje się możliwością wzrostu w środowisku do 10% NaCl, przy czym stężenie soli, nawet do 20%, nie działa na nią bakteriobójczo (DĄBROWSKI I IN. 2000). Wg niektórych danych 10% ryb mrożonych, kalmarów i krabów jest zakażonych tym patogenem (BRACKETT I IN. 1990), natomiast inne źródła podają, że 28% homarów, krewetek, ryb, świeżych i mrożonych filetów rybnych może być zakażona, przy czym 49% produktów świeżych i 20% produktów przetworzonych. Taka różnica wynika z faktu, że bakterie te są izolowane z powierzchni ryb i nie pojawiają się w głębszych tkankach. Przenikają tam dopiero w czasie odgławiania, patroszenia, filetowania lub odskórzania ryb (EKLUND I IN., 1995). Jak wynika z badań Dąbrowskiego i in. (2000) *Listeria monocytogenes* jako drobnoustrój halotolerancyjny i wykazujący możliwość wzrostu w niskich temperaturach, może pojawiać się i namnażać w solonych śledziach. Autorzy przebadali 100 próbek solonych śledzi, filetów śledziowych i sałatek z dodatkiem solonego śledzia i stwierdzili, że 6,6% badanych próbek było zakażonych *Listeria monocytogenes* (DĄBROWSKI I IN., 2000).

W związku z powyższym uznano, że głównym problemem w produkcji żywności pochodzenia rybnego jest namnażanie się mikroorganizmów (bakterii i wirusów) niebezpiecznych dla zdrowia człowieka, dlatego w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej postanowiono wykorzystać technologię filtracji membranowej ze szczególnym uwzględnieniem procesu ultrafiltracji do produkcji wody wolnej od patogenów. W pracy oczekiwano, że ten rodzaj filtracji sprawdzi się w oczyszczaniu zużytych solanek pozostałych po procesie solenia i pozwoli na otrzymanie produktu atrakcyjnego sensorycznie i wartościowego pod względem żywieniowym, a przy tym bezpiecznego pod względem mikrobiologicznym. Ponadto wykorzystanie technologii membranowej do oczyszczania solanek wykorzystanych w procesach technologicznych przyczynia się do ograniczenia powstawania ścieków poprodukcyjnych, ponieważ po oczyszczeniu

i uzupełnieniu o częściowo utracone w procesie produkcji składniki solanka wykorzystywana jest ponownie w procesie solenia śledzia.

3. CEL PRACY

W niniejszej pracy założono dwie hipotezy badawcze:

1. Istnieje możliwość wykorzystania solanki odpadowej, pochodzącej z przetwórstwa solonego śledzia, poddanej procesowi oczyszczania za pomocą technik membranowych, do ponownego użycia w procesie solenia filetów śledziowych.
2. Kreowanie nowej jakości otrzymanego produktu jest możliwe poprzez kierunkowe wykorzystanie solanek o różnym stopniu oczyszczenia.

Weryfikacja założonych hipotez oparta była na realizacji głównego celu badań, jakim było zbadanie możliwości zastosowania procesu ultrafiltracji i membran ceramicznych o różnej zdolności rozdzielczej do regeneracji solanek powstających w przetwórstwie ryb i dalsze ich wykorzystanie w celu optymalizacji procesu dojrzewania śledzia solonego metodą zalewową.

W pracy określono również trzy cele szczegółowe:

1. Dobór optymalnej membrany stosowanej do oczyszczania solanek wtórnych, pod kątem ich dalszego wykorzystania w procesie solenia filetów śledziowych.
2. Przyspieszenie dojrzewania solonego śledzia poprzez wykorzystanie solanek odpadowych, zawierających w swoim składzie m.in. enzymy tkankowe oraz produkty przemian białkowych i lipidowych, które mogą wpływać na ten proces.
3. Określenie wpływu stopnia oczyszczenia solanki odpadowej na jakość otrzymanego produktu.

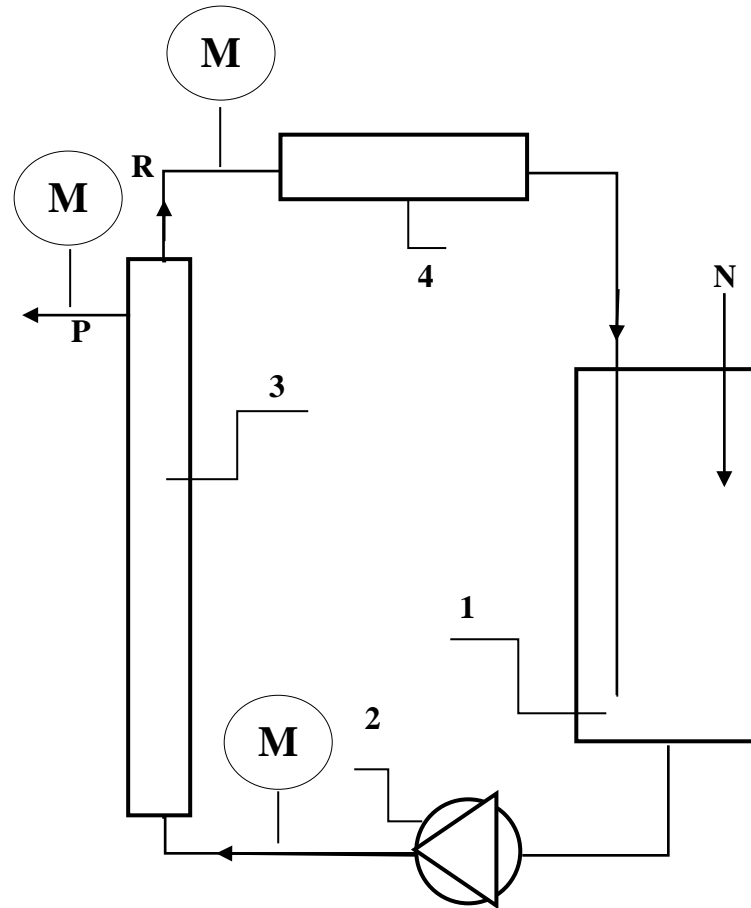
4. MATERIAŁY

4.1. Charakterystyka surowca

4.1.1. Solanka

Solankę odpadową pozostałą po soleniu filetów śledziowych, pozyskaną od jednej z firm przetwórstwa ryb z województwa zachodniopomorskiego, poddawano procesowi oczyszczania z wykorzystaniem ultrafiltracji (UF), schemat instalacji membranowej wykorzystanej w doświadczeniu przedstawiono na rysunku nr 5. W początkowej fazie procesu wykorzystywano membranę o zdolności rozdzielczej 1,4 μm w celu jej wstępnego oczyszczenia z większych cząstek, następnie podczyszczoną solankę poddawano procesowi ultrafiltracji przez membrany o zdolności rozdzielczej 50, 150 i 300 kDa. Otrzymane permeaty, jak również wstępnie oczyszczoną solankę na membranie o zdolności rozdzielczej 1,4 μm , uzupełniano odpowiednią ilością soli oraz kwasu octowego, aby uzyskać właściwą, założoną w doświadczeniu, ich zawartość w solance przygotowanej do procesu immersyjnego solenia filetów śledzia atlantyckiego. Solankę, przed oraz po procesie UF, oceniano pod względem czystości mikrobiologicznej.

Proces oczyszczania prowadzono w stałych warunkach: temperatura $T = 20^{\circ}\text{C}$, prędkość przepływu nadawy w kanale membrany $u = 4 \text{ m/s}$, ciśnienie transmembranowe $\text{TMP} = 0,20 \text{ MPa}$, w czasie $t = 4 \text{ h}$. Analizie poddano jakość mikrobiologiczną oczyszczonych solanek oraz mięsa filetów śledzia atlantyckiego.



Rys. 5. Schemat instalacji membranowej wykorzystanej w doświadczeniu (opracowanie własne na podstawie NĘDZAREK I IN., 2014).

gdzie:

1 - Zbiornik solanki;

2 - Pompa;

3 - Filtr membranowy;

4 - Chłodnica;

M - Manometr;

N - Nadawa (surówka) – roztwór, mieszanina lub zawiesina, którą poddaje się separacji lub oczyszczaniu;

P - Permeat – filtrat; roztwór przenikający przez membranę filtracyjną, zawierający rozpuszczalnik wraz z cząstkami, które nie zostały zatrzymane na filtrze.

R - Retentat – część roztworu zasilającego, która nie przeniknęła przez membranę.

4.1.2. Filety śledzia atlantyckiego

Materiałem do badań były głęboko mrożone filety śledzia atlantyckiego, dostarczone w blokach po 20 kg, przetworzone przez firmę Grondvedt Pelagic, Norwegia. Bloki filetów rozmrażano w komorze chłodniczej o temp. $2 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ do uzyskania wewnątrz bloku temp. $0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Doświadczenie wykonano w 6 seriach z wykorzystaniem surowca pochodzącego z jednego obszaru połowowego (Północno – Wschodni Atlantyk FAO 27, Podobszar V: Wody Islandii i Wysp Owczych, Rejon IIa: Wody Islandii), składowanego zamrażalniczo przez 10-12 miesięcy oraz charakteryzującego się zbliżonym składem chemicznym. Podstawowy skład chemiczny (uzyskany od producenta) mięsa śledzi wykorzystanych w badaniach przedstawiono w tab. 2.

Tab. 2. Podstawowy skład chemiczny mięsa filetów śledziowych użytych w badaniach na podstawie danych producenta

Próba	Nr partii	Ilość [kg]	Woda [%]		Tłuszcz [%]		Białko [%]	
			\bar{x}	SD	\bar{x}	SD	\bar{x}	SD
1	I001638802	40	65,23	0,08	14,21	0,12	16,08	0,18
2	I001638805	40	65,92	0,22	13,93	0,17	16,60	0,20
3	I001638808	40	66,21	0,14	12,01	0,23	15,88	0,24
4	I001638809	40	66,01	0,04	13,08	0,17	16,44	0,25
5	I001638812	40	67,27	0,21	12,95	0,09	15,50	0,13
6	I001638819	40	65,43	0,09	14,34	0,08	16,50	0,17

4.2. Przygotowanie prób do badań

Filety śledzia atlantyckiego zalewano oczyszczoną solanką zawierającą 15% chlorku sodu oraz 0,3% kwasu octowego, w stosunku wagowym 1:1 (jedna część solanki i jedna część ryby) w pojemnikach z tworzywa sztucznego o pojemności 1 litra. Masa ryb w każdej próbie wynosiła $500 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$. Po łagodnym wymieszaniu, tak aby nie spowodować ekstrakcji białek miofibrylarnych, pojemniki zamykano i przechowywano w komorze chłodniczej o temp. $8 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Równolegle przygotowano dwie próby kontrolne, Pierwszą stanowiły filety śledziowe zalane 15% roztworem soli kuchennej oraz 0,3% kwasem octowym, z kolei drugą filety śledziowe zalane nieoczyszczoną solanką, uzupełnioną chlorkiem sodu i kwasem octowym do zakładanego w pracy stężenia (15% NaCl i 0,3% CH_3COOH).

Wszystkie próby przygotowywano w trzech powtórzeniach celem eliminacji błędów przypadkowych.

Próby do badań pobierano po 1, 4, 8, 11, 15 i 18 dobach składowania według wyznaczonych interwałów czasowych, aby uchwycić dojrzałość przemysłową filetów śledziowych (8 dni dojrzewania) oraz dojrzałość kulinarną solonych filetów śledziowych (18 dni dojrzewania) (TOKARCZYK, 2003). Filety wraz z solanką przenoszono na sita i pozostawiano do pełnego oddzielenia frakcji ciekłej i stałej. Solankę zbierano do wytarowanych, suchych pojemników wykonanych z tworzywa sztucznego, po czym zarówno filety, jak i solankę ważono na wadze technicznej WPT 10C „RADWAG”, z dokładnością do 0,5 g. Po zważeniu solankę przenoszono do chłodni o temperaturze $8\pm 1^{\circ}\text{C}$ i przetrzymywano do momentu wykonywania analiz fizyko-chemicznych. Zważone solone filety śledzia atlantyckiego odkórzano i część z nich poddawano ocenie organoleptycznej, a pozostałą resztę solonych filetów (ok. 2/3 całej próby) poddano badaniom fizyko-chemicznym.

W tym celu solone filety przeznaczone do analiz fizyko-chemicznych rozdrabniano w maszynie do mielenia mięsa typu EM - („Mesko” Skarżysko – Kamienna), o średnicy oczek sita 3 mm, a następnie po wymieszaniu zbierano do zamykanego pojemnika z tworzywa sztucznego i do momentu wykonywania analiz fizycznych i chemicznych, przetrzymywano w chłodni o temperaturze $8\pm 1^{\circ}\text{C}$, jednak nie dłużej niż 30 min. Schemat badań wykonanych w pracy przedstawiono na rys. 6.

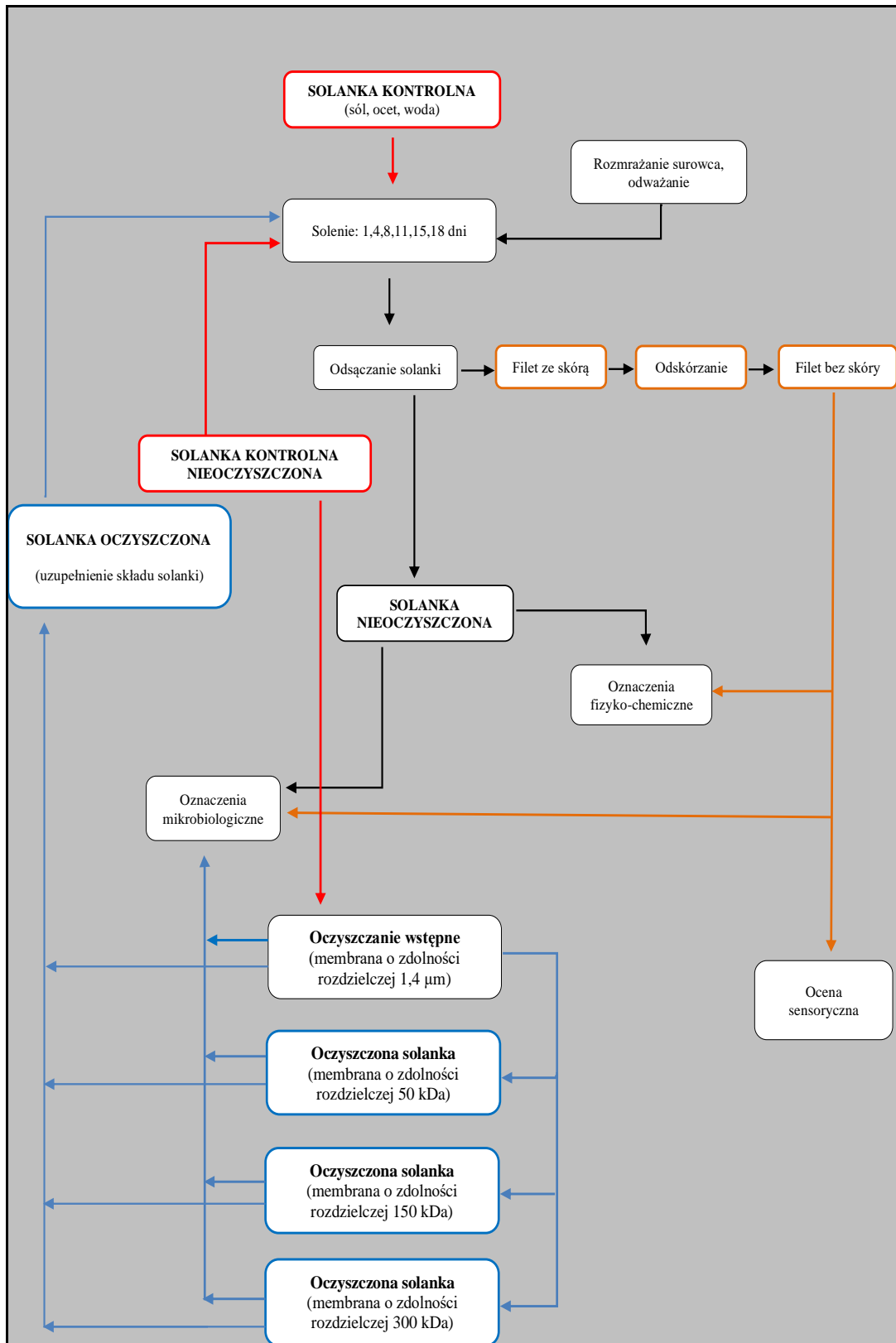
4.2.1. Przygotowanie ekstraktu TCA mięsa solonego śledzia

Próbę mięsa rozdrobnionego (25 g), odważano na wadze technicznej typu WPT 1C, „RADWAG”, z dokładnością do 0,1 g, do słoika homogenizatora i dodawano 100 cm³ 5% kwasu trichlorooctowego (TCA). Homogenizację przeprowadzono przy 20000 obrotów na minutę, w czasie 30 sekund przy użyciu homogenizatora typu IKA[®]T18 digital ULTRA TURRAX[®]. Po 5 minutowej przerwie próbę homogenizowano ponownie przez 30 sekund, a następnie pozostawiano na 30 minut. Po upływie tego czasu próbę sączono przez sączek z bibuły filtracyjnej o średniej szybkości sączenia do suchych butelek z ciemnego szkła.

4.2.2. Przygotowanie ekstraktu TCA solanki pozostałej po soleniu filetów śledziowych

Solankę otrzymaną po rozdzieleniu próby na części stałe i ciekłe (pkt. 4.1.1.) sączono przez sączek z bibuły filtracyjnej o dużej szybkości sączenia w celu usunięcia ewentualnych zawiesin, do suchych zlewek szklanych. Następnie 100 ml tak uzyskanej

solanki pobierano do zlewki z wylewem o pojemności 250 ml, dodawano ciągle mieszając 100 ml 10% kwasu trichlorooctowego (TCA) i odstawiano na 30 min. Po tym czasie roztwór sączono przez sączek o średniej szybkości sączenia do suchej butelki z ciemnego szkła.



Rys. 6. Schemat badań wykonanych w pracy (rysunek własny).

4.2.3. Przygotowanie ekstraktu chloroformowego

Przygotowanie ekstraktu chloroformowego przeprowadzono zgodnie z metodą przedstawioną przez Folcha (Folch i in. 1957), w modyfikacji Bligha-Dyera (Bligh i Dyer 1959). Próbę mięsa rozdrobnionego (10 g) odważano na wadze technicznej typu WPT 1C, „RADWAG” z dokładnością do 0,1 g, do słoika homogenizatora i dodawano 50 cm³ chloroformu oraz 25 cm³ metanolu. Homogenizację przeprowadzono przy 24000 obrotów na minutę, w czasie 60 sekund przy użyciu homogenizatora typu IKA®T18 digital ULTRA TURRAX®. Następnie dodawano 25 cm³ chloroformu oraz 25 cm³ wody destylowanej i ponownie homogenizowano w czasie 60 sekund. Tak przygotowany roztwór sączono próżniowo przez sączek z bibuły filtracyjnej, a następnie otrzymany przesącz umieszczano w rozdzielaczu. Przesącz pozostawiano w rozdzielaczu aż do momentu jego rozwarstwienia, następnie dolną warstwę przesączu sączono przez bezwodny siarczan (VI) sodu do suchych butelek z ciemnego szkła.

4.2.4. Stopień dojrzałości mięsa solonych filetów ze śledzia atlantyckiego

Dojrzałość przemysłowa

Dojrzałość przemysłowa jest to stan dojrzałości solonych filetów ze śledzia, gwarantujący osiągnięcie cech sensorycznych umożliwiających traktowanie ich jako półprodukt. Dojrzałość przemysłowa charakteryzuje filety śledziowe już wysolone, dojrzewające w solance przez **8 dni**, z których mogą być wytwarzane wyroby gotowe. Dojrzałość przemysłową filetów śledziowych ocenia się na podstawie tekstury biorąc pod uwagę: twardość, gumiastość, zżuwalność, sprężystość, spoistość oraz elastyczność mięsa. W przypadku dojrzałości przemysłowej mięso jest dość miękkie, w głębszych warstwach filetu dość jędrne, z wyczuwalnością twardszych elementów struktury podczas żucia, soczyste, bez wyczuwalności „wody wolnej”, lekko słone, delikatnie kwaskowate. Mięso charakteryzuje się łagodnym, kwaskowatym zapachem, a także delikatnie wyczuwalnym zapachem ryby solonej. Barwa filetów na tym etapie dojrzałości powinna być kremowo-biała.

Dojrzałość konsumpcyjna

Dojrzałość konsumpcyjna jest to stan dojrzałości filetów solonego śledzia, charakteryzujący się nabyciem wszystkich niezbędnych cech sensorycznych wraz z odpowiednią teksturą świadczących o gotowości produktu do jego bezpiecznego spożycia. Stan tej dojrzałości informuje potencjalnego konsumenta o gotowości danego produktu do spożycia poprzez atrakcyjny wygląd, przyjemny zapach, smakowitość oraz

teksturę produktu. W przypadku badań prowadzonych w ramach tej pracy ustalono, że dojrzałość konsumpcyjną uzyskano po **18 dniach** dojrzewania filetów śledziowych w solance. W celu określenia właściwej dojrzałości konsumpcyjnej badanych filetów śledzia solonego wzięto pod uwagę szereg parametrów dających taką możliwość oraz czas, w jakim zachodził proces dojrzewania. Określając pożądaną dojrzałość konsumpcyjną produktu uwzględniono głównie jego teksturę, tj.: twardość, gumiałość, zżuwalność, sprężystość, spoistość oraz elastyczność. Stwierdzono, że solony filet śledziowy o dojrzałości konsumpcyjnej powinien charakteryzować się mięsem o przyjemnym, łagodnym kwaśno-słonym zapachu, a do tego o bardzo atrakcyjnej białej barwie. Mięso powinno być miękkie, plastyczne bez wyraźnych twardszych elementów podczas żucia.

W trakcie prowadzonych w pracy badań analizowano równolegle 6 prób, rozdzielając je na części płynne i stałe. W celu uproszczenia uzyskanych wyników zastosowano następujący system kodowania:

B - solanka odpadowa, przed procesem oczyszczania,

K - próba kontrolna, solanka przygotowana poprzez zmieszanie odpowiednich ilości wody, soli i kwasu octowego,

1,4 - solanka oczyszczona w wyniku procesu ultrafiltracji z zastosowaniem membrany o zdolności rozdzielczej 1,4 μm ,

50 - solanka oczyszczona w wyniku procesu ultrafiltracji z zastosowaniem membrany o zdolności rozdzielczej 50 kDa,

150 - solanka oczyszczona w wyniku procesu ultrafiltracji z zastosowaniem membrany o zdolności rozdzielczej 150 kDa,

300 - solanka oczyszczona w wyniku procesu ultrafiltracji z zastosowaniem membrany o zdolności rozdzielczej 300 kDa.

5. METODY

5.1. Analizy podstawowe

Wartość pH - oznaczenie wykonano przy użyciu miernika Multi AD 8000 pH/mV/EC/TDS & Temperature Meter (Adwa). Pomiar wartości pH mięsa obejmuje rozdrobnienie i zmiksowanie próbki do konsystencji pasty i wprowadzeniu elektrody do próbek mięsa.

Zawartość wody – oznaczenie wykonano metodą suszenia próbki mięsa rozdrobnionego (około 5 g) w naczynkach z folii aluminiowej o średnicy 40 mm do stałej masy wg AOAC (2019) Official Methods of Analysis of the AOAC. 21th ed.; AOAC, Gaithersburg, USA, w suszarce typu EB53/E2 WTB Binder w temperaturze 105°C. Masę próbki ważono przed i po suszeniu na wadze typu WPA 180/C „RADWAG” z dokładnością do 0,0001 g.

Zawartość tłuszczu – oznaczenie wykonano metodą wagową wg AOAC Official Methods of Analysis of the AOAC. 21th ed.; AOAC, Gaithersburg, USA, wykorzystując aparat Soxhleta. Jako rozpuszczalnik zastosowano eter dietylowy. Przygotowane pakieciki ważono przed i po ekstrakcji na elektronicznej wadze analitycznej WPA 180/C („Radwag”, Radom) z dokładnością do 0,0001 g.

Zawartość soli – oznaczenie wykonano metodą Mohra zgodnie z normą PN-74/PN-86739. Metoda Mohra polega na bezpośrednim miareczkowaniu obojętnego roztworu chlorku mianowanym roztworem AgNO_3 w obecności K_2CrO_4 jako wskaźnika.

Kwasowość ogólna – oznaczenie wykonano zgodnie z normą PN-74/A-86746. Oznaczanie kwasowości ogólnej metodą miareczkowania polega na zobojętnieniu ogólnej zawartości kwasów obecnych w badanym roztworze przez miareczkowanie roztworem wodorotlenku sodu w obecności fenoloftaleiny jako wskaźnika.

Zawartość białka – oznaczenie wykonano metodą Kjeldahla wg AOAC (1990) na aparacie Kjeltec System 1026 „Tecator”. W pierwszym etapie analizy oznaczano ilość azotu ogólnego, który następnie przeliczano za pomocą mnożnika 6,25 na zawartość białka. Masa pobranej próbki do spalania wynosiła 0,5 g i została odważona na

elektronicznej wadze analitycznej WPA 180/C „RADWAG” z dokładnością do 0,0001 g. Następnie próbkę umieszczono w szklanej kolbie, po czym dodawano mieszaniny selenowej jako katalizatora oraz stężonego kwasu siarkowego. Kolbę umieszczono w piecu Digestion System 6 1007 Digaster „Tecator”, w temp 400°C i pozostawiono aż do momentu uzyskania klarownego roztworu.

Zawartość białka obliczono według wzoru:

$$X = \{[a-(b \times f)] \times 0,14 \div m\} \times 6,25$$

w którym:

a – ilość HCl użytego do analizy,

b – ilość 0,1-molowego roztworu NaOH zużytego do miareczkowania, w cm³,

f – faktor,

m – masa próbki, w g,

0,14 – współczynnik przeliczeniowy.

Zawartość azotu niebiałkowego – oznaczenie wykonano metodą Kjeldahla wg AOAC (2019) Official Methods of Analysis of the AOAC. 21th ed.; AOAC, Gaithersburg, USA na aparacie Kjeltex System 1026 „Tecator”.

Z odbiałzonego ekstraktu uzyskanego wg punktów 4.2.1. i 4.2.2. pobrano 10 ml próby doszklanych kolb w celu zmineralizowania i dalej postępowano jak przy oznaczaniu zawartości azotu oólnego.

Zawartość azotu lotnych zasad amonowych (N-LZA), trimetyloaminy (N-TMA) i amoniaku (NH₃) – oznaczenie wykonano przy użyciu metody mikrodyfuzji Conway’a (1947) w ekstraktach TCA uzyskanych wg punktów 4.2.1. i 4.2.2. Próby inkubowano w temperaturze 37°C przez 5 godzin.

Zawartość azotu α -aminowego – oznaczenie wykonano przy pomocy kompleksowania z miedzią stosując metodę Pope’a i Stevensa (1939) w ekstraktach TCA uzyskanych wg punktów 4.2.1. i 4.2.2. Aminokwasy tworzą ze słabo rozpuszczalnym fosforanem miedzi dobrze rozpuszczalne kompleksy, a miedź związaną z aminokwasami oznacza się jodometrycznie.

Zawartość produktów hydrolizy białka – oznaczenie wykonano metodą Lowry’ego i in. (1951) w modyfikacji Kołakowskiego i in. (2000) w ekstrakcie TCA. Przed pobraniem do analizy ekstrakty TCA zobojętniano do pH około 7.

Zmodyfikowana metoda Lowry’ego pozwala na zredukowanie błędu wynikającego z równoczesnego oznaczania peptydów z innymi związkami interferującymi w tej reakcji. Polega ona na odczycie absorbancji próby zadanej odczynnikiem Folina-Ciocalteu w obecności i bez jonów miedzi. Różnica pomiędzy absorbancją prób odpowiada absorbancji peptydów – PHB(R), natomiast absorbancja prób bez jonów miedzi odpowiada absorbancji tyrozyny i innych związków dających dodatnią reakcję z odczynnikiem Folina-Ciocalteu – PHB(A).

Wskaźnik TBA – oznaczenie wykonano w ekstrakcie TCA mięsa wg Witte i in., (1970).

Próba z kwasem 2-tiobarbiturowym (TBA) wskazuje na stopień zepsucia tłuszczu na skutek utleniania, które prowadzi do powstania aldehydu malonowego. Pomiar wskaźnika TBA polegał na kolorymetrycznym oznaczeniu wtórnych produktów utleniania tłuszczów (głównie dialdehydu malonowego) po reakcji z kwasem 2-tiobarbiturowym (TBA). Dialdehyd malonowy podgrzany do wrzenia kondensuje z kwasem 2-tiobarbiturowym w środowisku kwaśnym tworząc czerwono zabarwiony związek, którego intensywność jest proporcjonalna do stopnia zepsucia tłuszczu. Pomiaru absorbancji powstającego kompleksu dokonywano przy długości fali $\lambda = 533$ nm, a wyniki wyrażano w miligramach dialdehydu malonowego (MDA) na kilogram produktu.

Histamina - zawartość histaminy oznaczano techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem diodowym (HPLC-DAD) wg procedury zalecanej przez UE (Rozporządzenie Komisji (WE) NR 1441/2007 z dnia 5 grudnia 2007 r. zmieniające Rozporządzenie (WE) nr 2073/2005 w sprawie kryteriów mikrobiologicznych dotyczących środków spożywczych).

Barwa – oznaczenie wykonano przy użyciu kolorymetru NH310 firmy Shenzhen 3nh Technology Co., Ltd. (Shenzhen, Chiny) wyposażonego w aperturę pomiarową o średnicy 8 mm i detektor: fotodiode krzemową. Pomiaru obiektywnej oceny barwy dokonywano w sześciu powtórzeniach przy geometrii układu SCI i źródle światła dziennego (iluminant D65), oraz w przestrzeni barwowej: CIEL*a*b*. Przed pomiarem aparat kalibrowano na

wzorcowi bieli a następnie wyznaczano parametry barwy: L* - jasność, a* – udział barwy czerwonej (+) lub zielonej (-), b* – udział barwy żółtej (+) lub niebieskiej (-).

Kwasy tłuszczowe - analizę składu kwasów tłuszczowych wykonano metodą chromatografii gazowej, stosując chromatograf firmy Agilent Technologies 7890A GC system wyposażony w autosampler oraz dozownik typu Split/spliless sprzężony z detektorem masowym VL MSD 5975C. Przygotowane estry metylowe kwasów tłuszczowych nastrzykiwano przy pomocy samplera Agilent Technologies.

Warunki analizy składu kwasów tłuszczowych:

- kolumna SPTM- 2560, 100 x 0,25 mm ID, 0,20 µm film, numer katalogowy 24056,
- gaz nośny: hel (przepływ stały w tempie 1,2cm³/min)
- Split 1:50,
- temperatura dozownika: 220°C,
- temperatura detektora: 220°C,
- temperatura początkowa: 145°C przez 5 minut,
- przyrost temperatury: 4°C na minutę,
- temperatura końcowa: 220°C,
- całkowity czas analizy: 45 minut.

Interpretację jakościową chromatogramów przeprowadzono porównując czasy retencji i widma masowe poszczególnych estrów metylowych kwasów tłuszczowych badanej próbki z czasami i widmami analogicznych wzorców estrów metylowych kwasów tłuszczowych firmy Supelco. Analiza została wykonana na ekstraktach przygotowanych do oznaczeń liczb tłuszczowych.

Metyloestry sporządzono wg AOAC (2004) Ce 1b-89, methyl ester of fatty acid and fats gas chromatography method. Do ampułki dodawano od 1-2 ml ekstraktu, w zależności od zawartości tłuszczu tak, aby po odparowaniu rozpuszczalnika (chloroform, metanol) uzyskać stałą masę tłuszczu. Następnie ogrzewano przez 10 minut w temperaturze 75°C pod chłodnicą zwrotną w celu odparowania rozpuszczalnika. Dodawano 1ml NaOH w metanolu, po czym całość ogrzewano w cieplarni przez 10-15 minut w temperaturze 75°C, w zależności od zawartości tłuszczu. Po zmydleniu dodawano 2 ml BF₃ (fluorek boru) i ponownie ogrzewano ampułki przez 15 minut w temperaturze 75°C. Po ogrzewaniu całość schładzano, dodawano 1 ml heksanu i wytrząsano przez ok. 1 minutę, po czym dodawano nasycony roztwór NaCl w takiej ilości, aby heksan znalazł

się w szyjce ampułki. Mikropipetą pobierano niewielką ilość ekstraktu z szyjki do oznaczenia chromatograficznego.

Liczby tłuszczowe

a) oznaczanie zawartości tłuszczu do liczb tłuszczowych

Wysuszone w suszarce typu EB53/E2 WTB Binder w temperaturze 105°C, a następnie ostudzone w eksykatorze naczynka wagowe ważono na wadze analitycznej typu WPA 180/C „RADWAG”, z dokładnością 0,0001 g. Następnie do naczynek dozowano 5 cm³ ekstraktu chloroformowego uzyskanego wg pkt 4.1.6 i suszono w temperaturze 105°C do uzyskania stałej masy. Po ostudzeniu naczynek wagowych w eksykatorze ponownie zważono je wraz z tłuszczem, a następnie z różnicy mas obliczono zawartość tłuszczu w 5 cm³ tego ekstraktu metodą wagową po odparowaniu rozpuszczalnika.

b) liczba nadtlenkowa - liczbę nadtlenkową wyrażoną w mgO*/100 g lipidów oznaczono zgodnie z normą BN-74/8020-07.

Badanie zjełczenia tłuszczu za pomocą oznaczenia liczby nadtlenkowej polega na utlenieniu przez nadtlenki obecne w jęlczejącym tłuszczu jonów żelazowych do żelazowych i kolorymetrycznym oznaczeniu stężenia barwnych jonów zespolonych tworzących się z jonów żelazowych w obecności rodanku amonu.

c) liczba anizydynowa - liczbę anizydynową (LA) oznaczano zgodnie z normą PN-EN ISO 6885:2008.

Liczba anizydynowa (LA) opisuje zmiany zawartości wtórnych produktów utlenienia lipidów, tj. aldehydów w tłuszczu mięsa solonych filetów ze śledzia atlantyckiego.

d) liczba kwasowa - liczbę kwasową oznaczano zgodnie z normą PN-83-A-86741.

W celu oceny stopnia hydrolizy tłuszczu mięsa solonych filetów śledziowych wykonano oznaczenie liczby kwasowej określającej zawartość wolnych kwasów tłuszczowych w tłuszczu.

e) wskaźnik oksydacji tłuszczu TOTOX - wskaźnik oksydacji tłuszczu TOTOX oznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 6885:2001.

Wskaźnik oksydacji tłuszczu TOTOX umożliwia wyrażenie całkowitego stopnia utlenienia tłuszczu obliczanego jako suma dwukrotnej wartości liczby nadtlenkowej oraz liczby anizydynowej.

Katepsyny - pomiar aktywności katepsyn aspartylowych i cysteinowych wobec specyficznych fluorogennych substratów oznaczono metodą opisaną przez Szymczaka i Lepczyńskiego (2016).

TPA (Texture Profile Analysis) – analizę profilu tekstury wykonano przy użyciu teksturometru TA-XT2/25[®] firmy Stable Systems[®] (rys. 7), sprzężonego z komputerem PC za pomocą własnej karty rozszerzeń, wykorzystując program Texture Expert[®] w wersji 1.22. MS Windows[®]. Testy polegały na dwukrotnej penetracji próby trzpieniem cylindrycznym P05”, przy odkształceniu 50% i prędkości 5 mm/s. Badano takie parametry profilu tekstury jak: twardość, spoistość, sprężystość, gumiaistość, zżuwalność i elastyczność według aplikacji dostarczonej przez producenta sprzętu.

a) twardość – jest to siła niezbędna do uzyskania określonego odkształcenia (na krzywej jest to punkt maksymalnego wychylenia podczas pierwszego cyklu ściskania).

b) spoistość – jest to iloraz pól powierzchni wyznaczonych przez krzywe drugiego i pierwszego ściskania.

c) sprężystość – jest to stosunek pomiędzy czasem mierzonym od rozpoczęcia drugiego cyklu ściskania do osiągnięcia maksymalnego odkształcenia podczas tego cyklu, a czasem mierzonym od rozpoczęcia pierwszego cyklu ściskania do osiągnięcia maksymalnego odkształcenia podczas tego cyklu.

d) gumiaistość – jest to iloczyn twardości i spoistości.

e) zżuwalność – jest to iloczyn gumiaistości i sprężystości.

f) elastyczność – jest to szybkość powrotu ze stanu zdeformowanego do stanu wyjściowego.

Oznaczenia mikrobiologiczne

Badaniu mikrobiologicznemu poddano filety śledzia atlantyckiego oraz solankę. Badania przeprowadzono w Katedrze Mikrobiologii Stosowanej i Fizjologii Żywienia Człowieka Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

Ze względu na specyfikę produktu, zakres badań mikrobiologicznych obejmował oznaczenie:

1. ogólnej liczby bakterii mezofilnych zgodnie z normą PN-EN ISO 4833-1:2013-12.,
2. ogólnej liczby bakterii psychrofilnych zgodnie z normą PN-ISO 17410:2004.,
3. ogólnej liczby bakterii halofilnych wg. Kukułowicz (2011).,
4. ogólnej liczby bakterii octujących wg. Burbianka i in. (1983).,
5. ogólnej liczby bakterii fermentacji mlekowej zgodnie z normą PN-ISO 15214:2002.,
6. liczby bakterii *Enterobacteriaceae* zgodnie z normą EN ISO 21528-1:2005.,
7. liczby bakterii *E. coli* zgodnie z normą PN-ISO 16649-2:2004.,
8. liczby bakterii *Staphylococcus* spp. Zgodnie z normą PN-EN ISO 6888-1:2001/A1:2004.,
9. oznaczenie obecności i liczby *Listeria monocytogenes* zgodnie z normą PN-EN ISO 11290-1:1999/A1:2005.,
10. oznaczenie obecności *Salmonella* spp. zgodnie z normą PN-EN ISO 6579:2003/A1:2007.,
11. ogólnej liczby grzybów strzępkowych i drożdży zgodnie z normą PN-ISO 21527-1:2009.

Wszystkie badania mikrobiologiczne były prowadzone metodą hodowlaną z zastosowaniem podłoży i warunków inkubacji odpowiednich dla określonej grupy drobnoustrojów. Posiewy wykonano zgodnie z przyjętymi standardami, a liczbę drobnoustrojów wyrażono w postaci jtk w odniesieniu do objętości badanego produktu.

Analiza statystyczna

Analiza statystyczna wybranych wskaźników przeprowadzona została przy użyciu testu Tukeya (przyjmując poziom istotności $p \leq 0,05$) przy wykorzystaniu programu Statistica w wersji 13.3.

Ocena sensoryczna

Ocena sensoryczna obejmowała badanie miękkości, spoistości oraz soczystości. Zastosowano 5-punktową skalę oceny, w której wartości punktowe w zakresie od 0-2 opisują mięso nie w pełni dojrzałe, ocenie 3 punktów odpowiadało mięso śledzi o pożądanym cechach tekstury, zaś powyżej 4 punktów tekstura mięsa ryb stopniowo się pogarszała. Podczas badań dopuszczono stawianie not połówkowych (TOKARCZYK, 2003). Zespół oceniający składał się z pięciu osób, pracowników Katedry Technologii Rybnej, Roślinnej i Gastronomicznej posiadających wieloletnie doświadczenie w ocenie sensorycznej mięsa ryb i ich przetworów.

Tab.3. Skale ocen używane przez zespół do sensorycznej oceny tekstury solonych filetów śledziowych podczas dojrzewania (TOKARCZYK, 2003).

Wyróżnik	Ilość punktów	Opis cech sensorycznych
Miękkość	0	Mięso twarde, zwarte, nie odkształcające się pod naciskiem palca, w żuciu przypomina rybę surową.
	1	Mięso lekko zmięknęte, ale tylko na powierzchni filetu, ogólnie dość jędrne, z wyraźną wyczuwalnością miomerowo-włóknistej struktury podczas żucia.
	2	Mięso dość miękkie, w głębszych warstwach filetu dość jędrne, z wyczuwalnością twardszych elementów struktury podczas żucia.
	3	Mięso miękkie na całym przekroju, lecz dostatecznie spoiste, przyjemne w żuciu, struktura jednorodna ciągła, bez wyczuwalności twardszych elementów strukturalnych.
	4	Mięso bardzo miękkie, dość plastyczne, z nieznacznie osłabioną spoistością wzdłuż mięśni, bardzo przyjemne w żuciu.
	5	Mięso bardzo miękkie, wyraźnie plastyczne, o konsystencji zbliżonej do masła lub pasty, struktura wyraźnie rozluźniona.
Spoistość	0	Mięso spoiste, jędrne, zbliżone do ryby świeżej.
	1	Mięso spoiste, dość jędrne, nieznacznie różniące się od ryby świeżej.
	2	Lekko osłabiona spoistość w powierzchniowej części filetu, wewnętrzne warstwy wykazują spoistość podobną do ryby świeżej.
	3	Pojawiają się nieznaczne rozwarstwienia mięśni, mięso na całym przekroju wyraźnie różni się od mięsa ryby świeżej.
	4	Mięso słabo spoiste, miomery w części przygłowej filetu oddzielają się pod lekkim naciskiem.
	5	Mięso nie spoiste, obok wzdłużnych rozwarstwień mięśni widoczne rozwarstwienia miomerów, łatwo oddzielających się pod lekkim naciskiem.
Soczystość	0	Mięso wyraźnie suche, dość zwarte.
	1	Mięso mało soczyste, lekko suche.
	2	Mięso soczyste, bez wyczuwalności „wolnej wody”.
	3	Mięso soczyste z lekką wyczuwalnością „wolnej wody”.
	4	Mięso zbyt soczyste z wyraźną wyczuwalnością „wolnej wody”.
	5	Mięso wodniste z wyraźną wyczuwalnością „wolnej wody”.

6. OMÓWIENIE WYNIKÓW

6.1. Mikroflora solanek oraz mięsa solonych filetów śledzia atlantyckiego

W pracy prześledzono mikroflorę solanek oraz mięsa solonych filetów śledzia atlantyckiego. Wyniki przedstawiono w tabelach 4, 5 i 6.

6.1.1. Mikroflora solanek śledzia atlantyckiego

We wszystkich badanych solankach stwierdzono obecność bakterii psychrofilnych, bakterii kwasu mlekowego (LAB) oraz drożdży (za wyjątkiem próby K), nie stwierdzono natomiast obecności bakterii, mezofilnych, *Psuedomonas sp.* oraz przedstawicieli rodziny *Enterobacteriaceae*. W nielicznych przypadkach stwierdzono obecność bakterii halofilnych. W trakcie całego czasu dojrzewania liczba drobnoustrojów psychrofilnych i bakterii kwasu mlekowego znajdowała się na zbliżonym poziomie $10^5 - 10^6$ jtk/ml, przy czym znaczną grupę stanowiły również drożdże, których ilość zanotowano na poziomie $10^3 - 10^4$ jtk/ml.

Wzrost ilości drobnoustrojów psychrofilnych stwierdzono w przypadku prób K, 50 oraz 150, przy czym najwyższy istotnie statystyczny wzrost ilości tej grupy drobnoustrojów odnotowano w solance próby K, która odznaczała się ponadto najniższą ich zawartością po pierwszej dobie dojrzewania ($1,10 \cdot 10^5$ jtk/ml). Najwyższym statystycznie istotnym wyjściowym poziomem zawartości bakterii psychrofilnych (pierwsza doba procesu) charakteryzowała się solanka próby B, jednakże w miarę upływu czasu dojrzewania ilość tych drobnoustrojów malała do jednej z najniższych wartości, wynoszącej $3,25 \cdot 10^5$ jtk/ml po osiemnastu dobach procesu. Zastosowanie procesu oczyszczania solanki wtórnej za pomocą membran użytych w doświadczeniu spowodowało istotną statystycznie redukcję ilości drobnoustrojów psychrofilnych w solankach jedynie po pierwszej dobie dojrzewania solonych filetów śledziowych. Dalszy czas składowania prób przyczyniał się w większości przypadków do statystycznie istotnego wzrostu ilości bakterii psychrofilnych w stosunku do ich zawartości w solance próby B. W porównaniu do próby K, ilość drobnoustrojów psychrofilnych w pozostałych próbach była wyższa (dla prób 1,4 i 50 statystycznie nieistotna), natomiast po osiągnięciu dojrzałości przemysłowej i konsumpcyjnej niższa i statystycznie istotna. Wyjątkiem była próba 300 po osiągnięciu dojrzałości przemysłowej w solance, której ilość drobnoustrojów była nieznacznie wyższa niż w próbie K, ale była istotna statystycznie.

Udział procentowy bakterii psychrofilnych wahał się w zależności od badanej próby w zakresie od ok. 11% do ok. 99%. Tak wysoka rozpiętość udziału procentowego charakterystyczna była jedynie dla próby kontrolnej. W pozostałych przypadkach wahania udziału procentowego tej grupy drobnoustrojów były niższe. Stosunkowo wysokim udziałem bakterii psychrofilnych w przedziale od ok. 63% do ok. 96% charakteryzowała się solanka po ultrafiltracji z użyciem membran o zdolności rozdzielczej 300 kDa. Nieznacznie niższy udział tej grupy drobnoustrojów odnotowano w solance poddanej filtracji przy użyciu membran o zdolności rozdzielczej 150 kDa i 50 kDa, odpowiednio ok. 41-79% oraz ok. 50-75%. Z kolei najniższy udział procentowy bakterii psychrofilnych na poziomie kolejno ok. 11% i ok. 16% zanotowano w próbie kontrolnej i po ultrafiltracji z wykorzystaniem membrany o zdolności rozdzielczej 1,4 μm po pierwszym dniu dojrzewania.

Najwyższy udział procentowy bakterii kwasu mlekowego (ok. 89%) zanotowano w próbie kontrolnej po pierwszym dniu dojrzewania. W dalszym etapie dojrzewania udział procentowy LAB nie przekraczał 0,03%. Wysoka zawartość LAB w czasie całego procesu dojrzewania charakterystyczna była dla solanki próby B (od $7,75 \cdot 10^5$ do $8,25 \cdot 10^5$ jtk/ml), co stanowiło od ok. 48% do ok. 70% udziału w całkowitej liczbie drobnoustrojów. Najwyższym udziałem procentowym bakterii kwasu mlekowego spośród prób poddanych oczyszczaniu odznaczała się solanka próby poddanej filtracji przez membranę o zdolności rozdzielczej 1,4 μm . W tym przypadku zawartość LAB wahała się w zakresie od ok. 62% do ok. 87% ogółu drobnoustrojów, przy czym udział tych bakterii malał w czasie dojrzewania solonych filetów śledziowych.

Udział procentowy drożdży we wszystkich badanych próbach solanki nie przekraczał 9%, co świadczyło o zdecydowanym zdominowaniu środowiska solanek przez bakterie psychrofilne i bakterie kwasu mlekowego.

Po pierwszej dobie dojrzewania ilość bakterii psychrofilnych nie przekraczała rzędu 10^5 jtk/ml, przy czym najniższą ich zawartość odnotowano w solance próby K ($1,10 \cdot 10^5$ jtk/ml), a najwyższą w solance próby B ($8,50 \cdot 10^5$ jtk/ml). W solance tej próby stwierdzono ponadto najwyższą statystycznie istotną zawartość drożdży ($5,43 \cdot 10^4$ jtk/ml) i jedną z wyższych zawartości (statystycznie nieistotną jedynie dla próby B) bakterii kwasu mlekowego ($8,25 \cdot 10^5$ jtk/ml). Pomimo wysokiej zawartości drożdży ich udział procentowy w ogólnej liczbie drobnoustrojów solanki tej próby nie przekraczał 1,5%. Najwyższy procentowy udział w tym przypadku miały drobnoustroje psychrofilne (ok. 50%) oraz bakterie kwasu mlekowego (ok. 48%).

Po osiągnięciu dojrzałości przemysłowej, tj. w ósmej dobie dojrzewania w solankach próby K oraz 150 nie stwierdzono obecności drożdży na założonym poziomie detekcji. Stwierdzono natomiast istotny statystycznie spadek ilości drożdży w pozostałych solankach (za wyjątkiem próby 1,4), co wiązało się także ze spadkiem ich udziału procentowego w całkowitej ilości drobnoustrojów. Jedynie w przypadku solanki próby B spadek liczby komórek drożdży związany był z ich zwiększonym udziałem procentowym w ogólnej ilości drobnoustrojów, z ok. 1,24% po pierwszej dobie dojrzewania do ok. 3,72%. Wzrost udziału procentowego drożdży związany był z istotnym statystycznie spadkiem ilości bakterii psychrofilnych z ok. 50% do ok. 25% w ogólnej liczbie drobnoustrojów. Stwierdzono istotny wzrost udziału procentowego LAB w solance próby B z ok. 48% do ok. 70%, przy nieistotnym spadku ich bezwzględnej ilości w odniesieniu do pierwszej doby dojrzewania (z $8,25 \cdot 10^5$ do $7,75 \cdot 10^5$ jtk/ml). W solance tej próby odnotowano również obecność bakterii haofilnych na poziomie $8,5 \cdot 10^2$ jtk/ml, co stanowiło ok. 0,08% ogólnej liczby drobnoustrojów.

W porównaniu do pierwszej doby dojrzewania w badanych solankach stwierdzono wzrost ilości bakterii psychrofilnych do poziomu 10^5 - 10^6 jtk/ml oraz nieznaczny spadek ilości LAB do poziomu 10^3 - 10^5 jtk/ml. Najwyższą statystycznie istotną ilość bakterii psychrofilnych stwierdzono w solance próby 300 ($8,70 \cdot 10^6$ jtk/ml) oraz próby K ($7,57 \cdot 10^6$ jtk/ml), przy czym ta grupa drobnoustrojów charakteryzowała się najwyższym udziałem procentowym w ogólnej liczbie drobnoustrojów, tj. ok. 96% dla próby 300 oraz ok. 99% dla próby K. W solankach prób 150 i 50 drobnoustroje psychrofilne również stanowiły większość ogólnej ilości bakterii, odpowiednio ok. 74% i 60%.

W solance próby K odnotowano znaczny statystycznie istotny spadek ilości bakterii kwasu mlekowego w porównaniu do pierwszej doby dojrzewania, z $8,90 \cdot 10^5$ jtk/ml do $2,41 \cdot 10^3$ jtk/ml, co miało przełożenie na procentowy udział tej grupy drobnoustrojów w całkowitej ich ilości. W tym przypadku udział procentowy LAB spadł istotnie z ok. 89% do 0,03%. Istotny statystycznie spadek procentowego udziału tych bakterii odnotowano również dla solanek prób 1,4 (z ok. 82% do ok. 55%), 50 (z ok. 45% do ok. 37%) i 300 (z ok. 27% do ok. 3%).

Po osiemnastym dniu dojrzewania (dojrzałość konsumpcyjna) stwierdzono istotny wzrost ilości dwóch grup drobnoustrojów, tj. bakterii kwasu mlekowego oraz drożdży. Ilość bakterii psychrofilnych nie zmieniła się w znacznym stopniu bądź nieznacznie spadła. Ogólna liczba LAB i bakterii psychrofilnych oscylowała na poziomie 10^5 jtk/ml (za wyjątkiem próby K, w której ilość LAB nie przekraczała poziomu 10^3 jtk/ml), a liczba

komórek drożdży wzrosła istotnie do poziomu 10^4 jtk/ml. Obecność bakterii halofilnych zaobserwowano jedynie w solance próby B, przy czym stwierdzono istotny wzrost ich liczby z poziomu 10^2 do poziomu 10^3 jtk/ml, co stanowiło już ok. 0,57% ilości drobnoustrojów i było zdecydowanie wyższe w porównaniu z etapem dojrzałości przemysłowej (ok. 0,08%). Pomimo braku istotnego przyrostu bakterie psychrofilne były dominującą grupą w solankach prób K (ok. 99,9%) oraz 50 (ok. 76%) i 300 (ok. 64%), przy czym w tym przypadku stwierdzono istotny statystycznie spadek ilości psychrofilii w stosunku do ósmej doby dojrzewania. Najniższą, statystycznie istotną, ilość LAB stwierdzono w próbce K ($5,41 \cdot 10^3$ jtk/ml), co i tak stanowiło najwyższy udział procentowy (ok. 65%) w ogólnej ilości drobnoustrojów tej próby. W solankach pozostałych prób zawartość LAB osiągnęła poziom 10^5 jtk/ml, przy czym jedynie w próbce 150 było ich więcej ($8,60 \cdot 10^5$ jtk/ml) niż w próbce B ($8,05 \cdot 10^5$ jtk/ml), przy czym różnica ta była statystycznie nieistotna. Najwyższy udział procentowy bakterii kwasu mlekowego stwierdzono w solance próby 1,4 (ok. 68%), natomiast najniższy w solance próby 50 (ok. 21%). W próbce 150 udział LAB w ogólnej ilości drobnoustrojów wyniósł ok. 55%, natomiast w próbce 300 ok. 31%.

Zawartość drożdży w badanych solankach wzrosła istotnie do poziomu 10^4 jtk/ml w porównaniu z okresem dojrzałości przemysłowej. Jedynie w przypadku próby kontrolnej nie stwierdzono obecności tej grupy drobnoustrojów w solance. Najwięcej drożdży stwierdzono w solance próby 300 ($7,50 \cdot 10^4$ jtk/ml), istotnie więcej niż w solance próby B ($6,05 \cdot 10^4$ jtk/ml), co miało przełożenie na udział procentowy drożdży w całkowitej ilości drobnoustrojów. W solankach tych prób stwierdzono istotny wzrost udziału procentowego drożdży w stosunku do ósmej doby dojrzewania solonych filetów z ok. 4% do ok. 8% w przypadku próby B oraz ok. 5-krotny przyrost drożdży w przypadku próby 300 (z wartości ok. 1% do ok. 5%). W solance próby 150 ponownie pojawiły się drożdże, na poziomie wyższym niż w pierwszej dobie dojrzewania ($5,69 \cdot 10^4$) oraz po ich nieobecności w ósmej dobie dojrzewania, stanowiąc 3,6% całkowitej ilości drobnoustrojów. W solance próby B odnotowano ponadto również istotny statystycznie wzrost ilości bakterii halofilnych w stosunku do okresu dojrzałości przemysłowej, do poziomu $7,10 \cdot 10^3$ jtk/ml, co stanowiło ok. 0,6% ogólnej ilości drobnoustrojów.

Tab. 4. Mikroflora solanki pozostałej po soleniu filetów śledzia atlantyckiego [jtk/ml].

Okres dojrzewania [doba]	Wariant próby	Drobnoustroje psychrofilne	Drobnoustroje mezofilne	LAB	Drobnoustroje halofilne	<i>Pseudomonas sp</i>	<i>Enterobac.</i>	Drożdże
1	K	$1,10 \cdot 10^{5A}$	0,00	$8,90 \cdot 10^{5A}$	0,00	0,00	0,00	0,00
	B	$8,50 \cdot 10^5$	0,00	$8,25 \cdot 10^{5aAB}$	0,00	0,00	0,00	$5,43 \cdot 10^{4a}$
	1,4	$1,50 \cdot 10^{5aA}$	0,00	$7,50 \cdot 10^{5B}$	0,00	0,00	0,00	$8,00 \cdot 10^{3b}$
	50	$1,20 \cdot 10^{5bA}$	0,00	$1,06 \cdot 10^{5b}$	0,00	0,00	0,00	$1,10 \cdot 10^{4c}$
	150	$5,50 \cdot 10^{5cB}$	0,00	$9,50 \cdot 10^4$	0,00	0,00	0,00	$4,70 \cdot 10^{4d}$
	300	$6,50 \cdot 10^{5B}$	0,00	$2,50 \cdot 10^{5c}$	0,00	0,00	0,00	$2,50 \cdot 10^4$
8	K	$7,57 \cdot 10^{6d}$	0,00	$2,41 \cdot 10^3$	0,00	0,00	0,00	0,00
	B	$2,85 \cdot 10^{5eA}$	0,00	$7,75 \cdot 10^{5a}$	$8,50 \cdot 10^{2a}$	0,00	0,00	$3,97 \cdot 10^4$
	1,4	$5,20 \cdot 10^{5B}$	0,00	$6,50 \cdot 10^5$	0,00	0,00	0,00	$7,50 \cdot 10^{3b}$
	50	$1,55 \cdot 10^{5bA}$	0,00	$9,60 \cdot 10^4$	0,00	0,00	0,00	$8,00 \cdot 10^3$
	150	$5,80 \cdot 10^{5cB}$	0,00	$2,05 \cdot 10^{5A}$	0,00	0,00	0,00	0,00
	300	$8,70 \cdot 10^6$	0,00	$2,65 \cdot 10^{5cA}$	0,00	0,00	0,00	$6,57 \cdot 10^{4e}$
18	K	$8,57 \cdot 10^{6d}$	0,00	$5,41 \cdot 10^3$	0,00	0,00	0,00	0,00
	B	$3,25 \cdot 10^{5eAB}$	0,00	$8,05 \cdot 10^{5aA}$	$7,10 \cdot 10^{3a}$	0,00	0,00	$6,05 \cdot 10^{4a}$
	1,4	$2,50 \cdot 10^{5aA}$	0,00	$5,50 \cdot 10^{5B}$	0,00	0,00	0,00	$1,08 \cdot 10^4$
	50	$4,05 \cdot 10^{5B}$	0,00	$1,10 \cdot 10^{5b}$	0,00	0,00	0,00	$1,80 \cdot 10^{4c}$
	150	$6,55 \cdot 10^{5c}$	0,00	$8,60 \cdot 10^{5A}$	0,00	0,00	0,00	$5,69 \cdot 10^{4d}$
	300	$9,55 \cdot 10^5$	0,00	$4,65 \cdot 10^{5B}$	0,00	0,00	0,00	$7,50 \cdot 10^{4e}$

LAB – bakterie kwasu mlekowego

Wartości w kolumnach oznaczone tymi samymi literami nie wykazują statystycznie istotnych różnic dla $p \leq 0,05$, małymi literami oznaczono różnice pomiędzy wynikami dla jednej membrany w czasie wszystkich dni pomiarowych, natomiast wielkimi literami różnice pomiędzy wynikami dla wszystkich membran w jednym dniu.

6.1.2. Mikroflora mięsa solonych filetów śledzia atlantyckiego

Zmiany mikroflory mięsa solonych filetów śledziowych były zbieżne ze zmianami obserwowanymi w solankach, przy czym w mięsie filetów śledziowych nie odnotowano obecności drożdży. Zarówno w mięsie ryb jak i solankach nie stwierdzono wzrostu bakterii mezofilnych, za wyjątkiem mięsa próby B. W tym przypadku odnotowano istotny statystycznie wzrost tej grupy mikroorganizmów w czasie procesu dojrzewania z poziomu 10^1 do 10^3 jtk/g, co nie przekraczało 4% ogólnej ilości drobnoustrojów. Tak jak w przypadku solanek, tak i w mięsie solonych filetów obecność bakterii halofilnych stwierdzono tylko w przypadku próby B po ósmej dobie dojrzewania na poziomie 10^2 - 10^3 jtk/g, co stanowiło ok. 0,6% ogólnej ilości drobnoustrojów w mięsie tej próby. W początkowym okresie składowania prób ilość drobnoustrojów psychrofilnych i bakterii kwasu mlekowego była zbliżona i oscylowała na poziomie 10^2 - 10^3 jtk/g. W miarę upływającego czasu dojrzewania mięsa solonych filetów śledziowych ilość drobnoustrojów psychrofilnych wzrastała istotnie do poziomu 10^6 jtk/g, natomiast ilość LAB nie przekraczała poziomu 10^4 jtk/g. Największą ilością drobnoustrojów psychrofilnych w całym okresie dojrzewania charakteryzowało się mięso filetów próby K ($7,57 \cdot 10^5$ - $8,57 \cdot 10^6$ jtk/g) oraz próby B ($3,44 \cdot 10^5$ - $1,26 \cdot 10^6$ jtk/g), przy czym w przypadku mięsa próby K udział procentowy tej grupy drobnoustrojów w ich ogólnej liczbie wzrósł istotnie z wartości ok. 10% do wartości ok. 99%, a w mięsie próby B od początku procesu znajdował się na wysokim poziomie, tj. ok. 84-98%. Bardzo wysoki udział bakterii psychrofilnych (90-96%) w mięsie solonych filetów odnotowano również w próbach zawierających solankę po procesie ultrafiltracji z użyciem membrany o zdolności rozdzielczej 300 kDa, chociaż ich ilość nie przekraczała poziomu 10^3 jtk/g. Najniższy, rosnący udział drobnoustrojów psychrofilnych, od ok. 3,5% do ok. 27%, stwierdzono w mięsie solonych filetów śledziowych dojrzewających w solance filtrowanej przez membranę 150 kDa.

Ilość bakterii kwasu mlekowego w mięsie solonych śledzi wzrastała we wszystkich próbach w czasie całego procesu dojrzewania, przy czym najniższy, nieprzekraczający poziomu 10^2 jtk/g (od $1,32 \cdot 10^2$ jtk/g do $5,32 \cdot 10^2$ jtk/g), ale istotny statystycznie przyrost tej grupy drobnoustrojów stwierdzono w mięsie próby 300. Najwyższą zawartością bakterii kwasu mlekowego w ciągu osiemnastu dni dojrzewania charakteryzowało się natomiast ponownie mięso solonych filetów próby K ($9,00 \cdot 10^3$ - $5,41 \cdot 10^4$ jtk/g) i próby B ($2,60 \cdot 10^2$ -

$1,65 \cdot 10^4$ jtk/g). Udział procentowy bakterii kwasu mlekowego był bardzo zróżnicowany. Najwyższy, statystycznie istotny, spadek udziału procentowego LAB w czasie dojrzewania stwierdzono w mięsie próby K (z ok. 89% do ok. 0,6%). W mięsie prób 50 i 150 spadek ten był niższy i wyniósł ok. 24%, przy czym w próbie 50 udział bakterii LAB zmalał istotnie z ok. 32% do ok. 8%, a w próbie 150 z ok. 96,5% do ok. 73%. Istotny spadek procentowego udziału bakterii kwasu mlekowego odnotowano również w mięsie próby B (z ok. 12% do ok. 3,74%), natomiast istotny wzrost udziału procentowego LAB odnotowano w mięsie filetów próby 1,4 (z ok. 26,5% do ok. 46,5%) oraz próby 300 (z ok. 3% do ok. 9%), przy czym najniższy udział tej grupy drobnoustrojów w czasie całego procesu dojrzewania stwierdzono w mięsie próby 300.

Po pierwszej dobie dojrzewania ilość bakterii psychrofilnych i kwasu mlekowego w mięsie solonych filetów śledzia atlantyckiego mieściła się na poziomie 10^2 - 10^3 jtk/g. Nie stwierdzono wpływu procesu ultrafiltracji na ich spadek, za wyjątkiem mięsa dojrzewającego w solance filtrowanej przez membranę 150 kDa. W tym przypadku odnotowano istotny statystycznie spadek tej grupy drobnoustrojów w stosunku do ich zawartości w mięsie próby B ($1,80 \cdot 10^3$ jtk/g) do $1,81 \cdot 10^2$ jtk/g (próba 150). Zawartość bakterii psychrofilnych w mięsie próby 150 była ponadto istotnie niższa niż w próbie K ($1,10 \cdot 10^3$ jtk/g). Najwyższą, statystycznie istotną, zawartość drobnoustrojów psychrofilnych odnotowano natomiast w próbie 300 ($4,10 \cdot 10^3$ jtk/g). Zmiany ilości drobnoustrojów psychrofilnych powiązane były ze zmianami ilości bakterii kwasu mlekowego. W przypadku mięsa próby 150 drobnoustroje psychrofilne stanowiły ok. 3,5% całkowitej ilości mikroorganizmów, natomiast bakterie kwasu mlekowego ok. 95,5%. Odwrotną zależność stwierdzono w mięsie próby 300, gdzie drobnoustroje psychrofilne stanowiły ok. 97%, a LAB ok. 3% udziału w ogólnej liczbie drobnoustrojów. Obecność bakterii mezofilnych stwierdzono jedynie w mięsie próby B i to na poziomie 10^1 jtk/g, natomiast po procesie ultrafiltracji w mięsie próby K nie stwierdzono wzrostu ilości tej grupy bakterii.

Po osiągnięciu dojrzałości przemysłowej stwierdzono istotny statystycznie przyrost drobnoustrojów psychrofilnych, szczególnie znaczący w przypadku mięsa próby B oraz K. W porównaniu do pierwszej doby dojrzewania w mięsie tych prób ilość bakterii psychrofilnych wzrosła istotnie do poziomu 10^5 - 10^6 jtk/g. Najwyższą ilość bakterii psychrofilnych zaobserwowano również w mięsie próby B ($1,26 \cdot 10^6$ jtk/g) oraz próby K ($7,57 \cdot 10^5$ jtk/g), przy czym ta grupa drobnoustrojów charakteryzowała się również najwyższym udziałem procentowym w tych próbach, ok. 99% dla próby B oraz ok. 98%

dla próby K. W próbach z solanką poddaną procesowi ultrafiltracji poziom drobnoustrojów psychrofilnych był istotnie niższy (za wyjątkiem próby 150) i mieścił się w przedziale $10^2 - 10^4$ jtk/g. W mięsie prób 50 i 300 drobnoustroje psychrofilne również stanowiły większość ogólnej ilości bakterii wynoszącą w obu przypadkach ok. 96%, natomiast w próbie 150 zaledwie ok. 5%.

Po ośmiu dobach dojrzewania stwierdzono także nieznaczny, ale statystycznie istotny wzrost LAB do poziomu $10^2 - 10^4$ jtk/g, a najwyższą ich ilość odnotowano w mięsie próby B ($1,65 \cdot 10^4$ jtk/g) oraz K ($1,41 \cdot 10^4$ jtk/g), chociaż ich procentowy udział w ogólnej liczbie bakterii spadł znacznie i nie przekraczał 2% (1,3% w próbie B oraz 1,8% w próbie K). W mięsie próby B stwierdzono również istotny wzrost ilości bakterii mezofilnych od wartości $7,50 \cdot 10^1$ jtk/g do $3,00 \cdot 10^2$ jtk/g w odniesieniu do pierwszej doby dojrzewania, co stanowiło 0,02% ogólnej liczby drobnoustrojów tej próby. Ponadto w przypadku mięsa próby B odnotowano pojawienie się bakterii halofilnych w liczbie $3,50 \cdot 10^2$ jtk/g, co stanowiło 0,03% udziału w ogólnej liczbie drobnoustrojów.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej stwierdzono nieznaczny, statystycznie istotny, wzrost ilości bakterii psychrofilnych do poziomu $10^3 - 10^6$ jtk/g w porównaniu z okresem dojrzałości przemysłowej, w którym najniższa zawartość tych drobnoustrojów nie przekraczała poziomu 10^2 jtk/g, natomiast ilość bakterii kwasu mlekowego pozostała na niezmiennym poziomie $10^2 - 10^4$ jtk/g.

Stwierdzono ponadto istotny wzrost ilości bakterii mezofilnych w mięsie próby B do poziomu 10^3 jtk/g ($1,21 \cdot 10^3$ jtk/g), co stanowiło ok. 0,3% ogólnej ilości drobnoustrojów i było zdecydowanie wyższą wartością w stosunku do ósmej doby dojrzewania (0,02%), ale też znacznie niższą w odniesieniu do pierwszej doby procesu (3,51%). Również tylko w mięsie tej próby odnotowano istotny wzrost ilości bakterii halofilnych do wartości $2,10 \cdot 10^3$ jtk/g, co stanowiło 0,6% udziału w ogólnej ilości bakterii. Spośród wszystkich prób najwyższą, różniącą się istotnie w odniesieniu do pozostałych prób, zawartością drobnoustrojów psychrofilnych oraz bakterii kwasu mlekowego charakteryzowało się mięso próby K, odpowiednio $8,57 \cdot 10^6$ jtk/g oraz $5,41 \cdot 10^4$ jtk/g, przy czym bakterie psychrofilne stanowiły ok. 99% wszystkich drobnoustrojów w tej próbie. Wysoki udział procentowy tej grupy drobnoustrojów odnotowano również w mięsie prób B (95,3%), 50 (92,3%) oraz 300 (ok. 91%). Najwyższy udział procentowy bakterii kwasu mlekowego stwierdzono w mięsie próby 150 (ok. 73%), natomiast najniższy w mięsie próby K (ok. 0,63%). W mięsie próby 1,4 udział LAB i bakterii psychrofilnych w ogólnej ilości drobnoustrojów był podobny i wyniósł odpowiednio: 46,5% oraz 53,5%.

Tab. 5. Mikroflora mięsa solonych filetów śledzia atlantyckiego [jtk/g].

Okres dojrzewania [doba]	Wariant próby	Drobnoustroje psychrofilne	Drobnoustroje mezofilne	LAB	Drobnoustroje halofilne	<i>Pseudomonas sp</i>	<i>Enterobac.</i>	Drożdże
1	K	$1,10 \cdot 10^{3A}$	0,00	$9,00 \cdot 10^3$	0,00	0,00	0,00	0,00
	B	$1,80 \cdot 10^{3AB}$	$7,50 \cdot 10^1$	$2,60 \cdot 10^2$	0,00	0,00	0,00	0,00
	1,4	$2,99 \cdot 10^{3C}$	0,00	$1,08 \cdot 10^{3A}$	0,00	0,00	0,00	0,00
	50	$2,30 \cdot 10^{3BC}$	0,00	$1,07 \cdot 10^{3A}$	0,00	0,00	0,00	0,00
	150	$1,81 \cdot 10^{2a}$	0,00	$5,00 \cdot 10^3$	0,00	0,00	0,00	0,00
	300	$4,10 \cdot 10^3$	0,00	$1,32 \cdot 10^{2a}$	0,00	0,00	0,00	0,00
8	K	$7,57 \cdot 10^5$	0,00	$1,41 \cdot 10^{4A}$	0,00	0,00	0,00	0,00
	B	$1,26 \cdot 10^6$	$3,00 \cdot 10^2$	$1,65 \cdot 10^{4aA}$	$3,50 \cdot 10^2$	0,00	0,00	0,00
	1,4	$7,82 \cdot 10^3$	0,00	$3,69 \cdot 10^3$	0,00	0,00	0,00	0,00
	50	$5,57 \cdot 10^4$	0,00	$2,51 \cdot 10^{3B}$	0,00	0,00	0,00	0,00
	150	$1,35 \cdot 10^{2a}$	0,00	$2,50 \cdot 10^{3B}$	0,00	0,00	0,00	0,00
	300	$5,15 \cdot 10^{3b}$	0,00	$2,32 \cdot 10^{2a}$	0,00	0,00	0,00	0,00
18	K	$8,57 \cdot 10^6$	0,00	$5,41 \cdot 10^4$	0,00	0,00	0,00	0,00
	B	$3,44 \cdot 10^{5A}$	$1,21 \cdot 10^3$	$1,35 \cdot 10^{4aA}$	$2,10 \cdot 10^3$	0,00	0,00	0,00
	1,4	$1,00 \cdot 10^4$	0,00	$8,69 \cdot 10^3$	0,00	0,00	0,00	0,00
	50	$2,50 \cdot 10^{5A}$	0,00	$2,10 \cdot 10^{4A}$	0,00	0,00	0,00	0,00
	150	$2,39 \cdot 10^3$	0,00	$6,39 \cdot 10^3$	0,00	0,00	0,00	0,00
	300	$5,15 \cdot 10^{3b}$	0,00	$5,32 \cdot 10^2$	0,00	0,00	0,00	0,00

LAB – bakterie kwasu mlekowego

Wartości w kolumnach oznaczone tymi samymi literami nie wykazują statystycznie istotnych różnic dla $p \leq 0,05$, małymi literami oznaczono różnice pomiędzy wynikami dla jednej membrany w czasie wszystkich dni pomiarowych, natomiast wielkimi literami różnice pomiędzy wynikami dla wszystkich membran w jednym dniu.

Przygotowane oraz otrzymane solanki, jak również rozmrożone filety śledzia atlantyckiego poddano analizie mikrobiologicznej pod kątem wzrostu drobnoustrojów chorobotwórczych dla człowieka, tj. *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes* oraz *Salmonella sp.*

W analizowanych próbach, tj. solankach i mięsie solonego śledzia atlantyckiego, na założonym poziomie detekcji nie stwierdzono obecności bakterii chorobotwórczych dla człowieka (tab. 6).

Tab. 6. Obecność bakterii patogennych w analizowanych solankach [jtk/ml] i mięsie solonych filetów śledzia atlantyckiego [jtk/g].

Okres dojrzewania [doba]	Wariant próby	<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>Listeria monocytogenes</i>		<i>Salmonella sp.</i>	
		Ryba	Solanka	Ryba	Solanka	Ryba	Solanka
1	K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1,4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	150	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	300	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8	K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1,4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	150	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	300	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1,4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	150	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	300	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

6.2. Oznaczone parametry fizyko-chemiczne w solance i filetach śledzia atlantyckiego

6.2.1. Masa filetów solonych i solanki

Masa filetów solonych śledzia atlantyckiego została przedstawiona na rysunku nr 7, natomiast solanki na rysunku nr 8.

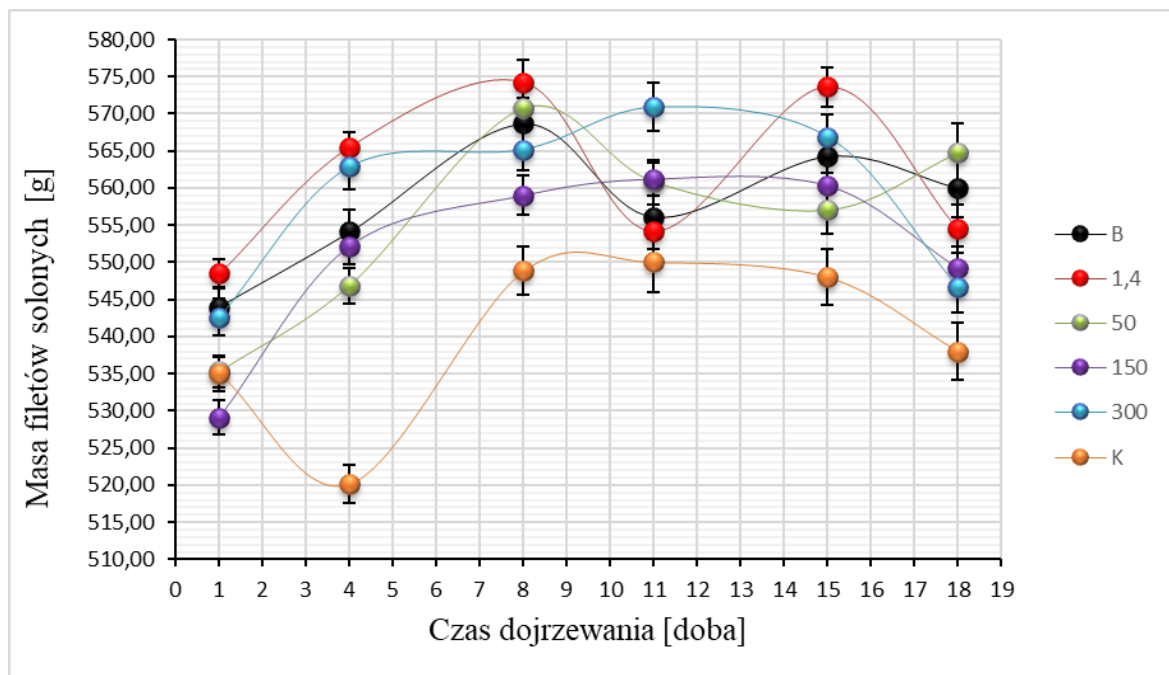
Analizując przebieg procesu dojrzewania stwierdzono, że czas jego trwania oraz zdolność rozdzielcza membran użytych przy poszczególnych próbach w procesie ultrafiltracji miały wpływ na zmiany masy mięsa oraz solanki. Odnotowano, że masa badanych prób wzrastała wraz z wydłużającym się czasem procesu dojrzewania, a także w zależności od zdolności rozdzielczej membrany. Badania wykazały, że wszystkie próby odznaczały się wzrostem masy aż do momentu osiągnięcia dojrzałości przemysłowej. Biorąc pod uwagę próby poddane oczyszczaniu w pierwszej dobie procesu najwyższą masą odznaczała się próba 1,4 której masa wyniosła 548,8 g oraz próba B, której masa wyniosła (544,0 g).

Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą masę filetów odnotowano dla próby 1,4 (574,2 g), natomiast najniższą dla próby K (548,8 g). Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej niższą masą odznaczała się próba 300 (546,6 g), która była niższa od masy próby 150 (549,2 g). Najniższą masą spośród poszczególnych prób w czasie trwania całego procesu odznaczała się próba K (538,0 g), a najwyższą masę na etapie dojrzałości konsumpcyjnej odnotowano dla próby 50 (564,7 g). Analiza procesu dojrzewania wykazała, że zdolność tkanki filetów do wysycenia jest różna i zależy dodatkowo od czasu w jakim zachodził proces oraz od zdolności rozdzielczej zastosowanych membran.

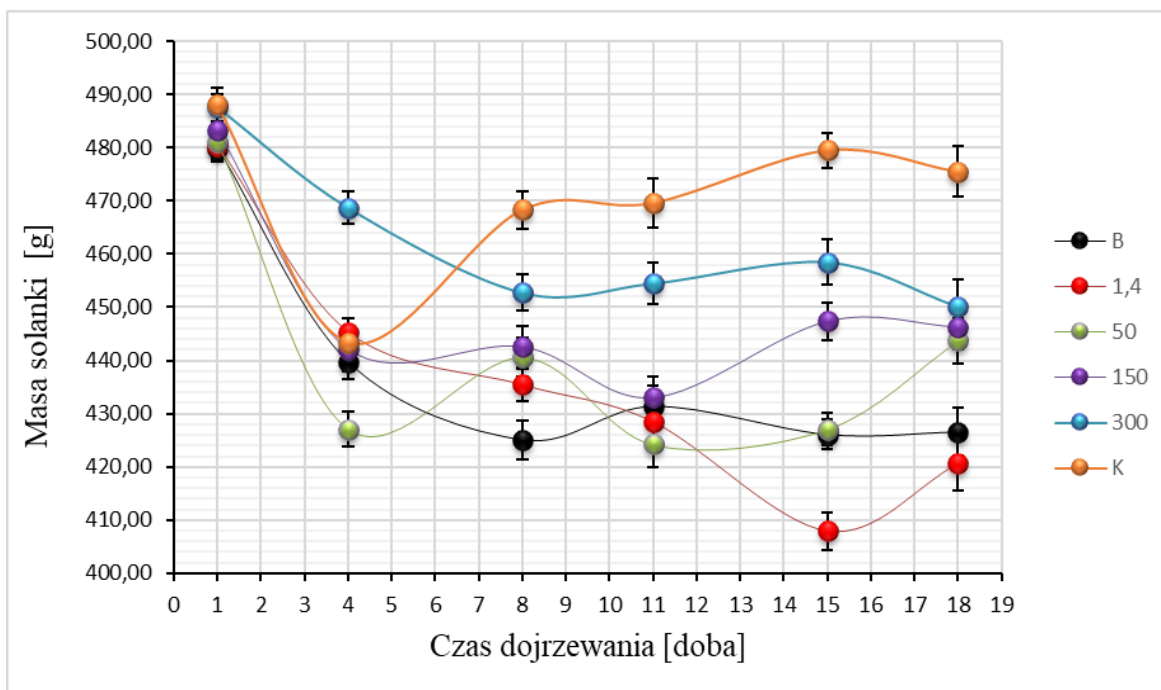
Wszystkie badane próby charakteryzowały się spadkiem masy solanki w czwartej dobie procesu. Na tym etapie najwyższą masą solanki charakteryzowała się próba 300 (468,7 g), której masa była wyższa od masy próby 50 (427,1 g - najniższa masa na tym etapie dojrzewania). Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą masą odznaczała się próba K (468,30 g). Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej stwierdzono, że najwyższą masą odznaczała się również próba K (475,50 g).

Analiza procesu dojrzewania filetów i solanki wykazała zależność pomiędzy masami analogicznych prób w przypadku filetów i solanki. Stwierdzono, że wzrost masy filetów powodował równoczesny spadek masy solanki. Najwyższą masę na etapie dojrzałości konsumpcyjnej stwierdzono w przypadku filetów solonych, natomiast w przypadku solanki masa na tym etapie odznaczała się niższymi wartościami. W przypadku próby B odnotowano, że w momencie osiągnięcia dojrzałości przemysłowej

i konsumpcyjnej masa solanki była niższa od masy solonych filetów. Dla próby 1,4 na etapie dojrzałości konsumpcyjnej stwierdzono wzrost masy filetów w stosunku do masy solanki. W przypadku próby 50 stwierdzono, że masa filetów na etapie dojrzałości konsumpcyjnej była niższa w stosunku do masy filetów na etapie dojrzałości przemysłowej. Dla próby 150 na etapie dojrzałości konsumpcyjnej stwierdzono, że masa filetów była wyższa od masy filetów na początku procesu dojrzewania. W przypadku solanki zaobserwowano, że jej masa na początku procesu dojrzewania była wyższa od masy solanki na etapie dojrzałości konsumpcyjnej.



Rys. 7. Masa filetów solonych śledzia atlantyckiego.



Rys. 8. Masa solanki.

6.2.2. Zawartość wody w mięsie filetów solonych i solance

Zawartość wody w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego została przedstawiona na rysunku nr 9, natomiast w solance na rysunku nr 10.

Czas dojrzewania solonych filetów ze śledzia atlantyckiego oraz zdolność rozdzielcza membran wpływały na zawartość wody w mięsie solonych filetów oraz w solance. Zaobserwowano, że w przypadku membran o niższej zdolności rozdzielczej zawartość wody była niższa niż przy zastosowaniu membran o większej zdolności rozdzielczej. We wszystkich próbach stwierdzono spadek zawartości wody w mięsie aż do momentu osiągnięcia dojrzałości konsumpcyjnej, która była ostatnim etapem procesu. W pierwszej dobie procesu najwyższą zawartością wody odznaczała się próba 300 (59,65%), a następnie próba 50 (59,14%). Najniższą zawartością wody na tym etapie dojrzewania solonych filetów odznaczała się próba 150, której zawartość wyniosła 56%.

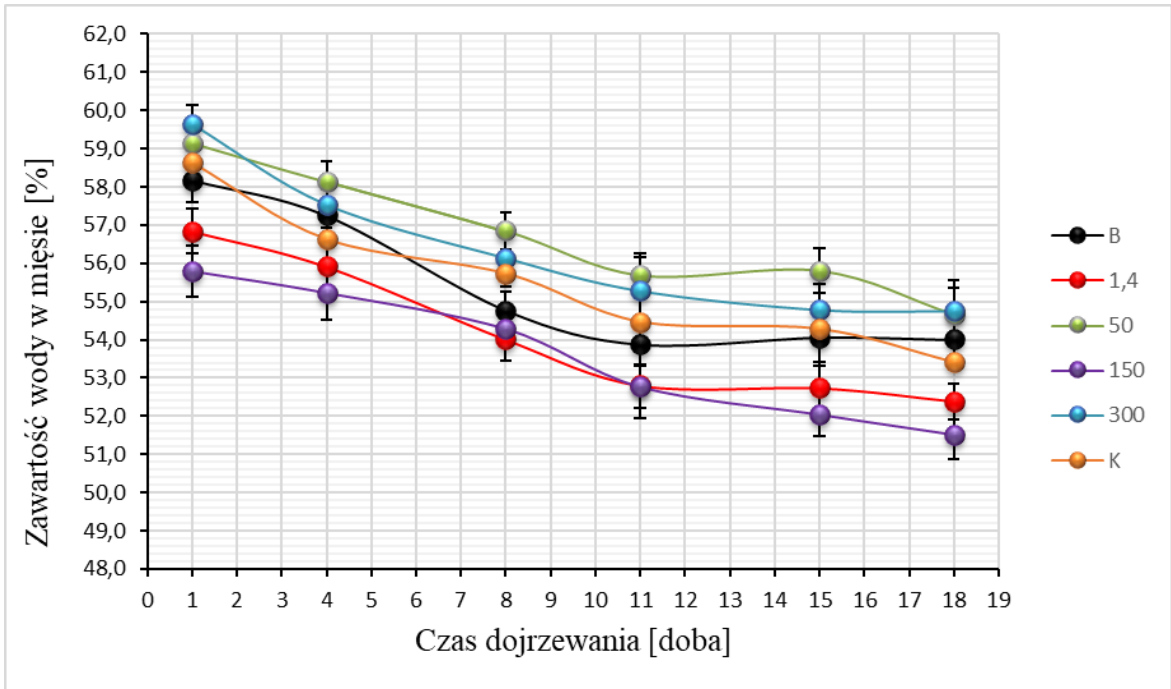
Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą zawartość wody w mięsie odnotowano dla próby 50 (56,84%), natomiast najniższą dla próby 1,4 (54,01%). Zawartość wody w próbce K i B wynosiła kolejno: 55,72% oraz 54,77% a w próbce 150 54,29%. W przypadku próby 300 zawartość wody odnotowano na poziomie 56,14%. Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą zawartością wody odznaczała się próba 300 (54,75%) i próba 50 (54,65%), natomiast najniższą zawartością wody odznaczała się próba 150 (51,53%). Zawartość wody w próbce B wynosiła 54,01%, natomiast w przypadku

próby 1,4 i K zawartość wody wynosiła kolejno: 52,39% oraz 53,40%. Najniższą zawartością wody spośród wszystkich badanych prób w czasie trwania całego procesu charakteryzowała się próba 150, przy czym najniższą zawartość wody dla tej próby odnotowano na etapie dojrzałości konsumpcyjnej (51,53%). Najwyższą zawartością wody odznaczała się próba 300 w pierwszej dobie procesu dojrzewania (59,65%). Analiza procesu dojrzewania wykazała, że ubytek wody z mięsa solonych filetów jest różny w zależności od długości czasu w jakim zachodził proces oraz zdolności rozdzielczej zastosowanych membran.

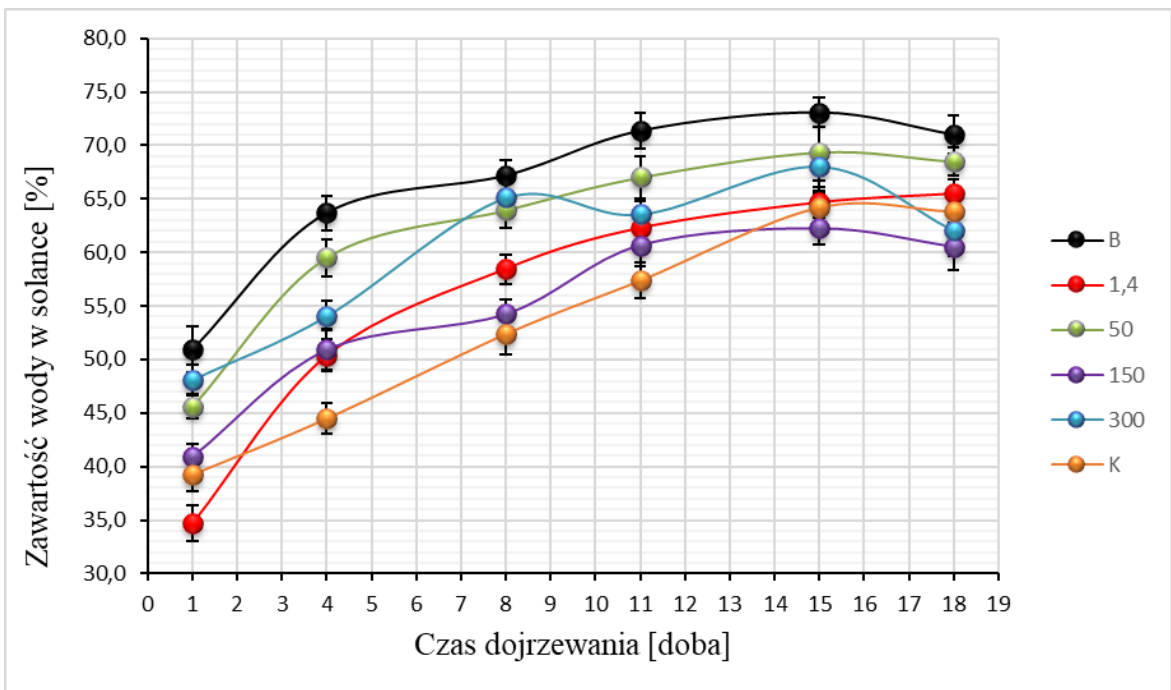
Zawartość wody w solankach równomiernie wzrastała w czasie całego procesu dojrzewania. Na samym początku procesu najniższą zawartością wody odznaczała się próba 1,4 natomiast najwyższą próba B. Na etapie dojrzałości przemysłowej mięsa filetów najwyższą zawartością wody w solance nadal charakteryzowała się próba B. Zawartość wody w próbce 300 wyniosła 65,13%, a w próbce 50 63,94%. Najniższą ilością wody w solance na tym samym etapie procesu odznaczała się próba K (52,39%), zawartość wody w próbce 150 wyniosła 54,26%.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej mięsa solonego śledzia stwierdzono, że najniższą zawartością wody w solance odznaczała się próba 150, natomiast najwyższą próba B, w której zawartość wody była na poziomie 70,97%.

Porównanie zmian zawartości wody w mięsie i solance w czasie dojrzewania filetów wykazało, że przy ubytku ilości wody w mięsie solonych filetów następował równoczesny wzrost jej zawartości w solance.



Rys. 9. Zawartość wody w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego.



Rys. 10. Zawartość wody w solance.

6.2.3. Zawartość tłuszczu w mięsie filetów solonych i solance

Zawartość tłuszczu w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego została przedstawiona na rysunku nr 11, natomiast w solance na rysunku nr 12.

Odnotowano, że zawartość tłuszczu w badanych próbach obniżała się wraz z czasem dojrzewania, a także w zależności od zdolności rozdzielczej membrany. Zaobserwowano spadek zawartości tłuszczu w mięsie filetów solonych aż do momentu osiągnięcia dojrzałości konsumpcyjnej. W pierwszej dobie procesu najwyższą zawartością tłuszczu odznaczała się próba 300 (18,33%). Zawartość tłuszczu w próbce 50 wyniosła 17,78%, w próbce 150 18,02% natomiast w próbce 1,4 18,30%. Najwyższą zawartością tłuszczu spośród wszystkich prób, odznaczała się próba B (18,73%).

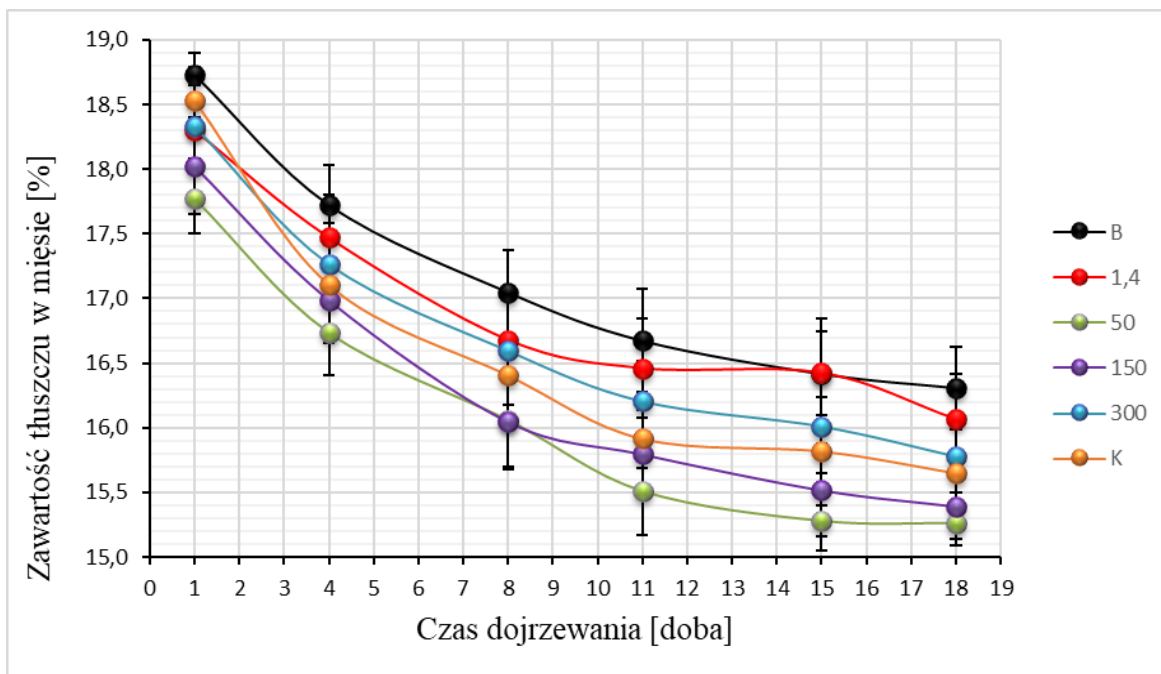
Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą zawartość tłuszczu w mięsie odnotowano w przypadku próby B (17,05%), natomiast najniższą w przypadku prób 50 (16,06%) i 150 (16,05%). Zawartość tłuszczu w próbce 1,4 wynosiła 16,68%, w próbce B (17,05%), próbce 300 (16,59%), natomiast w próbce K (16,41%).

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą zawartością tłuszczu odznaczała się próba 1,4 (16,06%). Zawartość tłuszczu w próbce 50 wyniosła 15,26%, w próbce 150 (15,39%), w próbce K (15,65%), natomiast w próbce 300 (15,78%). Obserwując zmiany zawartości tłuszczu we wszystkich próbach w czasie dojrzewania solonych filetów stwierdzono jego równomierny spadek bez znaczących odchyleń.

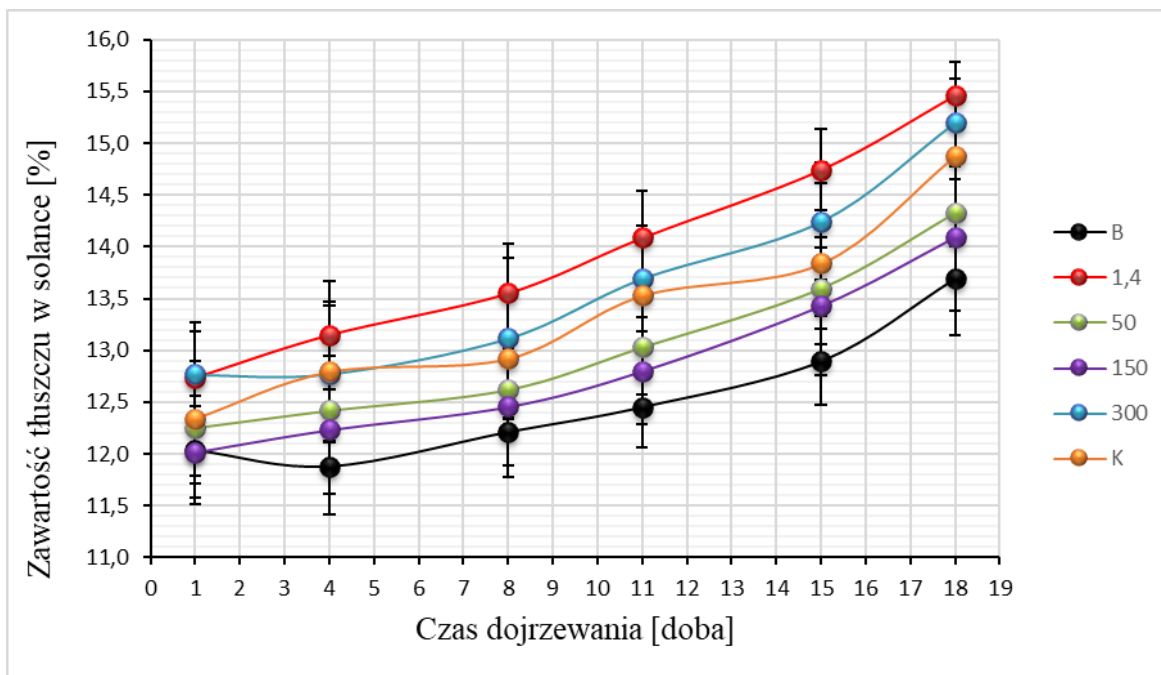
Zawartość tłuszczu w solankach równomiernie zwiększała się w czasie całego procesu dojrzewania. W pierwszej dobie procesu najniższą zawartością tłuszczu odznaczała się próba 150 (12,02%), natomiast najwyższą na tym etapie próba 300 (12,77%). Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą zawartością tłuszczu odznaczała się próba 1,4 (13,55%). Zawartość tłuszczu w próbce 300 wynosiła 13,12%, w próbce 150 (12,45%), natomiast w próbce 50 (12,62%). Najniższą zawartością tłuszczu odznaczała się próba B, zawierająca 12,21% tłuszczu. Zawartość tłuszczu w próbce K była na poziomie 12,92%.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej stwierdzono, że najwyższą zawartością tłuszczu odznaczała się próba 1,4 (15,46%), natomiast najniższą próba B (13,70%). Zawartość tłuszczu w próbce 300 wynosiła 15,20%, natomiast w próbce K (14,88%). Wykazano, że od etapu dojrzałości przemysłowej aż do etapu dojrzałości konsumpcyjnej najniższą zawartość tłuszczu wykazała próba B, natomiast najwyższą w próbce 1,4 przez cały czas trwania procesu.

Porównanie zmian zawartości tłuszczu w mięsie i solance w czasie dojrzewania filetów wykazało, że przy jednoczesnym obniżeniu zawartości tłuszczu w mięsie filetów solonych następował równoczesny wzrost jego zawartości w solance.



Rys. 11. Zawartość tłuszczu w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego.



Rys. 12. Zawartość tłuszczu w solance.

6.2.4. Zawartość soli w mięsie filetów solonych i solance

Zawartość soli w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego została przedstawiona na rysunku nr 13, natomiast w solance na rysunku nr 14.

Zawartość soli w badanych próbach mięsa filetów solonych wzrastała, natomiast w solance obniżała się wraz z upływem czasu dojrzewania oraz w zależności od użytej membrany. Wykazano wzrost zawartości soli w mięsie filetów solonych we wszystkich próbach aż do momentu osiągnięcia dojrzałości konsumpcyjnej - ostatniego etapu procesu.

Najwyższą zawartość soli we wszystkich badanych próbach odnotowano w pierwszej dobie procesu, przy czym najwyższą zawartość soli stwierdzono w próbie B (6,99%) procesu, z kolei najniższą zawartością soli odznaczała się próba 300 (5,76%).

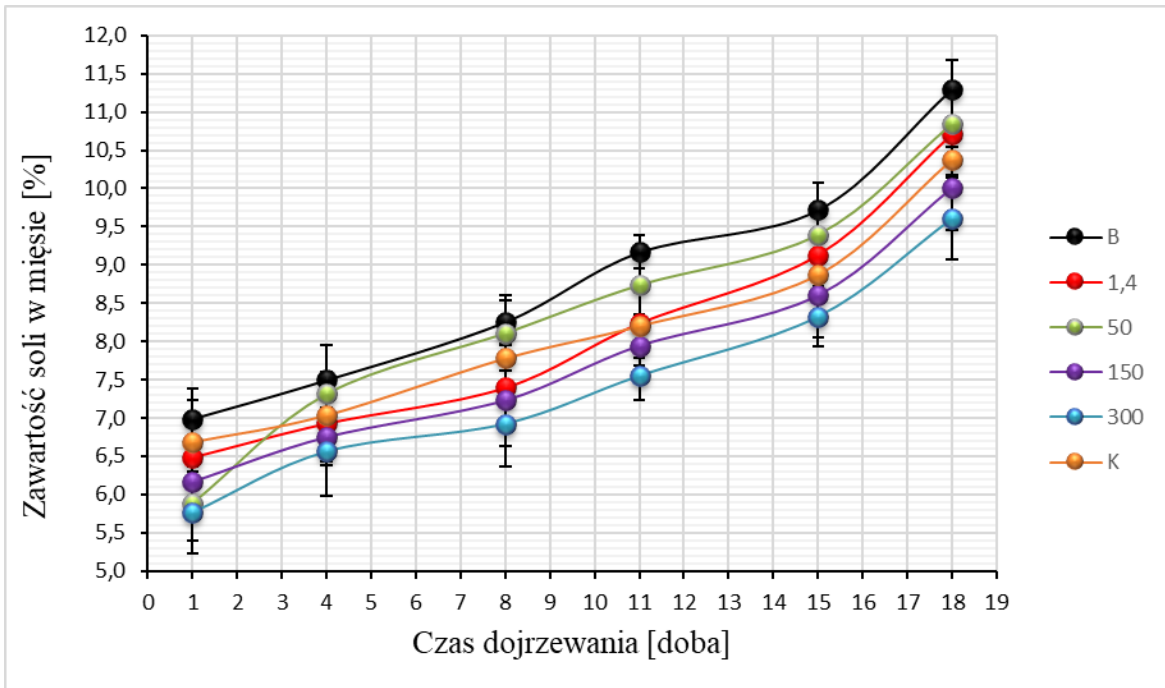
Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą zawartość soli w mięsie filetów solonych odnotowano w przypadku próby B (8,26%), natomiast najniższą w próbie 300 (6,92%). Zawartość soli w próbie 50 wynosiła 8,11%. Próby 150, K oraz 1,4 charakteryzowały się kolejno następującą zawartością soli: 7,23%, 7,78% oraz 7,40%.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą zawartością soli odznaczała się próba 50 (10,84%), natomiast najniższą zawartość wykazała próba 300 (9,61%). Zawartość soli w próbie 150 była na poziomie 10%, natomiast zawartość soli próby 1,4 wyniosła 10,71%. Najwyższą zawartość soli w przypadku wszystkich badanych prób stwierdzono w próbie B (11,30%). Analiza zmian zawartości soli wszystkich badanych prób w trakcie procesu dojrzewania w mięsie solonych filetów wykazała równomierny wzrost jej zawartości.

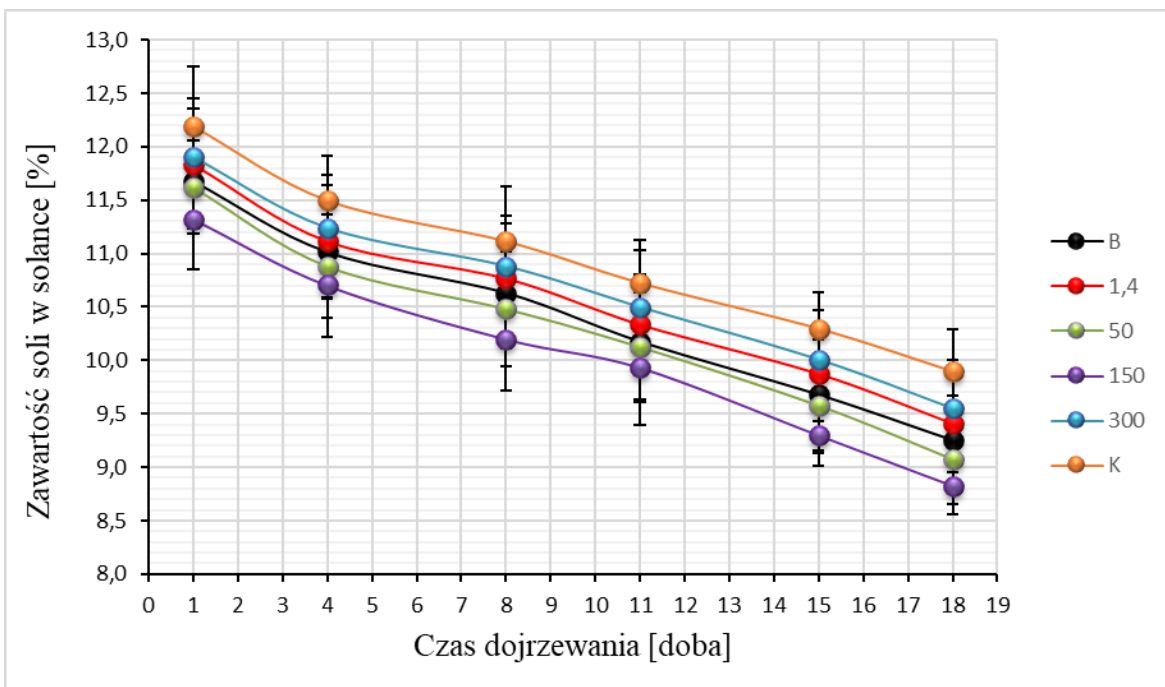
W przypadku solanki stwierdzono równomierny spadek zawartości soli w czasie całego procesu dojrzewania. W pierwszej dobie najwyższą zawartością soli odznaczała się próba K (12,19%), natomiast najniższą próba 150 (11,32%). Zawartość soli w próbach B i 50 odznaczała się zbliżonymi wartościami: 11,68% oraz 11,62% tak samo jak w przypadku prób 1,4 i 300, których wartości kolejno wyniosły: 11,84% oraz 11,90%. Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą zawartość soli odnotowano w przypadku próby 300 (10,88%). Zawartość soli w przypadku prób 150 i 50 wyniosła kolejno: 10,20% i 10,48%. Próba 1,4 odznaczała się zawartością soli na poziomie 10,77%. Najwyższą zawartością soli na tym etapie charakteryzowała się próba K (11,11%).

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą zawartością soli odznaczała się próba K (9,89%), natomiast najniższą próba 150 (8,83%). Zawartość soli w przypadku próby 300 wynosiła 9,55%. Próby 50 i 1,4 odznaczały się kolejno zawartością soli na poziomie 9,07% oraz 9,40%. Próba B wykazywała zawartość soli na poziomie 9,25%.

Stwierdzono, że od pierwszej doby aż do osiągnięcia dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą zawartością soli odznaczała się próba K, natomiast najniższą próba 150.



Rys. 13. Zawartość soli w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego.



Rys. 14. Zawartość soli w solance.

6.2.5. Zawartość kwasu octowego w mięsie filetów solonych i solance

Zawartość kwasu octowego w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego została przedstawiona na rysunku nr 15, natomiast w solance na rysunku nr 16.

Analizując przebieg procesu dojrzewania stwierdzono, że zawartość kwasu octowego w badanych próbach mięsa filetów solonych wzrastała, natomiast w solance obniżała się wraz z wydłużeniem czasu dojrzewania oraz w zależności od użytej membrany o różnej zdolności rozdzielczej.

W przypadku mięsa filetów solonych najniższą zawartość kwasu octowego biorąc pod uwagę wszystkie próby, stwierdzono w pierwszej dobie procesu. W pierwszej dobie dojrzewania najniższą zawartość kwasu octowego odnotowano w przypadku próby 150 (0,03%). Zawartość kwasu octowego w próbie 50 wynosiła 0,08%. Próba 300 zawierała 0,06% kwasu octowego, natomiast próba 1,4 0,05% kwasu octowego.

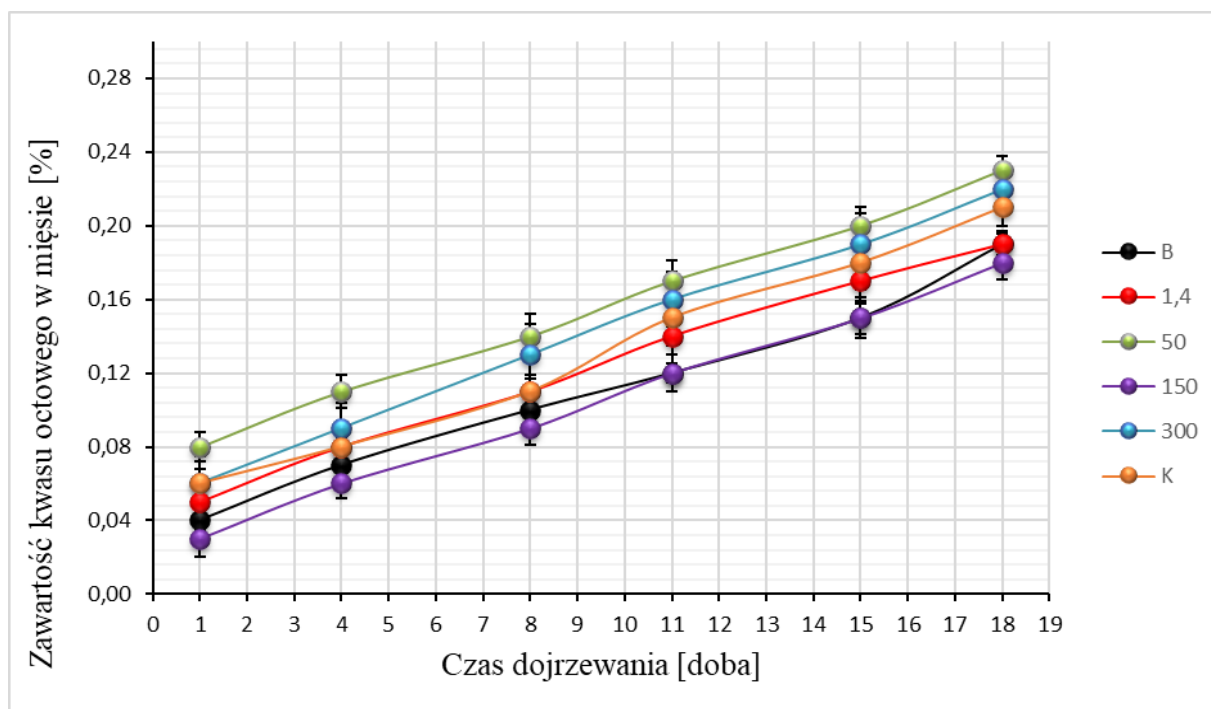
Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą zawartość kwasu octowego w mięsie filetów solonych odnotowano w próbie 50 (0,14%), natomiast najniższą ponownie w próbie 150 (0,09%). Próba 300 charakteryzowała się zawartością kwasu octowego na poziomie 0,13%, próba 150 na poziomie 0,09%, natomiast próba B na poziomie 0,10%. Zawartość kwasu octowego w przypadku próby K i 1,4 miała tę samą wartość: 0,11%.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą zawartością kwasu odznaczała się ponownie próba 50 (0,23%). Próby 150 i 300 odznaczały się kolejno zawartością kwasu octowego na poziomie: 0,18% oraz 0,22%. Zawartość kwasu octowego w próbie 1,4 wynosiła 0,19%, natomiast w próbie B była na poziomie 0,21%. Analiza zmian w zawartości kwasu octowego w czasie całego procesu dojrzewania mięsa solonych filetów wykazała równomierny wzrost jego zawartości we wszystkich próbach.

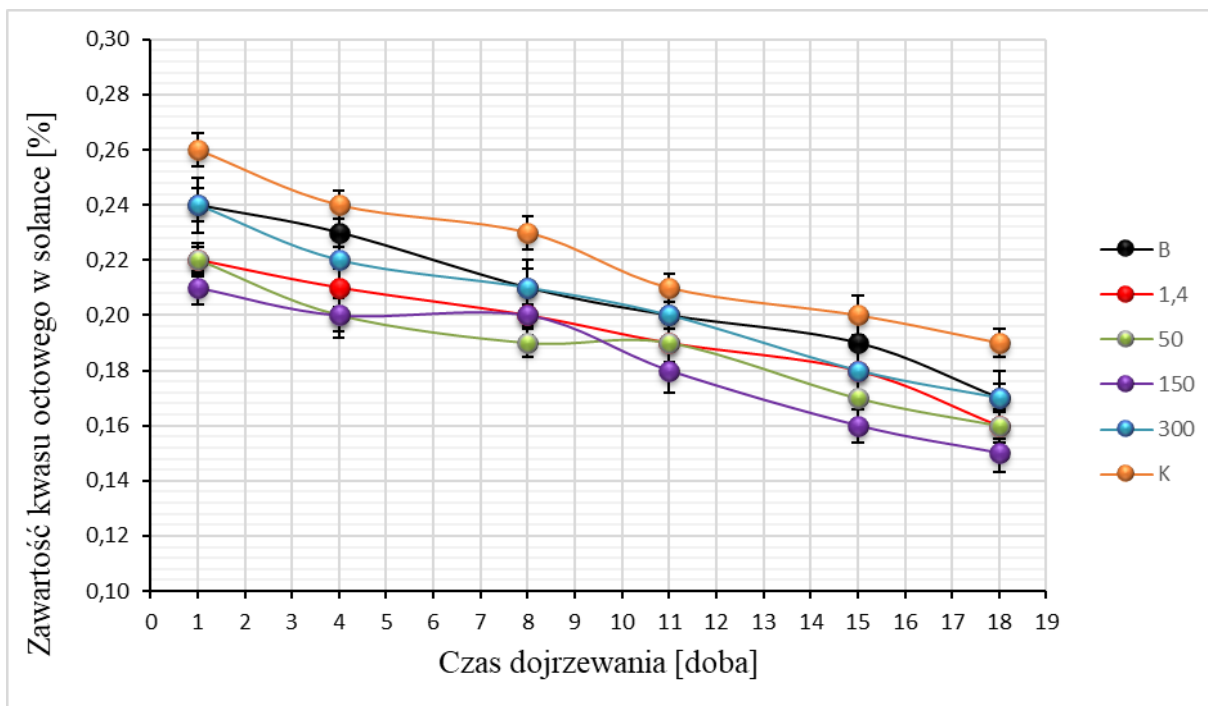
W przypadku solanki stwierdzono równomierny spadek zawartości kwasu octowego w czasie całego procesu dojrzewania. W pierwszej dobie procesu najwyższą zawartością kwasu odznaczała się próba K (0,26%), natomiast najniższą na tym etapie próba 150, której zawartość kwasu wynosiła (0,21%). Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą zawartość kwasu odnotowano w przypadku próby 300 (0,21%). Próba 50 odznaczała się zawartością kwasu octowego na poziomie 0,19%, natomiast próby 150 i 1,4 odznaczały się taką samą wartością: 0,20%. Najwyższą zawartością kwasu octowego spośród wszystkich badanych prób charakteryzowała się próba K (0,23%).

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej stwierdzono, że najwyższą zawartością kwasu odznaczała się próba K (0,19%), natomiast najniższą próba 150 (0,15%). Zawartość kwasu

octowego w próbach B i 300 znajdowała się na poziomie 0,17%, natomiast próba 1,4 i 50 odznaczały się zawartością tego kwasu na poziomie 0,16%. Od pierwszej doby procesu aż do osiągnięcia dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą zawartością kwasu octowego odznaczała się próba K, natomiast najniższą próba 150, za wyjątkiem etapu dojrzałości przemysłowej, gdzie najniższą zawartość kwasu stwierdzono w próbce 50 (0,19%).



Rys. 15. Zawartość kwasu octowego w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego.



Rys. 16. Zawartość kwasu octowego w solance.

6.2.6. Zawartość białka w mięsie filetów solonych i solance

Zawartość białka w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego została przedstawiona na rysunku nr 17, natomiast w solance na rysunku nr 18.

Zawartość białka w badanych próbach obniżała się wraz z upływającym czasem dojrzewania, a także w zależności od zdolności rozdzielczej membrany.

Wszystkie badane próby charakteryzowały się spadkiem zawartości białka w mięsie filetów solonych aż do momentu osiągnięcia dojrzałości konsumpcyjnej, przy czym najwyższą jego ilość odnotowano w pierwszej dobie procesu. W próbach poddanych oczyszczeniu w pierwszej dobie dojrzewania najwyższą zawartością białka odznaczała się próba 50 (24,81%), a następnie próba 1,4 (23,31%). Zawartość białka w próbce 150 wynosiła 21,30%, natomiast w próbce 300 znajdowała się na poziomie 18,82%. Próba K odznaczała się zawartością białka na poziomie 19,98%, z kolei próba B na poziomie 22,26%. Najniższą ilością białka spośród wszystkich badanych prób na tym etapie dojrzewania charakteryzowała się próba 300 (18,82%).

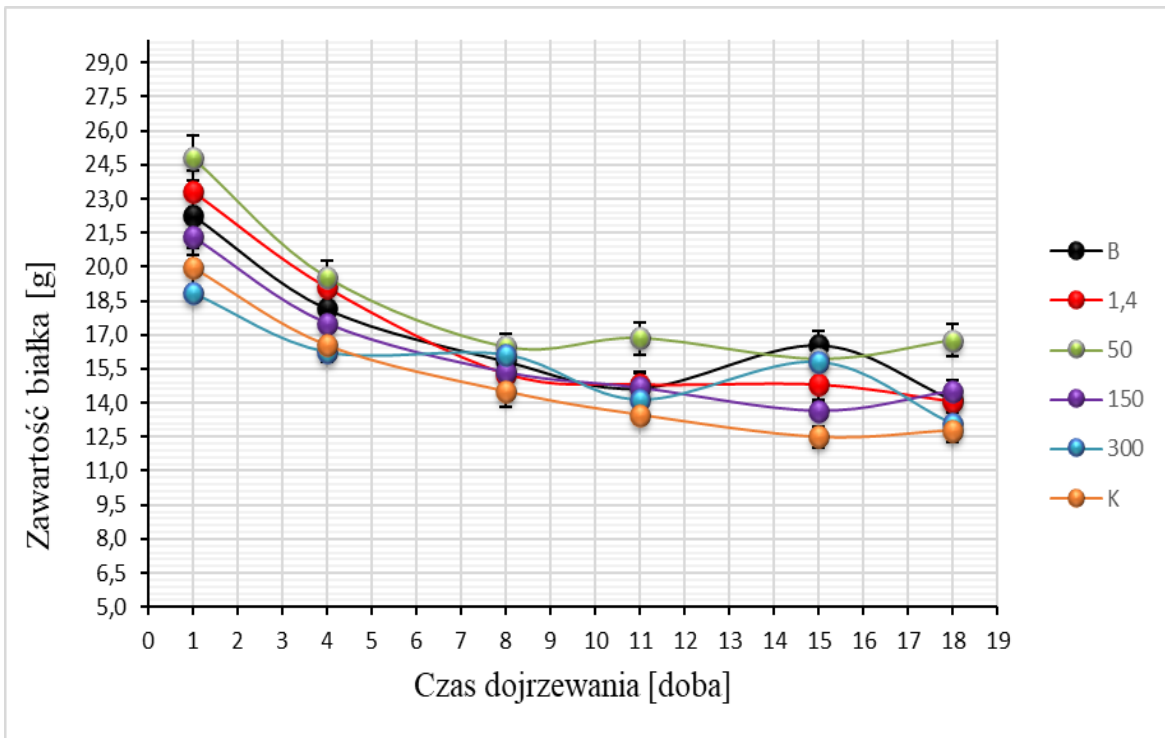
Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą zawartość białka w mięsie filetów solonych odnotowano w przypadku próby 50 (16,46%), natomiast najniższą dla próby K (14,52%). Próba 1,4 odznaczała się zawartością białka na poziomie 15,27%, próba B na poziomie 15,85%, natomiast w próbce 150 jego zawartość była na poziomie 15,35%. Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą zawartością białka odznaczała się próba 50

(16,75%). Zawartość białka w próbie K wyniosła 12,79% i była to zawartość najniższa na tym etapie. Najwyższą zawartością białka spośród wszystkich badanych prób w czasie trwania całego procesu odznaczała się próba 50. Najniższą zawartość białka stwierdzono natomiast w przypadku próby K na etapie dojrzałości przemysłowej i konsumpcyjnej.

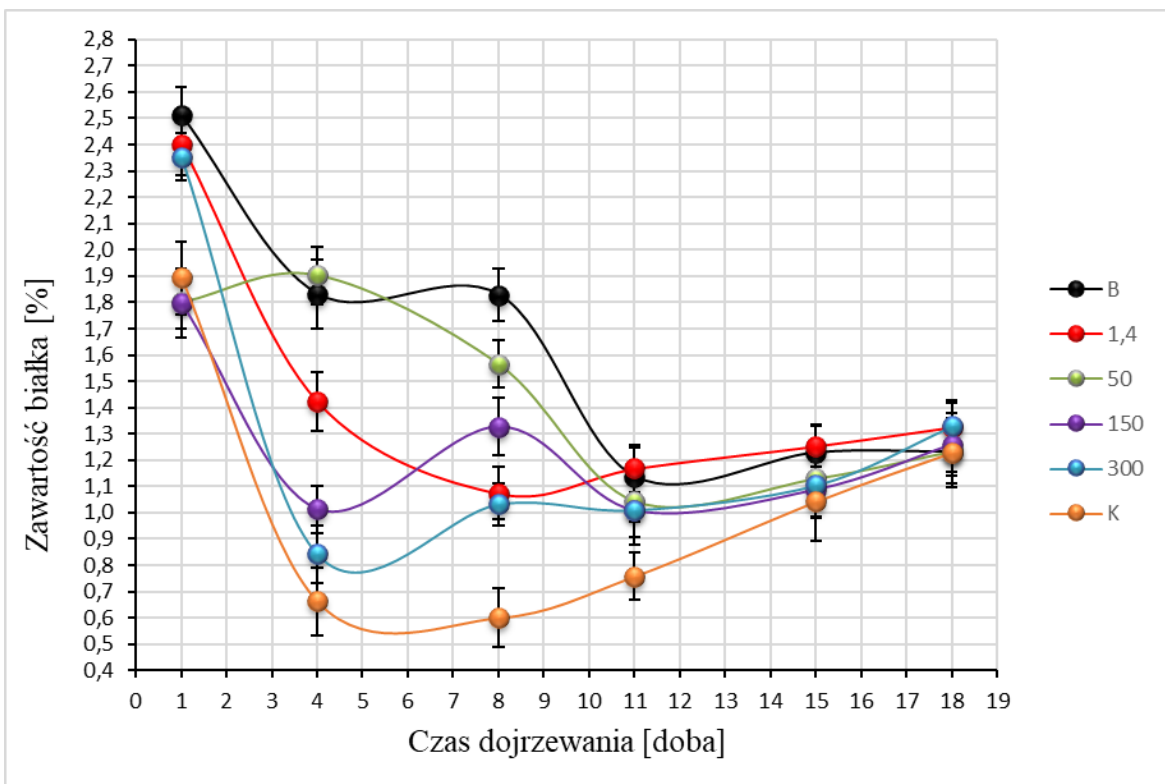
Zawartość białka w solance była zróżnicowana, najwyższą zawartość odnotowano w pierwszej dobie procesu, po czym nastąpił spadek zawartości aż do etapu dojrzałości przemysłowej, gdzie jego poziom się ustabilizował, następnie odnotowano wzrost aż do etapu dojrzałości konsumpcyjnej. W pierwszej dobie najwyższą zawartością białka odznaczała się próba B (2,51%), natomiast najniższą próba 150 (1,80%). Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą zawartość białka stwierdzono dla próby B (1,83%), natomiast najniższą dla próby K (0,60%). Zawartość białka w próbce 150 była na poziomie 1,33%, próbce 300 na poziomie 1,03%, natomiast w próbce 1,4 na poziomie 1,07%. Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą zawartość białka stwierdzono w próbach 1,4 i 300, które odznaczały się tą samą zawartością białka: 1,33%, natomiast najniższą w próbach B, 50 i K, w których zawartość białka wynosiła 1,23%.

Wykazano, że od pierwszej doby procesu aż do osiągnięcia dojrzałości konsumpcyjnej najniższą zawartością białka w solance odznaczała się próba K. Najwyższą zawartość białka stwierdzono, natomiast w przypadku próby B do etapu dojrzałości przemysłowej. Dalsza analiza procesu wykazała, że od etapu dojrzałości przemysłowej do końca procesu najwyższą wartość wykazała próba 1,4.

Porównując zmiany zawartości białka w mięsie i solance wykazano spadek zawartości białka w mięsie fileatów solonych przy równoczesnym wzroście jego zawartości w solance, przy czym do czwartej doby procesu stwierdzono spadek stabilizujący się na etapie dojrzałości przemysłowej, a następnie już do końca procesu wzrost zawartości.



Rys. 17. Zawartość białka w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego.



Rys. 18. Zawartość białka w solance.

6.2.7. Zawartość azotu niebiałkowego w mięsie filetów solonych i solance

Zawartość azotu niebiałkowego w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego została przedstawiona na rysunku nr 19, natomiast w solance na rysunku nr 20.

Zawartość azotu niebiałkowego w badanych próbach wzrastała wraz z upływającym czasem dojrzewania, a także w zależności od zastosowanych membran o określonych zdolnościach rozdzielczych.

W mięsie solonych filetów wszystkich prób stwierdzono wzrost zawartości azotu niebiałkowego w czasie całego procesu dojrzewania. Najwyższą zawartość azotu niebiałkowego w pierwszej dobie spośród wszystkich badanych prób odnotowano w próbie 300 (176,02 mg%). Najniższą zawartością azotu niebiałkowego odznaczała się próba B (99,44 mg%). Zawartość azotu niebiałkowego w próbach K i 150 znajdowała się na poziomie odpowiednio: 116,05 mg% oraz 114,68 mg%, natomiast w próbie 1,4 na poziomie 146,05 mg%.

Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą zawartość azotu niebiałkowego w mięsie solonych filetów odnotowano w próbie 300 (317,72 mg%), natomiast najniższą w próbie B (201,77 mg%). Zawartość azotu niebiałkowego w próbie K znajdowała się na poziomie 237,87 mg%, w próbie 150 na poziomie 219,71 mg%, z kolei w próbie 50 poziom azotu wyniósł 299,49 mg%.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą zawartością azotu niebiałkowego w mięsie solonych filetów odznaczała się próba 300 (910,07 mg%), natomiast najniższą próba B (738,26mg%). Z kolei najwyższą zawartością azotu niebiałkowego spośród wszystkich badanych prób w czasie trwania całego procesu dojrzewania odznaczała się próba 300, natomiast najniższą zawartość azotu podczas całego procesu stwierdzono w próbie B.

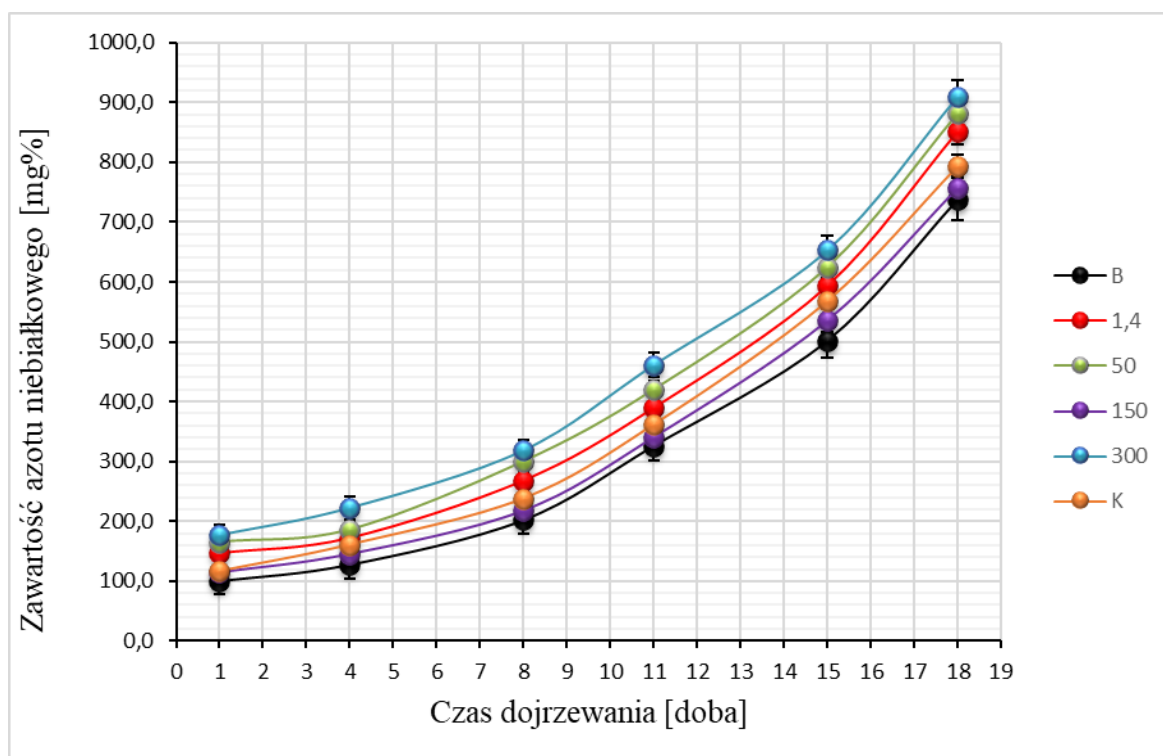
Zawartość azotu niebiałkowego w solankach badanych prób również wykazywała wzrost w trakcie całego procesu dojrzewania. W pierwszej dobie procesu najwyższą zawartością azotu odznaczała się próba 1,4 (784,07 mg%), natomiast najniższą próba 300 (490,00 mg%). Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą zawartość azotu odnotowano w próbie 1,4 (1226,00 mg%). W próbach 50 i 150 zawartość azotu stwierdzono odpowiednio na poziomie 1100,71 mg% oraz 1152,36 mg%, natomiast w próbie 300 poziom azotu wyniósł 862,03 mg%. Najniższą zawartością azotu spośród wszystkich badanych prób charakteryzowała się próba B (843,55 mg%).

Etap dojrzałości konsumpcyjnej charakteryzował się najwyższą zawartością azotu niebiałkowego w solance próby 150 (2762,49 mg%), natomiast najniższą w próbie

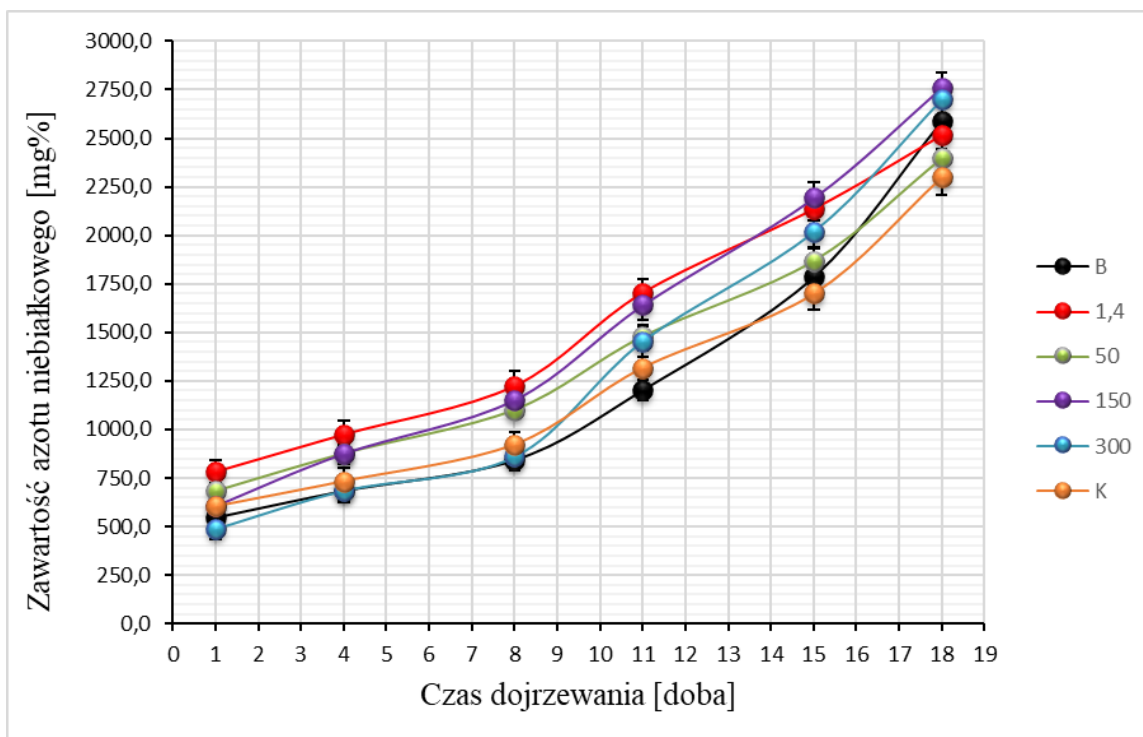
K (2299,64 mg%). Próba 50 odznaczała się zawartością azotu w solance na poziomie 2396,70 mg%, próba K zawartością 2299,64 mg%, natomiast próba 1,4 zawierała tego azotu 2514,87 mg%. Zawartość azotu niebiałkowego w próbie 300 wynosiła 2699,30 mg%, z kolei w próbie B zawartość azotu stwierdzono na poziomie 2589,62 mg%.

Analizując całość procesu dojrzewania stwierdzono, że najwyższą zawartością azotu niebiałkowego w solance odznaczała się próba 1,4 natomiast najwyższą zawartość dla tej próby wykazano na etapie dojrzałości przemysłowej mięsa (1226,00 mg%), z kolei na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą zawartość azotu stwierdzono w próbie 150 (2762,49 mg%).

Porównując zmiany azotu niebiałkowego w czasie dojrzewania mięsa solonych filetów stwierdzono wzrost jego zawartości przy równoczesnym jego wzroście w solance.



Rys. 19. Zawartość azotu niebiałkowego w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego.



Rys. 20. Zawartość azotu niebiałkowego w solance.

6.2.8. Zawartość azotu lotnych zasad amonowych (N-LZA) oraz zawartość trimetyloaminy (N-TMA) w mięsie filetów solonych i solance

AZOTOWE LOTNE ZASADY AMONOWE (N-LZA)

Zawartość N-LZA w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego została przedstawiona na rysunku nr 21, natomiast w solance na rysunku nr 22.

Czas dojrzewania solonych filetów ze śledzia atlantyckiego oraz zdolność rozdzielcza membran wpływały na zmiany zawartości N-LZA w mięsie solonych filetów oraz solance. Odnotowano, że zawartość N-LZA w badanych próbach mięsa filetów wzrastała wraz z upływającym czasem dojrzewania, a także w zależności od zdolności rozdzielczej membrany. Stwierdzono, że w przypadku membran o wyższej zdolności rozdzielczej zawartość N-LZA była wyższa niż w przypadku membran o niższej zdolności rozdzielczej. We wszystkich próbach stwierdzono wzrost zawartości N-LZA w mięsie w czasie trwania procesu dojrzewania mięsa solonych filetów śledziowych.

Najniższą zawartość N-LZA stwierdzono w pierwszej dobie procesu. Na tym etapie najwyższą zawartością N-LZA charakteryzowała się próba 50 (22,54 mg%), natomiast najniższą próba 1,4 (6,92 mg%). Zawartość N-LZA w próbce 300 znajdowała się na poziomie 9,48 mg%, w próbce 150 wynosiła 14,83 mg%, z kolei w próbce B odznaczała się

zawartością 17,95 mg%. Zawartość N-LZA w próbie K odnotowano na poziomie 9,48 mg%.

Na etapie dojrzałości przemysłowej mięsa solonych filetów najniższą zawartość N-LZA stwierdzono w próbie 1,4 (26,84 mg%), natomiast najwyższą zawartość N-LZA w mięsie odnotowano w próbie 50 (37,85 mg%). Analiza etapu dojrzałości przemysłowej wykazała, że próby 150 i B charakteryzowały się taką samą zawartością N-LZA w mięsie solonych filetów: 34,58 mg%. Próby 300 i K zawierały kolejno: 32,69 mg% oraz 29,76 mg% N-LZA.

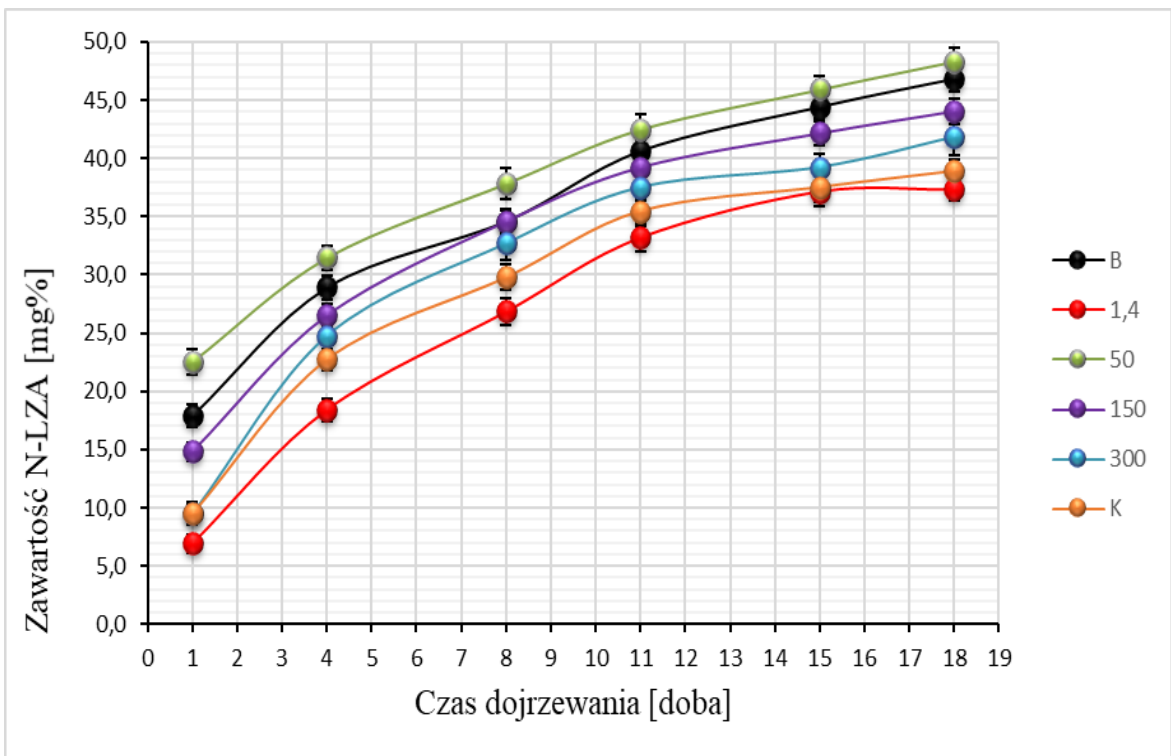
Najwyższą zawartość N-LZA w mięsie solonych filetów na etapie dojrzałości konsumpcyjnej odnotowano w próbie 50 (48,34 mg%). Próba 1,4 wykazywała najniższą zawartość N-LZA (37,33 mg%). Próba B odznaczała się zawartością N-LZA na poziomie 46,80 mg%, próba 150 zawartością 44,04 mg%, z kolei próba 300 zawartością N-LZA na poziomie 41,81 mg%. Zawartość N-LZA w próbie K wynosiła 38,88 mg%.

Zawartość N-LZA w solankach wzrastała równomiernie w czasie całego procesu dojrzewania. Na początku procesu najniższą zawartością N-LZA odznaczała się próba K (13,82 mg%), natomiast najwyższą próba B (29,08 mg%).

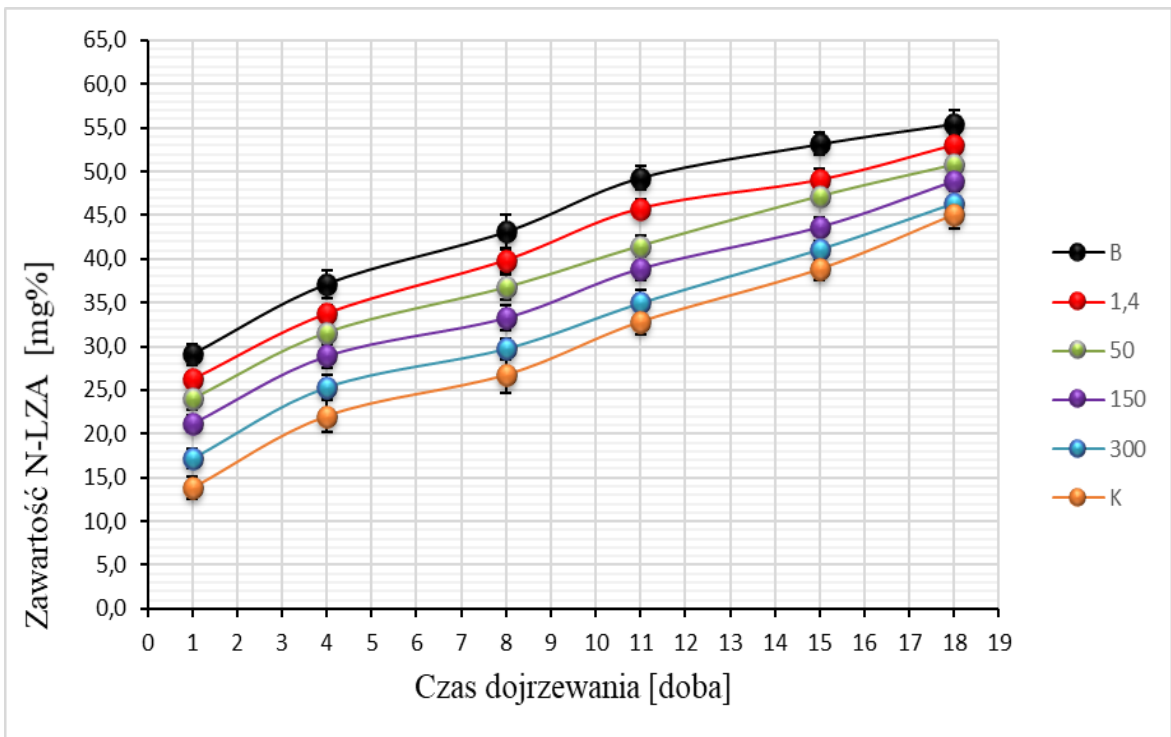
Na etapie dojrzałości przemysłowej mięsa najwyższą zawartość N-LZA w solance stwierdzono w przypadku próby B (43,11 mg%), natomiast najniższą wykazano w próbie K (26,73 mg%). Próba 50 odznaczała się zawartością N-LZA na poziomie 36,74 mg%, próba 150 wykazywała poziom 33,30 mg%, natomiast próba 300 zawartość 29,76 mg%. Solanka próby 1,4 wykazała zawartość N-LZA na poziomie 39,86 mg%.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej mięsa najwyższą zawartością N-LZA w solance odznaczała się próba B (55,48 mg%), z kolei najniższą zawartość N-LZA stwierdzono w przypadku próby K (44,99 mg%). Solanka próby 1,4 wykazała zawartość N-LZA na poziomie 52,99 mg%, próby 300 na poziomie 46,37 mg%, natomiast próby 150 na poziomie 48,95 mg%. Zawartość N-LZA w próbie 50 wynosiła 50,75 mg%.

Zawartość N-LZA w czasie dojrzewania rosła równocześnie w mięsie solonych filetów i solance.



Rys. 21. Zawartość azotu lotnych zasad amonowych w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego.



Rys. 22. Zawartość azotu lotnych zasad amonowych w solance.

AZOT TRIMETYLOAMINY (N-TMA)

Zawartość N-TMA w mięsie filetów solonych ze śledzia atlantyckiego została przedstawiona na rysunku nr 23, natomiast w solance na rysunku nr 24.

Analizując przebieg procesu dojrzewania stwierdzono, że zawartość N-TMA w badanych próbach mięsa solonych filetów i solanki wzrastała wraz z upływającym czasem dojrzewania oraz w zależności od użytej membrany o różnej zdolności rozdzielczej.

W przypadku mięsa solonych filetów najniższą zawartość N-TMA stwierdzono w pierwszej dobie procesu. Analiza prób poddanych oczyszczaniu wykazała, że najniższą zawartością N-TMA charakteryzowała się próba 1,4 (2,41 mg%), z kolei najwyższą próba 50 (7,91 mg%). Zawartość N-TMA w próbie 150 odnotowano na poziomie 3,96 mg%, w próbie 300 wykazano zawartość 4,65 mg%, z kolei w próbie B zawartość N-TMA wynosiła 5,68 mg%. Próba K wykazała zawartość N-TMA na poziomie 7,05 mg%.

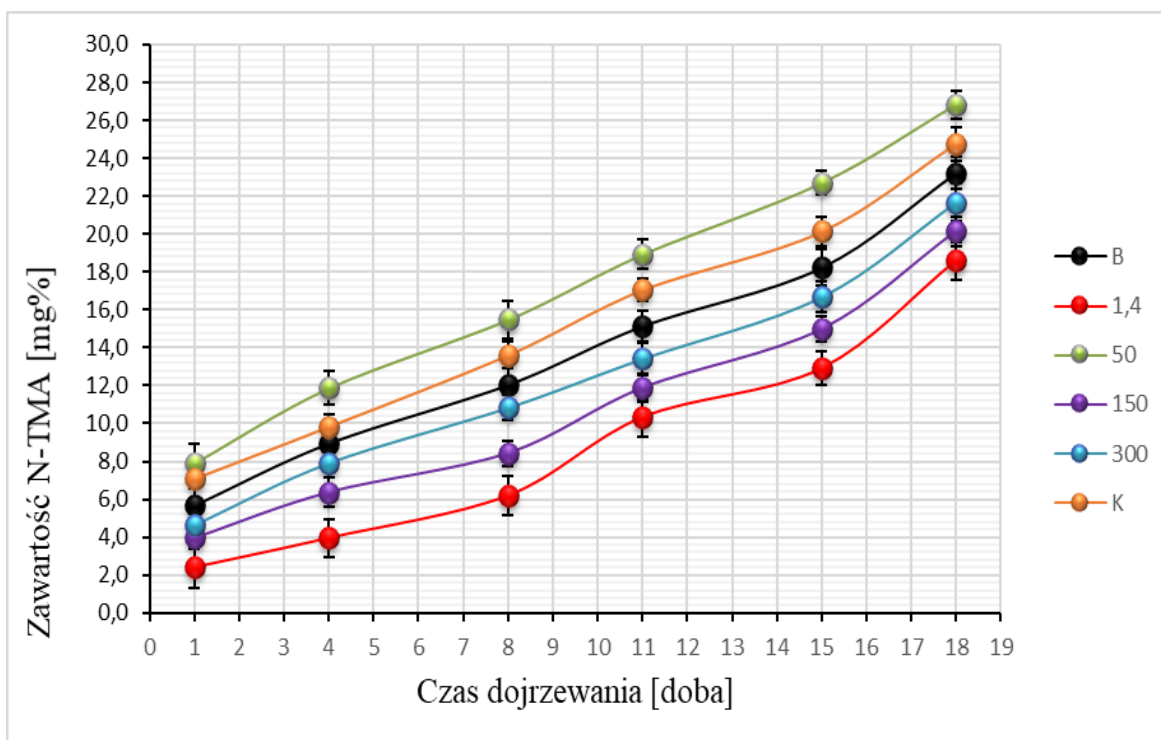
Na etapie dojrzałości przemysłowej w mięsie solonych filetów najwyższą zawartość N-TMA stwierdzono w próbie 50 (15,48 mg%), z kolei najniższą w próbie 1,4 (6,19 mg%). Próby 150 i 300 charakteryzowały się zawartością N-TMA odpowiednio na poziomie 8,43 mg% oraz 10,84 mg%. Zawartość N-TMA w próbie K odnotowano na poziomie 13,59 mg%, natomiast w próbie B na poziomie 12,04 mg%.

Najwyższą zawartość N-TMA w solonym mięsie filetów na etapie dojrzałości konsumpcyjnej stwierdzono w próbie 50 (26,84 mg%), natomiast najniższą w próbie 1,4 (18,58 mg%). Po osiągnięciu dojrzałości konsumpcyjnej zawartość N-TMA w próbie B znajdowała się na poziomie 23,23 mg%, w próbie K na poziomie 24,77 mg%, natomiast próba 300 zawierała 21,68 mg% N-TMA.

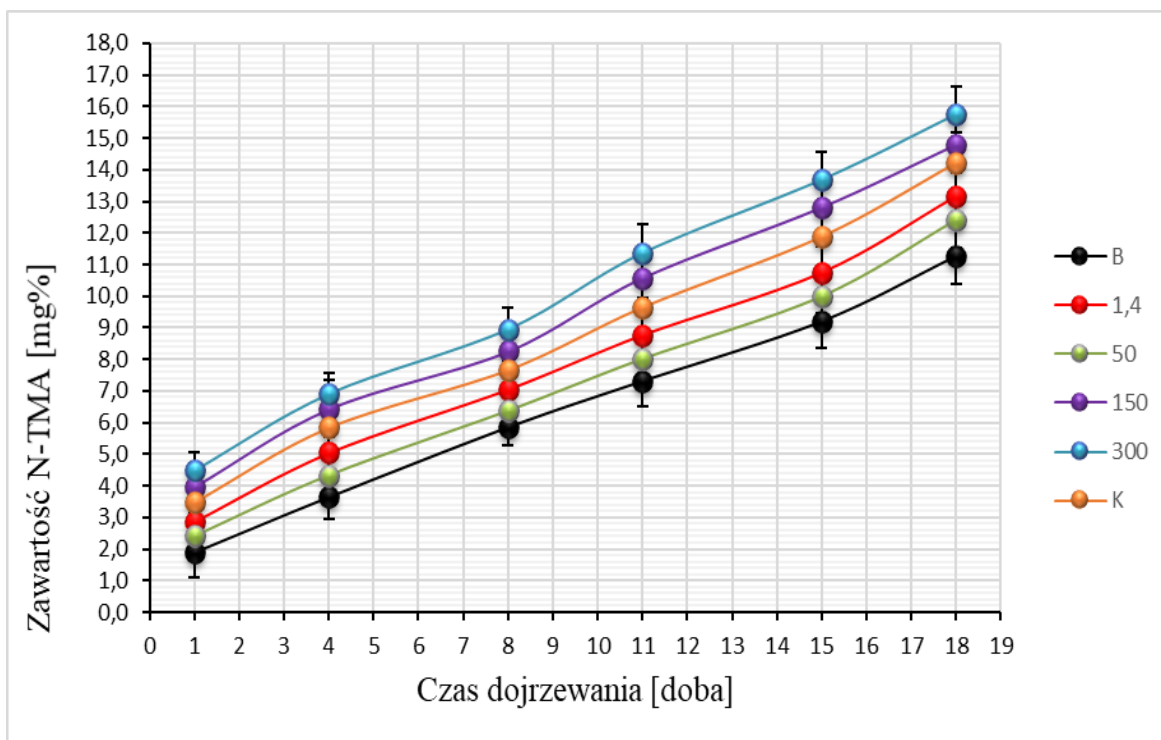
Zawartość N-TMA w solankach równomiernie zwiększała się w czasie całego procesu dojrzewania. Na początku procesu najwyższą zawartością N-TMA odznaczała się próba 300 (4,48 mg%), natomiast najniższą próba B (1,88 mg%). Próba 1,4 charakteryzowała się zawartością N-TMA na poziomie 2,87 mg%, z kolei próba 50 wykazywała zawartość N-TMA na poziomie 2,41 mg%. W przypadku prób 150 i K zawartość N-TMA odnotowano kolejno na poziomie 3,98 mg% oraz 3,48 mg%.

Na etapie dojrzałości przemysłowej mięsa najwyższą zawartość N-TMA stwierdzono w solance próby 300 (8,95 mg%), natomiast najniższą zawartością N-TMA odznaczała się próba B (5,85 mg%). Zawartość N-TMA w solankach w przypadku próby 50 znajdowała się na poziomie 6,37 mg%, a próba B wykazywała zawartość w ilości 7,31 mg%.

W przypadku prób 150 i K zawartość N-TMA odnotowano kolejno na poziomie 8,26 mg% oraz 9,63 mg%. Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej próba 50 (12,39 mg%) charakteryzowała się wyższą zawartością N-TMA w odniesieniu do próby B (11,27 mg%) natomiast niższą w stosunku do próby 150 (14,80 mg%). Solanka próby 1,4 (13,16 mg%) charakteryzowała się niższą zawartością N-TMA niż próba K (14,19 mg%). Badania wykazały, że najwyższą zawartością N-TMA na tym etapie dojrzewania odznaczała się próba 300 w której N-TMA wynosiło 15,74 mg%.



Rys. 23. Zawartość trimetyloaminy w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego.



Rys. 24. Zawartość trimetyloaminy w solance.

6.2.9. Zawartość amoniaku (NH_3) w mięsie filetów solonych i solance

Zawartość NH_3 w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego została przedstawiona na rysunku nr 25, natomiast w solance na rysunku nr 26.

Zawartość NH_3 w badanych próbach wzrastała wraz z upływającym czasem dojrzewania, a także w zależności od użytych membran do oczyszczania solanek.

W przypadku mięsa filetów solonych w pierwszej dobie procesu najwyższą zawartością NH_3 odznaczała się próba 150 (15,26 mg%), a następnie próba 50 (14,52 mg%). Próba B odznaczała się zawartością NH_3 na poziomie 12,24 mg%, próba 300 zawartością 9,39 mg%, a próba 1,4 zawierała 6,45 mg%. Najniższą zawartością NH_3 na tym etapie procesu odznaczała się próba K (3,16 mg%).

Na etapie dojrzałości przemysłowej w mięsie solonych filetów najwyższą zawartość NH_3 odnotowano dla próby 150 (26,15 mg%), natomiast najniższą dla próby K (17,71 mg%). Zawartość NH_3 w próbce B (24,03 mg%) była wyższa od jego zawartości w próbce 1,4 (20,65 mg%) oraz wyższa niż odpowiednio w próbach 50 (22,87 mg%) i 300 (21,85 mg%).

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą zawartością NH_3 odznaczała się próba 150 (37,93 mg%) i próba B (36,12 mg%), z kolei najniższą próba K (25,04 mg%).

Zawartość NH_3 w próbie 1,4 wyniosła 27,44 mg%, w próbie 300 (30,58 mg%), natomiast w próbie 50 (33,03 mg%).

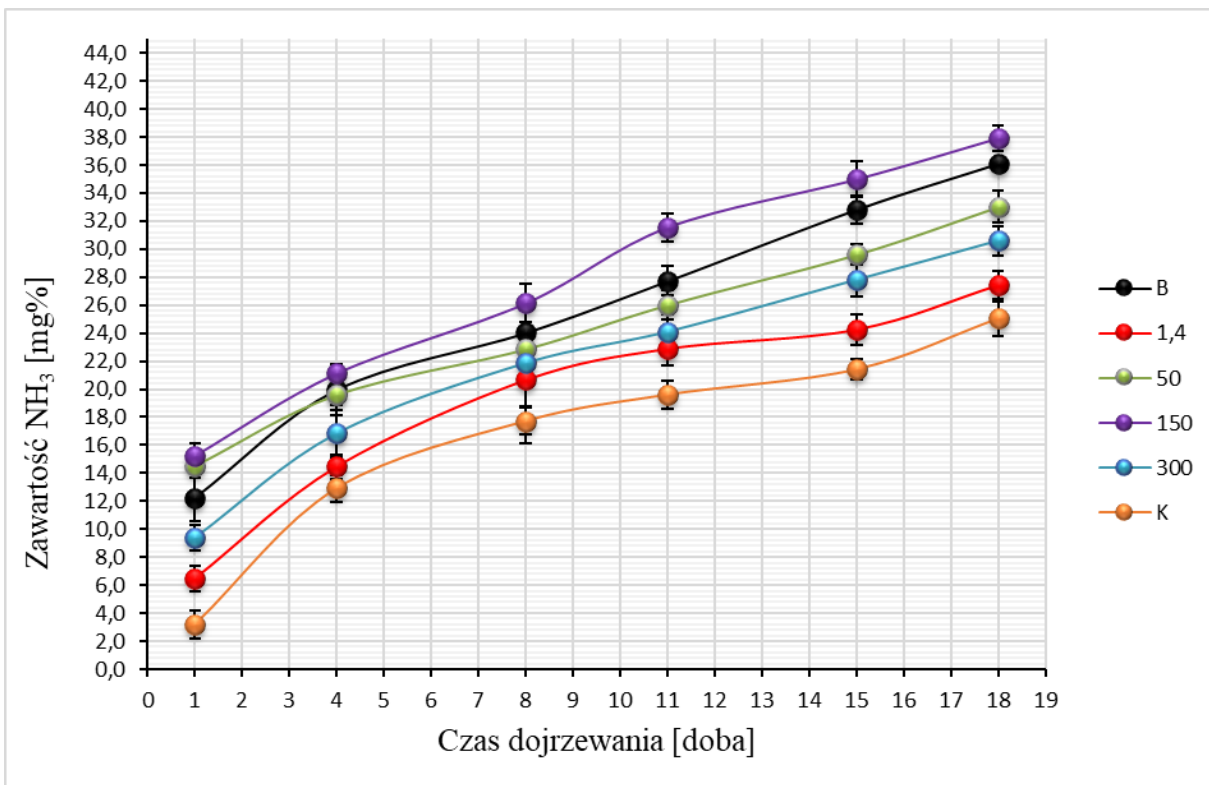
Najniższą zawartością NH_3 spośród wszystkich badanych prób w czasie trwania całego procesu charakteryzowała się próba K. Najwyższą zawartością NH_3 odznaczała się natomiast próba 150 na etapie dojrzałości przemysłowej (26,15 mg%) oraz konsumpcyjnej (37,93 mg%).

Zawartość NH_3 w solankach na samym początku procesu była najniższa w próbie K (13,18 mg%), natomiast najwyższa w próbie B (24,98 mg%). Zawartość NH_3 w próbie 1,4 znajdowała się na poziomie 21,90 mg%. Zawartość NH_3 w próbie 150 (17,07 mg%) była wyższa w porównaniu z próbą 300 (14,70 mg%), natomiast niższa w odniesieniu do próby 50 (19,91 mg%).

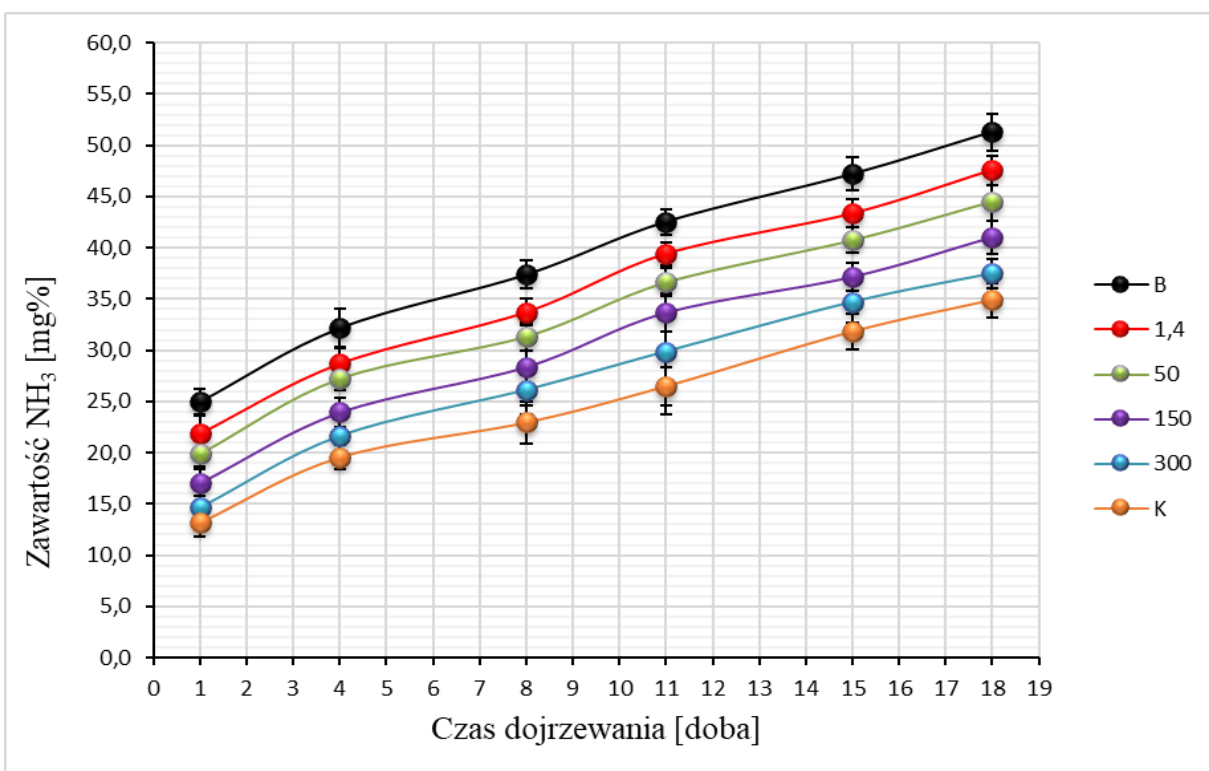
Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą zawartością NH_3 w solance nadal charakteryzowała się próba B (37,39 mg%). Najniższą zawartością NH_3 w solance na tym etapie procesu odznaczała się próba K (22,94 mg%).

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej mięsa solonego śledzia najniższą zawartością NH_3 w solance nadal odznaczała się próba K (34,89 mg%), natomiast najwyższą próba B (51,31 mg%). Zawartość NH_3 w próbie 50 wynosiła 44,54 mg%, w próbie 150 41,00 mg%, natomiast w próbie 1,4 zawartość NH_3 wynosiła 47,56 mg%.

Porównanie zmian zawartości NH_3 w mięsie i solance w czasie dojrzewania fileatów wykazało równoczesny wzrost NH_3 w mięsie solonych fileatów i solance.



Rys. 25. Zawartość amoniaku w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego.



Rys. 26. Zawartość amoniaku w solance.

6.2.10. Zawartość azotu α -aminowego w mięsie filetów solonych i solance

Zawartość azotu α -aminowego w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego przedstawiono na rysunku nr 27, natomiast w solance na rysunku nr 28.

Zawartość azotu α -aminowego w badanych próbach, zarówno w mięsie jak i solance, wzrastała wraz z czasem dojrzewania, a także w zależności od użytych membran o określonych zdolnościach rozdzielczych.

W pierwszej dobie procesu najwyższą zawartością azotu α -aminowego w mięsie odznaczała się próba 300 (38,58 mg%), a następnie próba K (34,84 mg%). Próba 50 odznaczała się zawartością azotu α -aminowego na poziomie 33,60 mg%, natomiast próba 1,4 zawartością równą 32,73 mg%. Najniższą zawartością azotu α -aminowego na tym etapie procesu odznaczała się próba 150 (28,00 mg%).

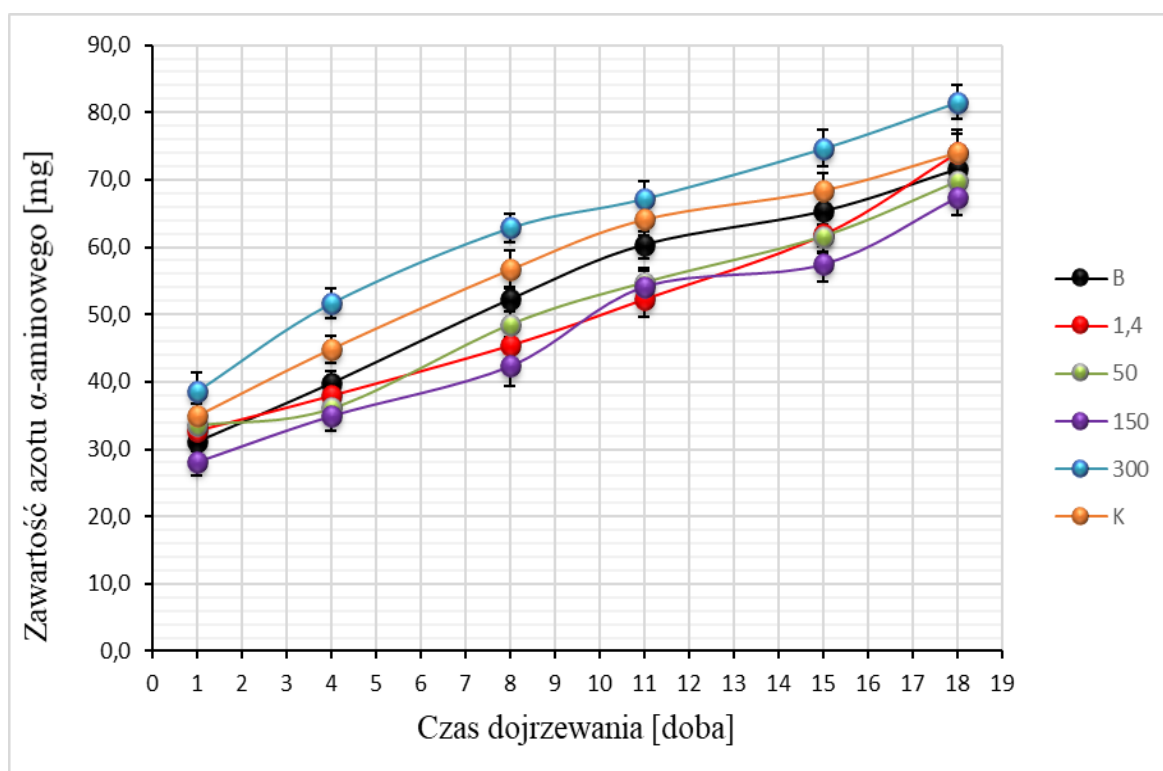
Na etapie dojrzałości przemysłowej filetów najwyższą zawartość azotu α -aminowego w mięsie odnotowano w próbce 300 (62,84 mg%), natomiast najniższą w próbce 150 (42,31 mg%). Zawartość azotu α -aminowego w próbce B odznaczała się na poziomie 52,27 mg%, w próbce 50 na poziomie 48,53 mg%, natomiast w próbce 1,4 zawartość azotu α -aminowego odnotowano na poziomie 45,42 mg%. Próba K charakteryzowała się zawartością azotu α -aminowego na poziomie 56,62 mg%.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą zawartością azotu α -aminowego odznaczała się próba 300 (81,51 mg%), natomiast najniższą zawartość azotu α -aminowego odnotowano w próbce 150 (67,45 mg%). Zawartość tej frakcji azotu w próbce 50 odnotowano na poziomie 69,69 mg%, natomiast w próbce B wykazano zawartość równą 71,55 mg%.

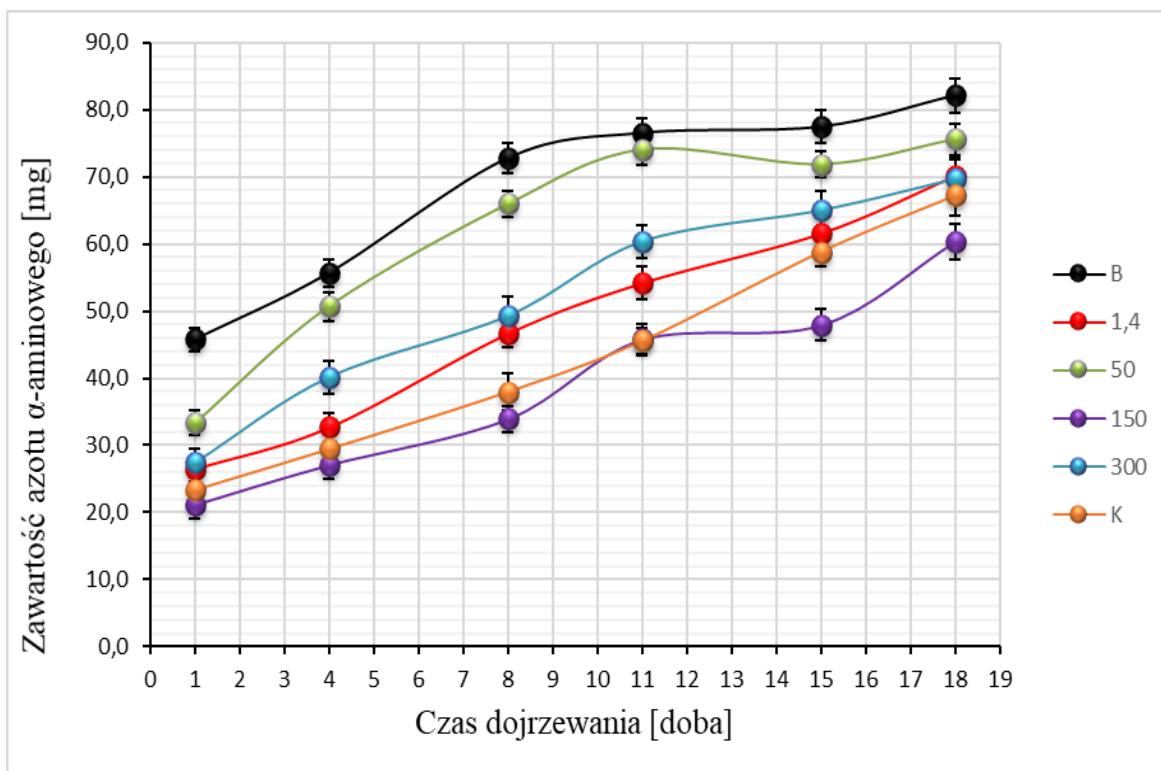
Zawartość azotu α -aminowego w solankach wzrastała równomiernie podczas upływającego czasu dojrzewania. W pierwszej dobie procesu najniższą zawartością tej formy azotu odznaczała się próba 150 (21,15 mg%), natomiast najwyższą próba B (45,73 mg%). Zawartość tej formy azotu w próbce K znajdowała się na poziomie 23,33 mg%, w próbce 1,4 wyniosła 26,44 mg%, z kolei w przypadku próby 300 znajdowała się na poziomie 27,38 mg%. Próba 50 charakteryzowała się zawartością azotu α -aminowego na poziomie 33,29 mg%.

Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą zawartością azotu α -aminowego w solance charakteryzowała się próba B (72,79 mg%), natomiast najniższą próba 150 (33,91 mg%). Solanki prób 1,4 i 300 na etapie dojrzałości przemysłowej charakteryzowały się zbliżoną zawartością tej formy azotu, odpowiednio: 46,66 mg% oraz 49,28 mg%.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej stwierdzono, że najniższą zawartością azotu α -aminowego w solance nadal odznaczała się próba 150 (60,35 mg%), z kolei najwyższą, w czasie trwania całego procesu, próba B (82,13 mg%). Stwierdzono również, że na tym etapie dojrzałości zawartość azotu α -aminowego w próbach 1,4 i 300 była zbliżona, zawartość tej frakcji azotu wynosiła kolejno: 70,18 mg% oraz 69,68 mg%. Odnotowano ponadto, że na tym etapie dojrzałości próba K charakteryzowała się zawartością azotu α -aminowego na poziomie 67,19 mg%, z kolei w przypadku próby 50 jest to zawartość równa 75,59 mg%.



Rys. 27. Zawartość azotu α -aminowego w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego.



Rys. 28. Zawartość azotu α -aminowego w solance.

6.2.11. Zawartość produktów hydrolizy białka PHB(R) - peptydów

Zawartość PHB(R) w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego została przedstawiona na rysunku nr 29, natomiast w solance na rysunku nr 30.

Zawartość PHB(R), określających zawartość peptydów, w badanych próbach mięsa i solanki wzrastała wraz z upływającym czasem dojrzewania, a także w zależności od zastosowanych membran o określonych zdolnościach rozdzielczych.

Najwyższą zawartość PHB(R) w mięsie solonych filetów w pierwszej dobie dojrzewania spośród wszystkich badanych prób odnotowano w próbie K (187,47 mg%). Próba B odznaczała się zawartością PHB(R) na poziomie 147,19 mg%, natomiast w próbie 1,4 zawartość PHB(R) odnotowano na poziomie 29,84 mg%. Zawartość PHB(R) w próbach 50 i 150 odnotowano kolejno na poziomie: 63,02 mg% oraz 55,35 mg%. Próba 300 odznaczała się zawartością PHB(R) na poziomie 121,01 mg%.

Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą zawartość PHB(R) w mięsie solonych filetów odnotowano w próbie B (315,12 mg%), z kolei najniższą ponownie w próbie 1,4 (160,22 mg%). Zawartość PHB(R) w próbie K była równa 291,26 mg%, w próbie 50 wyniosła 205,43 mg%, natomiast w próbie 150 zawartość PHB(R) była

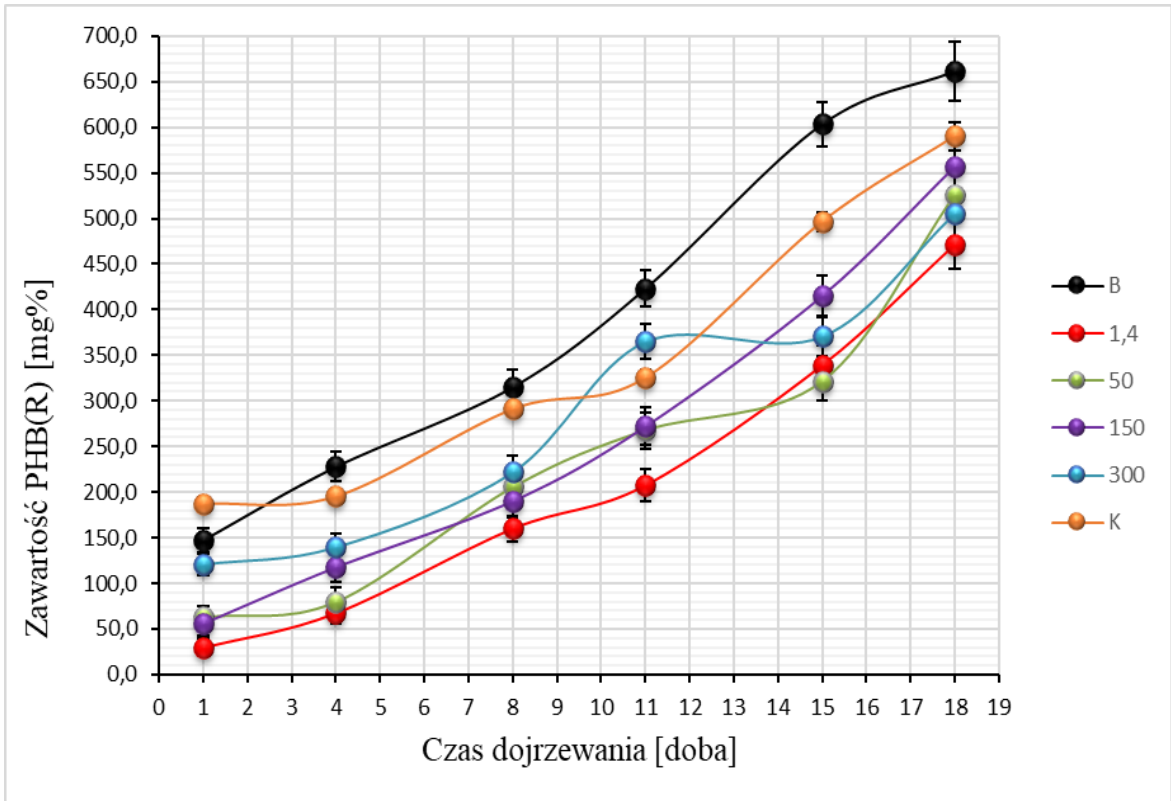
równa 189,83 mg%. Próba 300 odznaczała się zawartością PHB(R) na poziomie 222,05 mg%.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą zawartością PHB(R) w mięsie solonych filetów odznaczała się próba B (661,61 mg%). Próby 50 i 150 charakteryzowały się zawartością PHB(R) kolejno na poziomie: 525,41 mg% oraz 556,99 mg%. W przypadku próby K zawartość PHB(R) stwierdzono na poziomie 590,26 mg%, z kolei przy próbie 1,4 na poziomie 471,17 mg%, a w przypadku próby 300 zawartość PHB(R) odnotowano na poziomie 505,39 mg%.

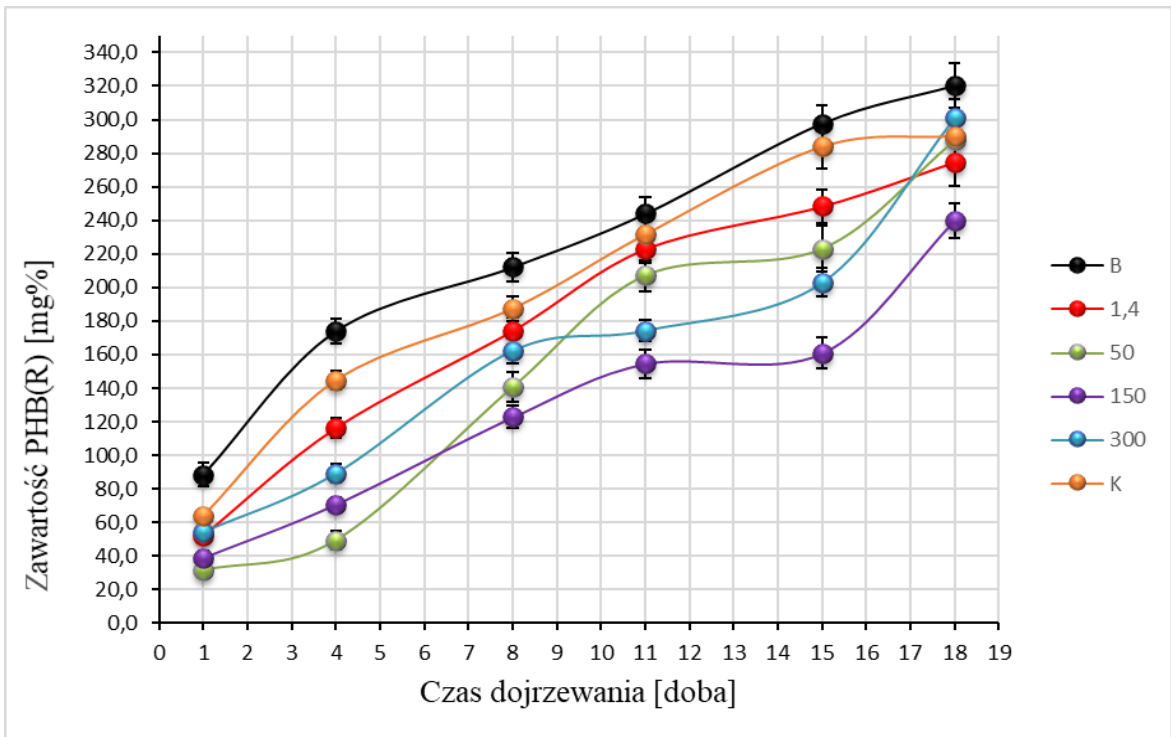
Zawartość produktów hydrolizy białka w solankach badanych prób, jak wspomniano wcześniej również wzrastała w trakcie całego procesu dojrzewania. W pierwszej dobie procesu najwyższą zawartością PHB(R) odznaczała się próba B (88,43 mg%), natomiast najniższą próba 50 (31,44 mg%). Solanki prób 1,4 i 300 odznaczały się zbliżoną zawartością PHB(R), odpowiednio: 52,07 mg% oraz 54,25 mg%. W solance próby K zawartość PHB(R) wynosiła 63,76 mg%, natomiast w przypadku próby 150 39,07 mg%.

Na etapie dojrzałości przemysłowej mięsa w solankach zawartość PHB(R) na poziomie 174,19 mg% odnotowano w próbie 1,4. Badania wykazały, że na tym etapie dojrzałości zawartość PHB(R) w solance próby 50 była na poziomie 140,51 mg%, natomiast w przypadku próby 300 na poziomie 162,35 mg%. Zawartość PHB(R) w próbie K odnotowano na poziomie 187,38 mg%. Najniższą zawartością PHB(R) spośród wszystkich badanych prób na tym etapie dojrzałości charakteryzowała się próba 150 (122,66 mg%), natomiast najwyższą próba B (212,11 mg%).

Etap dojrzałości konsumpcyjnej mięsa charakteryzował się najwyższą zawartością PHB(R) w solance próby B (320,40 mg%), z kolei najniższą w próbie 150 (239,75 mg%). Zawartość PHB(R) w próbie 1,4 na tym etapie dojrzałości odnotowano na poziomie 274,71 mg%. Próba K i 50 charakteryzowały się zbliżoną zawartością PHB(R), odpowiednio: 290,07 mg% i 287,71 mg%. Zawartość PHB(R) w solance próby 300 na tym etapie dojrzałości wynosiła 301,15 mg%.



Rys. 29. Zawartość przyrostu jednostkowego PHB(R) produktów hydrolizy białka w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego.



Rys. 30. Zawartość przyrostu jednostkowego PHB(R) produktów hydrolizy białka w solance.

6.2.12. Zawartość produktów hydrolizy białka PHB(A) - tyrozyna

Zawartość PHB(A) w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego została przedstawiona na rysunku nr 31, natomiast w solance na rysunku nr 32.

Czas dojrzewania solonych filetów ze śledzia atlantyckiego oraz zastosowane membrany o różnej zdolności rozdzielczej wpływały na zmiany zawartości PHB(A), określających udział aminokwasów, w szczególności tyrozyny, w mięsie solonych filetów oraz w solance.

We wszystkich próbach stwierdzono wzrost zawartości PHB(A) w mięsie do momentu osiągnięcia dojrzałości konsumpcyjnej. W pierwszej dobie procesu najwyższą zawartością PHB(A) odznaczała się próba B (60,19 mg%), a następnie próba 1,4 (47,03 mg%). Próba 50 charakteryzowała się zawartością PHB(A) na poziomie 40,39 mg%, natomiast próba 300 zawartością równą 37,16 mg%. Najniższą zawartością na tym etapie dojrzewania mięsa solonych filetów odznaczała się próba K, która zawierała 23,30 mg% PHB(A), natomiast próba 150 charakteryzowała się zawartością PHB(A) na poziomie 27,56 mg%.

Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą zawartość PHB(A) w mięsie odnotowano dla próby B (88,69 mg%), natomiast najniższą dla próby K (29,24 mg%). Zawartość PHB(A) w próbie 1,4 wynosiła 75,57 mg%. Zawartość PHB(A) w próbie 50 znajdowała na poziomie 64,64 mg%, natomiast w próbie 150 na poziomie 38,80 mg%. Próba 300 charakteryzowała się zawartością PHB(A) na poziomie 52,52 mg%.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą zawartością PHB(A) odznaczała się próba B (145,58 mg%) i próba 1,4 (140,07 mg%), z kolei najniższą zawartością PHB(A) spośród wszystkich badanych prób na tym samym etapie dojrzałości odznaczała się próba K (95,36 mg%).

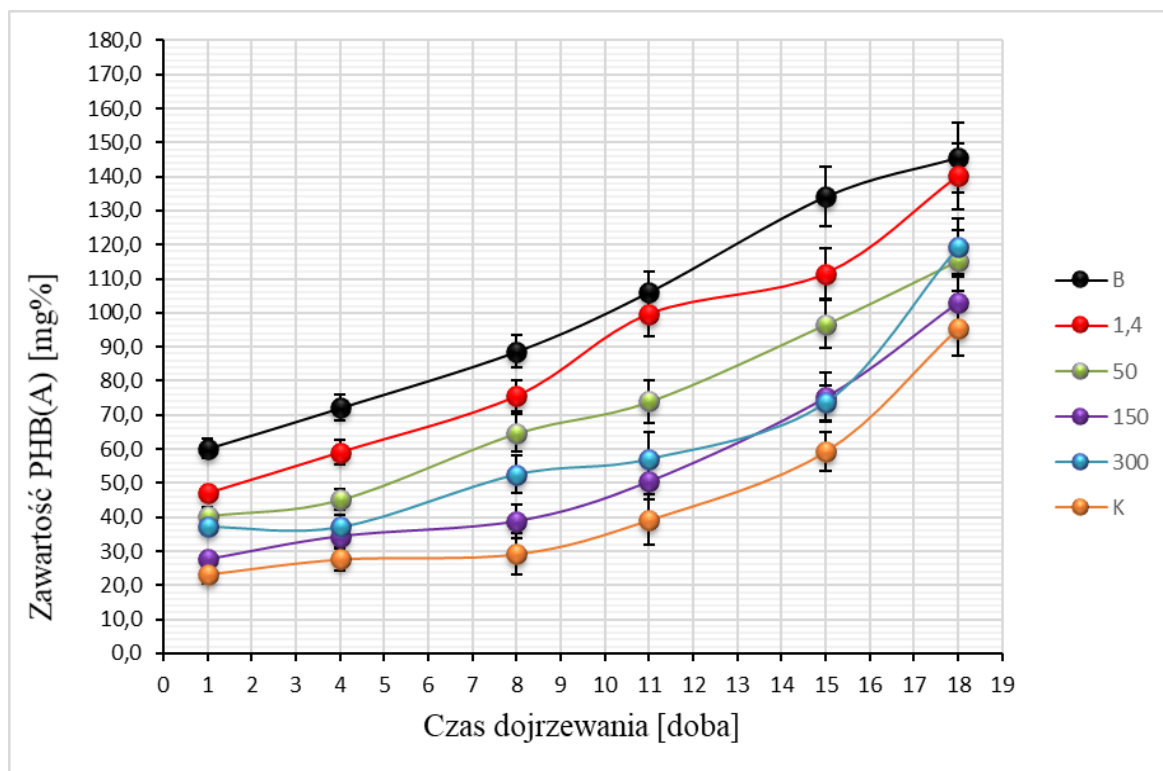
Zawartość PHB(A) w solankach, podobnie jak w mięsie, wzrastała w czasie całego procesu dojrzewania. Na początku procesu najniższą zawartość PHB(A) stwierdzono w próbie 50 (26,46 mg%), a najwyższą w próbie 1,4 (46,77 mg%). Próba K zawierała 33,67 mg% PHB(A), natomiast próba B zawierała 44,45 mg% PHB(A). Zawartość PHB(A) na tym etapie dojrzałości w próbie 150 był na poziomie 29,22 mg%, z kolei w próbie 300 na poziomie 39,87 mg%.

Na etapie dojrzałości przemysłowej mięsa filetów najwyższą zawartością PHB(A) w solance nadal charakteryzowała się próba 1,4 (64,91 mg%). Na tym etapie dojrzałości zawartość PHB(A) w próbie B wynosiła 58,17 mg%, natomiast w próbie 300 była na poziomie 48,80 mg%. Próby K i 150 odznaczały się zawartością PHB(A) kolejno na

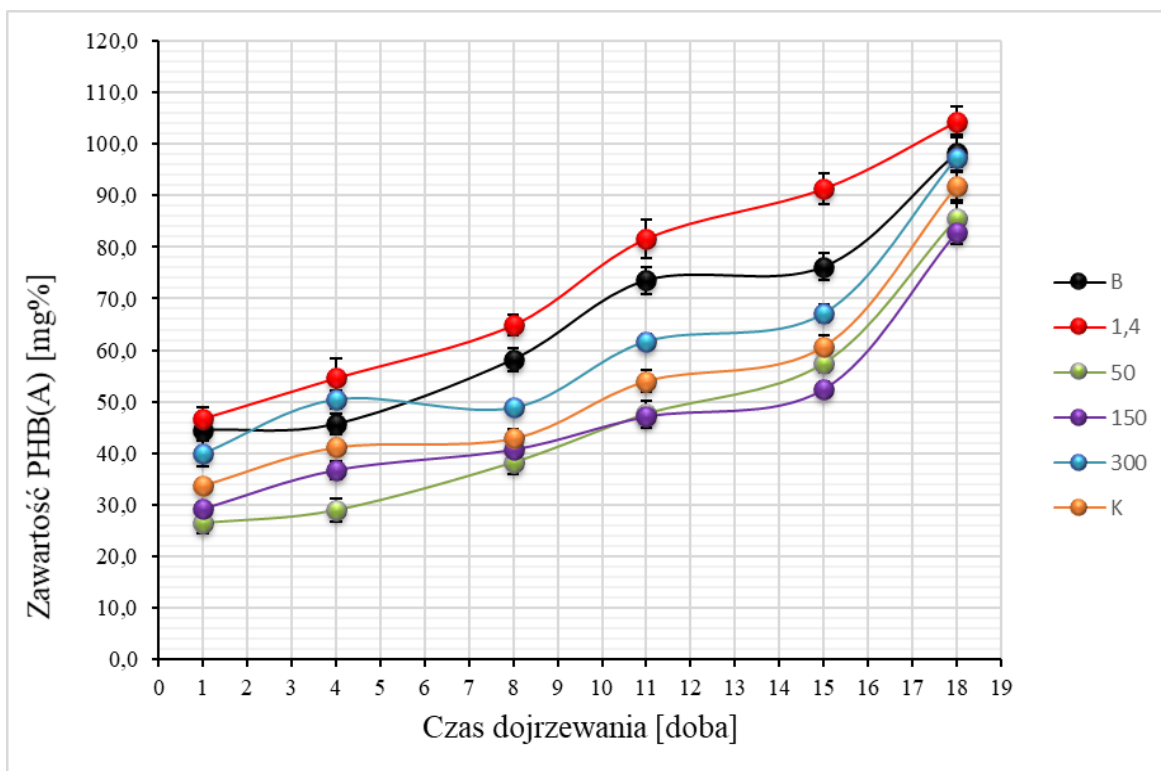
poziomie: 42,84 mg% oraz 40,70 mg%. Najniższą zawartością PHB(A) w solance na tym etapie procesu odznaczała się próba 50 (38,25 mg%).

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej mięsa solonego śledzia stwierdzono, że najniższą zawartością PHB(A) w solance odznaczała się próba 150 (82,75 mg%), natomiast najwyższą, spośród badanych prób w czasie trwania całego procesu próba 1,4 (104,30 mg%). Zawartość PHB(A) w próbach B i 300 była zbliżona i wynosiła: 98,25 mg% oraz 97,36 mg%. Próba K zawierała 91,92 mg% PHB(A), natomiast próba 50 odznaczała się zawartością PHB(A) na poziomie 85,52 mg%.

Porównanie zmian zawartości PHB(A) w mięsie i solance w czasie dojrzewania mięsa filetów wykazało równomierny wzrost zawartości PHB(A) w mięsie filetów solonych i solance.



Rys. 31. Zawartość przyrostu jednostkowego PHB(A) produktów hydrolizy białka w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego.



Rys. 32. Zawartość przyrostu jednostkowego PHB(A) produktów hydrolizy białka w solance.

6.2.13. Wartość wskaźnika TBA

ZAWARTOŚĆ WTÓRNYCH PRODUKTÓW UTLENIANIA TŁUSZCZU (TBA)

Wartość wskaźnika TBA w lipidach mięsa filetów solonych śledzia atlantyckiego została przedstawiona na rysunku nr 33, natomiast w lipidach, które przeszły do solanki na rysunku nr 34.

Wartość wskaźnika TBA badanych prób mięsa i solanki wzrastała wraz z wydłużającym się czasem procesu dojrzewania, a także w zależności od zdolności rozdzielczej membrany.

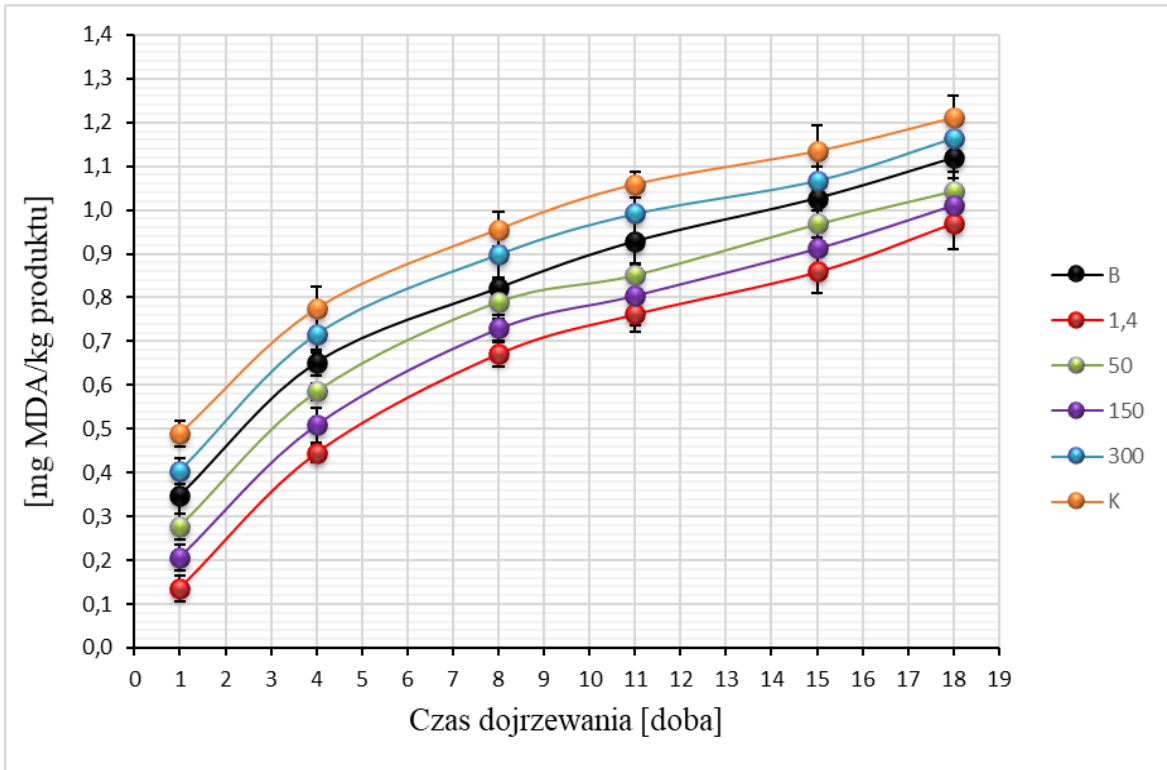
W pierwszej dobie procesu najwyższą wartość wskaźnika TBA w mięsie filetów solonych stwierdzono w próbce K (0,49 mg MDA/kg produktu), natomiast najniższą w próbce 1,4 (0,14 mg MDA/kg produktu). W próbce 300 wartość wskaźnika TBA na tym etapie dojrzałości wyniosła 0,40 mg MDA/kg produktu. Wartość wskaźnika TBA w przypadku próby 50 wyniosła 0,28 mg MDA/kg produktu, natomiast w próbce 150 wyniosła 0,21 mg MDA/kg produktu. W próbce B na tym etapie dojrzałości wartość wskaźnika TBA wyniosła 0,35 mg MDA/kg produktu.

Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą wartość wskaźnika TBA stwierdzono dla próby 300 (0,90 mg MDA/kg produktu). W próbie 50 i 150 wartość wskaźnika TBA była zbliżona i wyniosła kolejno 0,79 mg MDA/kg produktu oraz 0,73 mg MDA/kg produktu. Próba 1,4 charakteryzowała się wartością wskaźnika TBA na poziomie 0,67 mg MDA/kg produktu. Próba B odznaczała się wartością wskaźnika TBA na poziomie 0,82 mg MDA/kg produktu, z kolei próba K wartością na poziomie 0,96 mg MDA/kg produktu.

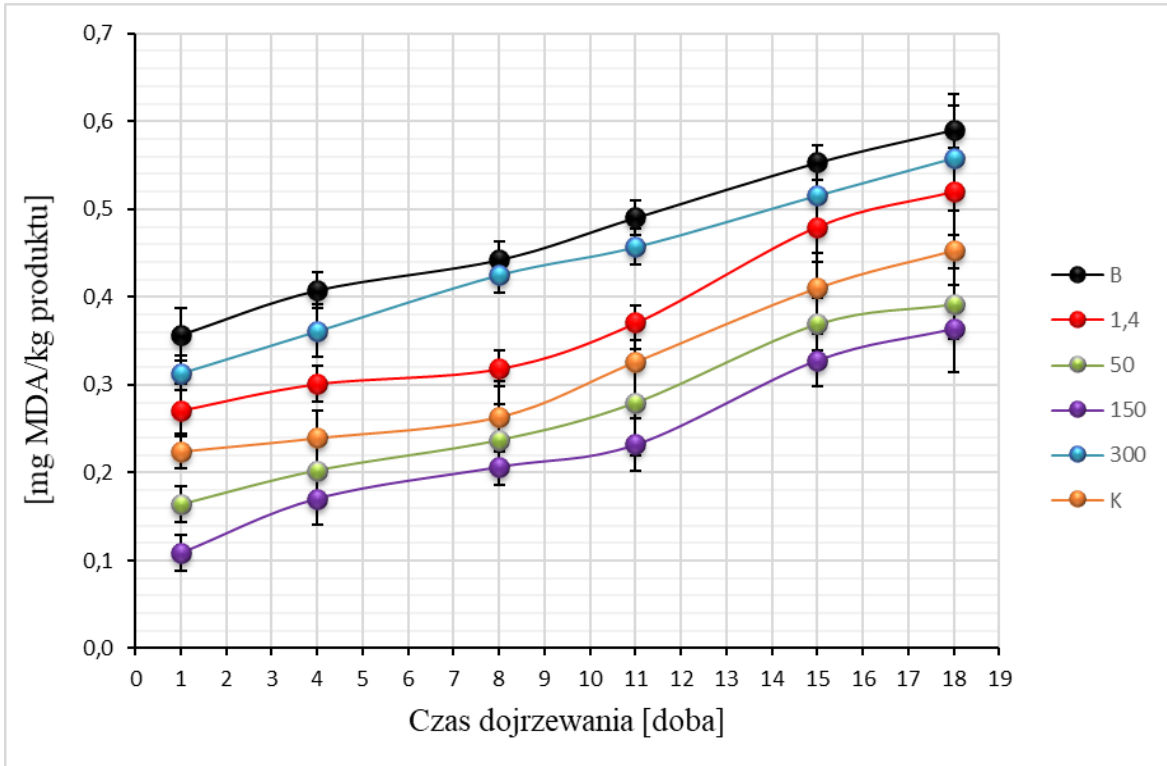
Po osiągnięciu dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą wartość wskaźnika TBA odnotowano dla próby K (1,21 mg MDA/kg produktu), natomiast najniższą wartość tego wskaźnika odnotowano w próbie 1,4 na poziomie 0,97 mg MDA/kg produktu. Stwierdzono, że wartość wskaźnika TBA w próbie B wyniosła 1,12 mg MDA/kg produktu, natomiast jego wartości w próbie 300 była na poziomie 1,17 mg MDA/kg produktu. Wartość wskaźnika TBA w próbie 50 wyniosła 1,04 mg MDA/kg produktu, z kolei w próbie 150 była na poziomie 1,01 mg MDA/kg produktu.

Obserwując zmiany wartości wskaźnika TBA w lipidach solanek wszystkich prób w czasie całego procesu dojrzewania wyższą wartość wskaźnika TBA stwierdzono w pierwszej dobie procesu w przypadku próby B (0,36 mg MDA/kg produktu), próby 300 (0,31 mg MDA/kg produktu) oraz próby 1,4 (0,27 mg MDA/kg produktu). Niższymi wartościami wskaźnika TBA odznaczała się próba 150 (0,11 mg MDA/kg produktu), próba 50 (0,16 mg MDA/kg produktu) oraz próba K (0,22 mg MDA/kg produktu). Po osiągnięciu dojrzałości przemysłowej mięsa stwierdzono wzrost wartości wskaźnika TBA w solankach prób B, 300 oraz 1,4 odpowiednio: do 0,44 mg MDA/kg produktu, 0,43 mg MDA/kg produktu oraz 0,32 mg MDA/kg produktu. Próba K charakteryzowała się wartością wskaźnika TBA na poziomie 0,26 mg MDA/kg produktu, próba 50 na poziomie 0,24 mg MDA/kg produktu, natomiast próba 150 na poziomie 0,21 mg MDA/kg produktu.

Badając zmiany wartości wskaźnika TBA tłuszczu w czasie całego procesu dojrzewania mięsa solonych filetów śledzia atlantyckiego odnotowano, że wyższą wartością wskaźnika TBA charakteryzowało się mięso filetów solonych niż solanki.



Rys. 33. Zawartość wtórnych produktów utleniania tłuszczu w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego przy absorbancji 533 nm.



Rys. 34. Zawartość wtórnych produktów utleniania tłuszczu w solance przy absorbancji 533 nm.

6.2.14. Zawartości histaminy w mięsie filetów solonych i solance

Zawartości histaminy w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego została przedstawiona na rysunku nr 35, natomiast w solance na rysunku nr 36.

Zawartość histaminy w badanych próbach mięsa filetów solonych nieznacznie wzrastała w czasie dojrzewania, niezależnie od użytych membran o określonych zdolnościach rozdzielczych.

W czasie trwania całego procesu wyższą zawartością histaminy w mięsie solonego śledzia charakteryzowała się próba B oraz próba 50, w których jej zawartość kolejno wyniosła: 3,19 mg% oraz 2,53 mg%. Próba 1,4 odznaczała się najniższą zawartością histaminy (1,06 mg%), natomiast próba K zawartością na poziomie 1,36 mg%. Próby 150 i 300 charakteryzowały się taką samą zawartością histaminy, tj. 2,09 mg%.

Na etapie dojrzałości przemysłowej filetów najwyższą zawartość histaminy w mięsie odnotowano w próbie 50 (5,60 mg%), natomiast najniższą w próbie K (3,70 mg%). Zawartość histaminy w próbie 150 wyniosła 4,76 mg%, natomiast w próbie B została odnotowana na poziomie 4,99 mg%. W próbie 1,4 zawartość histaminy wyniosła 5,23 mg%, z kolei w próbie 300 znajdowała się na poziomie 3,89 mg%.

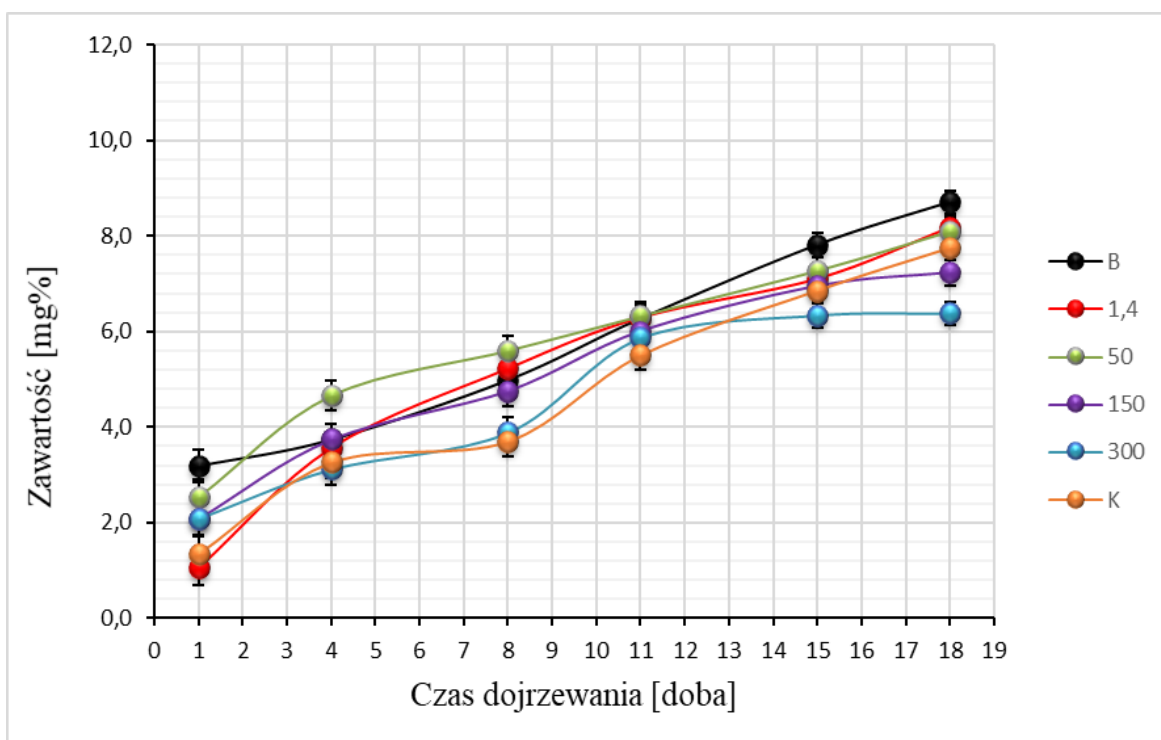
Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą zawartością histaminy odznaczała się próba B (8,71 mg%), a następnie próby 1,4 i 50, zawierające zbliżoną ilość histaminy, odpowiednio: 8,17 mg% oraz 8,10 mg%. W próbie K stwierdzono zawartość histaminy w mięsie śledzia na poziomie 7,75 mg%, w próbie 150 jej zawartość wyniosła 7,23 mg%. Najniższą zawartość histaminy spośród wszystkich badanych prób na tym samym etapie dojrzałości stwierdzono dla próby 300 (6,39 mg%).

Zawartość histaminy w solankach rosła do około jedenastej doby dojrzewania, po czym się ustabilizowała. Wyjątkiem była próba B, dla której stwierdzono dalszy wzrost ilości histaminy w czasie dojrzewania filetów śledziowych. W pierwszej dobie procesu najwyższą zawartością histaminy odznaczała się próba B (1,26 mg%), natomiast najniższą zawartość histaminy w pierwszej dobie procesu stwierdzono dla próby K (0,13 mg%). Próby 150 i 300 odznaczały się zawartością histaminy kolejno na poziomie 0,45 mg% oraz 0,34 mg%. W przypadku prób 50 i 1,4 stwierdzono bardzo zbliżoną zawartością histaminy, odpowiednio: 0,74 mg% i 0,77 mg%.

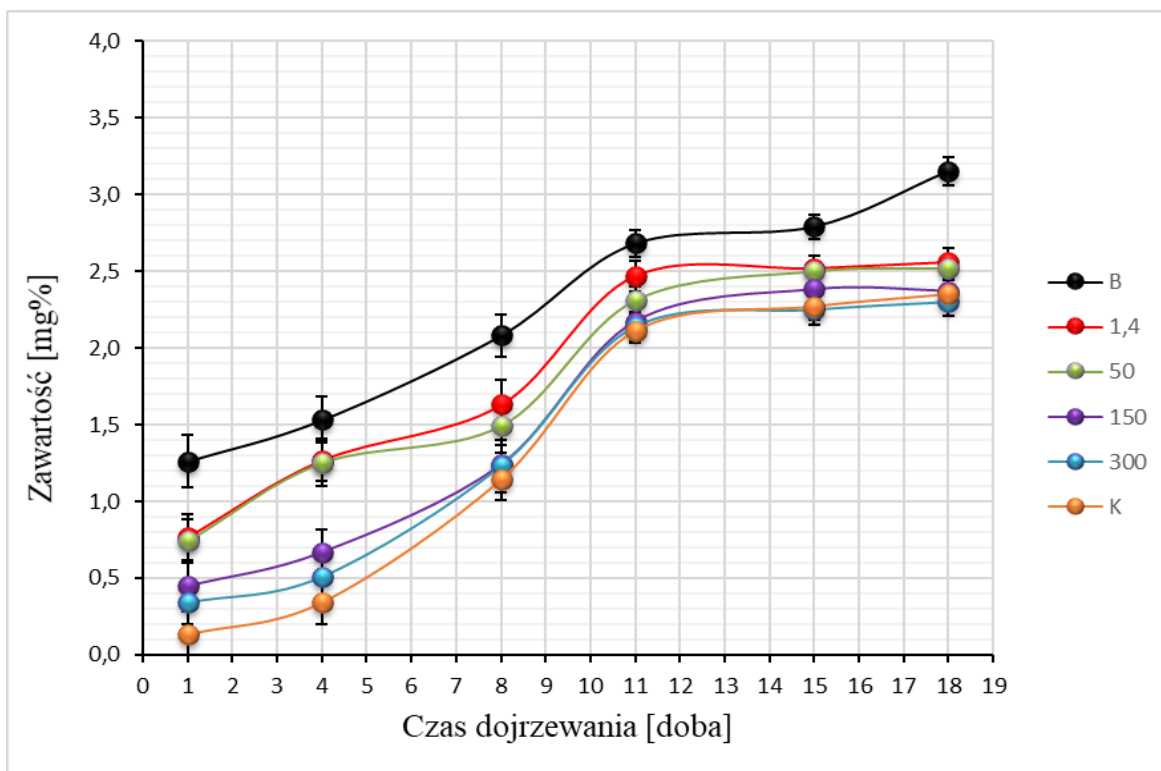
Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą zawartością histaminy w solance nadal odznaczała się próba B (2,08 mg%), a następnie próba 1,4 (1,63 mg%), natomiast najniższą wciąż próba K (1,14 mg%). W próbie 50 zawartość histaminy stwierdzono na

poziomie 1,49 mg%. W próbach 150 i 300 zawartość histaminy była na bardzo zbliżonym poziomie, odpowiednio: 1,24 mg% i 1,23 mg%.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej mięsa śledzia solonego najwyższą zawartością histaminy w solance charakteryzowała się próba B (3,15 mg%), natomiast najniższą próba 300 (2,30 mg%). Na tym etapie próba 50 i próba 1,4 odznaczały się zbliżoną zawartością histaminy, odpowiednio: 2,52 mg% i 2,56 mg%. Również próba 150 i K charakteryzowały się zbliżoną zawartością histaminy, odpowiednio: 2,37 mg% oraz 2,35 mg%.



Rys. 35. Zawartość histaminy w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego.



Rys. 36. Zawartość histaminy w solance pozostałej po soleniu filetów śledzia atlantyckiego.

6.2.15. Wartość liczby nadtlenkowej (LOO)

LOO lipidów mięsa filetów solonych śledzia atlantyckiego została przedstawiona na rysunku nr 37.

Liczby nadtlenkowe lipidów badanych prób wzrastały wraz z wydłużającym się czasem procesu dojrzewania, a także w zależności od użytych membran o określonej zdolności rozdzielczej. W czasie trwania całego procesu najwyższą zawartością tlenu aktywnego (LOO) charakteryzowała się próba 300, następnie próba 150 oraz 50. W próbie kontrolnej (K) zawartość tlenu aktywnego do osiągnięcia stanu dojrzałości przemysłowej była wyższa niż w próbie wstępnie oczyszczonej (1,4), natomiast później LOO próby kontrolnej była niższa niż próby 1,4. Próba nieoczyszczona (B) w czasie całego procesu charakteryzowała się najniższą LOO aż do momentu osiągnięcia dojrzałości konsumpcyjnej.

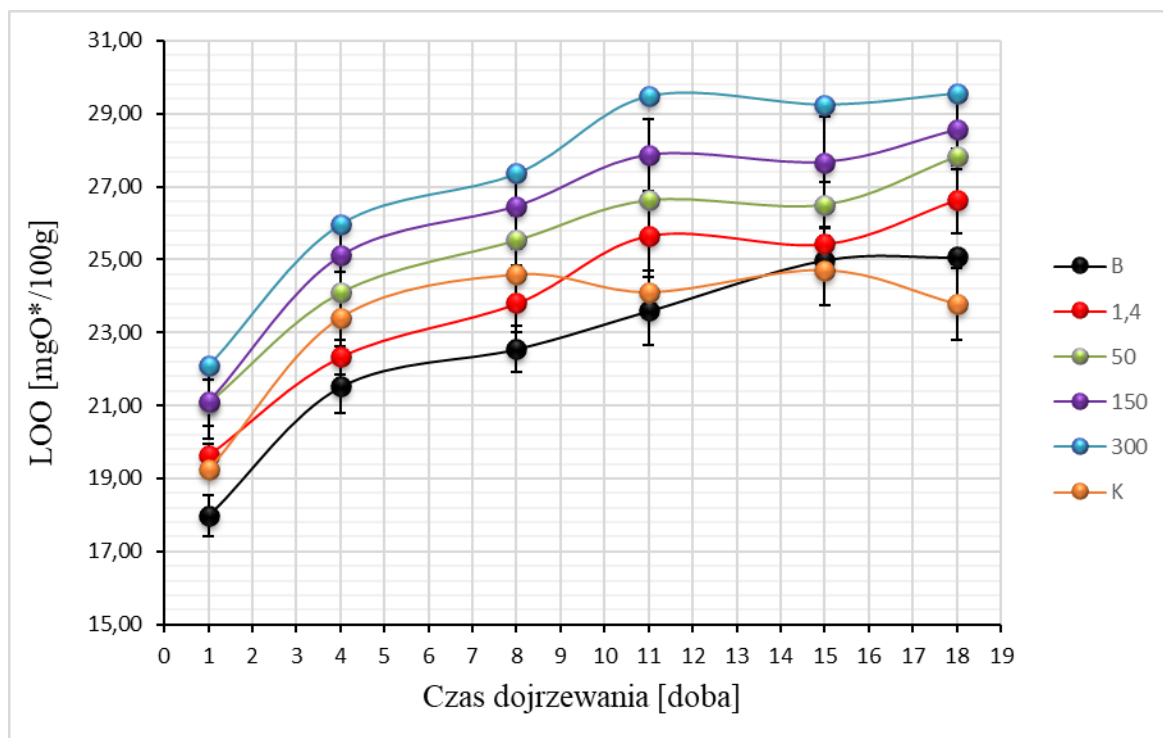
W pierwszej dobie procesu najwyższą LOO w mięsie filetów solonych stwierdzono w próbie 300 (22,11 mgO*/100 g tłuszczu), natomiast najniższą w próbie B (17,98 mgO*/100 g tłuszczu). W próbie 1,4 na tym etapie dojrzałości LOO wyniosła 19,62 mgO*/100 g tłuszczu, natomiast w próbie K była na poziomie 19,26 mgO*/100 g tłuszczu.

Próby 50 i 150 charakteryzowały się zbliżoną zawartością tlenu aktywnego, wynoszącą odpowiednio: 21,07 i 21,11 mgO*/100 g tłuszczu.

Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą LOO spośród prób poddanych oczyszczaniu stwierdzono dla próby 300 (27,36 mgO*/100 g tłuszczu) oraz prób 150 i 50, w których aktywność tlenu aktywnego była kolejno na poziomie: 26,47 i 25,53 mgO*/100g tłuszczu. Najniższą LOO stwierdzono w przypadku próby 1,4 (23,80 mgO*/100 g tłuszczu).

Po osiągnięciu dojrzałości konsumpcyjnej wyższą LOO charakteryzowała się wciąż próba 300 (29,55 mgO*/100 g tłuszczu) oraz próba 150 (28,55 mgO*/100 g tłuszczu). Najniższą LOO stwierdzono dla próby K (23,77 mgO*/100 g tłuszczu). W przypadku próby B zawartość LOO odnotowano na poziomie 25,07 mgO*/100 g tłuszczu. Próba 50 wykazywała zawartość tlenu aktywnego na poziomie 27,82 mgO*/100 g tłuszczu, z kolei próba 1,4 wykazywała zawartość 26,65 mgO*/100 g tłuszczu.

Analizując czas procesu dojrzewania wpływający na zmiany LOO wszystkich prób mięsa solonych filetów odnotowano równomierny wzrost wraz z wydłużającym się czasem procesu dojrzewania.



Rys. 37. Liczba nadtlenkowa (LOO) lipidów mięsa solonych filetów śledzia atlantyckiego.

6.2.16. Wartość liczby anizydynowej (LA)

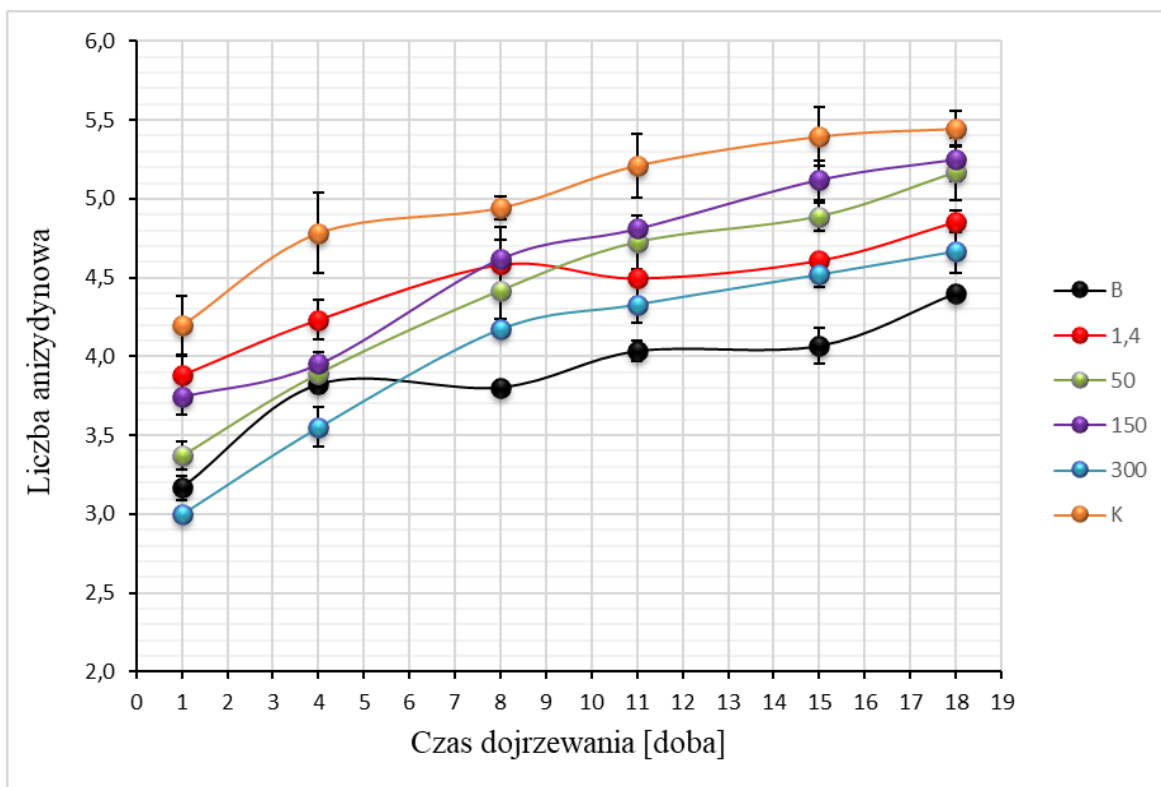
Wartość LA tłuszczu mięsa filetów solonych śledzia atlantyckiego została przedstawiona na rysunku nr 38.

Liczba anizydynowa we wszystkich badanych próbach wzrastała wraz z upływającym czasem dojrzewania oraz użyciem membran o określonej zdolności rozdzielczej. W przypadku wszystkich analizowanych prób najwyższą LA w trakcie całego procesu odznaczała się próba kontrolna (K). Spośród pozostałych prób do momentu dojrzałości przemysłowej najwyższą wartość LA odnotowano w przypadku próby wstępnie oczyszczonej (1,4), natomiast od etapu dojrzałości przemysłowej aż do osiągnięcia dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą wartość LA stwierdzono dla próby 150. Próba 50 przez cały czas trwania procesu charakteryzowała się wysoką LA, a od etapu dojrzałości przemysłowej LA próby wstępnie oczyszczonej (1,4) była niższa od próby 50, ale wyższa niż w próbie 300. Najniższą zawartością aldehydów od pierwszej do ósmej doby procesu charakteryzowała się próba 300, natomiast od ósmej doby próba nieoczyszczona (B).

W pierwszej dobie procesu najwyższą zawartością LA charakteryzowała się próba K (4,20), natomiast w przypadku próby 300 zawartość aldehydów była najniższa, wynosiła: 3,00. W tłuszczu próby 50 i próby B wartość LA znajdowała się kolejno na poziomie: 3,37 oraz 3,17. W przypadku próby 1,4 i 150 LA charakteryzowała się zbliżonymi wartościami, odpowiednio: 3,88 i 3,75.

Na etapie dojrzałości przemysłowej najniższą LA odznaczała się próba B (3,80), z kolei najwyższą zawartość aldehydów wykazano w przypadku próby K (4,94). Próby 1,4 i 150 charakteryzowały się natomiast zbliżoną LA, odpowiednio: 4,58 oraz 4,62. LA oznaczona w tłuszczu próby 50 wyniosła 4,42. W przypadku próby 300 zawartość LA była na poziomie 4,17.

W ostatnim etapie procesu najwyższą LA odznaczała się próba K (5,44), natomiast najniższą próba B (4,40). Wykazano, że próba 50 i 150 odznaczają się zbliżonymi zawartościami aldehydów w tłuszczu, odpowiednio: (5,17 i 5,25), natomiast LA tłuszczu próby 1,4 odznaczała się zawartością na poziomie 4,86. Próba 300 odznaczała się zawartością aldehydów w tłuszczu na poziomie 4,67.



Rys. 38. Liczba anizydynowa (LA) w tłuszczu mięsa filetów solonych śledzia atlantyckiego.

6.2.17. Wartość liczby kwasowej (LK)

Wartość LK tłuszczu mięsa filetów solonych śledzia atlantyckiego została przedstawiona na rysunku nr 39.

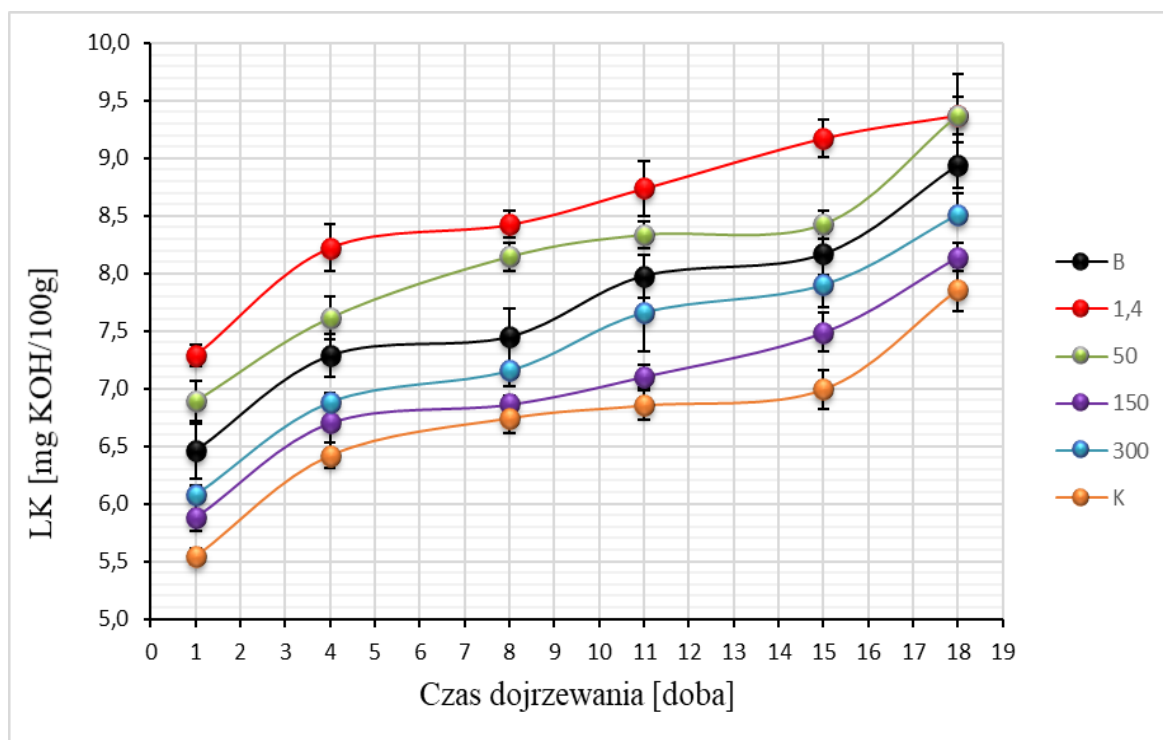
Liczba kwasowa oznaczona w tłuszczu badanych prób wzrastała wraz z wydłużającym się czasem dojrzewania, a także w zależności od użytych membran o określonej zdolności rozdzielczej. W czasie trwania całego procesu najwyższą zawartością wolnych kwasów tłuszczowych charakteryzowała się próba wstępnie oczyszczona (1,4), następnie próba 50 oraz próba nieoczyszczona (B). Próba 300 odznaczała się niższą LK w stosunku do próby nieoczyszczonej (B), natomiast wyższą w odniesieniu do próby 150 przez cały czas trwania procesu. Najniższą LK charakteryzowała się natomiast próba kontrolna (K).

W pierwszej dobie procesu najwyższą zawartość wolnych kwasów tłuszczowych stwierdzono w tłuszczu próby 1,4 (7,29 mg KOH/100 g tłuszczu), natomiast najniższą w próbce K (5,54 mg KOH/100 g tłuszczu). Zawartość wolnych kwasów tłuszczowych w tłuszczu próby B odnotowano na poziomie 6,46 mg KOH/100 g tłuszczu, z kolei w przypadku próby 150 na poziomie 5,88 mg KOH/100 g tłuszczu. LK tłuszczu próby 50

wynosiła 6,89 mg KOH/100g tłuszczu, natomiast próby 300 była na poziomie 6,08 mg KOH/100 g tłuszczu.

Na etapie dojrzałości przemysłowej próba 1,4 (8,42 mg KOH/100 g tłuszczu) nadal charakteryzowała się najwyższą LK, natomiast próba K (6,74 mg KOH/100 g tłuszczu) najniższą. Zawartość wolnych kwasów tłuszczowych w próbie 300 znajdowała się na poziomie 7,16 mg KOH/100 g tłuszczu, w próbie 150 na poziomie 6,86 mg KOH/100g tłuszczu, natomiast w próbie B wyniosła 7,45 mg KOH/100 g tłuszczu. LK tłuszczu próby 50 odznaczała się zawartością 8,14 mg KOH/100 g tłuszczu.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą zawartość LK tłuszczu odnotowano w próbie 1,4 (9,37 mg KOH/100 g tłuszczu), natomiast najniższą w próbie K (7,86 mg KOH/100 g tłuszczu). Próby 50 i 1,4 charakteryzowały się zbliżoną LK, odpowiednio: 9,36 oraz 9,37 mg KOH/100 g tłuszczu. Zawartość wolnych kwasów tłuszczowych w próbie 300 odnotowano na poziomie 8,51 mg KOH/100 g tłuszczu, z kolei w przypadku próby 150 wykazano zawartość 8,14 mg KOH/100 g tłuszczu. LK tłuszczu próby B odznaczała się zawartością 8,94 mg KOH/100 g tłuszczu.



Rys. 39. Wartość liczby kwasowej (LK) w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego.

6.2.18. Wskaźnik oksydacji tłuszczu TOTOX wartości ogólnego stopnia utlenienia tłuszczu w mięsie filetów śledzia atlantyckiego

Wartość wskaźnika TOTOX mięsa filetów solonych śledzia atlantyckiego została przedstawiona na rysunku nr 40.

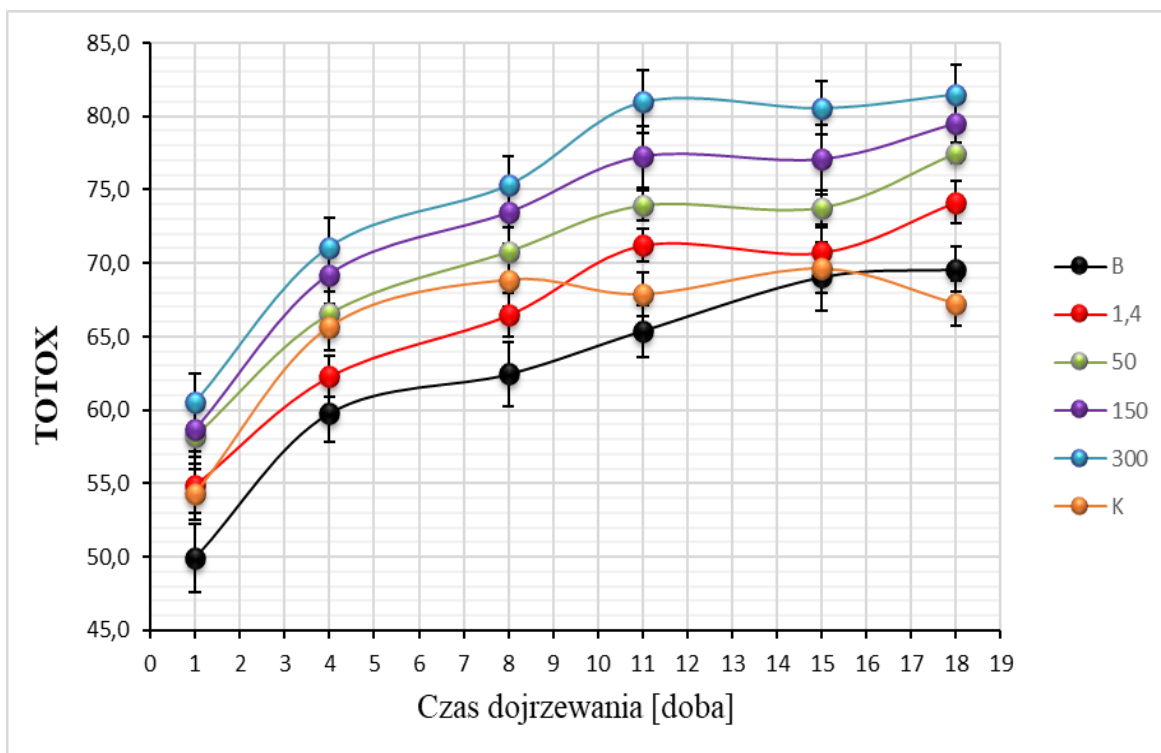
Najwyższą wartością wskaźnika TOTOX w trakcie procesu odznaczała się próba 300, następnie próba 150 oraz próba 50. Najniższą wartość tego wskaźnika stwierdzono w przypadku próby nieoczyszczonej (B), przy czym na etapie dojrzałości konsumpcyjnej wartość wskaźnika TOTOX dla tłuszczu tej próby była wyższa w stosunku do próby kontrolnej (K), charakteryzującej się najniższą wartością wskaźnika TOTOX. Próba wstępnie oczyszczona (1,4) do ósmej doby procesu odznaczała się niższą wartością wskaźnika TOTOX niż próba kontrolna (K), natomiast od ósmej doby aż do końca procesu wartość tego wskaźnika była wyższa w stosunku do próby K, charakteryzującej się na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najniższą wartością wskaźnika TOTOX.

W pierwszej dobie procesu najwyższą wartość wskaźnika TOTOX stwierdzono w przypadku próby 300 (60,49), natomiast najniższą w próbie B (49,92). Wartość wskaźnika TOTOX w przypadku próby 50 i 150 była zbliżona, odpowiednio: 58,16 oraz 58,62. Podobną zależność stwierdzono w przypadku próby 1,4 i K, gdzie wartość wskaźnika TOTOX wyniosła: 54,90 dla próby 1,4 i 54,28 dla próby K.

Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą wartością wskaźnika TOTOX charakteryzowała się wciąż próba 300 (75,32), natomiast najniższą próba B (62,44). Wartość wskaźnika TOTOX w przypadku próby 150 znajdował się na poziomie 73,43 natomiast w przypadku próby 50 na poziomie 70,79. Próba 1,4 wykazywała wartość wskaźnika TOTOX na poziomie 66,47 z kolei próba K na poziomie 68,85.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą wartość wskaźnika TOTOX stwierdzono ponownie dla próby 300 (81,50), natomiast najniższą w tym przypadku dla próby K (67,25). Wartość wskaźnika TOTOX próby B znajdowała się na poziomie 69,58. Wartość wskaźnika TOTOX tłuszczu próby 1,4 i próby 150 odnotowano kolejno na poziomie 74,15 oraz 79,49. Próba 50 wykazała wartość wskaźnika TOTOX na poziomie 77,49.

Wartość wskaźnika TOTOX badanych prób w czasie dojrzewania mięsa solonych filetów wzrastała wraz z czasem dojrzewania.



Rys. 40. Wartość ogólnego stopnia utlenienia tłuszczu w mięsie filetów solonych śledzia atlantyckiego.

6.2.19. Barwa - parametr L* (jasność mięsa)

Jasność mięsa (parametr barwy L*) filetów solonych śledzia atlantyckiego została przedstawiona w tabeli nr 7.

Czas dojrzewania solonych filetów ze śledzia atlantyckiego oraz stosowane membrany wpływały na zmiany jasności mięsa solonych filetów.

Analiza prób pod kątem jasności barwy wykazała, że najwyższą wartością parametru L* do momentu dojrzałości przemysłowej odznaczała się próba K. Nieznacznie mniejszą jasnością w tym samym czasie charakteryzowała się próba 300. W pozostałych przypadkach w czasie trwania procesu dojrzewania jasność mięsa poszczególnych prób zmieniała się nieregularnie.

W pierwszej dobie procesu najwyższą wartość parametru L* stwierdzono w przypadku próby K (56,05), natomiast najniższą w próbie B (51,13). Jasność barwy w przypadku próby 50 i 1,4 była zbliżona i wyniosła odpowiednio: 52,33 oraz 52,17. Wartość parametru L* mięsa próby 300 wyniosła 54,93 natomiast próby 150 była na poziomie 53,42.

Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą jasnością mięsa charakteryzowała się wciąż próba K (56,33), najniższą próba 1,4 (51,75). Próby 50 i 150 odznaczały się zbliżoną wartością parametru L*, odpowiednio: 53,85 oraz 53,72. Jasność barwy mięsa próby 300 wyniosła 55,40 natomiast jasność barwy próby B była na poziomie 52,43.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą wartością parametru L* po raz kolejny wyróżniała się próba K (55,17), a najniższą próby 1,4 i 150, odpowiednio: 51,17 i 51,27. Wartość parametru L* próby 300 odznaczała się na poziomie 53,17, w przypadku próby B jasność barwy wyniosła 52,20 natomiast próba 50 charakteryzowała się jasnością barwy na poziomie 54,23.

Analizując zmiany jasności mięsa w czasie dojrzewania solonych filetów ze śledzia atlantyckiego stwierdzono, że wartość parametru L* utrzymuje się na stabilnym poziomie.

6.2.20. Barwa - parametr a*

Wartość parametru a* barwy mięsa solonych filetów ze śledzia atlantyckiego, charakteryzującego udział barwy czerwonej (wartości a+) bądź zielonej (wartości a-) w całkowitej barwie mięsa zostały przedstawione w tabeli nr 7.

Czas dojrzewania solonych filetów ze śledzia atlantyckiego oraz zastosowane membrany wpływały na zmiany wartości parametru a* barwy mięsa solonych filetów, przy czym nie stwierdzono wartości ujemnych parametru a*, świadczących o zmianie profilu barwy w kierunku zwiększenia udziału barwy zielonej.

W pierwszej dobie procesu najwyższą wartością parametru a* odznaczała się próba K (4,73), natomiast najniższą próba 50 (3,90). W przypadku próby 1,4 i 150 stwierdzono zbliżoną wartość parametru a*, odpowiednio: 4,55 i 4,53. Wartość parametru a* w przypadku próby 300 wyniosła 4,17. Próba B charakteryzowała się udziałem barwy czerwonej na poziomie 4,35.

Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższy udział barwy czerwonej wykazywano dla mięsa próby K (4,40) natomiast najniższą wartość parametru a* odnotowano dla próby 50 (3,70). Udział barwy czerwonej w mięsie prób B i 150 był zbliżony i odpowiednio wyniósł: 4,08 oraz 4,12. Próba 300 charakteryzowała się udziałem barwy czerwonej na poziomie 3,85. W przypadku próby 1,4 wartość parametru a* odnotowano na poziomie 4,20.

Etap dojrzałości konsumpcyjnej charakteryzował się najwyższym udziałem barwy czerwonej w mięsie próby K (4,67), z kolei najniższym w mięsie próby 50 (4,05). W przypadku próby 150, B oraz 1,4 wykazano zbliżone wartości parametru a*, które

wyniosły odpowiednio: 4,47; 4,43 oraz 4,37. Próba 300 charakteryzowała się wartością parametru a^* na poziomie 4,23. Analizując zmiany jasności mięsa w czasie dojrzewania solonych filetów ze śledzia atlantyckiego stwierdzono, że wartość parametru a^* utrzymuje się na stabilnym poziomie.

6.2.21. Barwa - parametr b^*

Wartość parametru b^* barwy mięsa solonych filetów ze śledzia atlantyckiego, charakteryzującego udział barwy żółtej (wartości b^+) bądź niebieskiej (wartości b^-) w całkowitej barwie mięsa zostały przedstawione w tabeli nr 7.

Czas dojrzewania solonych filetów ze śledzia atlantyckiego oraz zastosowane membrany wpływały na zmiany parametru b^* barwy mięsa solonych filetów. Nie stwierdzono jednak w czasie trwania procesu dojrzewania mięsa solonych filetów śledziowych wartości ujemnych parametru b^* , świadczących o zmianie profilu barwy w kierunku zwiększenia udziału barwy niebieskiej.

W pierwszej dobie procesu stwierdzono zbliżoną wartość parametru b^* barwy mięsa w przypadku prób 1,4 (3,90) i 300 (3,88). Najniższą wartość tego parametru odnotowano w próbie 50, jej wartość odnotowano na poziomie 3,20. Udział barwy żółtej w barwie mięsa próby 150 znajdował się na poziomie (3,40), natomiast udział barwy żółtej w próbie B wyniósł 3,60. Wartość parametru b^* próby K na tym etapie procesu był na poziomie 3,77.

Na etapie dojrzałości przemysłowej próba 1,4 charakteryzowała się najwyższą wartością parametru b^* barwy mięsa, na poziomie 4,17 a próba 50 najniższą, która wyniosła 3,17. Próby 300, B i K odznaczały się zbliżonym udziałem barwy żółtej, których udział kolejno wyniósł: 3,93; 3,83 oraz 3,73. Udział barwy żółtej w mięsie próby 150 odnotowano na poziomie 3,40.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą wartością parametru b^* barwy charakteryzowała się próba B (4,20), a najniższą ponownie próba 50 (3,47). Wartość tego parametru barwy mięsa w próbie 1,4 wyniosła 3,95. Udział barwy żółtej w barwie mięsa próby 300 był na poziomie 4,07, natomiast próby 150 wyniósł 3,60. Wartość parametru b^* barwy mięsa w przypadku próby K na tym etapie dojrzałości wynosiła 3,73. Porównując wszystkie badane próby w procesie dojrzewania solonych filetów stwierdzono, że wartość parametru b^* utrzymuje się na poziomie stabilnym.

Tab. 7. Wartość parametrów barwy mięsa filetów solonych ze śledzia atlantyckiego (średnie każdorazowo z 6 powtórzeń).

Parametr barwy	Okres dojrzewania [Doba]	Próba					
		K	B	1,4	50	150	300
L*	1	56,05 ± 0,06	51,13 ± 0,33	52,17 ± 0,41	52,33 ± 1,03	53,42 ± 0,29	54,93 ± 0,33
	4	56,00 ± 0,89	51,20 ± 0,09	51,77 ± 0,08	53,85 ± 0,59	52,65 ± 2,25	54,60 ± 1,86
	8	56,33 ± 0,06	52,43 ± 0,33	51,75 ± 0,41	53,85 ± 1,03	53,72 ± 0,29	55,40 ± 0,33
	11	54,33 ± 0,52	51,57 ± 0,25	50,47 ± 0,21	53,50 ± 2,74	52,67 ± 1,03	54,67 ± 0,82
	15	54,68 ± 0,91	53,15 ± 0,15	51,17 ± 0,41	55,55 ± 0,05	53,03 ± 0,05	55,33 ± 0,52
	18	55,17 ± 0,41	52,20 ± 0,09	51,17 ± 0,41	54,23 ± 0,65	51,27 ± 0,58	53,17 ± 0,41
a*	1	4,73 ± 0,05	4,35 ± 0,05	4,55 ± 0,05	3,90 ± 0,00	4,53 ± 0,10	4,17 ± 0,05
	4	4,72 ± 0,20	4,22 ± 0,15	4,48 ± 0,19	4,02 ± 0,29	4,33 ± 0,23	4,15 ± 0,10
	8	4,40 ± 0,11	4,08 ± 0,17	4,20 ± 0,15	3,70 ± 0,11	4,12 ± 0,10	3,85 ± 0,08
	11	4,77 ± 0,05	4,30 ± 0,00	4,58 ± 0,18	3,87 ± 0,22	4,73 ± 0,08	4,15 ± 0,05
	15	4,75 ± 0,05	4,23 ± 0,29	4,35 ± 0,05	3,93 ± 0,10	4,55 ± 0,40	4,30 ± 0,00
	18	4,67 ± 0,52	4,43 ± 0,31	4,37 ± 0,27	4,05 ± 0,05	4,47 ± 0,10	4,23 ± 0,21
b*	1	3,77 ± 0,60	3,60 ± 0,18	3,90 ± 0,47	3,20 ± 0,22	3,40 ± 0,44	3,88 ± 0,44
	4	3,53 ± 0,34	3,55 ± 0,05	3,90 ± 0,24	3,12 ± 0,04	3,33 ± 0,52	3,72 ± 0,20
	8	3,73 ± 0,10	3,83 ± 0,05	4,17 ± 0,26	3,17 ± 0,41	3,40 ± 0,15	3,93 ± 0,05
	11	3,60 ± 0,45	4,25 ± 0,82	4,05 ± 0,05	3,50 ± 0,55	3,40 ± 0,46	3,87 ± 0,27
	15	3,80 ± 0,22	4,30 ± 0,33	3,97 ± 0,08	3,53 ± 0,41	3,67 ± 0,52	4,03 ± 0,36
	18	3,73 ± 0,21	4,20 ± 0,22	3,95 ± 1,04	3,47 ± 0,24	3,60 ± 0,31	4,07 ± 0,39

6.2.22. Aktywność katepsyn cysteinowych B+L

Aktywność katepsyn B+L w mięsie filetów solonych ze śledzia atlantyckiego została przedstawiona na rysunku nr 41, natomiast w solance na rysunku nr 42.

Czas dojrzewania solonych filetów ze śledzia atlantyckiego oraz zastosowane membrany rozdzielcze wpływały na zmiany aktywności katepsyn w mięsie solonych filetów.

Najwyższą aktywnością katepsyn w mięsie solonych filetów w pierwszej dobie procesu charakteryzowała się próba 150 (8,31 U_{MCA}), następnie próba 300 (7,83 U_{MCA}) i próba 50 (7,62 U_{MCA}). Najniższą aktywność odnotowano w przypadku próby 1,4 (6,13 U_{MCA}). Aktywność katepsyn w mięsie próby B wynosiła 7,28 U_{MCA} , natomiast w mięsie próby K osiągnęła poziom 6,67 U_{MCA} .

Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą aktywność katepsyn stwierdzono w mięsie próby 150 (10,83 U_{MCA}) zaś najniższą w próbce 1,4 (7,97 U_{MCA}). Aktywność katepsyn w mięsie próby 300 wynosiła 10,32 U_{MCA} , natomiast w przypadku próby 50 osiągnęła poziom 9,63 U_{MCA} . Próba B odznaczała się aktywnością katepsyn na poziomie 8,88 U_{MCA} . Aktywność katepsyn w mięsie próby K wynosiła 8,35 U_{MCA} .

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą aktywność katepsyn w mięsie odznaczała się próba 150 (14,91 U_{MCA}), z kolei najniższą na tym etapie próba K (12,18 U_{MCA}). Aktywność katepsyn w mięsie próby 50 wynosiła 13,49 U_{MCA} , natomiast w przypadku próby 300 aktywność katepsyn osiągnęła poziom 14,07 U_{MCA} . Próba 1,4 charakteryzowała się aktywnością katepsyn w mięsie na poziomie 12,47 U_{MCA} . Aktywność katepsyn w mięsie próby B na tym etapie dojrzałości wynosiła 12,93 U_{MCA} .

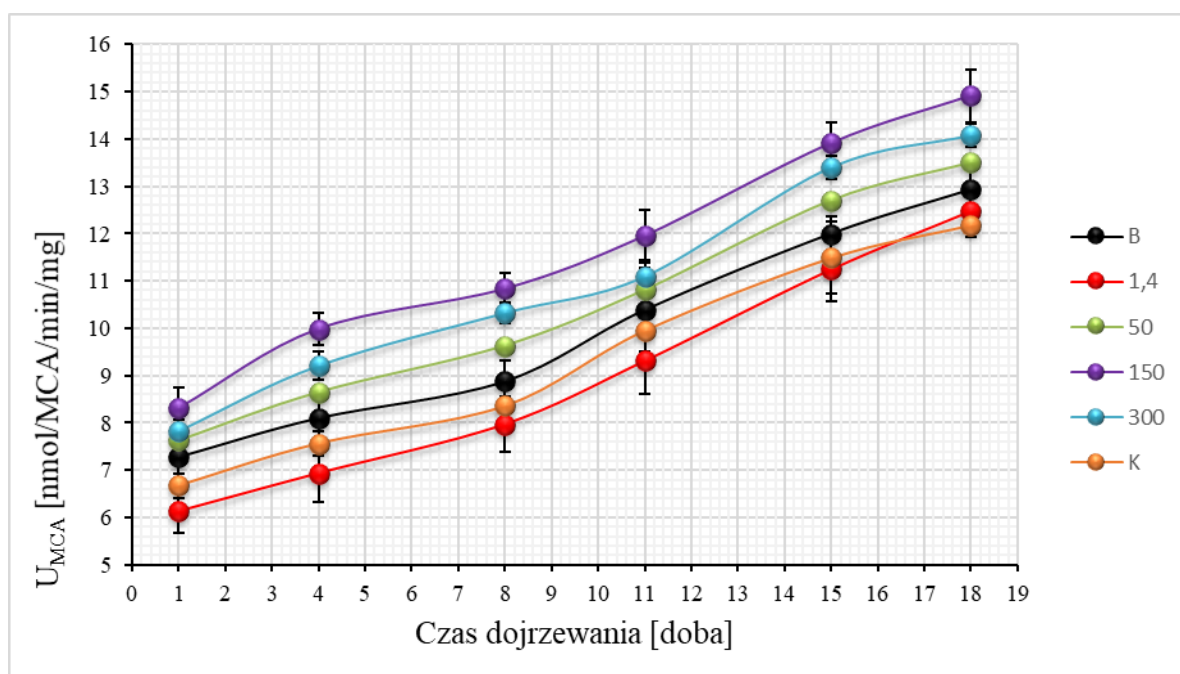
Aktywność katepsyn B+L w solankach badanych prób wzrastała wraz z wydłużającym się czasem dojrzewania oraz w zależności od użytych membran.

Najwyższą aktywność katepsyn cysteinowych w pierwszej dobie procesu odnotowano w przypadku próby 150 (20,96 U_{MCA}), natomiast najniższą w próbce B (15,73 U_{MCA}). Aktywność katepsyn cysteinowych w próbce 1,4 osiągnęła poziom 16,38 U_{MCA} , z kolei aktywność katepsyn w solance próby K wynosiła 17,76 U_{MCA} . Aktywność katepsyn w solance próby 300 była na poziomie 19,81 U_{MCA} a próby 50 na poziomie 18,71 U_{MCA} .

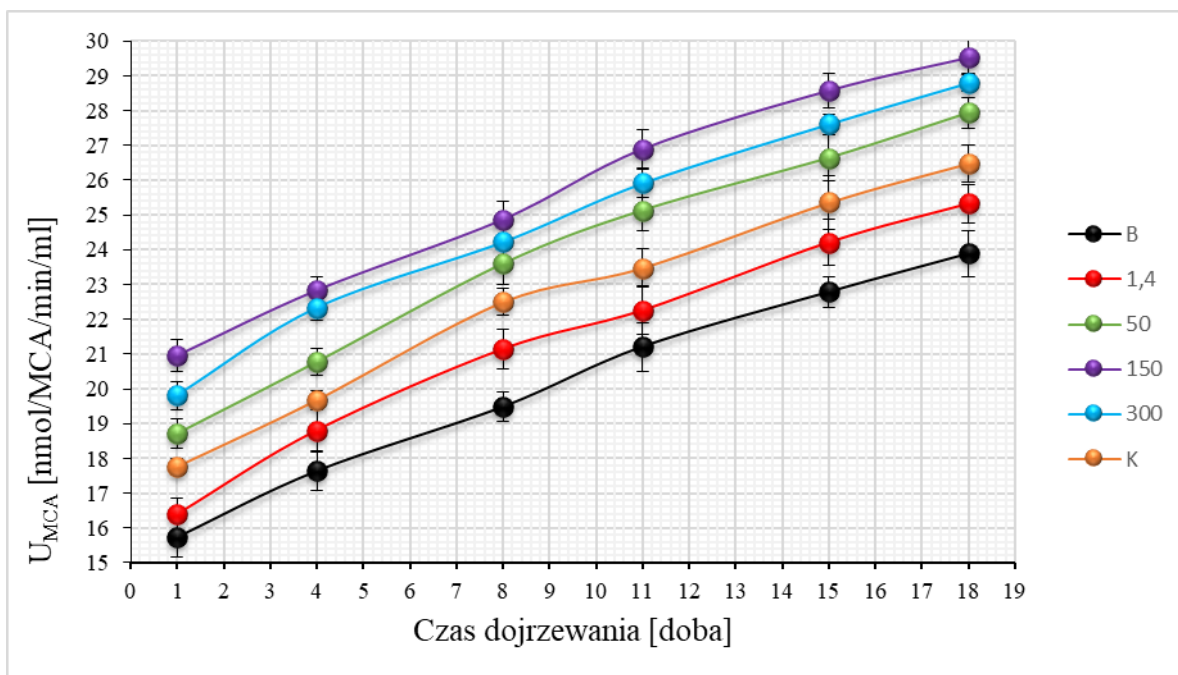
Na etapie dojrzałości przemysłowej próba 150 i 300 charakteryzowały się zbliżoną aktywnością, odpowiednio: 24,87 U_{MCA} i 24,21 U_{MCA} . Aktywność katepsyn B+L solanek prób 50, K oraz 1,4 wynosiła odpowiednio: 23,59 U_{MCA} i 22,49 U_{MCA} oraz 21,14 U_{MCA} . Próba B charakteryzowała się najniższą aktywnością tych katepsyn, na poziomie 19,48 U_{MCA} .

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą aktywnością katepsyn odznaczała się solanka próby 150 (29,53 U_{MCA}) zaś najniższą solanka próby B (23,88 U_{MCA}). Próba 300 oraz próba 50 wykazywały aktywność enzymatyczną odpowiednio na poziomie 28,81 U_{MCA} i 27,93 U_{MCA} . Próba K charakteryzowała się aktywnością katepsyn na poziomie 26,49 U_{MCA} , natomiast próba 1,4 osiągnęła aktywność enzymatyczną na poziomie 25,32 U_{MCA} .

Porównując zmiany aktywności katepsyn B+L w mięsie i solance w czasie dojrzewania mięsa solonych filetów stwierdzono równoczesny wzrost ich aktywności, przy czym aktywność katepsyn dyfundujących do solanek była znacznie wyższa niż znajdujących się w lizosomach w mięsie.



Rys.41. Aktywność katepsyn mięsa filetów solonych śledzia atlantyckiego.



Rys.42. Aktywność katapsyn w solance.

6.2.23. Analiza tekstury mięsa solonych filetów śledzia atlantyckiego

Parametry tekstury mięsa filetów solonych śledzia atlantyckiego zostały przedstawione w tabeli nr 8.

W czasie procesu dojrzewania mięsa solonych śledzi atlantyckich, w pierwszym jego etapie (wysalanie mięsa) do osiągnięcia dojrzałości przemysłowej, stwierdzono wzrost twardości, gumiaistości, zżuwalności i sprężystości mięsa. Po osiągnięciu tego stanu odnotowano sukcesywny spadek wartości wspomnianych parametrów tekstury utrzymujący się do końca procesu. W przypadku spoistości i elastyczności stwierdzono spadek wartości tych parametrów, począwszy od pierwszej doby procesu aż do momentu osiągnięcia dojrzałości konsumpcyjnej.

W pierwszej dobie procesu najbardziej twarde było mięso próby 150 (11,45N), natomiast najbardziej miękkie mięso próby 300 (7,50N). Twardość mięsa próby 50 wynosiła 10,55N a twardość mięsa próby B wynosiła 9,93N. Twardość mięsa próby 1,4 i K kolejno wynosiła: 8,76N oraz 8,25N. Na etapie dojrzałości przemysłowej najtwardsze było mięso próby 150 (15,00N), a najmniej twarde mięso próby 300 (10,55N). Twardość mięsa próby 50 wynosiła 14,15N. Twardość mięsa pozostałych prób wynosiła odpowiednio: próba B (12,95N), próba 1,4 (12,25N) i próba K (11,25N). Etap dojrzałości konsumpcyjnej charakteryzował się taką samą zależnością między rodzajem próby a twardością mięsa. Najwyższą wartość twardości odnotowano dla mięsa próby 150

(11,75N), a najniższą dla mięsa próby 300 (7,75N). Twardość mięsa pozostałych prób układała się w tej samej kolejności jak w przypadku wcześniejszych etapów procesu dojrzewania.

W pierwszej dobie procesu najwyższą wartość gumistości stwierdzono w przypadku mięsa próby 300 (6,50N), zaś najniższą dla mięsa próby 150 (4,10N). Mięso próby K charakteryzowało się wartością tego parametru na poziomie 5,65N. Mięso próby 50 odznaczało się gumistością na poziomie 5,35N. Wartość gumistości mięsa solonych filetów próby B wyniosła 4,75N a próby 1,4 wyniosła 4,35N. Na etapie dojrzałości przemysłowej odnotowano taką samą zależność jak w przypadku pierwszej doby procesu, tj. najwyższą wartość gumistości stwierdzono dla mięsa próby 300 (7,58N), zaś najniższą dla mięsa próby 150 (5,35N). Kolejną próbą o najniższej gumistości odznaczała się próba 1,4 o wartości (5,75N). Próba K charakteryzowała się wartością gumistości na poziomie (7,15N), natomiast próba 50 na poziomie 6,73N. Gumistość próby B charakteryzowała się wartością na poziomie 6,32N. Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą wartość gumistości odnotowano dla próby 300 (6,12N), z kolei najniższą dla mięsa próby 150 (3,75N). Mięso prób K, 50, B oraz 1,4 charakteryzowało się wartością gumistości na poziomie, odpowiednio: 5,44N; 5,10N; 4,65N oraz 4,25N.

Najniższą wartość zżuwalności w pierwszej dobie procesu odnotowano w przypadku mięsa próby 1,4 (4,13N), z kolei najwyższą dla mięsa próby 300 (6,10N). Wartość zżuwalności w próbie K wyniosła 5,65N, natomiast w przypadku próby 150 wykazywała poziom 4,50N. Zżuwalność mięsa próby B i 50 kolejno wyniosła: 4,85N oraz 5,35N. Na etapie dojrzałości przemysłowej stwierdzono zbliżone wartości zżuwalności mięsa prób B i 150, które wyniosły odpowiednio: 5,58N oraz 5,35N. Najwyższą zżuwalność na etapie dojrzałości przemysłowej odnotowano w przypadku mięsa próby 300 (6,95N), natomiast najniższą dla mięsa próby 1,4 (5,00N). Zżuwalność mięsa próby K wykazywała wartość (6,45N), natomiast zżuwalność próby 50 wyniosła 6,07N. Wartość zżuwalności w próbach B i 150 wyniosła odpowiednio: 5,58N oraz 5,35N. Po osiągnięciu etapu dojrzałości konsumpcyjnej stwierdzono zbliżone wartości zżuwalności mięsa prób B i 150, które wyniosły odpowiednio: 3,09N oraz 2,85N. Zżuwalność mięsa próby 1,4 charakteryzowała się najniższą wartością na tym etapie procesu (2,55N). Najwyższą zżuwalność odnotowano dla mięsa próby 300 (4,85N). Wartość zżuwalności w próbach K i 50 wyniosła odpowiednio: 4,15N oraz 3,62N.

Najbardziej sprężyste w pierwszej dobie procesu było mięso próby K (0,85), a najmniej sprężyste mięso próby 150 (0,79). Sprężystość prób B i 300 była zbliżona

i wyniosła odpowiednio: 0,80 oraz 0,81 podobnie jak sprężystość mięsa prób 1,4 i 50, w których wartości sprężystości kształtowały się odpowiednio na poziomie: 0,83 i 0,82. Na etapie dojrzałości przemysłowej sprężystość mięsa próby 50 i 300 była taka sama i wynosiła 0,90. Mięso próby K oraz próby 1,4 na tym etapie dojrzałości odznaczało się zbliżoną sprężystością, wynoszącą odpowiednio: 0,93 oraz 0,92. Sprężystość próby B i 150 kształtowała się odpowiednio na poziomie: 0,89 oraz 0,88. Etap dojrzałości konsumpcyjnej charakteryzował się spadkiem sprężystości mięsa wszystkich prób i osiągnięciem najniższych wartości tego parametru w czasie całego procesu. Najniższą sprężystość mięsa odnotowano w przypadku próby 150 (0,73), z kolei najwyższą w przypadku próby K (0,80). Sprężystość mięsa próby 1,4 była zbliżona do sprężystości próby K i wyniosła 0,79. Podobną zależność stwierdzono dla mięsa prób 50 i 300, których wartości sprężystości wyniosły odpowiednio: 0,77 i 0,76. Wartość sprężystości mięsa próby B wykazywała wartość na poziomie 0,75.

Spoistość wszystkich prób malała w czasie całego procesu. W pierwszej dobie procesu najbardziej spoiste było mięso próby 150 (0,58), natomiast najmniej mięso próby B (0,46). Spoistość mięsa prób: K, 50, 300 i 1,4 wyniosła odpowiednio: 0,56; 0,54; 0,52 oraz 0,49. Na etapie dojrzałości przemysłowej stwierdzono taką samą zależność jak w przypadku pierwszej doby procesu. Najbardziej spoiste było mięso próby 150 (0,49), z kolei najmniej mięso próby B (0,39). W przypadku pozostałych prób, tak jak w pierwszej dobie procesu, spoistość mięsa filetów śledzia atlantyckiego zmniejszała się w następującej kolejności: 0,47 (próba K); 0,45 (próba 50); 0,43 (próba 300) i 0,41 (próba 1,4). Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej, tak jak w przypadku pierwszej doby i etapu dojrzałości przemysłowej, najbardziej spoiste było mięso filetów solonych próby 150 (0,39), natomiast najmniej mięso próby B (0,30). Spoistość mięsa filetów śledzia solonego prób K i 50 była zbliżona i wynosiła odpowiednio: 0,37 oraz 0,36. Mięso próby 300 odznaczało się spoistością na poziomie (0,34), z kolei spoistość próby 1,4 wykazywała wartość 0,32.

Najbardziej elastyczne po pierwszej dobie procesu było mięso próby 300 (0,30), z kolei najmniej elastyczne było mięso solonych filetów próby B (0,20). W przypadku mięsa solonych filetów próby 50 i 150 stwierdzono zbliżoną ich elastyczność, która wynosiła odpowiednio: 0,28 i 0,27. Elastyczność mięsa próby 1,4 osiągnęła wartość na poziomie (0,25), natomiast elastyczność próby K wynosiła 0,22. Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą elastyczność odnotowano w przypadku mięsa solonych filetów próby 300 (0,25), zaś najniższą w przypadku próby B (0,15). Elastyczność mięsa solonych filetów pozostałych prób obniżała się następująco: 0,23 (próba 50); 0,21 (próba,150); 0,19

(próba 1,4) i 0,17 (próba K). Etap dojrzałości konsumpcyjnej odznaczał się taką samą zależnością jaką odnotowano w poprzednich etapach procesu dojrzewania. Najwyższą elastyczność odnotowano w przypadku mięsa próby 300 (0,18), a najniższą w próbie B (0,08). W przypadku prób: 50, 150, 1,4 oraz K elastyczność kształtowała się kolejno na poziomie: 0,16; 0,14; 0,12 oraz 0,10.

Tab. 8. Parametry tekstury mięsa filetów solonych śledzia atlantyckiego.

Badana próba	Okres dojrzewania [DOBA]	Parametr tekstury					
		Twardość [N]	Gumiastość [N]	Zżuwalność [N]	Sprężystość	Spoistość	Elastyczność
		\bar{x}	\bar{x}	\bar{x}	\bar{x}	\bar{x}	\bar{x}
K	1	8,25± 0,41	5,65± 0,71	5,65± 0,50	0,85± 0,05	0,56± 0,07	0,22± 0,04
	4	10,00± 0,29	6,75± 0,29	6,15± 0,44	0,90± 0,08	0,50± 0,02	0,19± 0,01
	8	11,25± 0,72	7,15± 0,18	6,45± 0,29	0,93± 0,05	0,47± 0,02	0,17± 0,01
	11	11,25± 0,60	7,35± 0,67	6,08± 0,66	0,93± 0,06	0,44± 0,03	0,15± 0,02
	15	10,45± 0,58	7,00± 1,02	5,31± 0,87	0,89± 0,04	0,41± 0,09	0,13± 0,04
	18	8,45± 0,38	5,44± 0,31	4,15± 0,34	0,80± 0,05	0,37± 0,03	0,10± 0,02
B	1	9,93± 0,29	4,75± 0,46	4,85± 0,53	0,80± 0,05	0,46± 0,04	0,20± 0,02
	4	12,10± 0,48	5,65± 0,84	5,45± 0,75	0,86± 0,04	0,42± 0,07	0,17± 0,06
	8	12,95± 0,43	6,32± 0,67	5,58± 0,58	0,89± 0,04	0,39± 0,05	0,15± 0,03
	11	13,75± 0,37	6,42± 0,58	5,15± 0,45	0,88± 0,03	0,36± 0,04	0,13± 0,02
	15	12,89± 1,48	6,00± 1,04	4,50± 1,00	0,82± 0,04	0,33± 0,03	0,11± 0,03
	18	10,15± 0,79	4,65± 0,43	3,09± 0,66	0,75± 0,09	0,30± 0,07	0,08± 0,02
1,4	1	8,76± 0,45	4,35± 0,28	4,13± 0,21	0,83± 0,03	0,49± 0,03	0,25± 0,02
	4	10,85± 0,40	5,10± 0,29	4,55± 0,39	0,88± 0,03	0,44± 0,02	0,21± 0,01
	8	12,25± 0,35	5,75± 0,25	5,00± 0,31	0,92± 0,04	0,41± 0,03	0,19± 0,01
	11	12,65± 0,60	6,00± 0,48	4,55± 0,50	0,91± 0,04	0,38± 0,06	0,17± 0,04
	15	11,85± 0,32	5,35± 0,47	3,85± 0,49	0,87± 0,06	0,35± 0,05	0,16± 0,02
	18	9,55± 0,63	4,25± 0,78	2,55± 0,82	0,79± 0,11	0,32± 0,06	0,12± 0,03

Tab. 8. – c.d.

Badana próba	Okres dojrzewania [DOBA]	Parametr tekstury					
		Twardość [N]	Gumiastość [N]	Zżuwalność [N]	Sprężystość	Spoistość	Elastyczność
		\bar{x}	\bar{x}	\bar{x}	\bar{x}	\bar{x}	\bar{x}
50	1	10,55± 0,71	5,35± 0,49	5,35± 0,46	0,82± 0,03	0,54± 0,05	0,28± 0,01
	4	12,85± 0,69	6,22± 0,54	5,75± 0,56	0,87± 0,06	0,48± 0,05	0,25± 0,02
	8	14,15± 0,48	6,73± 0,73	6,07± 0,61	0,90± 0,04	0,45± 0,04	0,23± 0,02
	11	14,75± 0,93	7,00± 0,65	5,56± 0,84	0,89± 0,09	0,42± 0,04	0,20± 0,01
	15	13,55± 0,71	6,75± 0,54	5,02± 0,31	0,85± 0,06	0,39± 0,05	0,18± 0,02
	18	10,85± 0,61	5,10± 0,34	3,62± 0,45	0,77± 0,06	0,36± 0,05	0,16± 0,02
150	1	11,45± 0,48	4,10± 0,65	4,50± 0,71	0,79± 0,03	0,58± 0,04	0,27± 0,02
	4	14,25± 0,51	4,75± 0,45	5,00± 0,30	0,85± 0,05	0,53± 0,03	0,23± 0,03
	8	15,00± 0,87	5,35± 0,41	5,35± 0,55	0,88± 0,05	0,49± 0,05	0,21± 0,03
	11	15,55± 0,55	5,55± 0,85	4,85± 0,86	0,87± 0,07	0,46± 0,06	0,19± 0,00
	15	14,25± 0,55	4,85± 0,46	4,25± 0,36	0,81± 0,06	0,43± 0,03	0,17± 0,03
	18	11,75± 0,51	3,75± 0,24	2,85± 0,46	0,73± 0,08	0,39± 0,02	0,14± 0,01
300	1	7,50± 0,53	6,50± 0,40	6,10± 0,62	0,81± 0,09	0,52± 0,02	0,30± 0,02
	4	9,55± 0,59	7,25± 0,48	6,65± 0,31	0,86± 0,08	0,46± 0,03	0,27± 0,01
	8	10,55± 0,52	7,58± 0,67	6,95± 0,86	0,90± 0,06	0,43± 0,04	0,25± 0,02
	11	10,55± 0,57	7,85± 0,24	6,75± 0,42	0,89± 0,06	0,40± 0,02	0,22± 0,01
	15	9,55± 0,77	7,60± 0,81	6,00± 0,60	0,84± 0,03	0,37± 0,05	0,20± 0,03
	18	7,75± 1,10	6,12± 0,93	4,85± 0,69	0,76± 0,09	0,34± 0,06	0,18± 0,03

6.2.24. Zawartość kwasów tłuszczowych w tłuszczu mięsa filetów solonych śledzia atlantyckiego

Zawartość poszczególnych grup kwasów tłuszczowych, tj. nasyconych (SFA), jednonienasyconych (MUFA) oraz wielonienasyconych (PUFA) kwasów tłuszczowych w tłuszczu mięsa filetów solonych ze śledzia atlantyckiego zostały przedstawione w tabeli nr 9. Największy, ok. 58% udział kwasów tłuszczowych w ogólnej ich ilości, charakteryzował grupę kwasów monoenowych (jednonienasyconych), tj. MUFA, w której dominował kwas cetolowy (C22:1 cis n 11). Mniejszy udział, ok. 25%, charakterystyczny był dla kwasów nasyconych, w których w największej ilości występował kwas palmitynowy (C16:0). Najmniejszy udział w całej puli kwasów tłuszczowych miały nienasycone kwasy tłuszczowe (PUFA) – ok. 17%. W tej grupie kwasów dominowały istotne pod względem odżywczym kwasy z rodziny n-3, tj. eikozapentaenowy (EPA) oraz dokozaheksaenowy (DHA). Analizując poszczególne próby pod kątem zmian zawartości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (PUFA) ich przyrost w czasie dojrzewania solonych filetów śledziowych stwierdzono w próbach niepoddanych oczyszczaniu, tj. K oraz B, przy czym więcej tych kwasów było w tłuszczu mięsa próby K niż B oraz w próbach oczyszczonych, za wyjątkiem próby 150. W tym przypadku stwierdzono nieznaczny spadek udziału PUFA w całej puli kwasów tłuszczowych.

W pierwszej dobie procesu nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych (SFA) pomiędzy analizowanymi membranami. Najwyższą ich zawartość odnotowano w przypadku próby K (27,8%), natomiast w drugiej kolejności w próbce 150 (27,4%), z kolei najniższą w próbce B (25,6%). Próba 1,4 charakteryzowała się zawartością kwasów SFA na poziomie 26,5%. W tłuszczu prób 300 i 50 zawartość SFA była zbliżona i wynosiła odpowiednio: 27% oraz 26,9%.

Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą zawartość SFA odnotowano dla próby 150 (27,1%), a następnie dla próby 300 (26,5%). Najniższą zawartością kwasów nasyconych odznaczał się tłuszcz próby K i 50, wynoszącą odpowiednio: 24% i 23,8%. W tłuszczu próby 1,4 zawartość kwasów tłuszczowych wyniosła 25,1% i była wyższa w stosunku do próby B (24,6%). Statystycznie istotne różnice stwierdzono jedynie w przypadku prób 150 i 50, czyli pomiędzy próbkami o najwyższej i najniższej zawartości SFA.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą zawartość SFA stwierdzono w przypadku próby B (28%), podczas gdy najniższą w tłuszczu próby 1,4 (24,9%). W przypadku pozostałych prób, tj. 300, 150, 50 oraz K zawartość kwasów SFA była zbliżona i wynosiła odpowiednio: 25,3%; 25,8%; 25,6%, oraz 25,1%. Zawartość SFA różniła się statystycznie istotnie tylko pomiędzy próbą B, próbą kontrolną (K), próbą 1,4 oraz 300. Biorąc pod uwagę cały proces wykazano, że w pierwszej dobie zawartość SFA w tłuszczu próby B była najniższa (25,6%), zaś na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższa (28%).

W przypadku jednonienasyconych kwasów tłuszczowych (MUFA) w pierwszej dobie procesu najwyższą ich zawartość stwierdzono w tłuszczu próby B (61,4%), a najniższą w przypadku próby 150 (55,4%). Statystycznie istotne różnice stwierdzono jedynie pomiędzy próbą B, a pozostałymi próbami, za wyjątkiem próby 1,4 charakteryzującej się zawartością MUFA na poziomie 58,2%, wyższą w porównaniu z zawartością MUFA w tłuszczu próby K (56,3%). Zawartość jednonienasyconych kwasów tłuszczowych w tłuszczu mięsa próby 300 wyniosła 57,5%, natomiast w próbce 50 znajdowała się na poziomie 57,4%.

Na etapie dojrzałości przemysłowej nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic w zawartości monoenurowych kwasów tłuszczowych (MUFA) pomiędzy próbami K, B i 1,4 oraz 50, jak również pomiędzy próbami 150 i 300, które różniły się statystycznie istotnie od wymienionych wcześniej. Najwyższą zawartością jednonienasyconych kwasów tłuszczowych odznaczała się próba K (61,6%), a najniższą próba 300 (55,3%). Próba B zawierała 60,8% MUFA w tłuszczu mięsa filetów, mniej od zawartości MUFA w tłuszczu próby K. Próby 50 i 1,4 charakteryzowały się zbliżoną zawartością MUFA, wynoszącą odpowiednio: 60,1% oraz 59,7%. Zawartość MUFA w tłuszczu mięsa filetów próby 150 (56,5%) była wyższa od ich zawartości w tłuszczu próby 300, natomiast niższa w stosunku do ich zawartości w tłuszczu próby K, która zawierała najwięcej MUFA na tym etapie dojrzałości.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej statystycznie istotne różnice w zawartości MUFA stwierdzono pomiędzy próbą 1,4 charakteryzującą się najwyższą ich zawartością (60,4%), a próbami K, B oraz 50, przy czym w próbce B zawartość tych kwasów była najniższa (54,6%). W przypadku próby 150 i 300 zawartość MUFA była zbliżona i wyniosła odpowiednio: 57,9% i 57,7%. Zbliżoną zawartość MUFA stwierdzono również w tłuszczu prób 50 i K, wyniosła ona odpowiednio: 56,9% oraz 56,8%.

W przypadku wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (PUFA) statystycznie istotne różnice stwierdzono jedynie pomiędzy próbą B – o najniższej ich zawartości (12,9%) a pozostałymi próbami. Najwyższą ich zawartość w pierwszej dobie procesu odnotowano natomiast w tłuszczu próby 150 (17,2%). W przypadku pozostałych prób, tj. K, 50, 300 oraz 1,4 stwierdzono zbliżoną zawartość PUFA w tłuszczu mięsa solonych filetów ze śledzia atlantyckiego, która wyniosła odpowiednio: 16%; 15,8%; 15,6% oraz 15,3%.

Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą zawartość PUFA stwierdzono w próbce 300 (18,3%), przy czym różniła się ona statystycznie istotnie z zawartością PUFA w próbce K (wartość najniższa - 14,4%), B oraz 1,4. Zawartość PUFA w próbce B (14,6%) była wyższa w stosunku do próby K i jednocześnie niższa w odniesieniu do próby 1,4 (15,3%). Zawartość wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (PUFA) w tłuszczu mięsa filetów próby 150 wynosiła 16,4% i była nieznacznie wyższa w stosunku do próby 50, zawierającej 16,1% PUFA.

Najwyższą zawartość PUFA na etapie dojrzałości konsumpcyjnej odnotowano w tłuszczu próby K (18,2%), a najniższą w tłuszczu próby 1,4 (14,6%), przy czym wartości te różniły się statystycznie istotnie. W pozostałych przypadkach różnice były statystycznie nieistotne. Próba 150 charakteryzowała się zawartością wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (PUFA) na poziomie 16,3%, niższą niż w próbce 300 (17,1%). Tłuszcz mięsa filetów prób 50 i B zawierał zbliżoną ilość PUFA, wynoszącą odpowiednio: 17,5% oraz 17,4%.

Analizując cały proces dojrzewania pod kątem zmian zawartości poszczególnych grup kwasów tłuszczowych stwierdzono, że w pierwszej dobie procesu zawartość SFA oraz PUFA w przypadku próby B była najniższa, natomiast MUFA najwyższa. Na etapie dojrzałości przemysłowej zawartość SFA i PUFA w próbce B była niższa niż MUFA. Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej najwyższą zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych (SFA) odnotowano w przypadku próby B, natomiast MUFA na tym samym etapie dojrzałości było najmniej również w tłuszczu próby B. W przypadku PUFA w osiemnastej dobie procesu najniższą ich zawartość stwierdzono dla próby 1,4. Próba K w pierwszej dobie procesu odznaczała się najwyższą zawartością SFA. Na etapie dojrzałości przemysłowej zawartość SFA i PUFA w tłuszczu próby K była na niskim poziomie, z kolei zawartość MUFA była najwyższa. Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej w tłuszczu próby K zawartość PUFA była najwyższa, z kolei SFA jedną z najniższych, nieznacznie wyższa niż w próbce 1,4 (24,94%). W tłuszczu próby 1,4 zawartość SFA, MUFA

i PUFA w pierwszej dobie, jak i na etapie dojrzałości przemysłowej, była zbliżona w stosunku do pozostałych prób, natomiast na etapie dojrzałości konsumpcyjnej zawartość SFA i PUFA była najniższa, podczas gdy zawartość MUFA najwyższa. W przypadku próby 50 w pierwszej dobie procesu stwierdzono zbliżoną zawartość wszystkich grup kwasów tłuszczowych w stosunku do większości prób. Na etapie dojrzałości przemysłowej zawartość SFA była najniższa w próbie 50, zaś zawartość MUFA i PUFA w tłuszczu próby 50 była zbliżona do ich zawartości w większości prób na tym etapie dojrzałości. W próbie 150 w pierwszej dobie procesu stwierdzono najwyższą zawartość PUFA, z kolei najniższą MUFA i nieznacznie niższą zawartość SFA niż w próbie K, charakteryzującą się ich najwyższą zawartością. Na etapie dojrzałości przemysłowej najwyższą zawartość SFA stwierdzono w próbie 150, a jedną z najniższych w przypadku MUFA. W przypadku PUFA ich zawartość była zbliżona do zawartości tej grupy kwasów w tłuszczu pozostałych prób na tym etapie procesu. Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej zawartość SFA i PUFA w tłuszczu próby 150 była zbliżona w stosunku do pozostałych prób, natomiast zawartość MUFA była zbliżona do zawartości MUFA w tłuszczu prób 300 i K. Zawartość SFA, MUFA i PUFA w tłuszczu próby 300 była zbliżona do ich zawartości w pozostałych próbach. Na etapie dojrzałości przemysłowej zawartość SFA była niższa w stosunku do próby 150, charakteryzującej się najwyższą ich zawartością, natomiast zawartość MUFA w tłuszczu próby 300 odznaczała się zawartością najniższą spośród wszystkich prób na tym etapie. Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej, tak jak w przypadku pierwszej doby, zawartość SFA i PUFA była zbliżona w stosunku do pozostałych prób, natomiast zawartość MUFA w tłuszczu próby 300 była zbliżona do ich zawartości w próbach 150 i K.

Biorąc pod uwagę zmiany zawartości SFA w czasie procesu dojrzewania solonych filetów śledziowych w zależności od zastosowanej membrany statystycznie istotnych różnic nie stwierdzono jedynie w przypadku membrany 150. W przypadku prób K oraz 50 zmiany zawartości SFA były statystycznie różne w pierwszych ośmiu dobach dojrzewania, natomiast w próbach 1,4 oraz 300 różnice takie stwierdzono po osiągnięciu dojrzałości przemysłowej mięsa filetów śledziowych. W przypadku zmian zawartości MUFA brak statystycznie istotnych różnic stwierdzono w próbach 50 oraz 150. W próbach 1,4 oraz 300 statystycznie istotny wzrost zawartości MUFA stwierdzono w okresie osiągnięcia dojrzałości konsumpcyjnej, natomiast w próbach K i B w tym samym okresie stwierdzono statystycznie istotny spadek zawartości MUFA, przy czym w przypadku próby B zawartość MUFA była najniższa. Zmiany zawartości PUFA były statystycznie nieistotne

w próbach 50 oraz 150, natomiast w próbach K, B oraz 1,4 stwierdzono statystycznie istotny wzrost zawartości PUFA w końcowej fazie dojrzewania, szczególnie widoczny w przypadku próby B. W przypadku zastosowania membrany 300 wzrost zawartości PUFA był statystycznie istotny w początkowej fazie dojrzewania, do osiągnięcia dojrzałości przemysłowej produktu.

Tab. 9. Zawartość kwasów tłuszczowych w tłuszczu mięsa filetów solonych ze śledzia atlantyckiego.

Badana próba	Okres dojrzewania [Doba]	Kwasy tłuszczowe [%]		
		SFA	MUFA	PUFA
K	1	27,8 ± 1,23 ^A	56,3 ± 0,30 ^{acA}	16,0 ± 0,86 ^a
	4	27,4 ± 0,78 ^B	58,2 ± 0,95 ^B	14,5 ± 0,61 ^A
	8	24,0 ± 1,01 ^{aAB}	61,6 ± 1,05 ^{bcABCDE}	14,4 ± 0,34 ^{dB}
	11	26,8 ± 0,23	57,3 ± 0,34 ^C	16,0 ± 0,56
	15	26,4 ± 0,12	56,8 ± 0,28 ^D	16,8 ± 0,28
	18	25,1 ± 0,87 ^b	56,8 ± 0,32 ^{cE}	18,2 ± 0,54 ^{gAB}
B	1	25,6 ± 0,95	61,4 ± 1,01 ^{abFGH}	12,9 ± 0,39 ^{abcDEF}
	4	27,1 ± 0,39	56,5 ± 0,39 ^{FI}	16,4 ± 0,41 ^C
	8	24,6 ± 1,04 ^C	60,8 ± 0,99 ^{dIJ}	14,6 ± 0,31 ^e
	11	25,5 ± 0,41	58,5 ± 0,92 ^K	16,1 ± 0,45 ^D
	15	25,6 ± 0,73	57,8 ± 0,47 ^{GL}	16,6 ± 0,51 ^E
	18	28,0 ± 1,26 ^{bcdC}	54,6 ± 0,26 ^{egHJKL}	17,4 ± 0,48 ^F
1,4	1	26,5 ± 0,43	58,2 ± 0,89	15,3 ± 0,57 ^b
	4	27,6 ± 1,02 ^D	57,9 ± 0,31	14,6 ± 0,39
	8	25,1 ± 0,66	59,7 ± 0,93 ^{ijM}	15,3 ± 0,23 ^f
	11	26,7 ± 0,29	56,3 ± 0,33 ^{kMN}	17,0 ± 0,50
	15	24,7 ± 0,84 ^D	58,7 ± 0,98	16,7 ± 0,36
	18	25,0 ± 0,93 ^c	60,4 ± 0,99 ^{cefN}	14,6 ± 0,41 ^g
50	1	27,0 ± 0,68 ^E	57,4 ± 0,43 ^b	15,8 ± 0,74
	4	26,6 ± 0,26 ^F	58,1 ± 0,85	15,3 ± 0,62
	8	23,8 ± 0,29 ^{bEF}	60,1 ± 0,93 ^{kl}	16,1 ± 0,44
	11	25,2 ± 0,67	59,8 ± 0,91 ^m	15,0 ± 0,59
	15	25,4 ± 0,41	57,6 ± 0,42	17,0 ± 0,27
	18	25,6 ± 0,54	56,9 ± 0,35 ^f	17,5 ± 0,40
150	1	27,4 ± 0,79	55,4 ± 0,26 ^c	17,2 ± 0,33 ^c
	4	27,6 ± 0,97	55,8 ± 0,46	16,6 ± 0,56
	8	27,1 ± 0,84 ^{ab}	56,5 ± 0,56 ^{bik}	16,4 ± 0,35
	11	27,2 ± 0,89	56,5 ± 0,31 ^m	16,4 ± 0,44
	15	26,2 ± 0,37	57,4 ± 0,45	16,4 ± 0,30
	18	25,8 ± 0,82	57,9 ± 0,62	16,3 ± 0,49
300	1	27,0 ± 0,35 ^G	57,5 ± 0,39	15,3 ± 0,68 ^F
	4	28,0 ± 0,93 ^H	56,0 ± 0,58	16,1 ± 0,25
	8	26,5 ± 0,32	55,3 ± 0,28 ^{cdjIO}	18,3 ± 0,60 ^{defF}
	11	25,6 ± 0,43	57,7 ± 0,39	16,7 ± 0,57
	15	24,3 ± 0,97 ^{GH}	58,5 ± 0,88 ^O	17,2 ± 0,63
	18	25,3 ± 0,84 ^d	57,7 ± 0,77 ^g	17,1 ± 0,33

Wartości w kolumnach oznaczone tymi samymi literami wykazują statystycznie istotne różnice dla $p \leq 0,05$, wielkimi literami oznaczono różnice pomiędzy wynikami dla jednej membrany w czasie wszystkich dni pomiarowych, natomiast małymi literami różnice pomiędzy wynikami dla wszystkich membran w jednym dniu.

6.3. Ocena sensoryczna

W ocenie sensorycznej przeprowadzonej w czasie dojrzewania mięsa solonych filetów śledziowych szczególną uwagę poświęcono cechom tekstury wyczuwalnym w czasie przeżuwania mięsa ryb. Pod uwagę wzięto miękkość, spoistość oraz soczystość mięsa solonych filetów w czasie ich dojrzewania podczas sześciu analiz, a uzyskane wyniki przedstawiono w formie opisowej oraz tabelarycznej. Punkty przyznane w zakresie od 0-2 charakteryzowały mięso w początkowej fazie dojrzewania, ocena mięsa na poziomie 3 punktów odpowiadała mięsu śledzi o pożądanym cechach tekstury, natomiast powyżej 4 punktów tekstura mięsa ryb oceniana sensorycznie stopniowo się pogarszała.

Tab. 10. Średnie wartości punktowe uzyskane w czasie przeprowadzonej oceny sensorycznej badanych prób (n=6).

Czas analizy [doba]	Próba	Cecha tekstury oceniana sensorycznie		
		Miękkość	Spoistość	Soczystość
1	K	1,5 ± 0,45	1,8 ± 0,26	1,0 ± 0,00
	B	1,0 ± 0,00	1,0 ± 0,45	1,0 ± 0,32
	1,4	1,3 ± 0,26	1,8 ± 0,00	1,5 ± 0,45
	50	1,8 ± 0,27	1,8 ± 0,42	0,8 ± 0,26
	150	0,8 ± 0,26	1,3 ± 0,32	1,0 ± 0,32
	300	1,3 ± 0,41	1,8 ± 0,27	1,3 ± 0,26
4	K	2,3 ± 0,41	2,0 ± 0,45	1,5 ± 0,45
	B	1,3 ± 0,26	1,5 ± 0,32	1,8 ± 0,27
	1,4	2,2 ± 0,41	2,3 ± 0,41	2,0 ± 0,32
	50	2,3 ± 0,42	2,2 ± 0,27	1,8 ± 0,27
	150	2,3 ± 0,69	2,3 ± 0,41	1,8 ± 0,42
	300	2,3 ± 0,61	2,3 ± 0,42	2,0 ± 0,45
8	K	2,5 ± 0,45	2,3 ± 0,41	1,8 ± 0,26
	B	1,8 ± 0,42	2,0 ± 0,32	2,0 ± 0,32
	1,4	2,5 ± 0,32	2,5 ± 0,45	2,0 ± 0,32
	50	2,5 ± 0,61	2,5 ± 0,32	2,2 ± 0,26
	150	2,5 ± 0,41	2,5 ± 0,32	2,2 ± 0,26
	300	2,8 ± 0,27	2,5 ± 0,41	2,2 ± 0,27

Tab. 10.– c.d.

11	K	2,5 ± 0,32	2,5 ± 0,61	2,0 ± 0,32
	B	2,2 ± 0,26	2,3 ± 0,32	2,0 ± 0,45
	1,4	2,8 ± 0,42	2,8 ± 0,26	2,2 ± 0,26
	50	2,8 ± 0,26	2,5 ± 0,32	2,5 ± 0,32
	150	2,8 ± 0,27	2,8 ± 0,26	2,5 ± 0,42
	300	3,0 ± 0,32	2,8 ± 0,26	2,8 ± 0,27
15	K	2,8 ± 0,26	2,8 ± 0,27	2,8 ± 0,26
	B	2,5 ± 0,26	2,8 ± 0,42	2,3 ± 0,32
	1,4	3,0 ± 0,32	3,0 ± 0,00	2,8 ± 0,27
	50	3,0 ± 0,45	3,3 ± 0,41	2,8 ± 0,26
	150	3,2 ± 0,27	3,0 ± 0,32	3,3 ± 0,32
	300	3,5 ± 0,41	3,5 ± 0,26	3,5 ± 0,26
18	K	3,5 ± 0,26	3,0 ± 0,45	3,0 ± 0,32
	B	3,2 ± 0,41	3,3 ± 0,26	3,5 ± 0,26
	1,4	3,5 ± 0,27	3,5 ± 0,26	3,0 ± 0,00
	50	3,5 ± 0,32	3,3 ± 0,32	3,3 ± 0,26
	150	3,8 ± 0,27	3,8 ± 0,27	3,3 ± 0,27
	300	4,0 ± 0,00	3,8 ± 0,26	4,0 ± 0,32

Ocena sensoryczna filetów

Filety śledzia atlantyckiego solone w solance kontrolnej K

Po pierwszej dobie procesu dojrzewania filetów solonych ze śledzia atlantyckiego w solance kontrolnej stwierdzono, że mięso charakteryzowało się lekko kwaśnym zapachem oraz brakiem wyczuwalności zapachu rybnego. Na tym etapie dojrzałości barwę mięsa oceniono jako jasno-kremową. Powierzchnia filetów była miękka, dość jędrna, z kolei lekko twarda wewnątrz, z wyczuwalnymi elementami mięśniowymi podczas zgryzania. Stwierdzono, że część powierzchniowa mięsa filetów miejscami wykazywała osłabioną spoistość, natomiast warstwa wewnętrzna mięsa wykazywała cechy spoistości ryby świeżej. Mięso filetów podczas żucia było mało soczyste oraz lekko suche, natomiast w smaku lekko słone z delikatnie wyczuwalnym smakiem kwaskowym.

W przypadku dojrzałości przemysłowej zapach mięsa filetów ze śledzia atlantyckiego charakteryzował się lekko kwaskowatym aromatem oraz jasno-kremową barwą przechodzącą w białą. Mięso filetów odznaczało się miękkością, ale nie na całym przekroju fileta. W jego głębszych warstwach wyczuwalna była jeszcze nieznaczna jędrność mięsa i jego elementy strukturalne. Spoistość mięsa na powierzchni fileta była

lekko osłabiona, natomiast wewnętrzne warstwy fileta wykazywały jeszcze częściowo spoistość podobną do ryby świeżej. Mięso było dość soczyste bez wyczuwalności „wody wolnej”.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej filety dojrzewające w solance kontrolnej charakteryzowały się bardzo przyjemnym, kwaskowatym, lekko tłuszczowym i delikatnie rybnym zapachem oraz bardzo atrakcyjną białą barwą. Mięso było bardzo miękkie na całym przekroju, lecz jeszcze dostatecznie spoiste, na powierzchni delikatnie papkowane, bardzo przyjemne w żuciu, o strukturze jednorodnej ciągłej, bez wyczuwalności twardszych elementów strukturalnych. Widoczne było osłabienie miomerów w części środkowej oraz ogonowej fileta. Pojawiały się rozwarstwienia mięśnia bocznego górnego w części przygłowej fileta. W niektórych filetach widoczne było rozwarstwienie miomerów na całej ich długości. Spoistość mięsa wyraźnie różniła się od spoistości mięsa ryby świeżej. Mięso było soczyste z lekką wyczuwalnością „wody wolnej”.

Filety śledzia atlantyckiego solone w solance odpadowej B

Po pierwszej dobie procesu filety dojrzewające w solance odpadowej wykazywały zapach mięsa kwaskowato-słony, nie dało się wyczuć zapachu rybnego. Barwa mięsa filetów solonych określona została jako jasno-kremowa, ale charakteryzowała się widocznym ciemniejszym odcieniem. Smak mięsa filetów oceniony został na poziomie lekko kwaśnym z wyczuwalnością delikatnie słonego smaku. Mięso śledzia na tym etapie było dość twarde. W ocenie sensorycznej mięso śledzia było delikatnie miękkie na powierzchni fileta, natomiast dość jędrne w jego wnętrzu z wyraźnie wyczuwalnymi elementami morfotycznymi podczas żucia. Mięso filetów wykazywało spoistość, która nieznacznie różniła się od spoistości ryby świeżej, dodatkowo było ono mało soczyste i lekko suche.

Na etapie dojrzałości przemysłowej zapach mięsa filetów śledzia atlantyckiego został oceniony jako przyjemny lekko słony z wyczuwalnością zapachu delikatnie rybnego. Barwa mięsa na tym etapie konsekwentnie pozostawała jasno-kremowa, przechodząca w białą. Mięso filetów na powierzchni odznaczało się znaczną miękkością oraz jeszcze znaczącą jędrnością w wewnętrznych warstwach fileta. Podczas żucia wyczuwalna była również twardość elementów struktury mięśni filetów, a także nieznaczna jędrność. Etap dojrzałości przemysłowej mięsa filetów wykazał ponadto lekko osłabioną spoistość mięsa w powierzchniowej części fileta, natomiast jego wewnętrzne warstwy wykazywały spoistość podobną do mięsa ryby świeżej. Mięso wykazywało się soczystością bez wyczuwalności „wody wolnej”.

Etap dojrzałości konsumpcyjnej wykazał, że mięso charakteryzowało się zapachem przyjemnym lekko słonym z wyczuwalnym zapachem kwaśnym. Barwę mięsa filetów oceniono na atrakcyjną białą. Mięso określono jako bardzo miękkie na całym przekroju, natomiast jeszcze dostatecznie spoiste. Powierzchnia mięsa filetów była delikatnie papkowata, przyjemna w żuciu o strukturze jednorodnej ciągłej oraz bez wyczuwalności twardszych elementów strukturalnych. Mięso fileta odznaczało się wyraźnym rozwarstwieniem mięśnia bocznego górnego i osłabieniem spoistości na znacznej powierzchni fileta, która wyraźnie różniła się od spoistości mięsa ryby świeżej. Mięso było bardzo soczyste z dość wyraźnie wyczuwalną „wodą wolną”.

Filety śledzia atlantyckiego solone w solance przefiltrowanej przez membranę o zdolności rozdzielczej 1,4µm

Mięso filetów śledziowych solonych we wstępnie przefiltrowanej solance po pierwszej dobie procesu charakteryzowało się zapachem ryby solonej z wyczuwalnością zapachu delikatnie tłuszczowego oraz delikatnie kwaśnego. Barwa mięsa była jasno-kremowa. Smak mięsa na tym etapie procesu określono jako nieznacznie słony z delikatną wyczuwalnością smaku kwaśnego, dodatkowo wyczuwalne były elementy mięśniowe podczas zgrzyzania. Mięso filetów na powierzchni oraz w płytszych jego warstwach odznaczało się nieznaczną miękkością. Odnotowano też, że filety odznaczają się wyraźnie wyczuwalną miomerowo-włóknistą strukturą podczas żucia. Na tym etapie procesu mięso filetów było jeszcze spoiste, ale dawało się już wyczuć nieznaczne osłabienie spoistości na powierzchni fileta, przy czym wewnętrzne warstwy wykazywały się spoistością jeszcze zbliżoną do ryby świeżej. Mięso odznaczało się znaczną soczystością bez oznak wyczuwalności „wody wolnej”.

Na etapie dojrzałości przemysłowej mięso filetów charakteryzowało się zapachem delikatnie słonym oraz delikatnie kwaśnym. Etap dojrzałości przemysłowej wykazał, że barwa mięsa była jasno-kremowa, a następnie przechodziła w białą. Mięso filetów miejscami odznaczało się jeszcze nieznacznie twardszą tkanką. Tkanka filetów ogólnie była miękka ale nie na całym przekroju fileta. Mięso odznaczało się znaczącą jędrnością z wyczuwalnymi elementami morfotycznymi mięśni podczas żucia. Na powierzchni fileta stwierdzono miejscami rozwarstwienia mięśni i osłabienie spoistości. Mięso na powierzchni i w jego głębszych warstwach różniło się od mięsa ryby świeżej chociaż w centrum geometrycznym fileta wyczuwalna była jeszcze wyraźna jędrność mięsa. Mięso oceniono również jako soczyste bez wyczuwalności „wody wolnej”.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej zapach mięsa oceniono jako bardzo przyjemny delikatnie słony z wyczuwalnością zapachu delikatnie kwaśnego. Mięso filetów na tym etapie procesu wyróżniało się atrakcyjną białą barwą. Tkanka mięsa odznaczała się znaczącą miękkością na całym przekroju, ale jeszcze dostatecznie spoistą. Powierzchnia mięsa ze śledzia atlantyckiego odznaczała się nieznaczną papkowatością. Mięso było bardzo przyjemne w żuciu o strukturze jednorodnej ciągłej bez wyczuwalności twardszych elementów strukturalnych. Etap dojrzałości konsumpcyjnej wykazał rozwarstwienie miomerów wzdłuż kręgosłupa, zwłaszcza od środka fileta do jego części ogonowej oraz rozwarstwienie mięśnia bocznego górnego na całej długości fileta. Dodatkowo wykazano znaczącą miękkość filetów na znacznej ich powierzchni, ale mięso oceniono ogólnie jako bardzo dobre. Spoistość mięsa wyraźnie różniła się od spoistości mięsa ryby świeżej. Mięso było soczyste z lekką wyczuwalnością „wody wolnej”.

Filety śledzia atlantyckiego solone w solance przefiltrowanej przez membranę o zdolności rozdzielczej 50 kDa

Po pierwszej dobie procesu podczas oceny sensorycznej stwierdzono delikatny kwaśny zapach mięsa, bez wyczuwalności zapachu rybnego, natomiast barwę mięsa oceniono jako jasno-kremową. Oceniając smak stwierdzono, że mięso filetów odznaczało się delikatnie słonym, a jednocześnie kwaskowatym smakiem. Analiza sensoryczna wykazała, że powierzchnia filetów odznaczała się znaczną miękkością jednak w wewnętrznych warstwach fileta wyczuwalna była jeszcze jędrność. Ocena sensoryczna wykazała podczas żucia twardość elementów struktury mięsa. Dodatkowo stwierdzono, że spoistość powierzchni fileta była delikatnie osłabiona. Na tym etapie dojrzałości stwierdzono, że wewnętrzne warstwy fileta charakteryzowały się spoistością zbliżoną do ryby świeżej. Mięso filetów solonych oceniono ogólnie jako dość suche i mało soczyste.

Na etapie dojrzałości przemysłowej zapach mięsa oceniono jako przyjemny z wyczuwalnością smaku delikatnie kwaśnego. Etap dojrzałości przemysłowej wykazał, że mięso filetów odznaczało się barwą jasno-kremową przechodzącą w białą. Mięso filetów na tym etapie wykazywało miękkość, ale miejscami wyczuwalna była jeszcze twardość. Podczas żucia w mięsie wyczuwalne były elementy morfotyczne mięśni. Ocena sensoryczna wykazała nieznaczną jędrność mięsa filetów. Dokonując oceny na powierzchni filetów miejscami widoczne było rozwarstwienie mięśni oraz osłabiona spoistość. Dodatkowo stwierdzono, że powierzchnia mięsa oraz jego głębsze warstwy różniły się od mięsa ryby świeżej. Ocena sensoryczna wykazała, że w centrum

geometrycznym fileta wyraźnie wyczuwalna była jego jędrność. Mięso filetów śledzia solonego odznaczało się soczystością, miejscami wyczuwalna była „woda wolna”.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej odnotowano, że w próbie wyczuwalny był przyjemny zapach kwaśny oraz wyczuwalny delikatnie słony. Na tym etapie dojrzałości barwę mięsa filetów opisano jako jasno-kremową przechodzącą w białą. Mięso filetów oceniono jako bardzo miękkie na całym przekroju oraz dość plastyczne. W tym przypadku wykazano nieznacznie osłabioną spoistością miomerów. Filety były bardzo przyjemne w żuciu. Ocena sensoryczna wykazała widoczne rozwarstwienie mięśni wzdłuż kręgosłupa, a szczególnie od środka fileta do aż do jego części ogonowej. Wykazano też rozwarstwienie mięśnia bocznego górnego, natomiast na powierzchni widoczna była papkowatość mięsa. Spoistość mięsa filetów wyraźnie różniła się od spoistości mięsa ryby świeżej. Mięso było bardzo soczyste, z dość wyraźnie wyczuwalną „wodą wolną”.

Filety śledzia atlantyckiego solone w solance przefiltrowanej przez membranę o zdolności rozdzielczej 150 kDa

Po pierwszej dobie procesu ocena sensoryczna wykazała, że zapach mięsa filetów zbliżony był do kwaśnego, jednocześnie nieznacznie słony oraz bez wyczuwalności zapachu rybnego. Na tym etapie dojrzałości barwę mięsa filetów opisano jako jasno-kremową. Smak mięsa filetów w tym przypadku oceniono jako lekko słony i delikatnie kwaśny. W czasie żucia oraz zgrzyzania mięsa stwierdzono nieznaczne powierzchniowe rozluźnienie fileta z wyczuwalnymi elementami mięśniowymi w środkowej jego części. Mięso filetów oceniono jako spoiste oraz dość jędrne, które jeszcze nieznacznie wykazywało różnicę w spoistości w porównaniu do ryby świeżej. Na tym etapie mięso filetów okazało się mało soczyste i lekko suche.

Na etapie dojrzałości przemysłowej zapach mięsa określono jako przyjemny, delikatnie słony oraz delikatnie kwaśny. Na tym etapie dojrzałości barwę mięsa filetów opisano jako jasno-kremową. Przy analizie sensorycznej mięso filetów oceniono jako dość miękkie, ale z miejscową wyczuwalnością nieznacznej twardości mięsa filetów śledziowych. Mięso filetów odznaczało się znaczącą jędrnością z wyczuwalnymi elementami morfotycznymi mięśni podczas żucia. Powierzchnia mięsa fileta wykazywała miejscami rozwarstwienie mięśni i osłabienie spoistości. Mięso filetów śledziowych na powierzchni i w jego głębszych warstwach różniło się od mięsa ryby świeżej chociaż wyczuwalna była jeszcze w centrum geometrycznym fileta wyraźna jego jędrność. Mięso filetów wykazywało się znaczną soczystością gdzie miejscami wyczuwalna była „woda wolna”.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej zapach mięsa określono jako bardzo przyjemny oraz kwaśny. Etap dojrzałości konsumpcyjnej wykazał, że mięso filetów odznaczało się atrakcyjną białą barwą. Analiza sensoryczna wykazała, że mięso oceniono jako bardzo miękkie na całym przekroju z osłabioną spoistością miomerów. Mięso filetów było bardzo przyjemne w żuciu. Etap dojrzałości konsumpcyjnej wykazał widoczne rozwarstwienie mięśni wzdłuż kręgosłupa, szczególnie od środka fileta do części ogonowej. W przypadku tej próby wykazano rozwarstwienie mięśnia bocznego górnego oraz powierzchniowo wyczuwalną papkowatość mięsa. Na tym etapie procesu mięso odznaczało się znaczną soczystością z dość wyraźnie wyczuwalną „wodą wolną”.

Filety śledzia atlantyckiego solone w solance przefiltrowanej przez membranę o zdolności rozdzielczej 300 kDa

Po pierwszej dobie procesu podczas oceny sensorycznej stwierdzono delikatny kwaśny zapach mięsa z wyczuwalnością lekko słonego, ale bez wyczuwalności zapachu rybnego. Na tym etapie dojrzałości odnotowano, że mięso filetów odznaczało się barwą jasno-kremową. Oceniając smak stwierdzono, że mięso filetów odznaczało się lekko słonym smakiem z dodatkowo wyczuwalnym kwaskowatym posmakiem. Analiza sensoryczna wykazała, że na powierzchni mięso fileta oceniono jako nieznacznie miękkie oraz dość jędrne z wyczuwalnością elementów mięśniowych w środkowej części fileta. Mięso fileta na tym etapie wykazuje spoistość, przy czym nieznacznie różniące się spoistością od ryby świeżej. Mięso filetów solonych wykazywało znaczną soczystość, ale bez wyczuwalnej „wody wolnej”.

Na etapie dojrzałości przemysłowej zapach mięsa oceniono jako delikatnie słony z wyczuwalnością smaku lekko kwaśnego. Barwa mięsa na tym etapie konsekwentnie pozostawała jasno-kremowa, przechodząca w białą. Na tym etapie procesu dojrzewania mięso filetów było miękkie praktycznie już na całym jego przekroju. Filety śledzia atlantyckiego były przyjemne w żuciu i w głębi dostatecznie spoiste. Miejscami w mięsie filetów delikatnie wyczuwalne były elementy morfotyczne mięśni podczas ich zgryzania. Na powierzchni fileta miejscami stwierdzono rozwarstwienia mięśni i osłabienie spoistości, a w jego głębszych warstwach spoistość mięsa różniła się od mięsa ryby świeżej. Dodatkowo stwierdzono, że w centrum geometrycznym fileta wyczuwalna była wyraźna jędrność mięsa. Mięso było soczyste z miejscową wyczuwalnością „wody wolnej”.

Na etapie dojrzałości konsumpcyjnej podczas oceny sensorycznej zapach oceniono jako przyjemny, kwaśno-słony. Na tym etapie dojrzałości mięsa filetów barwę opisano

jako atrakcyjną białą, która miejscami przechodziła w jasno-kremową. Analiza sensoryczna wykazała, że mięso oceniono jako bardzo smaczne, bardzo miękkie, dość plastyczne, z nieznacznie osłabioną spoistością mięśni. Na tym etapie dojrzałości widoczne było rozwarstwienie miomerów w części środkowej oraz części ogonowej fileta, a także rozwarstwienie mięśnia bocznego górnego. Ocena sensoryczna pozwoliła odnotować, że mięso filetów odznaczało się dużą soczystością z wyraźnie wyczuwalną „wodą wolną”.

7. DYSKUSJA

Proces dojrzewania filetów lub patroszonych śledzi przebiega prawidłowo w solankach o stężeniu 14-18% NaCl zawierających dodatek kwasu octowego. Odpowiedni skład solanki pozwala uzyskać charakterystyczny smak i aromat, typowy dla optymalnie dojrzałej ryby solonej (KOŁAKOWSKI I BEDNARCZYK, 1997; KOŁAKOWSKI I BEDNARCZYK, 2003; TOKARCZYK, 2003). Opracowana technologia została również sprawdzona w warunkach przemysłowych (KOŁAKOWSKI I IN., 2003). Z drugiej strony powstające w czasie takiego solenia solanki stanowią znaczne obciążenie dla ścieków komunalnych, dlatego coraz więcej producentów stara się wykorzystać tego rodzaju pozostałości poprodukcyjne i kierować je ponownie do produkcji.

Solanki takie są źródłem wielu substancji, które mogą wspomagać proces dojrzewania solonych śledzi, np. enzymów czy produktów hydrolizy białka i tłuszczu. Jednakże solanki powstałe po soleniu mogą być źródłem drobnoustrojów znajdujących się na surowcu bądź powstałym w trakcie procesu, dlatego bardzo istotnym jest kontrola mikrobiologiczna całego procesu (KOŁAKOWSKI I KOŁAKOWSKA, 2007). Aby zredukować do minimum ryzyko zakażenia bakteryjnego stosuje się często oczyszczanie solanek wykorzystując proces ultrafiltracji za pomocą membran ceramicznych. System oczyszczania oparty na ceramicznej membranie jest jedną z pojawiających się technologii oczyszczania ścieków, która w ciągu ostatnich dwóch dziesięcioleci wzbudziła szczególne zainteresowanie w dziedzinie oczyszczania ścieków przemysłowych. Jednostka ceramiczna ma wiele zalet w stosunku do membran polimerowych, takich jak wysoka wytrzymałość, doskonała stabilność chemiczna, mechaniczna i termiczna, odporność na bakterie, zdolność płukania wstecznego oraz łatwość czyszczenia i sterylizacji (SAMAEI I IN., 2018). Zaletą zastosowania procesów membranowych do oczyszczania solanek odpadowych powstających w przetwórstwie ryb jest możliwość jednoczesnej regeneracji solanki w celu zawrócenia do procesu technologicznego oraz odzysku koncentratu rybnych protein i produktów hydrolizy białka, który może stanowić surowiec wtórny (LUO I IN., 2010; SZANIAWSKA I IN., 2014; 2015). Dodatkowo należy zauważyć też, że zastosowanie procesu separacji membranowej może stanowić na linii produkcyjnej dodatkowo krytyczny punkt kontrolny (CCP) systemu HACCP (DROST I IN., 2014). Tak oczyszczone solanki o skrupulatnie utrzymanych standardach jakościowych, w tym spełniających wymagania mikrobiologiczne oraz monitorowane na wybranych etapach produkcji, po odpowiednim uzupełnieniu ilości soli i octu można wykorzystać ponownie w procesie

solenia filetów śledziowych (CASANI I IN., 2006; KUCA I SZANIAWSKA, 2009; DROST I IN., 2014).

Dla wykazania wpływu oczyszczania solanek wtórnych za pomocą ultrafiltracji na ich skład, co w szczególności może się przełożyć na ich wpływ na proces dojrzewania solonych filetów śledzia atlantyckiego posłużono się, obok oceny sensorycznej, szeregiem testów chemicznych i fizycznych. W badanych próbach osobno analizowano mięso solonych filetów śledzia atlantyckiego oraz solankę pozostałą po soleniu, traktując ją jako materiał pomocniczy, który może zostać wykorzystany ponownie w procesie dojrzewania kolejnych partii ryb, szczególnie filetów lub płatów śledziowych.

W pracy, na podstawie wcześniejszych badań prowadzonych przez Tokarczyka (2003) analizę dojrzewania filetów śledziowych w solankach prowadzono przez osiemnaście dni, zwracając szczególną uwagę na parametry jakościowe mięsa i solanek po ośmiu dobach dojrzewania, traktując ten półprodukt jako dojrzwały przemysłowo, oraz po osiemnastu dobach – traktując go jako dojrzwały konsumpcyjnie.

7.1. Masa filetów solonych i solanki

Postępujący proces dojrzewania w początkowej jego fazie (do ósmej doby dojrzewania – dojrzałość przemysłowa) wpływał na wzrost masy fileta, przy jednoczesnym spadku masy solanki. Stwierdzono również wyraźny wpływ zdolności rozdzielczej membran na te zmiany, ponieważ najmniejszymi przyrostami masy w tym okresie charakteryzowała się próba kontrolna. Spośród membran wybranych do oczyszczania solanek największe przyrosty masy odnotowano w przypadku solenia filetów w solance przepuszczonej przez membranę 1,4 μm . Przyrost masy mięsa w tym okresie mógł być spowodowany niewielką ilością kwasu octowego wnikaącego do mięsa, który wpływał na pobudzenie aktywności katepsyn tkankowych, rozluźniających białka. Również wnikaająca do mięsa sól rozpuszczała białka miofibrylarne powodując zwiększone wchłanianie wody. Według Kołakowskiego i in. (2000) wraz z wydłużającym się czasem procesu dojrzewania przy zastosowaniu kwasu octowego (0,7%) w solankach o stężeniu 12% i 14% NaCl obserwowano stopniowy przyrost masy tusz śledzia. Tokarczyk i in. (2010) wykazali, że półprodukt z surowca mrożonego, solony bez oraz z dodatkiem kwasu octowego charakteryzował się ok. 1% ubytkiem wody w pierwszych 3–4 dniach solenia, czego nie stwierdzono w przypadku użycia do solenia surowca świeżego. Ponadto w czasie solenia surowca świeżego w solance bez kwasu stwierdzono stały wzrost zawartości wody w mięsie półproduktu o ok. 3%, co wpływało na przyrost masy mięsa solonych filetów.

W niniejszych badaniach, w drugiej fazie procesu dojrzewania, do uzyskania przydatności konsumpcyjnej, masa filetów malała, natomiast masa solanek wzrastała. Największy uzysk masy mięsa w końcowym etapie dojrzewania (dojrzałość konsumpcyjna) stwierdzono dla próby 50, natomiast najmniej masowo przyrosło mięso próby kontrolnej. Różnica uzysku masy mięsa pomiędzy tymi próbami wyniosła ok. 5%. Postępujące obniżenie wartości pH mogło dodatkowo zwiększyć utratę wody podczas solenia. Według Kołakowskiego i Bednarczyk (2002) zarówno w surowcu świeżym, jak i mrożonym odnotowano spadek ilości wody w mięsie badanego półproduktu w porównaniu z surowcem dojrzewającym w solance bez kwasu. Dodatek kwasu, a dodatkowo jego szybkie wniknięcie do tkanki mięsnej ryby, zmniejsza wydajność półproduktu poprzez zmniejszenie wodochłonności mięsa.

Według Tokarczyka i in. (2010) dodatek kwasu do solanki przyczynił się natomiast do rosnącego spadku zawartości wody podczas solenia surowca świeżego, wynoszącego po dwóch tygodniach solenia ok. 3%. Również w przeprowadzonych badaniach ustalono, że nawet niewielki dodatek kwasu octowego przyczyniał się do spadku zawartości wody.

7.2. Wartość pH

Wartość pH zarówno w tkance mięsnej jak i w samej solance rosła wraz z postępującym procesem dojrzewania. W przypadku tkanki mięsnej najniższą wartość pH dla wszystkich badanych prób odnotowano w pierwszej dobie dojrzewania, a wraz z postępującym procesem dojrzewania można było zauważyć wzrost wartości tego parametru, natomiast jego najwyższą wartość stwierdzono pod koniec całego procesu dojrzewania, w osiemnastej dobie procesu. Nie stwierdzono zależności pomiędzy zawartością kwasu octowego a wartością pH. Rosnąca zawartość kwasu octowego w mięsie solonych filetów nie spowodowała spadku wartości pH, co wiązało się zapewne z jego niewielką ilością i buforującym wpływem białka. W przypadku solanki zależność ta była podobna, tj. przez cały czas trwania całego procesu dojrzewania wartość pH rosła. Korelowało to z malejącą zawartością kwasu octowego w składzie solanek.

Analizując wpływ separacji membranowej stwierdzono, że wykorzystanie solanki odpadowej (B) przyczyniło się do uzyskania półproduktu o najwyższych wartościach pH po przekroczeniu czasu osiągnięcia dojrzałości przemysłowej, natomiast najniższymi wartościami pH w czasie całego procesu dojrzewania charakteryzowało się mięso filetów próby 150 oraz 300. Może to sugerować lepsze zatrzymywanie frakcji azotu całkowitego, który według Szymczaka i in. (2009) łączy się z kwasem octowym powodując wzrost

wartości pH. Autorzy stwierdzili również, że w dalszym okresie procesu dojrzewania śledzia marynowanego nie bez znaczenia na wartość pH mogą mieć również wpływ produkty hydrolizy białka: azot niebiałkowy i poszczególne jego frakcje.

7.3. Zawartość tłuszczu

Zawartość tłuszczu w mięsie ryb jest zmienna w ciągu roku i jest istotną informacją dla technologa, ze względu na możliwości zakwalifikowania i właściwego wykorzystania surowca w odpowiednich technologiach przetwarzania. Odpowiednia ilość tłuszczu w mięsie surowca przeznaczonego do solenia gwarantuje otrzymanie produktu prawidłowo dojrzałego, o właściwym smaku, teksturze i aromacie. Ponadto, w przypadku dojrzewania surowca patroszonego, pozbawionego źródła naturalnych enzymów trawiennych zasadniczą rolę, oprócz działania katepsyn, odgrywa skład chemiczny ciała ryby, a szczególnie zawartość tłuszczu w mięsie (VOSKRESENSKY, 1965; STEFANSSON, 1992; TOKARCZYK, 2003). Rosnąca zawartość tłuszczu w mięsie śledzia, szczególnie w okresie potarłowym, wpływa rozluźniająco na strukturę tkanki i jej właściwości reologiczne, a zarazem hamuje straty azotu ogólnego i jego przenikanie do solanki (NIELSEN, 1995; TOKARCZYK 2003). Dodatkowo zawartość tłuszczu w mięsie śledzi jest ujemnie skorelowana z zawartością wody i im wyższa jest zawartość tłuszczu tym niższa jest zawartość wody w mięsie (SIKORSKI, 1980), a rosnąca zawartość wody w mięsie ryb wpływa na wzrost ich twardości, gumistości i zżuwalności (LISIECKI, 2001).

Kompleksowa analiza segmentu pelagicznego polskiego rybołówstwa bałtyckiego opracowana przez Morski Instytut Rybacki w Gdyni dowodzi, że w ostatnim dwudziestoleciu odnotowuje się drastyczny spadek zawartości tłuszczu w mięsie śledzi. W latach dziewięćdziesiątych dwudziestego wieku w okresie połowowym wrzesień – grudzień zawartość tłuszczu w tych rybach często dochodziła do 15%, podczas gdy obecnie rzadko przekracza 10%. Wydaje się, że może to być przyczyną otrzymywania produktów gorszej jakości ze śledzia bałtyckiego, jak również sięganiem po inny surowiec, jakim jest śledź atlantycki. Jak wynika z otrzymanych w pracy danych zawartość tłuszczu w mięsie filetów solonych maleje wraz z postępującym procesem dojrzewania o ok. 5 punktów procentowych. W związku z tym śledź bałtycki o zawartości tłuszczu wynoszącej ok. 10%, po zakończonym procesie solenia mógłby być produktem słabym jakościowo pod względem uzyskanej tekstury mięsa. Niska zawartość tłuszczu w mięsie śledzia bałtyckiego jest podstawowym czynnikiem ograniczającym możliwość wykorzystania tych ryb do celów przetwórczych, natomiast im jest ona wyższa tym większa jest przydatność

technologiczna śledzi w przetwórstwie (PAWLIKOWSKI, 2010; PAWLIKOWSKI I DOWGIAŁŁO, 2010).

W pracy Podolskiej i in. (2020) odnotowano, że w cyklu rocznym zawartość tłuszczu w mięśniach śledzi podlega dużym wahaniom między 0,8% a 24,5%. Wynika to ze znacznych wydatków energetycznych w czasie rozrodu oraz następującego po nim intensywnego żerowania, w celu uzupełnienia zapasów tkanki tłuszczowej. Średnia zawartość tłuszczu w mięśniach ryb może być wskaźnikiem zasobności bazy pokarmowej obszaru występowania danego stada i dodatkowym elementem oceny badanej populacji. Istnieją różnice pomiędzy populacjami w gospodarowaniu zasobami energetycznymi, dlatego ryby z tego samego okresu połowowego, ale z innego stada, mogą wykazywać odmienne poziomy zawartości tłuszczu w tkankach.

Na podstawie analizy wyników własnych stwierdzono, że filety ze śledzia atlantyckiego zawierały wyjściowo średnio ok. 19% tłuszczu, którego zawartość wraz z postępującym procesem dojrzewania stopniowo się obniżała do osiągnięcia dojrzałości przemysłowej, na etapie której zawartość tłuszczu wynosiła średnio ok. 16,5%. Po okresie dojrzałości przemysłowej dynamika dobowego spadku tłuszczu zmniejszyła się osiągając na etapie dojrzałości konsumpcyjnej średnio ok. 15,7%. Najniższą zawartość tłuszczu w mięsie solonych filetów śledzia atlantyckiego odnotowano zatem na etapie dojrzałości konsumpcyjnej. Podobne zależności wykazali Kuca i Szaniawska (2009B), którzy badając możliwość zastosowania procesu ultrafiltracji i membran ceramicznych do oczyszczania odpadowej solanki z przetwórstwa ryb w celu zawrócenia do procesu technologicznego, stwierdzili, że stopień zatrzymywania podstawowych składników solanki jest prawidłowy, a membrana zatrzymuje w bardzo wysokim stopniu tłuszcz ($R > 99,5\%$).

Taką zależność potwierdzają też inne badania, w których stwierdzono brak substancji tłuszczowych w permeacie, co było pożądane z technologicznego punktu widzenia w kontekście ponownego stosowania solanki w procesie produkcji, ponieważ w ten sposób wyeliminowano niebezpieczne produkty hydrolizy lipidów, w tym tlenki, nadtlutki i wodoroksyperoksydy (SERFERT I IN. 2010; DROST I IN., 2014).

W solankach pozostałych po soleniu filetów śledziowych odnotowano odwrotną zależność niż w mięsie. W tym przypadku stwierdzono równomierny wzrost zawartości tłuszczu – ok. 0,06% na dobę, przy jej najniższej średniej zawartości na poziomie ok. 12,35% w pierwszej dobie procesu, do zawartości ok. 12,81% na etapie dojrzałości przemysłowej, a następnie dobowy przyrost wynoszący ok. 0,29% do etapu dojrzałości konsumpcyjnej, po osiągnięciu którego średnia zawartości tłuszczu była najwyższa

i wyniosła ok. 15,74%. W czasie całego procesu dojrzewania solonych filetów śledziowych stwierdzono zatem przyrost zawartości tłuszczu w solance wynoszący średnio ok. 3,3 punktu procentowego, co zgadza się z ilością tłuszczu, który przeszedł z mięsa do solanki (3,5%).

Na podstawie przeprowadzonych w pracy badań stwierdzono, że najlepiej z usuwaniem tłuszczu w filtrowanej solance radzi sobie membrana o zdolności rozdzielczej 300 kDa, ponieważ podczas jej użycia ilość tłuszczu pozostająca na tej membranie była najwyższa. Przy czym Kuca i Szaniawska (2009A) twierdzą, że już zastosowanie membrany o zdolności rozdzielczej 150 kDa w bardzo wysokim stopniu zatrzymuje tłuszcze ($R > 99,5\%$), natomiast Drost i in. (2014) po przeprowadzeniu analiz przy użyciu membrany o tej samej zdolności rozdzielczej (150 kDa) stwierdzili, że ma ona zdolność redukcji zawartości tłuszczu nawet do 100%.

W literaturze przedmiotu znaleźć można informacje, że w przypadku membrany ultrafiltracyjnej 300 kDa strumień permeatu jest mniejszy niż zmierzony dla membrany 150 kDa. Analizując wartości średnic porów i grubości warstwy aktywnej membran można zasugerować, że rozrzut tych wartości w analizowanych membranach może być dosyć znaczący, co w przypadku testowanych membran może oznaczać, że średnice porów w membranie 150 kDa były większe niż w membranie 300 kDa. Wykazano także, że porowatość membran o zdolności rozdzielczej 300 kDa jest mniejsza niż zmierzona dla membran o zdolności rozdzielczej 150 kDa, czego skutkiem mogą być większe opory przepływu, a tym samym mniejsza przepuszczalność hydrauliczna membran o zdolności rozdzielczej 150 kDa (CALVO I IN., 2008; URBANOWSKA I KABSCH-KORBUTOWICZ, 2015).

Według Zapletala i in. (2012) najważniejsze zmiany zachodzące w lipidach podczas marynowania ryb polegają na hydrolizie lipidów, co w konsekwencji może prowadzić do niewielkiego zmniejszenia ich zawartości w produkcie w skutek wypłukiwania wolnych kwasów tłuszczowych. W związku z tym można założyć, że podobna zależność zachodzi w przypadku procesu solenia, gdzie zawartość tłuszczu w mięsie filetów także zmniejsza się przechodząc do solanki. Natomiast według Kołakowskiej i in. (2002), Kilinca i Cakli (2004) oraz Sallama i in. (2007) w czasie marynowania dochodzi do przyrostu zawartości tłuszczu w wyniku zwiększenia zawartości suchej masy przy jednoczesnym ubytku wody w mięsie, co z kolei jest następstwem działania składników kąpieli marynującej.

Eliminacja tłuszczu z oczyszczanych solanek za pomocą separacji membranowej jest pożądana ze względu na ograniczenie powstawania w permeacie niebezpiecznych

produktów hydrolizy tłuszczów oraz w przypadku odprowadzania zużytych solanek do kanalizacji na ograniczenie niekorzystnego wpływu substancji tłuszczowych na proces ich oczyszczania (MAŁACZYŃSKI 1979, SERFERT I IN. 2010).

7.4. Zawartość wody

Zawartość wody w mięsie solonego śledzia zmniejszała się podczas procesu dojrzewania, średnio o ok. 5%. Dobowe straty wody w mięsie wyniosły średnio ok. 0,37% do momentu dojrzałości przemysłowej, natomiast do osiągnięcia dojrzałości konsumpcyjnej straty te wynosiły ok. 0,20% na dobę. W porównaniu z dobowymi stratami tłuszczu, straty wody były nieznacznie niższe. Na etapie dojrzałości przemysłowej ubytek tłuszczu wynosił ok. 3,5%, natomiast wody ok. 3%, a zawartość wody wyniosła średnio 55,29%. Z kolei na etapie dojrzałości konsumpcyjnej straty tłuszczu wyniosły ok. 0,76%, a wody ok. 2%, natomiast zawartość wody była najniższa i wynosiła średnio 53,47%.

Przedstawione powyżej zmiany zawartości wody w mięsie solonego śledzia były powodowane m.in. obniżeniem wartości pH co w konsekwencji mogło dodatkowo zwiększyć utratę wody podczas procesu solenia, a dojrzewanie w zakwaszonej solance potwierdza tę zależność (TOKARCZYK I IN., 2010).

Dodatek kwasu octowego, a dodatkowo jego szybkie wniknięcie do tkanki mięsnej, zmniejsza wydajność półproduktu poprzez zmniejszenie wodochłonności mięsa (KOŁAKOWSKI I BEDNARCZYK, 2002). Ponadto proces utleniania białek prowadzi do obniżenia jakości sensorycznej mięsa, przejawiającej się wzrostem twardości oraz obniżeniem zdolności wiązania wody (LUND I IN., 2007). Według Koniecznego i in. (2005) również dodatek soli powoduje odwodnienie środowiska wskutek przenikania wody z tkanek do stężonego roztworu zewnętrznego oraz wiązania wody przez jony soli wnikające do mięsa, zatem sól też w pewnym stopniu przyczynia się do wzrostu wycieku wody i zwiększenia ilości solanki.

Podczas filtracji wód źródłowych membrana ultrafiltracyjna jest podatna na utratę przepuszczalności z powodu gromadzenia się zanieczyszczeń (fizycznych, chemicznych i biologicznych) na/lub wewnątrz matryc membranowych. Zanieczyszczenie membrany, które jest właśnie odpowiedzialne za przepuszczalność, nie wpływa na jakość wody. Możliwym wytłumaczeniem tego zjawiska jest to, że warstwa osadu lub zanieczyszczenie nie zmienia ani nie niszczy właściwości membrany. Kiedy woda przepływa przez filtr pod ciśnieniem transmembranowym zapewnionym przez grawitację lub pompę, bakterie i większość wirusów mogą zostać usunięte, można zapobiec związanym z tym chorobom,

zapewniają skuteczne usuwanie mikroorganizmów, zawieszonych ciał stałych i związków o wysokiej masie cząsteczkowej (WEI I IN., 2011; SANCHEZ I IN., 2020).

W badanych solankach stwierdzono odwrotną zależność dotyczącą zmian zawartości wody niż w mięsie solonych filetów. Na całym etapie procesu obserwowano znaczny przyrost zawartości wody w solankach wykorzystanych podczas badań, który wyniósł od pierwszej doby do momentu dojrzałości konsumpcyjnej średnio ok. 48,44%.

Analiza procesu dojrzewania wykazała równomierny spadek zawartości wody w mięsie ryb, przy czym najwyższą zawartość wody stwierdzono przy wykorzystaniu membrany o zdolności rozdzielczej 50 kDa.

Membrana 50 kDa wraz ze wzrostem granicznej rozdzielczości, a tym samym średnicy porów powoduje pogorszenia skuteczności separacji makrocząsteczek organicznych. Ponadto makrocząsteczki substancji organicznych odkładając się wewnątrz porów membrany zmniejszają ich średnicę co skutkuje zmniejszeniem przepuszczalności membrany i dodatkowo powoduje zatrzymanie mniejszych cząstek niż wynikałoby to z wartości ich granicznej rozdzielczości. Konsekwencją silniejszego blokowania wewnętrznego membrany o granicznej rozdzielczości 50 kDa była znacząca poprawa jej właściwości separacyjnych co pozwoliło na zatrzymanie większej ilości makrocząsteczek organicznych (KABSCH-KORBUTOWICZ I URBANOWSKA, 2009). Podczas prowadzonego procesu oczyszczania w ramach niniejszej pracy na skutek postępującego blokowania membrany o granicznej rozdzielczości 50 kDa jej wydajność hydrauliczna sukcesywnie malała co powodowało większe zatrzymywanie wody.

7.5. Zawartość soli i kwasu octowego

Sól

Zawartości soli w analizowanych solankach wraz z wydłużającym się czasem dojrzewania obniżała się, do poziomu średnio ok. 9,5% w końcowym etapie procesu dojrzewania (dojrzałość konsumpcyjna). Spadek zawartości soli w solance spowodowany był jej dyfuzją do mięsa filetów, co przekładało się na wzrost zawartości soli w badanych filetach. Według Szymczaka i in. (2009) proces wnikanía soli do tkanki mięsnej był najszybszy do drugiej doby dojrzewania w szczególności w przypadku prób o większej zawartości soli w kąpieli, osiągając już średnio 84% nasycenia tkanki. W przypadku przeprowadzonych w niniejszej pracy analiz stwierdzono, że proces wnikanía soli do tkanki mięsnej był najszybszy do ósmej doby dojrzewania i osiągał już średnio 73% nasycenia tkanki. Szczególnie dynamiczny wzrost zawartości soli w mięsie badanych prób

stwierdzono pomiędzy piętnastą a osiemnastą dobą dojrzewania, co wiązało się z największym ubytkiem wody z analizowanych prób, wynoszącym ok. 1,5 punktu procentowego. Biorąc pod uwagę stosowane membrany to najwyższą zawartość soli w trakcie całego procesu dojrzewania odnotowano w próbie B, natomiast najniższą w próbie 300. Różnica zawartości soli pomiędzy tymi próbami rosła od ok. 1,2 punktu procentowego do ok. 1,7 punktu procentowego w ostatniej dobie dojrzewania.

Szymczak i in. (2009) podają, że większe stężenie soli w kąpielu istotnie wpływało na wyższą jej zawartość w mięsie. Podobną dynamikę dyfuzji soli do tkanki rybnej zaobserwowali Rodger i in. (1984), którzy już po 45,3 godzinach stwierdzili 99-procentową równowagę pomiędzy zawartością soli w kąpielu a mięsie ryb.

Kwas octowy

Zawartość kwasu octowego w mięsie solonych filetów śledzia rosła wraz z upływem czasu, przy jednoczesnym spadku jego zawartości w solance. W mięsie jego ilość wyjściowo średnio wynosiła ok. 0,055%, przy czym najniższa w ciągu całego procesu dojrzewania była w próbie 150 oraz B, a najwyższa w próbie 50. Końcowa zawartość kwasu octowego w mięsie solonych filetów śledziowych wyniosła średnio ok. 0,20%. W analizowanych solankach zawartość kwasu octowego po pierwszej dobie procesu dojrzewania utrzymywała się na poziomie średnio ok. 0,24%, obniżając się w końcowym etapie dojrzewania, do poziomu ok. 0,17%. Zmiany zawartości kwasu octowego w mięsie solonych filetów śledziowych korelowały z ubytkami wody w badanych próbach i jej przechodzeniem do zakwaszonych solanek. Największy ubytek wody z mięsa próby 50 wiązał się z największą zawartością kwasu octowego w mięsie tej próby w czasie całego procesu dojrzewania. Według Tokarczyka i in. (2010) dodatek kwasu do solanki przyczynia się do rosnącego spadku zawartości wody podczas solenia surowca. Ponadto wyższe stężenie kwasu, a dodatkowo jego szybkie wniknięcie do tkanki mięsnej ryby zmniejsza wydajność półproduktu poprzez zmniejszenie wodochłonności mięsa (KOŁAKOWSKI I BEDNARCZYK, 1997; SZYMCZAK I IN., 2008; 2009; LUO I WAN, 2013).

7.6. Zawartość frakcji azotowych

Analiza zawartości azotu wykazała, że pomimo spadku azotu ogólnego, całkowita zawartość substancji azotowych wzrastała w czasie procesu dojrzewania filetów solonego śledzia atlantyckiego, zarówno w mięsie jak i w solance. Było to wynikiem stopniowej ich

dyfuzji z mięsa do solanki. Potwierdzają to również badania Kiesvaary (1975), Pálssona (1981), Jasińskiej (1983), Nielsena (1995) oraz Tokarczyka i in. (2010).

Spadek zawartości azotu ogólnego powodował spadek ogólnej ilości białka w mięsie badanych filetów, natomiast wzrost jego ilości w solankach, co związane było z jego przenikaniem do solanek. Szczególnie gwałtowny spadek zawartości białka odnotowano pomiędzy pierwszą i ósmą dobą procesu dojrzewania. Dynamika spadku wynosiła ok. 1% na dobę i po osiągnięciu dojrzałości przemysłowej zawartość białka wynosiła średnio ok. 15,6%.

Spadek zawartości białka przekładał się na przyrost produktów jego rozkładu. Spośród badanych związków azotu najszybciej przyrastały produkty hydrolizy białka (peptydy i tyrozyna) oznaczone metodą Lowry'ego, zarówno w solance jak i w mięsie. Szybki wzrost zawartości tej frakcji azotowej zaobserwowano już od pierwszej doby dojrzewania, szczególnie w przypadku peptydów. Najwięcej produktów hydrolizy białka odnotowano w solance odpadowej (B) i kontrolnej (K). Spośród zastosowanych membran największy przyrost PHB stwierdzono w próbie oczyszczonej przy użyciu membrany 150 kDa.

Natomiast analiza zawartości azotu niebiałkowego w mięsie i solance wykazała szybki wzrost tych form azotu w dalszym okresie dojrzewania solonych filetów śledziowych, po osiągnięciu dojrzałości przemysłowej, świadczących o silniejszej dyfuzji substancji azotowych z mięsa do solanki. Zawartość azotu niebiałkowego w mięsie od osiągnięcia dojrzałości przemysłowej do osiągnięcia dojrzałości konsumpcyjnej wzrosła ok. 3-krotnie, przy średnim dobowym jego przyroście wynoszącym ok. 56 mg%. W przypadku tej formy azotu najlepsza okazała się membrana 300 kDa, po zastosowaniu której zaobserwowano największy przyrost niebiałkowych frakcji azotu.

W przypadku azotu α -aminowego, określającego zmiany szczególnie aminokwasów, stwierdzono jego dynamiczny przyrost, zarówno w tkance mięśniowej jak i w solance od początku procesu dojrzewania, W mięsie stwierdzono ok. 1-krotny przyrost tej formy azotu, szczególnie widoczny był on w próbie wstępnie oczyszczonej przy pomocy membrany 300 kDa. Zmiany azotu α -aminowego dobrze korespondują ze zmianami azotu niebiałkowego, co wskazuje na fakt, że większość ekstrahowanych TCA substancji azotowych stanowią aminokwasy i oligopeptydy. Dojrzały produkt zawiera ok. 50 mg/100g mięsa (dojrzałość przemysłowa) oraz ok. 70 mg/100g mięsa (dojrzałość konsumpcyjna) azotu α -aminowego, zależnie od analizowanej próby, co w stosunku do azotu niebiałkowego stanowi odpowiednio ok. 20% i ok. 10%. Taki spadek udziału

drobnocząsteczkowych związków azotowych może świadczyć o malejącej aktywności enzymów proteolitycznych, np. typu katepsyn. Według Tokarczyka (2003) oznaczanie zawartości azotu α -aminowego jest najlepszym sposobem śledzenia procesu dojrzewania solonego śledzia bałtyckiego za pomocą wskaźnika chemicznego.

W metodzie tej, oprócz wolnych aminokwasów, oznaczane są również inne produkty hydrolizy białka w przedziale od aminokwasów do oligopeptydów. Polipeptydy oznaczane są w niewielkim stopniu, natomiast białka o masie cząsteczkowej powyżej 14 000 prawie nie biorą udziału w reakcji (TOKARCZYK I KOŁAKOWSKI, 2003).

7.7. Zawartość N-LZA, N-TMA i NH_3

Zawartość azotu lotnych zasad amonowych (N-LZA) w mięsie solonych filetów oraz solance zależały od czasu dojrzewania solonych filetów ze śledzia atlantyckiego oraz zdolności rozdzielczej membran. Zawartość N-LZA w mięsie analizowanych filetów wzrastała wraz z upływającym czasem dojrzewania oraz w zależności od zdolności rozdzielczej membrany. Mięso solone w solankach wstępnie oczyszczonych przez membrany charakteryzujące się wyższą zdolnością rozdzielczą zawierało większe ilości N-LZA niż w przypadku membran o niższej zdolności rozdzielczej. W związku z tym najwięcej N-LZA stwierdzono w próbie 300 w czasie dojrzewania filetów śledziowych. Średnio N-LZA przyrastał ok. 2-krotnie w czasie dojrzewania solonych filetów śledziowych. Najmniejszą zawartość i przyrost ilości N-LZA stwierdzono w próbach oczyszczanych wstępnie za pomocą membran 1,4 μm oraz 300 kDa.

W przypadku solanki, tak jak w przypadku mięsa, wyraźnie widoczny był wzrost zawartości N-LZA, przy czym zależności były takie same jak w mięsie. TMA powstaje wskutek rozkładu tlenku trimetyloaminy (TMAO), przy czym ocenę zawartości N-TMA stosuje się wyłącznie w odniesieniu do ryb morskich.

Analizując cały proces dojrzewania stwierdzono bardziej dynamiczny wzrost zawartości N-TMA, niż samego N-LZA. W tym przypadku stwierdzono ok. 4-krotny wzrost zawartości N-LZA, szczególnie widoczny w próbie 50. Pod względem ograniczania przyrostu N-TMA najlepsza okazała się membrana 1,4 μm i membrana 150 kDa.

Zawartość amoniaku (NH_3) w przypadku mięsa filetów solonego śledzia oraz solanki także rosła w czasie dojrzewania. W pracy wykazano, że najniższą zawartością amoniaku odznaczała się próba kontrolna (K), a spośród prób ze wstępnie oczyszczonymi solankami – próba 1,4 oraz 300.

Podsumowując, stwierdzić należy, że poza próbą B oraz próbą 150 we wszystkich pozostałych nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnej zawartości N-LZA, która według Tokarczyka i in. (2011), w oparciu o unijne rozporządzenie w produktach rybnych wynosi 35 mg/100 g tkanki.

W przypadku ryb świeżych zawartość N-LZA wynosi ok. 10 mg/100g tkanki i wzrasta przynajmniej dwukrotnie w wyniku zmian autolitycznych i działalności drobnoustrojów (METIN I IN., 2001; KORAL I IN., 2009). Ponadto zawartość N-LZA w czasie składowania chłodniczego może wzrosnąć kilkakrotnie w stosunku do jego ilości w surowcu świeżym (KORAL I IN., 2009). Według danych literatury światowej akceptowany poziom N-LZA jest zależny od rodzaju produktu i technologii przetwarzania. Przykładowo w przypadku ryb wędzonych akceptowany poziom N-LZA może wynieść 20-25 mg, 25-30 mg, 35 mg, a nawet 35-40 mg w 100 g (TOKARCZYK I IN., 2011). Z kolei zawartość azotu trimetyloaminy w zakresie 10-15 mg/100g w produktach rybnych jest traktowana jako górna granica ich dopuszczalności do spożycia przez ludzi (HUSS, 1998). Sikorski (2004) natomiast uzasadnia nagromadzenie się amoniaku w tkance mięsnej rozkładem nukleotydów i deaminacji aminokwasów.

7.8. Zawartość histaminy

Detekcja obecności amin biogennych jest częstym przedmiotem badań produktów spożywczych ze względu na ich wpływ na zdrowie i funkcjonowanie organizmu człowieka. Aminy biogenne to niskocząsteczkowe zasady organiczne, przyporządkowane do trzech grup: alifatyczne, aromatyczne i heterocykliczne, powstające na drodze dekarboksylacji aminokwasów lub w wyniku enzymatycznych procesów bakteryjnych. Niebezpieczny przyrost ich zawartości może wystąpić w żywności poddawanej procesom fermentacji lub w żywności zepsutej w wyniku działania bakterii. Szczególnie niebezpieczną aminą biogenną w rybach i produktach rybnych jest histamina.

Współczesne badania nad zawartością histaminy w rybach i produktach rybnych skoncentrowane są głównie na rodzinach *Scombridae*, *Scomberesocidae*, *Pomatomidae*, *Coryhaenidae*, *Carangidae*, *Clupeidae* i *Engraulidae*, u których występuje większy poziom wolnej histydyny w porównaniu z innymi rodzinami (PACHECO-AGUILAR I IN., 1998).

Histamina występuje w żywności pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Wyższy poziom tej aminy można stwierdzić w produktach spożywczych z dużą zawartością białka, a także w żywności fermentowanej, takiej jak ryby, mięso, jaja, sery twarde i topione,

piwo, wino (PACHECO-AGUILAR I IN., 1998; SAAID I IN., 2009) oraz pomidory, koncentraty pomidorowe, kapusta, ogórki i kielbasa salami (CZERNIEJEWSKA-SURMA I IN., 1999).

Histamina wytwarzana jest głównie przez bakterie *Proteus morgani*, *Hafnia alvei*, *Acromonas hydrophila*, *Vibrio alginolyticus*, *Pseudomonas* sp. oraz *Klebsiella* sp. Dostępność wolnych aminokwasów w żywności, sprzyjające warunki wzrostu i obecność drobnoustrojów wytwarzających ten enzym powodują, że największym zagrożeniem są bakterie, u których enzym ten wykazuje wysoką aktywność, czyli *Escherichia*, *Salmonella*, *Clostridium*, *Bacillus* i *Lactobacillus* (CZERNIEJEWSKA-SURMA, 2005; BARANOWSKI I IN., 2011; OCHREM I IN., 2014).

W każdej z analizowanych w pracy prób stwierdzono przyrost histaminy w czasie dojrzewania solonych filetów śledzia atlantyckiego, zarówno w mięsie jak i solankach wykorzystywanych do solenia filetów śledziowych. Według Czerwińskiej (2005) wzrost zawartości histaminy może być spowodowany obecnością szkodliwych bakterii tlenowych w śledziach mało solonych (solanka o zawartości 16% soli), których ilość wzrasta gwałtownie już po tygodniu przechowywania. Należy zauważyć też, że w śledziach solonych występują bakterie halofilne (odporne na działanie soli), mające zdolność rozkładania aminokwasu histydy do histaminy, dlatego tak bardzo zwiększa się jej zawartość w analizowanych próbach. Dodatkowo Czerniejewska-Surma (2006) dowiodła, że na zawartość histaminy w śledziu bałtyckim i leszczu ma wpływ pora roku oraz stadium rozwoju gonad. Leszcze zawierały najwięcej histaminy w okresie tarła (czerwiec), natomiast śledzie w okresie tarła zawierały najmniej histaminy (kwiecień, maj), a najwięcej w V stadium dojrzałości gonad (luty, marzec).

Im dłuższy czas dojrzewania tym bardziej zwiększa się zawartość amin biogennych w śledziach mało solonych, a wzrost zawartości histaminy jest powodem zatruc pokarmowych, często obserwowanych po spożyciu ryb (CZERWIŃSKA, 2005). To samo, ale w przypadku marynat rybnych, stwierdzili Czerniejewska-Surma i in. (2013). Tylko śledzie mocno solone (solanka zawierająca 26 % soli) zachowują wysoką jakość mikrobiologiczną przez dłuższy czas, nawet gdy są przechowywane w temperaturze pokojowej i w tym przypadku ilość amin się nie zmienia (CZERWIŃSKA, 2005). Czerniejewska-Surma (2006) stwierdziła, że zmiany zawartości histaminy w śledziu zależne są też od części mięśnia (brzuszej, grzbietowej, bocznej) i temperatury przechowywania, wysoki poziom histaminy jest spowodowany aktywnością mikroflory, a nie aktywnością dekarboksylazy występującej naturalnie w mięsie ryb.

Szybkość wytwarzania histaminy zależy od wielu czynników, między innymi od stężenia wolnej histydyny w mięśniach, od właściwości i liczebności populacji bakterii, od obecności aktywatorów i inhibitorów dekarboksylaz histydyny, dostępności substratu, dostępności wody, stężenia soli, pH środowiska, a także od temperatury (BERTHOLD I NOWOSIELSKA, 2008; KUMIRSKA I IN., 2010; SAWILSKA-RAUTENSTRAUCH I IN., 2010; BARANOWSKI I IN., 2011; CIEŚLIK I MIGDAŁ, 2011; DZWOLAK, 2012; OCHREM, 2013, 2014).

W przeprowadzonych badaniach zawartości histaminy w mięsie solonych filetów śledzia atlantyckiego rosła w czasie procesu dojrzewania ze średnim dobowym przyrostem wynoszącym ok. 0,38 mg% do etapu dojrzałości przemysłowej osiągając wartość średnią na poziomie 4,50 mg%, co było wartością ok. 2-krotnie niższą od dopuszczalnej zawartości tej aminy w mięsie solonych ryb śledziowatych. W drugiej fazie dojrzewania solonych filetów średni dobowy przyrost histaminy był mniejszy i wyniósł ok. 0,27 mg%, a na etapie dojrzałości konsumpcyjnej zawartość histaminy wyniosła średnio ok. 7,20 mg%, co dało ok. 60% jej przyrost w stosunku do etapu dojrzałości przemysłowej, natomiast prawie 4-krotny w odniesieniu do pierwszej doby procesu. Zaznaczyć należy, że najlepsze wyniki dotyczące ograniczania ilości histaminy w badanych próbach stwierdzono dla membrany 300 kDa, dla której oznaczona zawartość tej aminy nieznacznie przekroczyła 6,0 mg%. W przypadku pozostałych membran ilość oznaczonej histaminy zawierała się pomiędzy 7 mg% a 9 mg%. Podsumowując zauważyć należy, że w żadnej z analizowanych prób nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnej wartości granicznej histaminy wynoszącej dla solonego śledzia 200 mg·kg⁻¹ (ROZPORZĄDZENIE KOMISJI (WE) NR 1441/2007).

Według Simidu i in. (1953) średnia zawartość histydyny w rybach o mięsie szarym wynosi 210 mg% - 726 mg%, podczas gdy w białych rybach tylko ok. 0,5 mg%, natomiast dopuszczalna zawartość histaminy w żywności nie powinna przekraczać 100 mg·kg⁻¹, a w rybach solonych należących do rodziny *Scombridae* i *Clupeidae* jej zawartość powinna wynosić poniżej 200 mg·kg⁻¹ (SANTOS, 1996; KAROVIČOVÁ I KOHOJADOVÁ, 2005; WINDYGA I ŚCIEŻYŃSKA, 2005) (ROZPORZĄDZENIE KOMISJI (WE) NR 1441/2007). Ważne jest też to, że zawartość amin biogennych nie zmienia się w wyniku zamrażania, gotowania, suszenia lub konserwowania żywności, natomiast stężenie 3,5% chlorku sodu spowalnia produkcję histaminy, a 5% soli kuchennej hamuje ją całkowicie (PACHECO-AGUILAR I IN. 1998; KAROVIČOVÁ I KOHAJDOVÁ, 2005).

W badanej solance odnotowano wzrost zawartości histaminy wraz z czasem dojrzewania, największy w próbie B, a najmniejszy w próbie K, co zgodne było

z założeniami pracy, ponieważ solanka odpadowa odzyskana z procesu solenia śledzi zawiera w sobie pewną ilość histaminy. Natomiast solanka kontrolna (K), świeżo przygotowana przed procesem solenia nie zawiera w sobie histaminy. W pierwszym etapie dojrzewania przyrost histaminy był dynamiczny - do jedenastej doby dojrzewania, natomiast od jedenastej doby do końca procesu zawartości histaminy ustabilizowała się na stałym poziomie (ok. 2,5 mg%). Tylko w przypadku próby B na etapie dojrzałości konsumpcyjnej odnotowano nagły wzrost histaminy w porównaniu z pozostałymi próbami (3,15 mg%), ponadto w czasie całego procesu dojrzewania solonych filetów śledziowych zawartość histaminy była najwyższa w tej próbie. Spośród zastosowanych membran najlepsze efekty zatrzymania histaminy odnotowano dla membran 300 kDa i 150 kDa. Oznaczone zawartości histaminy w badanych solankach były bardzo zbliżone do jej zawartości w próbie kontrolnej.

Analizując rosnącą ilość histaminy w solankach można stwierdzić, że oczyszczane solanki były narażone na warunki sprzyjające rozwojowi szkodliwych bakterii tlenowych, np. dostępu tlenu, pH środowiska, dostępności substratu, dostępności wody, stężenia soli czy temperatury. Dodatkowo z przeprowadzonych analiz wynika, że wpływ na obniżenie zawartości histaminy miał też proces ultrafiltracji. Spośród zastosowanych podczas procesu membran stwierdzono, że najskuteczniej histaminę zatrzymywała membrana o zdolności rozdzielczej 300 kDa. Pomimo tego, że w trakcie całego procesu zawartość histaminy rosła, to w przypadku zastosowanej membrany o zdolności rozdzielczej 300 kDa jej zawartość znajdowała się na najniższym poziomie. Drost i in. (2014) wykazali spadek zawartości histaminy w solance już przy zastosowaniu membrany o zdolności rozdzielczej 150 kDa. Proces ultrafiltracji z użyciem membrany o zdolności rozdzielczej 300 kDa tym bardziej mógł się przyczynić do obniżenia zawartości histaminy, co w swojej pracy wykazały Urbanowska i Kabsch-Korbutowicz (2015). Według autorek w przypadku membrany o zdolności rozdzielczej 300 kDa strumień permeatu jest mniejszy niż w przypadku membrany o zdolności rozdzielczej 150 kDa.

7.9. Przemiany oksydacyjne i hydrolityczne tłuszczów

Dobrym parametrem oceny procesów oksydacyjnych zachodzących w tłuszczach jest zawartość pierwotnych (liczba nadtlenkowa) i wtórnych produktów oksydacji (liczba anizydynowa) oraz TOTOX (suma podwojonej wartości liczby nadtlenkowej i anizydynowej, wyliczany w oparciu o wartość liczby nadtlenkowej i anizydynowej) (WRONIAK I IN., 2006; CICHOSZ I CZECZOT, 2011).

Analizując przemiany tłuszczu w czasie dojrzewania solonych filetów śledziowych stwierdzono ciągły wzrost wartości liczby nadtlenkowej, szczególnie intensywny w pierwszych ośmiu dobach procesu. Dobowy średni przyrost pierwotnych produktów utlenienia lipidów wyniósł w tym okresie ok. 0,67 mgO*/100g tłuszczu. Po osiągnięciu dojrzałości przemysłowej aż do osiągnięcia dojrzałości konsumpcyjnej dynamika przyrostu tlenków i nadtlenków zwolniła do średniego dobowego poziomu wynoszącego ok. 0,23 mgO*/100g tłuszczu. Najniższe wartości LOO w czasie całego procesu dojrzewania solonych filetów śledziowych stwierdzono dla próby K i B, co związane było z tym, że w próbie K ze względu na świeżość surowca nie doszło jeszcze do znacznych przemian oksydacyjnych tłuszczu, a w próbie B prawdopodobnie te przemiany zaszły wcześniej. Spośród analizowanych membran najniższe wartości LOO stwierdzono dla membrany 1,4 µm zastosowanej do oczyszczania solanek.

Taka dynamika zmian LOO wynikać może z różnej obecności czynników katalizujących procesy oksydacyjne w wyekstrahowanych lipidach, w zależności od zastosowanej membrany do wstępnego oczyszczania zużytych solanek. Ilość substancji prooksydacyjnych w lipidach zależy od obecności takich składników jak jony żelaza, mioglobina, produkty utlenienia mioglobiny pochodzącej głównie z mięśni ciemnych filetów. W przypadku ryb utlenianie mioglobiny i utlenianie lipidów są powiązane i oddziałują na siebie, a deoksyHb jest silniejszym katalizatorem utleniania lipidów w porównaniu z oxyHb (RICHARDS I HULTIN, 2003; CHAIJAN, 2008; MAQSOOD I BENJAKUL, 2011). Powstawanie deoksyHb uwalnia żelazo z wnętrza grupy porfirynej, która jest katalizatorem utleniania lipidów, powstawania pierwotnych produktów utlenienia w tym katalizowanych promieniowaniem UV i interakcji lipidy-białko (MAQSOOD I IN., 2012). Ponadto w przypadku ryb tłustych zjawisko dynamicznego procesu autooksydacji w czasie przechowywania jest szeroko udokumentowane (KOŁAKOWSKA 2010; CROPOTOVA I IN., 2019).

Główną przyczyną różnej szybkości procesów utleniania jest odmienny skład fosfolipidów w stosunku do triacylogliceroli. Niska stabilność lipidów komórkowych wynika między innymi z bliskiego sąsiedztwa błon komórkowych z czynnikami katalizującymi procesy utleniania lipidów, takimi jak: barwniki hemowe, jony metali i enzymy (MEDYŃSKI, 2004). Należy także pamiętać, że im większa jest zawartość tłuszczu oraz im większa jest zawartość bardziej nienasyconych tłuszczów, tym mniejszą odpornością na utlenianie charakteryzuje się produkt (RUITZ I IN., 1998; JAKOBSEN, 1999;

LÓPEZ-FERRER I IN., 1999; MATTHEWS I IN., 2000; SCHEEDER I IN., 2000; ANDRÈS I IN., 2001; MEDYŃSKI, 2004).

Reasumując, stwierdzić należy, że liczba nadtlenkowa od początku do samego końca procesu dojrzewania rosła, chociaż nie charakteryzowała się wysokimi wartościami. Jej wzrost wynika z tego, że tłuszcz rybi charakteryzuje się wysokim stopniem nienasylenia i z tego względu jest bardzo podatny na utlenianie. Podatność na utlenianie rośnie w postępie geometrycznym, proporcjonalnie do liczby wiązań nienasyconych w poszczególnych kwasach tłuszczowych. Należy także dodać, że wolne kwasy tłuszczowe podobnie jak kwasy z wiązaniami sprzężonymi są znacznie bardziej podatne na utlenianie (ESTEVEZ I CAVA, 2004; CICHOSZ I CZECZOT, 2011). Istotnie skraca się okres indukcyjny utleniania się lipidów w obecności soli i pierwiastków metali ciężkich. Metale te mogą przyspieszać zarówno utlenianie naturalnych przeciwutleniaczy występujących w mięsie, jak i bezpośrednio utlenianie samych lipidów. Chociaż wiele metali występujących w mięsie może przyspieszać utlenianie się lipidów, to jednak większość badań dotyczy żelaza. Zarówno żelazo hemowe, wchodzące w skład pierścienia porfiryнового barwników hemowych, jak i żelazo niehemowe (nieorganiczne) katalizują utlenianie lipidów mięsa (LOVE 1983; MONAHAN I IN., 1993; PIKUL, 1991, 1993). Istotny wpływ na szybkość utleniania tkanek tłuszczowych mają także czynniki zewnętrzne, m.in. światło, tlen i temperatura. (MIN I LEE, 1996; FRANKEL, 1998). Temperatura podobnie jak energia świetlna, w istotnym stopniu determinuje utlenianie lipidów w wyniku stymulowania reakcji tworzenia się wolnych rodników (PIKUL, 1993; KANNER, 1994).

Poza tym pierwotne (nadtlenki) jak i wtórne (głównie aldehydy) produkty utleniania tłuszczu są bardzo reaktywne i łatwo wchodzą w reakcję z niemal wszystkimi składnikami żywności. Dodatkowo należy zaznaczyć, że wtórne produkty utlenienia, takie jak aldehydy, ketony i wolne kwasy tłuszczowe mogą powodować liczne uszkodzenia wewnątrzkomórkowe, hamować działanie niektórych enzymów, działać aterogennie oraz cytotoksycznie (CICHOSZ I CZECZOT, 2004).

Zmiany wtórnych produktów utlenienia, wyrażonych jako liczba anizydynowa (LA) przebiegały podobnie do pierwotnych produktów utlenienia, wraz z nieznacznie większą dynamiką tego wzrostu w pierwszych ośmiu dobach dojrzewania. W tym okresie średni dobowy przyrost liczby anizydynowej obrazującej powstawanie aldehydów i ketonów w tłuszczu wyniósł ok. 0,11 jednostki, przy czym spośród membran wykorzystywanych do wstępnego oczyszczania solanek najniższe wartości LA odnotowano dla próby 300. Po osiągnięciu dojrzałości przemysłowej dynamika wzrostu

LA zmniejszyła się do średniego dobowego poziomu wynoszącego ok. 0,04 jednostki. Ciągły, ale spowalniający, wzrost ilości związków karbonylowych wynika z faktu, że reaktywne wtórne produkty utlenienia mogły wchodzić w inne interakcje, np. z białkami. W reakcji karbonyloaminowej aldehydy mogą wiązać się bezpośrednio z grupami aminowymi w białkach poprzez wiązania kowalencyjne co pogarsza właściwości funkcjonalne białek (KRAMER I IN., 2012).

Najistotniejszym sposobem zapobiegającym autooksydacji lipidów jest usuwanie ze środowiska czynników powodujących utlenianie, a więc przede wszystkim usuwanie tlenu, ograniczanie natleniania środowiska, inaktywacja enzymów, unikanie zanieczyszczeń metalami oraz naświetlania. Tego rodzaju aktywność przeciwutleniająca działa prewencyjnie, nie dopuszczając do zmian wskutek braku czynników niezbędnych do przebiegu reakcji (MANIAK I TARGOŃSKI, 1996).

Podsumowując, odnotowano, że zawartość wtórnych procesów oksydacji nieustannie rośnie w przypadku tego procesu dojrzewania, co świadczy o ciągłym rozkładzie pierwotnych produktów utleniania, chociaż ich zawartość w mięsie nie przekracza wartości 10, która uznawana jest za wartość graniczną dla tłuszczów.

Liczba anizydynowa, podobnie jak testy TBARS, są stosowane do charakterystyki zmian jakościowych aldehydów i ketonów. Analizując dane literaturowe zaobserwowano stosowanie metody TBARS do oznaczania wtórnych produktów utlenienia tłuszczu ryb (ESPEA I IN., 2002; GRIGORAKIS, 2017). Zastosowanie testu wyrażonego AsV pozwala natomiast na wyznaczenie wskaźnika TOTOX, charakteryzującego całościowy poziom utlenienia. Wskaźnik ten został zastosowany w celu odniesienia się do dopuszczalnych poziomów utlenienia dla olejów rybnych określonych w Codex Alimentarius (2017). Jako dopuszczalną wartość przyjęto poziom TOTOX ≤ 26 , a wyliczany jest na podstawie równania $2xLN+LA$.

Analizując TOTOX, odnotowano gwałtowny wzrost wartości tego współczynnika w pierwszych dobach dojrzewania, do osiągnięcia dojrzałości przemysłowej. Szczególnie widoczny przyrost tego współczynnika stwierdzono dla prób 300, 150 i 50, dla których odnotowano najwyższe jego wartości w czasie dojrzewania solonych filetów śledziowych, przekraczające 70. Zaznaczyć należy, że wyjściowo wartość współczynnika TOTOX przekraczała przyjętą przez Codex Alimentarius wartość dopuszczalną. Dobowy przyrost wartości współczynnika TOTOX wyniósł średnio ok. 1,6 dla pierwszej części procesu, natomiast od momentu osiągnięcia dojrzałości przemysłowej do osiągnięcia dojrzałości konsumpcyjnej średni dobowy przyrost wyniósł ok. 0,67.

Podsumowując stwierdzić należy, że najniższe wartości wskaźnika TOTOX spośród wszystkich prób odnotowano dla próby B, natomiast spośród prób zalewanych oczyszczonymi solankami – dla próby 1,4.

Liczba kwasowa określająca zmiany hydrolityczne i powstawanie wolnych kwasów tłuszczowych (WKT) rosła w czasie dojrzewania solonych filetów śledziowych, a średni dobowy jej przyrost wyniósł ok. 0,13 g KOH/100 g tkanki. Spośród membran wykorzystywanych do oczyszczania solanek najbardziej przydatną okazała się membrana 300 kDa, ponieważ w tej próbie odnotowano najniższe LK w czasie całego procesu dojrzewania. Wzrost wartości badanego parametru w czasie trwania procesu dojrzewania można tłumaczyć obecnością w żywności znacznych ilości wody, która przyspiesza proces hydrolizy tłuszczu (CICHOSZ I CZECZOT, 2011; ESMAILNIA, 2015). Zależność zmian aktywności wodnej od aktywności lipolitycznej potwierdzają również badania zaobserwowane na surowcach mięsnych (ZHOU I ZHAO, 2007; HUANG I IN., 2014).

7.10. Test z kwasem tiobarbiturowym (TBA) – zmiany zawartości wtórnych produktów utlenienia tłuszczu

Długotrwałe oddziaływanie silnie prooksydacyjnego środowiska sprzyja występowaniu procesów utleniania, które obejmują m.in. tłuszcze i ich pochodne, białka, barwniki hemowe i witaminy. Utlenianie składników mięsa, zarówno podczas przechowywania, jak i następującej po nim obróbki technologicznej, powoduje szereg zmian o charakterze oksydacyjnym, m.in. pogorszenie smaku, zapachu, barwy, tekstury, a także wartości odżywczej oraz strawności. Może także przyczyniać się do powstawania stanów chorobowych w organizmie (DĄBROWSKA I IN., 2015; ŁOPACKA I LIPIŃSKA, 2015; KACZMAREK I IN., 2015).

W niniejszej pracy stwierdzono wzrost zawartości wtórnych produktów utlenienia tłuszczu, zarówno w przypadku tkanki mięsnej, jak i solanki w czasie dojrzewania solonych filetów śledziowych. Ilość dobowego przyrostu wtórnych produktów utlenienia tłuszczu w ciągu całego procesu dojrzewania dla analizowanych prób wynosiła w przypadku tkanki mięsnej 0,04 mg MDA na 1 kg mięsa. Analizując solankę odnotowano, że dobowy przyrost zawartość wtórnych produktów utlenienia tłuszczu w tym przypadku wynosił 0,01 mg MDA na 1 dm³ solanki.

Obecność soli może wywierać niekorzystne działanie prooksydacyjne na tkankę tłuszczową. Dodatek soli stymuluje bowiem tworzenie szkodliwych produktów utleniania lipidów. Niepożądane przemiany lipidów mogą ograniczać możliwości technologicznego

i żywieniowego wykorzystania surowców, zwłaszcza pochodzenia zwierzęcego. Utlenianie lipidów, zachodzące zarówno w czasie przetwarzania, jak i późniejszego przechowywania produktu, często prowadzi do znacznego pogorszenia jego jakości, a nawet zepsucia (KONIECZNY I IN., 2005; HEŚ I KORCZAK, 2007).

Najbardziej dynamiczny przyrost MDA stwierdzono w pierwszych ośmiu dobach dojrzewania, a średni dobowy jego przyrost wyniósł ok. 0,06 mg MDA/kg produktu. Od momentu osiągnięcia dojrzałości przemysłowej aż do osiągnięcia dojrzałości konsumpcyjnej dynamika przyrostu MDA zwolniła i średnia dobową wartość tego parametru wyniosła już tylko niecałe 0,03 mg MDA/kg produktu. Porównując wpływ zastosowanych membran do oczyszczania solanek najniższą zawartość MDA stwierdzono w przypadku zastosowania membrany 150 kDa. Podczas utleniania tłuszczu dochodzi do rozpadu nienasyconych kwasów tłuszczowych na lotne krótko łańcuchowe produkty, będące przyczyną niekorzystnych zmian smaku i zapachu. Zarówno pierwotne (nadtlenki) jak i wtórne (głównie aldehydy) produkty utleniania tłuszczu są bardzo reaktywne i łatwo wchodzi w reakcję z niemal wszystkimi składnikami żywności. Dotyczy to zwłaszcza białek, które należą do cennych składników diety i powinny być chronione we wszystkich procesach związanych z obróbką technologiczną (ESTEVEZ I CAVA, 2004; HEŚ I IN., 2011).

Dialdehyd malonowy (MDA), aldehyd akrylowy oraz aldehyd krotonowy wykazują działanie mutagenne (PRZYBYSZEWSKI I IN., 2005). Spośród wymienionych związków najbardziej reaktywnym jest MDA, który powstaje podczas procesu utleniania nienasyconych kwasów tłuszczowych. Jest on najczęściej wykorzystywanym wskaźnikiem do określania poziomu utlenienia tłuszczu w mięsie. Pod wpływem działania MDA następują zmiany w DNA, powodując jego niestabilność genetyczną, co prowadzi do licznych mutacji somatycznych, które są początkiem transformacji nowotworowej i powstawania nowotworów. MDA reagując z białkami powoduje powstawanie barwników lipofuscynowych, które gromadzą się wewnątrz komórek, co prowadzi do ich starzenia się. Podczas smażenia żywności mrożonej powstają cykliczne monomery kwasu tłuszczowego. Posiadają one właściwości mutagenne i kancerogenne, które stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia, tym bardziej, że są dobrze wchłaniane z przewodu pokarmowego (ROMERO I IN., 2000; BARTOSZ, 2008).

Utlenianie lipidów jest jednym z najważniejszych czynników powodujących zmiany w żywności w czasie przechowywania. Produkty utleniania mogą powodować zmiany koloru, tekstury czy zapachu (ULU, 2004; SZYMANDERA-BUSZKA I WASZKOWIAK, 2014), dodatkowo wtórne produkty utleniania, takie jak aldehydy, ketony, wolne kwasy

tłuszczowe mogą powodować liczne uszkodzenia wewnątrzkomórkowe, hamować działanie niektórych enzymów, działać aterogennie oraz cytotoksycznie (DEVASAGAYAM I IN., 2003; CICHOSZ I CZEZOT, 2011; BIAŁEK, I IN., 2015).

Wzrost wartości wtórnych produktów utleniania tłuszczu jest też spowodowany stopniowym utlenianiem lipidów pod wpływem m.in. obecnego tlenu atmosferycznego. Na szybkość przemian lipidów mają wpływ różne czynniki, np. światło, dostęp tlenu, pH (obniżenie wartości pH poniżej 5,0 znacznie obniża intensywność procesu utleniania). (KOŁAKOWSKI, 1986). Szybki i ciągły wzrost wtórnych produktów utleniania tłuszczu mógł być więc spowodowany wzrostem pH przechowywanego surowca, ponieważ w całym procesie dojrzewania średnia wartość tego parametru nie była niższa niż 5,0.

Biorąc pod uwagę fakt, że 2 mg MDA/kg stanowi graniczną wartość pozytywnej oceny sensorycznej mięsa można z całą pewnością stwierdzić, że nie miał on negatywnego wpływu na ocenę sensoryczną, ponieważ uzyskane wartości podczas przeprowadzonych analiz nie przekroczyły nawet 1 mg MDA/kg.

7.11. Zmiany barwy mięsa solonych filetów śledziowych

Ważną cechą w handlowej ocenie jakości mięsa jest jego barwa, która jest ważnym wyróżnikiem jakości, świeżości, kruchości i przydatności kulinarnej oraz technologicznej, a także najbardziej istotnym czynnikiem wpływającym na jego akceptację przez konsumenta i decyzje nabywcze oraz ważnym elementem oceny potraw mięsnych w trakcie ich spożywania (MAGDELAINE I IN., 2008; ŁOPACKA I LIPIŃSKA, 2015).

W subiektywnej ocenie barwy mięsa największą uwagę przywiązuje się do jej jasności, na którą mają wpływ własności optyczne powierzchniowej warstwy mięsa. Odcień barwy mięsa zależy od rodzaju i stężenia barwnika, czyli od formy chemicznej i stężenia mioglobiny (GRZEŚKOWIAK I IN., 2004). Inne hemoproteidy, np. hemoglobina, odgrywają niewielką rolę w kształtowaniu barwy mięsa. Zawartość hemoglobiny w mięsie waha się od 6% do 16% ogólnej zawartości barwników hemowych i zależy głównie od anatomicznego pochodzenia mięsa i stopnia jego wykrwawienia. (MANCINI I HUNT, 2005; KOŁCZAK, 2007).

Jasność (L^*) mięsa badanych prób zmieniała się w niewielkim zakresie. W większości prób wartości tego parametru nieznacznie spadały o ok. 1-2 jednostki, za wyjątkiem prób B oraz 50, dla których odnotowano zależność odwrotną (przyrost wartości jasności odpowiednio o 1 i 2 jednostki). W czasie całego procesu dojrzewania solonych filetów śledzia atlantyckiego najjaśniejsze było mięso próby kontrolnej oraz próby 300,

natomiast najciemniejsze próby 1,4. Różnica wartości parametru L^* pomiędzy tymi próbkami wynosiła ok. 6% na początku procesu dojrzewania i zmniejszyła się do ok. 4% po osiągnięciu dojrzałości konsumpcyjnej.

Udział (a^*) barwy czerwonej mięsa solonych filetów zmniejszał się w czasie pierwszych ośmiu dni dojrzewania średnio o ok. 7%. Po osiągnięciu dojrzałości przemysłowej aż do osiągnięcia dojrzałości konsumpcyjnej barwa mięsa stawała się coraz bardziej czerwona, a przyrost wartości udziału barwy czerwonej wyniósł w tym okresie dojrzewania średnio ok. 8%. Spośród prób wstępnie oczyszczanych za pomocą membran najbardziej czerwone było mięso próby 150 i 1,4. Wzrost udziału barwy czerwonej mięsa korelował z najmniejszą jasnością mięsa tych prób. Według Szymczaka i in. (2009) na pożądalność badanego półproduktu może mieć wpływ wzrostu barwy czerwonej, co uzyskać można poprzez zwiększenie stężenia soli z 7% do 13% w kąpeli. Zwiększyło to istotnie ($p < 0,05$) wartość parametru a^* o około 18%. Ponadto oddziaływanie tlenu w wysokim stężeniu, sięgającym 80% umożliwia utrzymanie powierzchniowej warstwy mioglobiny w formie utlenowanej oksymoglobiny, gwarantującej preferowaną przez konsumentów jasno-czerwoną barwę mięsa (ŁOPACKA I LIPÍŃSKA, 2015).

Udział barwy żółtej (b^*) mięsa analizowanych filetów, w przeciwieństwie do jasności nieznacznie wzrastał w czasie całego procesu dojrzewania solonych filetów, średnio o ok. 5,5%. Najmniejszym udziałem barwy żółtej w ogólnej barwie mięsa charakteryzowały się próby 50 oraz 150, natomiast największym jego udziałem, szczególnie w drugiej fazie dojrzewania, charakteryzowały się próby B oraz 300.

Podsumowując, stwierdzono, że wartości wszystkich analizowanych obiektywnych parametrów barwy: jasność (L^*), udział barwy czerwonej (a^*) oraz żółtej (b^*) zmieniały się w niewielkim zakresie w czasie całego procesu dojrzewania, chociaż zmiany barwy w ocenie sensorycznej były widoczne. Barwa zmieniała się z szarej do jasnej, kremowej.

Należy pamiętać, że barwa mięsa jest jednym z najważniejszych wyróżników konsumenckiej oceny mięsa, a także, jak udowodniono w latach dziewięćdziesiątych dwudziestego wieku określając ekonomiczne znaczenie pogarszania barwy mięsa, jego przechowywanie też ma wpływ na wartość tego parametru. Zapobieganie stratom poprzez wydłużenie okresu *case-life* (okresu trwałości wynikającego z zastosowania opakowania) o 1-2 dni przynosi w USA oszczędności rzędu od 175 mln do 1 mld dolarów w skali roku (VELASCO I WILLIAMS, 2011).

7.12. Aktywność katepsyn

W skutek ograniczonej i selektywnej enzymatycznej proteolizy w czasie dojrzewania zachodzą zmiany w strukturze mięsa, w białkach tkanki łącznej i w niektórych białkach miofibrylarnych, natomiast w przypadku mięsa ryb degradacja białek miofibrylarnych prowadzi do obniżenia jego jakości (STOKNES I IN., 2005). Po śmierci zwierzęcia katepsyny mogą być uwalniane do cytozolu i przestrzeni zewnątrzkomórkowych na skutek uszkodzenia lizosomów, które następuje w wyniku nagłego spadku pH. Chociaż dla większości mięśniowych katepsyn optymalne pH występuje w zakresie 3,0-4,0 to mogą one wykazywać jeszcze stosunkowo wysoką aktywność w mniej kwaśnym środowisku, przy pH 5,0-7,0. Efektywność działania poszczególnych katepsyn może być potęgowana w obecności innych enzymów lizosomalnych, co wynika z tego, że jedne katepsyny przygotowują w tkance mięśniowej substraty dla innych. Główne katepsyny tkanki mięśniowej to: B, L, H i D (WHIPPLE I KOOHMARAIE, 1991; KOOHMARAIE, 1994; NIELSEN I NIELSEN, 2001; GORODKIEWICZ I TOKARZEWICZ, 2015).

Proces proteolizy mięsa śledzia rozpoczyna się od działania katepsyn D i E, a następnie w dalszym etapie dzięki aktywności katepsyn A, B i C oraz innych peptydaz hydrolizujących peptydy do aminokwasów (LEVANIDOV I IN., 1987).

W niniejszej pracy skupiono się na katepsynach cysteinowych (B i L) odgrywających szczególną rolę w procesie dojrzewania mięsa solonych filetów śledziowych.

Katepsyna L jest endopeptydazą tiolową i należy do najaktywniejszych enzymów wśród katepsyn. Katepsyna L powoduje degradację największej liczby różnych białek miofibrylarnych. Hydrolizuje ciężkie i lekkie łańcuchy miozyny, aktynę, troponinę T, troponinę I, α -aktynę, titinę oraz nebulinę. Enzym ten jest aktywny w szerokim zakresie pH, od 3,0 do 6,5. Jej aktywność w mięsie ryb jest około cztery razy większa niż w mięsie bydlęcym (MATSUKURA I IN., 1981; AOKI I UENO, 1997; SIKORSKI, 2002; CHÉRET I IN., 2007).

Katepsyna B należy do grupy proteaz cysteinowych, które wykazują optimum aktywności przy pH około 6,0 w temperaturze 55°C. Wraz z katepsynami typu H i L bierze udział w procesach degradacji białek podczas katabolizmu komórki. Katepsyna B w mięsie powoduje degradację ciężkich łańcuchów miozyny na fragmenty 150 i 170 kDa, a także jest zdolna do hydrolizy aktyny, nienaruszonych miofibryli i kolagenu (AOKI I UENO, 1997; ARANISHI I IN., 1997; LIU I IN., 2008).

Analizując mięso filetów solonego śledzia atlantyckiego w poszczególnych dobach dojrzewania, odnotowano wzrost aktywności badanej grupy katepsyn cysteinowych (B + L). Biorąc pod uwagę stosowane membrany do oczyszczania zużytych solanek, to w czasie trwania całego procesu najwyższą aktywnością katepsyn w mięsie charakteryzowała się próba 150, następnie próba 300 oraz 50. W próbie (B) aktywność katepsyn w momencie osiągnięcia dojrzałości przemysłowej, jak i konsumpcyjnej była wyższa niż w próbie kontrolnej (K), co jest zgodne z założeniami pracy, że w solance odpadowej aktywność katepsyn powinna być jeszcze zauważalna. Pomimo nieoczyszczenia solanki B aktywność katepsyn w niej oznaczona była niższa niż w próbach 150, 300 oraz 50. Najniższą aktywność katepsyn cysteinowych stwierdzono natomiast w mięsie solonym w solance oczyszczonej membraną 1,4 μm .

Według Tokarczyka i in. (2010) analiza mięsa solonego fileta śledzia bałtyckiego nie wykazała aktywności katepsyny D i E, a autorzy po czterech dobach procesu solenia mięsa, wykorzystując analizę sensoryczną, uznali je za dojrzałe biorąc pod uwagę malejący udział polipeptydów. Spadek udziału tej frakcji we wszystkich surowcach wraz z upływem czasu solenia wskazywał na malejącą aktywność enzymów endogennych (właśnie katepsyny D i E), natomiast wzrost enzymów egzogennych (katepsyn A, B i C) hydrolizujących polipeptydy. Zostało to potwierdzone przez stały przyrost zawartości azotu α -aminowego składającego się głównie z oligopeptydów i wolnych aminokwasów oraz PHB(A) podczas solenia tuszek śledziowych. Podobną zależność odnotowano również w niniejszej pracy w przypadku procesu solenia filetów śledzia atlantyckiego.

Analiza aktywności katepsyn cysteinowych w solankach wykazała tak jak w przypadku tkanki mięsa wzrost ich aktywności enzymów we wszystkich próbach poddanych analizie, przy czym odnotowana aktywność była zdecydowanie większa niż w mięsie (ponad jednokrotnie). Taka sytuacja sugerowałaby wypłukiwanie katepsyn z mięsa do solanki w czasie dojrzewania produktu, jak również związana była z wyższą wyjściową aktywnością katepsyn we wstępnie oczyszczonych solankach. Zaobserwowane zmiany wpływu procesu oczyszczania były takie same jak w przypadku mięsa, jedynie zaskakująco niska była aktywność enzymatyczna solanki odpadowej (B), co mogło wynikać ze zbyt długiego narażenia katepsyn na działanie wysokich stężeń soli. Według Szymczaka i in., 2009 rosnące stężenie NaCl powoduje spadek aktywności katepsyn do 2,2% na każde 2% dodatku soli, a proces ten szczególnie uwidacznia się po pierwszym tygodniu dojrzewania marynat. W przypadku katepsyn B, L i L-podobnych stwierdzono około 32% utratę ich aktywności już przy dodatku 2,5% NaCl jaki został wymieszany

z rozdrobnionym mięsem makreli (JIANG I IN., 1996). Hara i in., (1988) wykazali natomiast, że aktywność katepsyny B rośnie w obecności 0,1–0,5 M NaCl a Jiang i in., (1996) twierdzą, że katepsyny B, L i L-podobne mogą hydrolizować białka surimii w obecności 0,6 M NaCl.

Ważny jest także dodatek kwasu octowego za pomocą którego można regulować wartość pH, co decyduje także o aktywności katepsyn (MCLAY, 1980; NIELSEN I NIELSEN, 2001; KOŁAKOWSKI, 2005; GODIKSEN I NIELSEN, 2007).

Pomimo wielu badań wskazujących na obniżenie dynamiki dojrzewania produktów rybnych w miarę wzrostu stężenia soli, zdaniem Zamojskiego (1967) oraz Salama (1973) aktywność katepsyn podczas dojrzewania marynat jest większa przy 3% NaCl niż przy 1–2% NaCl w mięsie. Według Szymczaka i in. (2008) świadczy to o nie prostoliniowym spadku aktywności katepsyn wraz ze wzrostem stężenia soli, co po osiągnięciu pewnego granicznego stężenia soli powoduje, że ich aktywność może zmieniać się nieznacznie lub nawet pozostać bez zmian. Wysokie stężenie soli (11% – 15% NaCl) okazuje się również czynnikiem determinującym aktywność katepsyn, bez względu na rosnące stężenie kwasu octowego jako ich katalizatora.

7.13. Tekstura mięsa solonych filetów śledziowych

Tekstura stanowi jeden z najważniejszych wyróżników jakości sensorycznej mięsa i jego przetworów, co ma odbicie w akceptacji tych wyrobów przez konsumentów. Za kształtowanie tekstury w produktach mięsnych wyprodukowanych tradycyjną metodą odpowiedzialny jest tłuszcz. Lipidy jako podstawowy składnik pokarmów, a zwłaszcza przetworów mięsnych, są źródłem substancji decydujących o soczystości i smakowości, kształtują odpowiednią teksturę, konsystencję i barwę (KONDRATOWICZ I BURCZYK, 2008). Analizując parametry tekstury stwierdzono, że mięso śledzia solonego metodą zalewową było najbardziej twarde oraz gumiate pomiędzy pierwszą a jedenastą dobą dojrzewania, natomiast najbardziej sprężyste i najtrudniej zżuwalne pomiędzy pierwszą a ósmą dobą procesu dojrzewania. Biorąc pod uwagę elastyczność i spoistość stwierdzono, że mięso solonych filetów śledziowych było najbardziej spoiste i elastyczne na samym początku procesu dojrzewania, po czym w miarę postępującego procesu dojrzewania filety były coraz mniej elastyczne i spoiste. Do podobnych wniosków, analizując proces dojrzewania solonych tuszek śledziowych w solance z dodatkiem kwasu octowego doszedł Lisiecki (2001). Według niego twardość mięsa tuszek śledziowych była już właściwa po 8-10 dniach dojrzewania, przy czym w głównej mierze zależało to od zawartości tłuszczu

w mięsie. Taki stan utrzymywał się do końca trwania procesu dojrzewania. Związane jest to prawdopodobnie z procesem wymiany masy pomiędzy surowcem a solanką i wyrównywaniem stężeń pomiędzy nimi. Obecność soli decyduje o teksturze wyrobów mięsnych, nadaje produktom pożądaną konsystencję i zwięzłość, gdyż umożliwia zdolność wiązania wody przez białka mięśniowe. Białka miofibrylarne wchodzące w skład włókien mięśniowych są rozpuszczalne tylko w roztworach soli, a dodana sól wnika w głąb włókien mięśniowych i powoduje ich pęcznienie. Dodatkowo można twierdzić, że im więcej czasu trwa proces dojrzewania tym dłużej działa roztwór soli wnikać w głąb włókien mięśniowych powodując degradację struktury mięsa obniżając tym samym jakość badanych parametrów (CZERWIŃSKA, 2010). Ponadto wraz ze wzrostem zawartości soli twardość mięsa istotnie wzrasta, natomiast spadek twardości mięsa w końcowym etapie procesu dojrzewania wiąże się ze wzrostem zawartości wody w badanych śledziach (ZUGARRAMURDI I LUPIN, 1980; BARAT I IN., 2002; SZYMCZAK I IN., 2009). Poza tym oprócz wzrostu stężenia soli, mniejsza ilość frakcji peptydów w wyniku mniejszej aktywności enzymów typu endopeptydaz (katepsyny D, H, L, B1) oznacza mniej intensywną degradację kolagenu (KOŁAKOWSKI I IN., 2004), a także wolniejsze tempo zaniku obszaru H oraz linii M (hydroliza miozyny i aktyny) (SIKORSKI 1980, 2004; KOŁAKOWSKI, 2005), kojarzonych przez wielu autorów z twardością tkanki mięsnej (RODGER I IN., 1984; JIANG, 2000). Według Szymczaka i in. (2009) istnieje korelacja pomiędzy twardością mięsa oraz frakcją peptydów i rosnącym stężeniem soli w kąpielach dojrzewających, przy czym korelacja z rosnącym stężeniem soli jest większa co oznacza, że twardość marynat bardziej zależy od stężenia soli niż aktywności endopeptydaz, których aktywność zależy właśnie od stężenia soli w środowisku. Podobna zależność występuje w przypadku filetów solonego śledzia metodą zalewową, które poddawane są procesowi dojrzewania w solance, której dominującym składnikiem jest właśnie sól, wzrost jej stężenia powoduje wzrost twardości mięsa.

Analizując wpływ procesu separacji na teksturę badanych filetów śledziowych stwierdzono, że najszybciej pożądane wartości analizowanych parametrów tekstury uzyskano stosując solankę 150 oraz 300.

7.14. Ocena sensoryczna mięsa solonych filetów śledziowych

Punktem odniesienia do oceny wpływu procesu oczyszczania solanek odpadowych były z jednej strony filety dojrzewające w solance kontrolnej, z drugiej natomiast filety dojrzewające w solance odpadowej nieoczyszczonej. Ze względu na charakter praktyczny niniejszej pracy w podsumowaniu postanowiono skupić się tylko na kluczowych dniach procesu dojrzewania solonych filetów śledziowych, tj. pierwszej dobie procesu dojrzewania, na etapie dojrzałości przemysłowej (ósmy dzień) oraz na końcu procesu – etapie dojrzałości konsumpcyjnej (osiemnasty dzień).

W ocenie sensorycznej przeprowadzonej w czasie dojrzewania mięsa solonych filetów śledziowych skupiono się przede wszystkim na tych cechach tekstury, które są wyczuwalne w czasie przeżuwania mięsa ryb (miętkość, spoistość oraz soczystość mięsa solonych filetów), biorąc pod uwagę również zapach, smak i wygląd samego mięsa w czasie dojrzewania filetów śledziowych.

Podobne, jak w przeprowadzonych badaniach, zmiany ocenianych wyróżników sensorycznych stwierdzili w swoich badaniach Tokarczyk (2003) oraz Tokarczyk i in. (2010). Autorzy analizując proces dojrzewania odgłowionego i patroszonego śledzia bałtyckiego w solance z dodatkiem kwasu octowego stwierdzili, że najlepszą teksturą odznaczały się solone świeże śledzie po pięciu dobach dojrzewania, chociaż najwyższe noty przyznano już śledziom po czterech dobach dojrzewania. Odkórzone filety w ocenie doustnej charakteryzowały się miękką, jednorodną i soczystą teksturą wskazującą na bardzo prawidłowy proces dojrzewania podczas solenia w zakwaszonej solance. Tekstura ta nie była jednak w pełni jednolita na całej długości fileta. Przy podziale poprzecznym fileta na pięć równych części, najlepszą konsystencję wykazywały trzy części środkowe, a najgorszą część ogonowa i przygłowowa. Według tych samych autorów po pierwszej dobie dojrzewania mięso tuszek śledziowych charakteryzowało się słonawym, lekko kwaśnym zapachem i było miękkie tylko na powierzchni. W głębszych jego warstwach podczas żucia wyczuwało się twarde elementy mięśni. Po ośmiu dobach dojrzewania zaobserwowano zmianę barwy mięsa na jasno-kremową, natomiast jego zapach nie ulegał zmianie. Zmianie uległa natomiast spoistość mięsa, która była już powierzchniowo osłabiona i częściowo wewnętrznie.

Podobne zmiany tekstury mięsa zaobserwowano również w niniejszej pracy dokonując oceny próby kontrolnej. Po osiągnięciu dojrzałości konsumpcyjnej zapach mięsa próby K i prób opisywanych przez wymienionych wyżej autorów był podobny, w obu przypadkach lekko kwaskowaty i tłuszczowy. Ze względu na formę surowca proces

dojrzewania tuszek śledziowych był wolniejszy niż filetów opisywanych w pracy, w związku z tym mięso filetów próby K na powierzchni było bardziej papkowane niż w próbach opisywanych przez Tokarczyka i in. (2010) z widocznym osłabieniem miomerów wynikającym z częściowego rozpuszczenia kolagenu przez kwas octowy.

Według Szymczaka i in. (2009) wraz z każdą kolejną dobą dojrzewania walory mięsa solonego śledzia były coraz lepsze. Wartość parametrów miękkości i spoistości przez cały proces dojrzewania wzrastały, aż do zakończenia procesu, natomiast soczystość utrzymywała się na stałym poziomie. Związane to było z obecnością drobnocząsteczkowych związków azotowych podczas marynowania co potwierdza fakt, iż za typowy smak marynowanego mięsa odpowiedzialne są szczególnie drobnocząsteczkowe frakcje azotu (JASIŃSKA, 1983). Może to oznaczać, że zbyt szybko prowadzony etap dojrzewania marynowanego mięsa nie wpływa korzystnie na ocenę sensoryczną. Czerwińska (2011) dodatkowo podkreśla, że solony produkt dobrej jakości, w tym przypadku śledzia najlepiej poznaje się po tym, że ma on ściśle przylegającą do mięsa i nieuszkodzoną skórę, a jego mięso powinno przylegać do kości, a także być białawe i elastyczne. Według Nielsena i in. (2001) na dynamikę procesu dojrzewania ma także wpływ masa ciała ryby (ale nie jej wiek) i korelacja zawartości tłuszczu do wody.

Podsumowanie wyników wykazało, że mięso badanych filetów uzyskało najlepsze cechy sensoryczne (biorąc przy tym pod uwagę stopień dojrzewania) przy wykorzystaniu membrany o zdolności rozdzielczej 300 kDa. Cechy sensoryczne, takiej jak: miękkość, spoistość, soczystość, zapach, smak i wygląd zaczęły być wyraźnie widoczne od ósmej doby procesu dojrzewania, a najbardziej wyraźne przy ostatniej (osiemnastej dobie) – dojrzałości konsumpcyjnej. W przypadku pierwszej doby dojrzewania nie stwierdzono żadnych istotnych zmian w ocenie sensorycznej badanych prób.

7.15. Skład kwasów tłuszczowych

W tłuszczu analizowanego mięsa śledzia dominowała grupa kwasów jednonienasyconych (ok. 58% w ogólnej ilości kwasów tłuszczowych), w których najwięcej było kwasu cetolowego (C22:1 cis n 11). Znacznie mniej było kwasów nasyconych (ok. 25%), wśród których dominował kwas palmitynowy (C16:0), natomiast najmniej (ok. 17%) było wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (PUFA). W grupie kwasów wielonienasyconych w największej ilości występowały istotne pod względem odżywczym kwasy z rodziny n-3, tj. eikozapentaenowy (EPA) oraz dokozaheksaenowy (DHA). Jest to typowy skład kwasów tłuszczowych charakterystyczny dla tego gatunku

(YANG I IN., 2016). Należy jednak pamiętać, że ilość tłuszczu oraz profil kwasów tłuszczowych mogą ulegać dużym wahaniom w cyklu rocznym (wiosna, jesień) (WU I IN., 2021), a także w zależności od miejsca połowu, czy innych czynników środowiskowych, np. temperatury i zasolenia wody (RŻAWSKAJA, 1976; WHEATON I LAWSON, 1985; MCPHERSON I IN., 2011; RAJASILTA I IN., 2014; LIND I IN., 2018), dostępności zooplanktonu (WALLACE, 1986; RAJASILTA I IN., 2014) czy zmian klimatycznych (DANIELSEN I IN., 2016).

Kwasy tłuszczowe ulegają różnego rodzaju przemianom w trakcie procesów technologicznych. Podlegają one procesom oksydacyjnym, hydrolitycznym, czy interakcjom z innymi składnikami żywności. Powszechnie uważa się, że utlenianie lipidów w tkance mięśniowej wzrasta wraz ze wzrostem nienasycenia kwasów tłuszczowych w fazie lipidowej, a tym samym powoduje to ich rozpad i zmiany całego profilu kwasów tłuszczowych. W procesie solenia istotny wpływ na te procesy będzie miał bez wątpienia wpływ takich czynników jak obecność jonów sodu, pH czy co bardzo istotne ilość silnie prooksydacyjnej hemoglobiny i mioglobiny w solance (RICHARDS I IN., 2007; WU I IN., 2021).

W ramach przeprowadzonego doświadczenia przeanalizowano próby pod kątem zmian w udziale poszczególnych frakcji kwasów tłuszczowych.

W pierwszej dobie procesu nie stwierdzono statystycznie istotnych różnic udziału nasyconych kwasów tłuszczowych (SFA) pomiędzy analizowanymi membranami. Udział tych kwasów wahał się w zakresie od 25,6% w próbie B do 27,8% w próbie kontrolnej (K). Podobne zależności zaobserwowano dla pozostałych grup kwasów tj. MUFA i PUFA. Jednak w przypadku tych frakcji odnotowano istotne różnice w ich udziale w próbie B w porównaniu do innych wersji solenia. W tym przypadku udział kwasów MUFA był istotnie wyższy, a kwasów PUFA zmniejszył się do niespełna 13%. Jednak analizując obraz w ciągu całego badania próby B, przez kolejne dni dojrzewania należy domniemać, że zaistniałe różnice są najprawdopodobniej spowodowane błędem oznaczenia niż samym procesem. Nie bez znaczenia pozostaje fakt, że na błąd analityczny wpływ mogły mieć inne substancje balastowe znajdujące się w solance odpadowej (B), które utrudniły ekstrahowalność lipidów.

Analizując zmiany kwasów tłuszczowych w czasie dojrzewania przez osiemnaście dni stwierdzono, że udział kwasów SFA zmieniał się na poziomie około 2 punktów procentowych dla wszystkich wersji doświadczenia. Generalnie zaobserwowano spadek udziału tej frakcji KT w pomiędzy pierwszym a osiemnastym dniem dojrzewania. Jedynie

w przypadku próby B udział był wyższy w porównaniu do wyjściowego i wynosił 28%. Należy tu jednak zwrócić uwagę na dużą wartość odchylenia standardowego, które sugeruje trudność w oznaczeniu analitycznym spowodowane zbyt dużym stopniem dojrzałości tkanki, dużą ilością innych frakcji substancji balastowych obecnych w solance B. Uwzględniając w tym przypadku precyzję oznaczeń (SD) utrzymuje się trend spadkowy.

Bardziej dynamicznym zmianom w czasie dojrzewania podlegają frakcje kwasów MUFA i PUFA. W próbie kontrolnej (K) zaobserwowano istotny statystycznie wzrost udziału kwasów PUFA o nieco ponad 2 pkt procentowe. Udział frakcji MUFA był stabilny porównując pierwszy i osiemnasty dzień procesu. Jednak zaobserwowano, że największe różnice pomiędzy frakcjami kwasów tłuszczowych dotyczyły dnia ósmego, czyli osiągnięcia dojrzałości przemysłowej. W tym okresie stwierdzono istotny wzrost frakcji MUFA względem głównie SFA oraz PUFA. Taką samą zależność potwierdzono dla prób B, 50 oraz 1,4. W przypadku solanek oczyszczanych na membranach 150 kDa i 300 kDa zależności takie obserwowano dopiero w dniu piętnastym procesu dojrzewania. Na tej podstawie można domniemać, że proces dojrzewania filetów śledziowych i zmiany zachodzące w tkance mają istotny wpływ na udział poszczególnych frakcji kwasów tłuszczowych. Z jednej strony możemy tutaj mówić o stratach kwasów PUFA w pierwszych dniach procesu, które spowodowane są procesami oksydacyjnymi katalizowanymi dodatkowo przez obecność soli oraz związków hemowych (CHAIJIAN I PANPIPAT, 2017; HARRYSSON I IN., 2020; HAIZHOU I IN., 2022), z drugiej strony działalność lipooksygenazy LOX obecnej w krwi może również oddziaływać na fosfolipidy i przekształcać wolne kwasy tłuszczowe w hydronadtlenki, które są reagentami dla utleniania metali i utleniania lipidów za pośrednictwem związków hemowych (CLARK I IN., 2011).

Należy też rozpatrzyć zmiany w ekstrahowalności lipidów z tkanki, która podlega intensywnym przemianom białkowym w procesie dojrzewania. Kwasy PUFA obecne głównie we frakcji fosfolipidowej mogą ekstrahować się nieco słabiej przed osiągnięciem pełnej dojrzałości tkanki, w porównaniu do tkanki w pełni dojrzałej a nawet wstępnie zhydrolizowanej w zbyt długim okresie dojrzewania przez osiemnaście dni. W próbie kontrolnej (K), oraz próbach z membranami 50 kDa i 300 kDa widoczny jest istotny wzrost udziału frakcji kwasów PUFA co jest zgodne z zaprezentowanymi powyżej badaniami.

7.16. Mikroflora solanek i mięsa solonych filetów śledziowych

Ze względu na szereg zalet związanych z technologiami filtracji membranowej są one szeroko wdrażane na całym świecie do produkcji wody wolnej od patogenów, m.in. ultrafiltracja jest skuteczna w eliminacji mikroorganizmów (bakterii i wirusów) (MAVROV I IN., 1998; ARKHANGELSKY I GITIS, 2008; CORDIER I IN., 2020; GOSWAMI I PUGAZHENTHI, 2020). W związku z tym w pracy oczekiwano, że również ten rodzaj filtracji sprawdzi się w oczyszczaniu zużytych solanek pozostałych po procesie solenia.

Proces filtracji solanek wpłynął na usunięcie drobnoustrojów już w początkowej fazie oczyszczania (membrana 1,4 μm), a ich obecność stwierdzono jedynie w solance surowej i odpadowej. Zarówno w solance surowej, jak i odpadowej największy udział w mikroflorze miały bakterie psychrofilne oraz bakterie kwasu mlekowego, a w przypadku solanki odpadowej również drożdże. Bakterie halofilne charakterystyczne były tylko dla solanki kontrolnej.

W mięsie świeżych filetów śledzia atlantyckiego nie stwierdzono obecności drożdży, bakterii kwasu mlekowego i bakterii halofilnych, obecne były natomiast bakterie psychrofilne i mezofilne, przy czym udział bakterii mezofilnych w całkowitej ilości drobnoustrojów nie przekraczał 2%.

W celu zobrazowania zmian mikroflory w analizowanych w pracy próbach analizę mikrobiologiczną przeprowadzono oddzielnie w mięsie solonych filetów śledzia atlantyckiego oraz w solankach. Badania wykonano w początkowej fazie procesu (pierwsza doba dojrzewania), w połowie procesu (ósma doba dojrzewania – dojrzałość przemysłowa) oraz na końcowym etapie dojrzewania (osiemnasta doba procesu – dojrzałość konsumpcyjna) solonych filetów śledzia atlantyckiego.

Wniknięcie soli do wnętrza tkanki ryb umożliwia zahamowanie rozwoju drobnoustrojów patogennych i gnilnych (KUKUŁOWICZ, 2011), a przy tym pozwala na dojrzewanie mięsa ryb śledziowatych, które podczas tego procesu uzyskują odpowiedni smak, zapach oraz teksturę. Według Czerwińskiej (2005) wzrost zawartości soli powoduje wzrost twardości mięsa, ale dzięki temu śledzie mocno solone dłużej utrzymują stabilność mikrobiologiczną. Z drugiej strony mniejsza ilość soli wpływa na uzyskanie bardziej delikatnej struktury mięsa solonego śledzia, przy niestety jego krótszej trwałości. Ponadto w śledziach małosolnych liczba szkodliwych bakterii tlenowych zwiększa się już po tygodniu przechowywania.

Dominującą mikroflorę w analizowanych solankach i filetach śledziowych stanowiły trzy grupy drobnoustrojów: bakterie psychrofilne, bakterie kwasu mlekowego

i drożdże. Spośród drobnoustrojów mogących bytować w takim środowisku można spodziewać się obecności bakterii halofilnych i halotolerancyjnych. Wzrost bakterii halofilnych do poziomu 10^3 jtk/ml zaobserwowano jedynie w solance odpadowej (B) i to dopiero po osiemnastu dniach dojrzewania, podczas gdy ich liczba po ośmiu dniach dojrzewania wynosiła 10^2 jtk/ml. W solankach poddanych wstępnemu oczyszczaniu nie zanotowano wzrostu bakterii halofilnych, do których można zaliczyć bakterie z rodzaju *Micrococcaceae* oraz *Halobacterium*. Stosowane w doświadczeniu stężenie soli, wynoszące w każdym przypadku 15% NaCl, pozwala wyrosnąć jedynie umiarkowanym halofilom z rodzaju *Micrococcaceae*, które mają zdolność do wzrostu w stężeniu 6%-15% NaCl.

Analiza mikrobiologiczna solanek pod kątem obecności bakterii psychrofilnych pozwoliła na stwierdzenie braku spadku ich ogólnej liczby w czasie dojrzewania, przy czym w mięsie solonych filetów śledziowych zaobserwowano mniejszy wzrost drobnoustrojów psychrofilnych niż w solance. Zawartość tej grupy drobnoustrojów wyniosła w mięsie śledzi 10^3 - 10^5 jtk/g, natomiast w solankach 10^5 - 10^6 jtk/ml. Udział procentowy bakterii psychrofilnych wahał się w zależności od badanej próby i dnia analizy w szerokim zakresie od ok. 10% do ponad 90%. Po pierwszym dniu dojrzewania szczególnie dużą ilość bakterii psychrofilnych odnotowano w solance po ultrafiltracji z użyciem membran o zdolności rozdzielczej 300 kDa (powyżej 70%). Z kolei najmniejszy udział procentowy bakterii psychrofilnych stwierdzono w próbie kontrolnej i po ultrafiltracji z wykorzystaniem membrany o zdolności rozdzielczej 1,4 μ m (odpowiednio: 11% i 16%). W mięsie solonych filetów bardzo wysoki udział bakterii psychrofilnych (powyżej 90%) stwierdzono również w próbie po wstępnym oczyszczaniu solanki z użyciem membrany o zdolności rozdzielczej 300 kDa, Niski udział tych bakterii nieprzekraczający 27% odnotowano w mięsie fileta solonego solanką po filtracji z wykorzystaniem membrany 150 kDa,

Kolejną analizowaną grupą drobnoustrojów były drożdże. Ich obecność stwierdzono wyłącznie w badanych solankach w liczbie 10^3 - 10^4 jtk/ml, przy czym była ona stała w czasie całego procesu dojrzewania. Udział procentowy drożdży we wszystkich badanych solankach nie przekraczał 10%.

Obecność bakterii kwasu mlekowego stwierdzono zarówno w mięsie, jak i analizowanych solankach, a ich ilość była stała w czasie trwania procesu dojrzewania. Większą liczebność bakterii fermentacji mlekowej stwierdzono w solankach niż w mięsie solonych filetów, odpowiednio 10^3 - 10^5 jtk/ml i 10^2 - 10^4 jtk/g. Po pierwszym dniu dojrzewania największy udział procentowy bakterii mlekowych (od ok. 80% do ok. 90%)

stwierdzono w solance filtrowanej przez membranę o zdolności rozdzielczej 1,4 μm oraz w próbie kontrolnej (K). Po osiągnięciu dojrzałości konsumpcyjnej (osiemnastu dni dojrzewania) w mięsie filetów solonych solanką oczyszczaną za pomocą membrany o zdolności rozdzielczej 150 kDa odnotowano spadek ilości bakterii kwasu mlekowego do poziomu ok. 72%.

W badanych próbach (zarówno w mięsie, jak i solance) nie stwierdzono obecności bakterii mezofilnych oraz wzrostu potencjalnie chorobotwórczych drobnoustrojów tj. *Listeria monocytogenes* i *Salmonella sp.*, czy *Staphylococcus spp.*, pomimo środowiska sprzyjającego ich rozwojowi. Drobnoustroje patogenne zazwyczaj giną w środowisku o stężeniu soli 10%. Wyjątek stanowi *Staphylococcus spp.*, który wykazuje zdolność wzrostu w stężeniu powyżej 15% oraz *Listeria monocytogenes* przeżywająca nawet do dziesięciu dni przy stężeniu w zakresie 20%-30% NaCl, w temperaturze 22°C (KOŁAKOWSKI I KOŁAKOWSKA, 2007; KUKUŁOWICZ, 2011).

W mięsie solonych filetów śledziowych nie zanotowano wzrostu bakterii z rodzaju *Pseudomonas*, natomiast w solankach zaobserwowano ich wzrost jedynie w niektórych próbach na poziomie 10^1 jtk/ml.

Bakterie gnilne tj. *Pseudomonas* i *Achromobacter* należą do drobnoustrojów niehalofilnych, które nie posiadają zdolności do wzrostu w środowisku zawierającym ponad 6% NaCl. Gram ujemne bakterie wykazują wrażliwość na obecność soli, ponieważ ich błona sarkoplazmatyczna stanowi barierę mało przepuszczalną dla chlorku sodowego. W środowisku o wysokim zasoleniu ulegają plazmolizie (SIKORSKI, 1980).

Przeprowadzone badania wykazują, że w badanych próbach rozwija się jedynie mikroflora technologiczna, nie będąca zagrożeniem dla zdrowia i bezpieczeństwa konsumenta. Wykorzystane w badaniach membrany ceramiczne również nie stanowiły dodatkowego źródła zakażenia i nie prowadziły do rozwoju niepożądanego mikroflory.

8. WNIOSKI

Badania wykonane w ramach niniejszej pracy dotyczące ponownego wykorzystania solanek przemysłowych poddanych procesowi oczyszczania, do procesu dojrzewania filetów śledziowych pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Najbardziej optymalnymi, pozwalającymi na dalsze wykorzystanie solanek wtórnych po procesie ultrafiltracji są membrany o zdolności rozdzielczej 150 kDa i 300 kDa. Proces ultrafiltracji przy zastosowaniu membran o tej zdolności separacyjnej wykazał:

- najlepsze efekty zatrzymania histaminy, które nie przekraczały dopuszczalnej normy,
- najniższą zawartość N-LZA, która nie przekraczała maksymalnej dopuszczalnej zawartości zalecanej przez rozporządzenie unijne,
- ograniczone powstawanie niebezpiecznych produktów hydrolizy tłuszczu przy zastosowaniu membrany o zdolności rozdzielczej 300 kDa,
- najniższą ilość aldehydu malanowego w solance oczyszczonej przy zastosowaniu membrany o zdolności rozdzielczej 150 kDa,
- najjaśniejszą barwę mięsa filetów solonych zbliżoną do próby kontrolnej w solance oczyszczonej za pomocą membrany o zdolności rozdzielczej 300 kDa,
- najszybsze uzyskanie pożądanych wartości analizowanych obiektywnych parametrów tekstury z zastosowaniem solanek oczyszczonych za pomocą tych membran,
- w ocenie sensorycznej, wykorzystanie membrany o zdolności rozdzielczej 300 kDa do uzyskania solanki wykorzystanej w soleniu mięsa filetów śledziowych wykazało najlepszą miękkość, spoistość i soczystość produktu końcowego,

2. Produkt końcowy otrzymany z wykorzystaniem oczyszczonej solanki odpadowej (B) po procesie ultrafiltracji z użyciem membran o różnej rozdzielczości (50, 150 i 300 kDa) charakteryzował się:

- zwiększeniem przyrostu masy w trakcie dojrzewania mięsa solonych filetów śledzia atlantyckiego,
- brakiem wpływu na zmiany wartości obiektywnych parametrów barwy,

- miękką, jednorodną i soczystą teksturą wskazującą na prawidłowy proces dojrzewania podczas solenia w oczyszczonej zakwaszonej solance,
 - większym udziałem kwasów tłuszczowych PUFA,
 - brakiem drobnoustrojów, ponieważ proces filtracji solanki powoduje ich usunięcie już na etapie oczyszczania wstępnego, tj. przy membranie 1,4 μm . Obecność mikroorganizmów stwierdzono jedynie w solance surowej i nieoczyszczonej,
 - brakiem drobnoustrojów chorobotwórczych, które mogłyby zagrażać zdrowiu i bezpieczeństwu konsumenta,
3. Wykorzystanie w procesie ultrafiltracji membran ceramicznych zapewnia bezpieczeństwo mikrobiologiczne zregenerowanych solanek odpadowych.
 4. Wykorzystanie zregenerowanych w procesie ultrafiltracji solanek odpadowych stwarza możliwość kreowania nowej jakości produktu końcowego.

9. STRESZCZENIE

Ścieki pochodzące z przetwórstwa rybnego, powstające w wyniku procesu solenia odznaczają się dużą zawartością składników mineralnych, szczególnie chlorku sodu i znaczną zawartością związków organicznych, do których zalicza się m.in. białka, tłuszcze, części stałe oraz kwas octowy. Tak złożony skład mineralny i organiczny powoduje trudności związane z procesem oczyszczania i związane z tym wysokie koszty. Zastosowanie odpowiednich technologii mogłoby zmniejszyć ilość powstających ścieków oraz koszty ich utylizacji.

W związku z powyższym celem pracy było zbadanie możliwości zastosowania procesu ultrafiltracji z użyciem membran ceramicznych o różnej zdolności rozdzielczej do regeneracji solanek powstających w przetwórstwie ryb i dalsze ich wykorzystanie w celu optymalizacji procesu dojrzewania mięsa filetów śledzia atlantyckiego solonego metodą zalewową.

Przeprowadzono dwa etapy badań. W pierwszym etapie badań przeprowadzono proces ultrafiltracji solanek pozyskanych z przemysłu rybnego. Pod uwagę wzięto membrany o następującej zdolności rozdzielczej: 1,4 μm ; 50 kDa; 150 kDa oraz 300 kDa. Oczyszczone solanki uzupełniono założoną w pracy odpowiednią ilością soli i kwasu, a następnie wykorzystano w procesie solenia.

W drugim etapie badań próby pobierano po 1, 4, 8, 11, 15 i 18 dobach składowania według wyznaczonych interwałów czasowych aby uchwycić dojrzałość przemysłową oraz konsumpcyjną solonych filetów śledziowych w zależności od zastosowanej membrany. Oddzielnie analizowano mięso solonych filetów śledzia atlantyckiego i solankę pozostałą po ich soleniu. Dodatkowo przeprowadzono szereg badań: zmiany masy, zawartości wody, tłuszczu, chlorku sodu i kwasu octowego, zmiany frakcji azotowych, aktywność tkankowych enzymów proteolitycznych – katepsyn cysteinowych (B + L), ocenę stanu mikrobiologicznego prób, zmiany wartości liczb tłuszczowych oraz zawartości i szybkość powstawania dialdehydu malonowego świadczących o zmianach jakości tłuszczu, parametry barwy, analizę profilu tekstury (TPA) oraz subiektywną analizę sensoryczną, z których wynikami można zapoznać się w treści niniejszej rozprawy doktorskiej.

Uzyskane wyniki badań wskazują na możliwość powtórnego wykorzystania zregenerowanej solanki z przetwórstwa rybnego po procesie ultrafiltracji do optymalizacji procesu dojrzewania mięsa śledzia atlantyckiego. Wykonane analizy dowiodły, że

najlepsze parametry uzyskano dla filetów solonych w solankach oczyszczonych z wykorzystaniem membran o zdolności rozdzielczej 150 kDa, a następnie 300 kDa.

SUMMARY

Wastewater from fish processing, resulting from the salting process, is characterized by a high content of minerals, especially sodium chloride and a significant content of organic compounds, which include, among others, proteins, fat, solids and acetic acid. Such a complex mineral and organic composition causes difficulties in the purification process and the associated high costs. The use of appropriate technologies could reduce the amount of wastewater generated and the costs of its disposal.

Therefore, the aim of the work was to investigate the possibility of using the ultrafiltration process with the use of ceramic membranes of different resolution capacity for the regeneration of brines produced in fish processing and their further use in order to optimize the maturation process of Atlantic herring fillets salted by the immersion method.

Two stages of research were carried out. In the first stage of the research, the process of ultrafiltration of brines obtained from the fishing industry was carried out. Membranes with the following resolution were taken into account: 1.4 μm ; 50 kDa; 150 kDa and 300 kDa. The purified brines were supplemented with the appropriate amount of salt and acid assumed in the work, and then used in the salting process.

In the second stage of the research, samples were taken after 1, 4, 8, 11, 15 and 18 days of storage according to designated time intervals to capture the industrial and consumption maturity of salted herring fillets, depending on the membrane used. The meat of salted Atlantic herring fillets and the brine remaining after their salting were analyzed separately. In addition, a number of tests were carried out: changes in weight, content of water, fat, sodium chloride and acetic acid, changes in nitrogen fractions, activity of tissue proteolytic enzymes – cysteine cathepsins (B + L), assessment of the microbiological condition of samples, changes in the value of fatty numbers and the content and rate of formation malondialdehyde testifying to changes in fat quality, color parameters, texture profile analysis (TPA) and subjective sensory analysis, the results of which can be found in the content of this doctoral dissertation.

The obtained research results indicate the possibility of reusing the regenerated brine from fish processing after the ultrafiltration process to optimize the maturation process of Atlantic herring meat. The analyzes performed proved that the best parameters

were obtained for fillets salted in purified brines using membranes with a resolution of 150 kDa and then 300 kDa.

10. LITERATURA

1. Afonso M.D., Bórquez R. 2002. Review of the treatment of seafood processing wastewaters and recovery of proteins therein by membrane separation processes prospects of the ultrafiltration of wastewaters from the fish meal industry. *Desalination* 142 (1), 29-45.
2. Andrés A.I., Cava R., Mayoral A.I., Tejeda J.F., Morcuende D., Ruiz J. 2001. Oxidative stability and fatty acid composition of pig muscles as affected by rearing system, crossbreeding and metabolic type of muscle fiber. *Meat Sci.* 59, 39-47.
3. Aoki T., Ueno R. 1997. Involvement of cathepsins B and L in the post-mortem autolysis of mackerel muscle. *Food Res. Int.* 30, 585-591.
4. Araś F. 2001. Zagospodarowanie zużytych solanek – konieczność czy interes. *Magazyn Przemysłu Rybnego* 2 (20), 50-51.
5. Aranishi F., Hara K., Osatomi K., Ishihara T. 1997. Purification and characterization of cathepsin B from hepatopancreas of carp (*Cyprinus carpio*). *Comp. Biochem. Physiol.* 117B, 579-587.
6. Arkhangelsky E., Gitis V. 2008. Effect of transmembrane pressure on rejection of viruses by ultrafiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.* 62, 619–628.
7. Austin B. 2006. The bacterial microflora of fish, revised. *The Scientific World Journal* 6, 931-945.
8. Bacchin P., Aimar P., Field R.W. 2006. Critical and sustainable fluxes: theory, experiments and applications. *Journal of Membrane Science* 281 (1-2), 42-69.
9. Bal V.V., Konnova A.A. 1968. Vlijanie koncentracij soli i mikroflory na proteoliz bielkov pri posole i chranieni ryby. *Pišč. Techn.* (6), 17-20.
10. Baranowski K., Baca E., Salamon A., Michałowska D., Zielińska D., Karaś M. 2011. Czy zawartość amin biogennych w piwie może być jednym z parametrów oceny jego jakości zdrowotnej. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny* 7 (8), 68-70.
11. Barat, J.M., Barona, R., Andres A., Fito, P. 2002. Influence of increasing brine concentration in the cod-salting process. *J. Food Sci.* 67, 1922-1925.
12. Bartosz G. 2008. Druga twarz tlenu. Wolne rodniki w przyrodzie. PWN, Warszawa.
13. Basti A.A., Misaghi A., Salehi T.Z., Kamkar A. 2006. Bacterial pathogens in fresh, smoked and salted Iranian fish. *Food Control* 17, 183–188.

14. Benhamed S., Guardiola F.A., Mars M., Esteban M.A. 2014. Pathogen bacteria adhesion to skin mucus of fishes. *Veterinary microbiology* 171 (1), 1-12.
15. Berthold A., Nowosielska D. 2008. Aminy biogenne w żywności. *Medycyna Weterynaryjna* 64 (6), 745–748.
16. Białek M., Rutkowska J., Bajdałów E., Rutkowska E. 2015. Effects of fat type on oxidative and hydrolytic changes in stored confectionery products. *Probl. Hig. Epidemiol.* 96 (2), 475-481.
17. Bielska M., Prochaska K. 2006. Zastosowanie ultrafiltracji układów micelarnych w procesie separacji barwników. *Przemysł chemiczny* 8-9 (85), 999-1001.
18. Bligh E.G., Dyer W.J. 1959. A rapid method for total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* 37, 911–917.
19. Bodzek M., Konieczny K. 2010. Technologie membranowe w uzdatnianiu wody do picia. *Technologia wody* 2 (4), 15-31.
20. Borowski W., Wiktor J. 1988. Zasoby ryb użytkowych w polskiej strefie rybołówstwa morskiego i możliwości ich połowu w latach 1987-1988. *XIX*, 1-2, 40-52.
21. Brackett J.G., Beuchat L.R. 1990. Pathogenicity of *Listeria monocytogenes* grown on crabmeat. *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 1216-1220.
22. Budziak M., Kołodziej B. 2012. Usuwanie arsenu w procesach membranowych. *Aura* 2, 13-14.
23. Burbianka M., Pliszka A., Burzyńska H., Janczura E., Teisseyre T., Załęska H. 1983. *Mikrobiologia żywności*, PZWL.
24. Calvo J.I., Bottino A., Gustavo Capannelli G., Hernandez A. 2008. Pore size distribution of ceramic UF membranes by liquid–liquid displacement porosimetry. *Journal of Membrane Science*, 310, 531–538.
25. Carragher N.O. 2002. Calpain: a role in cell transformation and migration. *Int. J. Biochem Cell Biol.* 34 (12), 1539-43.
26. Casani S., Leth T., Knöchel S. 2006. Water reuse in a shrimp processing Line: Safety considerations using a HACCP approach. *Food Control* 17, 540–550.
27. Ceynowa J. 2003. Membrany selektywne i procesy membranowe. Wykłady Monograficzne i Specjalistyczne – Membrany Teoria i Praktyka, zeszyt I, Wydział Chemii Uniwersytet M. Kopernika, 7-29.
28. Cichosz G., Czeczot H. 2011. Stabilność oksydacyjna tłuszczów:konsekwencje zdrowotne. *Bromat. Chem. Toksykol.* XLIV, 1, 50–60.

29. Cieślak I., Migdał W. 2011. Aminy biogenne w żywności. *Bromat. Chem. Toksykol.* XLIV, 4, 1087–1096.
30. Cordier C., Stavrakakis Ch., Morga B., Degrémont L., Voulgaris A., Bacchi A., Sauvade P., Coelho F., Moulin P. 2020. Removal of pathogens by ultrafiltration from sea water. *Environment International* 142, 105809.
31. Chaijan M. 2008. Lipid and myoglobin oxidations in muscle foods. *Songklanakarin Journal of Science and Technology* 30, 47-53.
32. Chaijan M., Panpipat W. 2017. Mechanism of oxidation in foods of animal origin. In *Natural antioxidants*. Apple Academic Press, 21–58.
33. Chéret R., Delbarre-Ladrat C., de Lamballerie-Anton M., Verrez-Bagniz V. 2007. Calpain and cathepsin activities in postmortem fish and meat muscles. *Food Chem.* 101, 1474-1479.
34. Chomiak D., Tyszkiewicz I. 1988. Sól w przetworach mięsnych – funkcje, rzeczywista zawartość i możliwość jej obniżenia. *Gospodarka Mięsna* 8, 25-28.
35. Cięglewicz W. 1954. *Zarys technologii ryb*. Wydawnictwo komunikacyjne. Warszawa.
36. Clark S.R., Guy C.J., Scurr M.J., Taylor P.R., Kift-Morgan A.P., Hammond V.J., Thomas C.P., Coles B., Roberts G.W., Eberl M., Jones S.A. 2011. Esterified eicosanoids are acutely generated by 5-lipoxygenase in primary human neutrophils and in human and murine infection. *Blood* 117 (6), 2033–2043.
37. Covendan P.K. 1969. Studies on salting and drying of fish with special preference to changes in nitrogenous constituents. *Indian Food Packer* 29 (4).
38. Cropotova J., Mozuraitieb R., Standalb I.B., Rustada T. 2019. Assessment of lipid oxidation in Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*) subjected to different antioxidant and sous-vide cooking treatments by conventional and fluorescence microscopy methods. *Food Control* 104, 1-8.
39. Czerniejewska-Surma B., Kołakowska A., Baranowska K. 1999. Występowanie histaminy w żywności. *ŻYWNOŚĆ. Nauka. Technologia. Jakość* 4 (21), 63-72.
40. Czerniejewska-Surma B. 2005. Poziom histaminy podczas procesu technologicznego produkcji win owocowych. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny* 5, 30-32.
41. Czerniejewska-Surma B. 2006. Wpływ wybranych czynników biologicznych i zabiegów technologicznych na zawartość histaminy w artykułach żywnościowych. Szczecin. Akademia Rolnicza w Szczecinie.

42. Czerwińska D. 2005. Apetyt na śledzia. *Przegląd Gastronomiczny* 4, 8-9.
43. Czerwińska D. 2010. Wykorzystanie dziczyzny w przetwórstwie mięsa. *Gosp. Mięsna* 1, 10-12.
44. Czerwińska D. 2011. Pora na śledzia. Śledzie – wartość odżywcza i wykorzystanie w gastronomii. *Przegląd Gastronomiczny* 4, 8-9.
45. Czerwińska E., Sowa E., Piotrowski W. 2008. Analiza zagrożeń mikrobiologicznych w przetwórstwie rybnym. *Materiały Naukowe XXVI Zjazdu PTM*. Szczecin.
46. Ćwirko K., Tomczak E., Szaniawska D. 2018. Membrane fouling in the ultrafiltration of water-protein-sodium chloride model systems. *Chem. Process Eng.* 39 (2), 185–196.
47. Danielsen N.S.T., Hedeholm R.B., Grønkjær P. 2016. Seasonal changes in diet and lipid content of northern sand lance *Ammodytes dubius* on Fyllas Bank. West Greenland. *Marine Ecology Progress* 558, 97-113.
48. Dąbrowska M., Zielińska A., Nowak I. 2015. Produkty utleniania lipidów jako potencjalny problem zdrowotny oraz analityczny. *Chemik* 69, 89-94.
49. Dąbrowski T., Piecuch T. 2005. Matematyczny opis technologii podczyszczania ścieków z zakładu przetwórstwa ryb. *Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska*, 71-98.
50. Dąbrowski W., Różycka-Kasztelan K., Kur J., Kotłowski R. 2000. *Listeria monocytogenes* in salted herring. *EJPAU* 3 (2), 07.
51. Devasagayam T.P.A., Boloor T.K., Ramasarma T. 2003. Methods for estimating lipid peroxidation: An analysis of merits and demerits. *Indian J. Biochem. Biophys.* 40, 300-308.
52. Doktor J. 2011. Enzymy proteolityczne z rodziny kalpain, a jakość mięsa drobiowego. *Wiadomości zootechniczne*. XLIX (1), 157-160.
53. Dong B., Chen Y., Gao N., Fan J. 2007. Effect of coagulation pretreatment on the fouling of ultrafiltration membrane. *Journal of Environmental Sciences* 19, 278–283.
54. Dornier M., Decloux M., Lebert A.M., Trystram G. 1994. Use of experimental design to establish optimal crossflow filtration conditions: application to raw cane sugar clarification. *Journal of Food Process Engineering* 17 (1), 73 – 92.

55. Dransfield E. 1999. Relationship between muscle growth and poultry meat quality. *Poult Sci.* 78 (5), 743-6.
56. Drgas A., Janusz J., Andrulowicz E., Fey D., Gromisz S., Grygiel W., Grzyb K., Horbowa K., Horbowy J., Kownacka J., Krajewska A., Łączkowski T., Margoński T., Mirny Z., Nadolna K., Ochman A., Pawlikowski K., Psuty I., Radtke K., Spich K., Szymanek L., Trella K., Warzocha J., Witalis B., Wodzinowski T., Wójcik I., Wróblewska H., Wyszyński M., Zaporowski R. 2015. Monitoring ichtiofauny obszaru morskiej farmy wiatrowej „Bałtyk Środkowy II”. *Morski Instytut Rybacki – Państwowy Instytut Badawczy*, s. 30, Gdynia.
http://portalgis.gdansk.rdos.gov.pl/morskafarmawiatrowa-BaltykSrodkowyII/RAPORT/Tom%20III_Wyniki%20badan/Sekcja%207_Ryby/B_SII_Ryby%20wyniki_raport.pdf – data dostępu: 02 czerwiec 2019 r.
57. Drost A., Nędzarek A., Bogusławska – Wąs E., Tórz A., Bonisławka M. 2014. UF application for innovative reuse of fish brine: Product quality, CCP Management and the HACCP system. *Journal of Food Process Engineering* 37, 396–401.
58. Dudziak M. 2011. Usuwanie mykoestrogenów, wydajność oraz morfologia membran nanofiltracyjnych w warunkach występowania foulingu i skalingu. *Gaz, woda i technika sanitarna.* 9, 328-330.
59. Duszkiewicz-Reinhard W., Grzybowski R., Sobczak E. 1996. Teoria i ćwiczenia z mikrobiologii ogólnej i technicznej. Wydawnictwo SGGW, Warszawa. 209-212.
60. Dynerewicz-Bal E., Andrzejak A., Antonowicz-Juchniewicz J., Siewiński M., Sujak E., Smyk B. 2005. Wpływ zawodowego narażenia na arsen i metale ciężkie na aktywność katepsyn i ich inhibitorów w surowicy krwi pracowników huty miedzi. *Medycyna Pracy* 56 (5), 347-361.
61. Dzwolak W. 2012. Uwaga na aminy. *Przegląd Gastronomiczny* 4, 10.
62. Eklund M.W., Poysky F.T., Paranjpye R.N., Lashbrook L.C., Peterson M.E., Pelroy G.A. 1995. Incidence and Sources of *Listeria monocytogenes* in Cold-Smoked Fishery Products and Processing Plants. *Journal of Food Protection* 58 (5), 502-508.
63. El-Sahn M.A. 1990. Edible products from pelagicbissaarian (*Atherina mochon*) fish. Youssef Ayyat M.M., Moharram Y.G. 34 (1), 47-52.
64. Emilio J., de la Casa E., Guadix A., Ibanez R., Camacho F., Guadix E.M. 2008. A combined fouling model to describe the influence of the electrostatic environment

- on the cross-flow microfiltration of BSA. *Journal of Membrane Science* 318, 247– 254.
65. Esmailnia R. 2015. Measuring the Amount of Water Activity in Hot Smoked Rainbow Trout (*Oncorhynchus Mykiss*) in Various Salinity Percentages. *Journal of Applied Environmental and Biological Sciences*, 4 (11S), 103-111.
 66. Espea M., Nortvedta R., Liea Ø., Hafsteinssonb H. 2002. Atlantic salmon (*Salmo salar*, L) as raw material for the smoking industry. II: Effect of different smoking methods on losses of nutrients and on the oxidation of lipids. *Food Chemistry*, 77 (1), 41-46.
 67. Estèvez M., Cava R. 2004. Lipid and protein oxidation, release of iron from heme molecule and colour deterioration during refrigerated storage of liver pâté. *Meat Science* 68, 551–558.
 68. Folch J., Lees M., Stanley G.H.S. 1957. A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues. *J. Biol. Chem.* 226, 497–509.
 69. Fonberg-Broczek M., Sawilska-Rautenstrauch D., Windyga B., Ścieżyńska H., Jędra M., Badowski P., Urbanek-Karłowska B. 2003. Zawartość histaminy i tyraminy w zależności od jakości mikrobiologicznej śledzi solonych, przechowywanych w różnych temperaturach. *Roczn. PZH.* 54 (1), 87-95.
 70. Frankel E.N. 1998. *Lipid oxidation*. The Oily Press, Dundee. Scotland.
 71. Gabruś E., Szaniawska D. 2008. Badania foulingu w procesie mikrofiltracji roztworów drożdży z zastosowaniem membran ceramicznych. *Przemysł chemiczny* 5 (87), 444 – 446.
 72. Galeja K. 2006. Podstawowe zasady prawne gospodarowania ściekami komunalnymi. Cz I. Wprowadzenie ścieków przemysłowych do wód. *Przemysł włókienniczy* 11, 34-36.
 73. Gierczyk P., Kluziński W., Świetlik R. 2010. Zastosowanie separacji membranowej do regeneracji wyczerpanych kąpielii garbarskich. *Przegląd włókienniczy* 7 (8), 55-57.
 74. Gildberg A. 1988. Aspartic proteinases in fish and aquatic invertebrates. *Comp. Biochem. Physiol.* 91B, 425-435.
 75. Godiksen H., Nielsen H.H. 2007. New metod to discriminate between cathepsin B and cathepsin L in crudeextracts from muscle based on a simple acidification procedure. *Inter. J. Food Sci. Technol.* 42, 102–106.

76. Goll D.E., Thompson V.F., Taylor R.G., Ouali A. 1998. The calpain system and skeletal muscle growth. *Can. J. Anim. Sci.* 78 (4), 503–512.
77. Gorodkiewicz E., Tokarzewicz A. 2015. Proteazy: znaczenie, rola i oznaczanie. *Chemik* 69 (2), 81-88.
78. Gram L., Dalgaard P. 2002. Fish spoilage bacteria—problems and solutions. *Current opinion in biotechnology* 13 (3), 262-266.
79. Gram L., Huss H. 1996. Microbiological spoilage of fish and fish products. *International Journal of Food Microbiology* 33, 121-137.
80. Gringer N., Baron C. P., Nielsen H. H. 2015. Separation and characterisation of biomolecules in effluent from the herring industry. Søborg: National Food Institute, Technical University of Denmark, 1-167.
81. Grigorakis K. 2017. Fillet proximate composition, lipid quality, yields, and organoleptic quality of Mediterranean-farmed marine fish: A review with emphasis on new species. *Journal Critical Reviews in Food Science and Nutrition* Volume, 57 (14), 2956-2969.
82. Grześkowiak E., Borzuta K., Strzelecki J., Lisiak D., Rogalski J. 2004. Zmiany wybranych parametrów jakości mięsa w różnym czasie uboju. *Gospodarka Mięсна* 5 (56), 14-17.
83. Gudelis-Matys K. 2002. Oczyszczanie ścieków w przetwórstwie rybnym. *Magazyn Przemysłu rybnego* 4 (28), 10-11.
84. Gudelis-Matys K. 2003. Oczyszczanie ścieków w przetwórstwie rybnym - dlaczego warto oczyszczać ścieki. *Magazyn Przemysłu rybnego* 5, 12-13.
85. Gudmundsdóttir G., Stefánsson G. 1997. Sensory and chemical changes in spice-salted herring as affected by handling. *J. Food Sci.* 62, 894-896.
86. Goswami K.P., Pugazhenti G. 2020. Credibility of polymeric and ceramic membrane filtration in the removal of bacteria and virus from water: a review. *Journal of Environmental Management* 268, 110-583.
87. Haizhou W., Forghani B., Abdollahi M., Undelan I. 2022. Lipid oxidation in sorted herring (*Clupea harengus*) filleting co-products from two seasons and its relationship to composition. *Food Chemistry* 373, 131-523.
88. Hanssens T., van Nispen J., Koerts K., de Nie L. 1984. Ultrafiltration as an alternative for raw juice purification in the beet sugar industry. *Int. Sugar Journal* 86, 228-243.

89. Hara K., Suzumatsu A., Ishihara T. 1988. Purification and characterization of cathepsin B from carp ordinary muscle. *Nippon Suisan Gakkaishi* 54, 1243–1252.
90. Harrysson H., Swolin B., Axelsson M., Undeland I. 2020. A trout (*Oncorhynchus mykiss*) perfusion model approach to elucidate the role of blood removal for lipid oxidation and colour changes in ice-stored fish muscle. *International Journal of Food Science and Technology* 55 (6), 2462–2471.
91. Heś M., Korczak J. 2007. Wpływ różnych czynników na szybkość utleniania się lipidów mięsa. *Nauka. Przyr. Technol. Nauki o Żywności i Żywieniu* 1 (1), 1-11.
92. Heś M., Jeżewska M., Szymandera-Buszka K., Gramza-Michałowska A. 2011. Wpływ dodatków przeciwutleniających na wybrane wskaźniki wartości odżywczej mięsa suszonego. *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość* 5 (78), 94-106.
93. Horbowy J. 2021. Stan zasobów ryb Bałtyku i zalecane przez ICES dopuszczalne połowy (TAC) w 2022 roku. Morski Instytut Rybacki w Gdyni. *Wiadomości rybackie* 5-6 (241), 6-7.
94. Huang Y., Li H., Huang T., Li F., Sun J. 2014. Lipolysis and lipid oxidation during processing of Chinese traditional smoke-cured bacon. *Food Chemistry* 149, 31-39.
95. Hultin H.O., Kelleher S.D. 2000. Surimi processing from dark muscle fish. *Food Science and Technology*, 59-78.
96. Huss H.H. 1998. Fresh fish quality and quality changes. Danish International Development Agency. FAO. Rome, 43-45.
97. Jakobsen K. 1999. Dietary modifications of animal fats: status and future perspectives. *Lipid-Fett* 101, 475-483.
98. Janiszewska D., Pawlikowski B. 2013. Wpływ rodzaju obróbki wstępnej na jakość i trwałość półproduktów ze śledzi bałtyckich. *Probl. Hig. Epidemiol.* 94 (2), 345-347.
99. Jarosz R., Kołakowski E. 1993. Wpływ sezonu połowowego na szybkość proteolizy w mięsie solonego śledzia bałtyckiego. *Jakość żywności – Uwarunkowania surowcowe i technologiczne. XXIV Sesja Naukowa KtiChŻ PAN, 29-30 czerwca, 93. Wrocław.*
100. Jasińska M. 1982. Zmiany produktów hydrolizy białka w procesie dojrzewania śledzi solonych. Praca doktorska. Akademia Rolnicza. Szczecin.
101. Jasińska M. 1983. Zmiany azotowych związków niebiałkowych. *Przemysł Spożywczy* 12, 544-546.

- 102.Jasińska M. 1996. Wpływ wybranych czynników na szybkość dojrzewania solonych śledzi. Rozprawa 171, 1-127. Wydawnictwo AR Szczecin.
- 103.Jiang S.T., Lee J.J. Chen H.C. 1996. Proteolysis of actomyosin by cathepsins B, L, L-like and X from mackerel (*Scomber australasicus*). J. Agric. Food Chem. 44, 769–773.
- 104.Jiang S.T. 2000. Enzymes and their effects on seafood texture. Seafood Enzymes, 411-450.
- 105.Kabsch-Korbutowicz M., Biłyk A., Mołczan M. 2006. The Effect of Feed Water Pretreatment on Ultrafiltration Membrane Performance. Polish J. of Environ. Stud. 15 (5), 719-725.
- 106.Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K. 1996. Ultrafiltracyjne usuwanie kwasów humusowych z roztworów wodnych w obecności soli mineralnych 1 (60), 31-34.
- 107.Kabsch-Korbutowicz M., Urbanowska A. 2009. Przydatność membran ceramicznych do usuwania naturalnych substancji ceramicznych z wody. Ochrona Środowiska 1 (31), 15-19
http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/2009/Kabsch_1-2009.pdf - data dostępu: 06 grudzień 2021
- 108.Kaliniak A., Florek M., Skąlecki P. 2015. Profil kwasów tłuszczowych mięsa, ikry i wątroby ryb. ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość 2 (99), 29 – 46.
- 109.Kaczmarek A., Siger A., Rudzińska M. 2015. Antioxidant activity and phytochemical content of cold-pressed rapeseed oil obtained from roasted seeds. Eur. J. Lipid Tech. 117, 1-13.
- 110.Kanner J. 1994. Oxidative processes in meat and meat products: quality implications. Meat Sci. 36, 169-189.
- 111.Karakulski K. i Morawski A.W. 1996. Łączne zastosowanie procesów odwróconej osmozy i ultrafiltracji do oczyszczania ścieków przemysłu papierniczego. Przemysł chemiczny 75 (8), 302-305.
- 112.Karovičová J., Kohajdova Z. 2005. Biogenic amines food. Chem. Pap. 59 (1), 70-79.
- 113.Kiesvaara M. 1975. On the soluble nitrogen fraction of barrel-salted herring and semipreserves during ripening. Thesis, publication No. 10. Technical Research Center of Finland. Helsinki. Finland.

114. Kilinc B., Cakli S. 2004. Chemical, microbiological and sensory changes in thawed frozen fillets of sardine (*Sardina pilchardus*) during marination. Food Chem. 88, 275-280.
115. Klepaczka A. 2004. Ultrafiltracja w oczyszczaniu wód obiegowych. Przegląd papierniczy 11, 606-608.
116. Knochel S., Huss H.H. 1984. Ripening and spoilage of salted herring with and without nitrate. II Effect of nitrate. Journal Food Science Technology 19, 215-224.
117. Kołakowski E. 1986. Technologia farszów rybnych. Państwowe Wydawnictwo Naukowe. Warszawa.
118. Kołakowski E., Jarosz R., Wianecki M. 1989. Seasonal variation in technological properties of Baltic herring. Diamond Jubilee Conference, Pelagic fish: the Resource and Exploitation, 27 to 29 September, Aberdeen. Scotland.
119. Kołakowski E., Bednarczyk B. 1997. Wpływ dodatku kwasu octowego na zmiany hydrolizy białka w mięsie solonego śledzia bałtyckiego. XXVIII Sesja Naukowa KTiChŻ PAN, s. 193, 21-23 września, Gdańsk.
120. Kołakowski E., Bednarczyk B., Tokarczyk G. 1998. Wpływ inhibitorów i katalizatorów enzymatycznych na dynamikę proteolizy w mięsie solonego śledzia bałtyckiego. XXIX Sesja Naukowa KTiChŻ PAN, s. 212. Olsztyn.
121. Kołakowski E., Bednarczyk B., Nowak B. 2000. Oznaczanie produktów hydrolizy białka zmodyfikowaną metodą Lowry'ego. XXXI Sesja Naukowa KTiChŚ PAN, s. 125, 14-15 września, Poznań.
122. Kołakowska A., Domiszewski Z., Bienkiewicz G., Szczygielski M. 2001. Effect of thermal treatment of Baltic herring and spart on n-3 PUFA's and lipid oxidation. Presented at Lipidforum, 21st Nordic Lipid Symposium, June 5-8, Bergen.
123. 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).
124. 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.
125. Kołakowski E., Kucharska E., Bednarczyk B., Tokarczyk G., Woźnicka A., Wójcik A. 2004. Zastosowanie preparatu TRILAC® do intensyfikacji procesu dojrzewania solonego śledzia bałtyckiego. Folia Univ. Agric. Stetin., Scientia Alimentaria, 238 (3), 57-70.

- 126.Kołodziej E. 2005. Enzymy i ich wykorzystanie w modyfikacji białek żywnościowych [w: Enzymatyczna modyfikacja składników żywności], 31–99. Szczecin. Akademia Rolnicza w Szczecinie.
- 127.Kołodziej E., Kołodziej A. 2007. Postępy w technologii solenia i marynowania ryb. Szczecin. Akademia Rolnicza w Szczecinie.
- 128.Kołodziej A. 2010. Lipid oxidation in food systems, in: Chemical, Biological and Functional Aspects of Food Lipids. CRC Press, 163 – 184.
- 129.Kołodziej T. 2007. Smakowitość mięsa. Gosp. Mięs. 12, 26-28.
- 130.Kołodziej K. 2010. Zastosowanie ultrafiltracji do regeneracji zużytych solanek. Magazyn Przemysłu Rybnego 5 (77), 45-47.
- 131.Kołodziej K., Pospiech E., Politowska I. 2005. Wpływ soli morskiej na wybrane właściwości frakcji tłuszczowej mięsa bydlęcego. ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość 3 (44), 108.
- 132.Kołodziej K. 2008. Analiza niezawodności działania stacji uzdatniania wody (SUW) wykorzystujących techniki membranowe. Przemysł Chemiczny 5 (87), 485-488.
- 133.Kołodziej K., Bodzek M. 2014. Ciśnieniowe techniki membranowe w gospodarce wodno-ściekowej. Rynek instalacyjny 1-2, 80.
- 134.Kołodziej K., Kwiecińska A. 2011. Odzysk wody z gnojowicy trzody chlewnej, wyniki badań laboratoryjnych. Inżynieria ekologiczna 24, 81-88.
- 135.Kondratowicz J., Burczyk E. 2008. Niskie temperatury w natarciu. Magazyn Przemysłu Mięsnego. 8 (9), 68–70.
- 136.Koohmaraie M. 1994. Muscle proteinases and meat aging. Meat Sci. 36 (1/2), 93-104.
- 137.Koral S., Köse S., Tufan B. 2009. Investigating the quality changes of raw and hot smoked garfish (*Belone belone euxini*) at ambient and refrigerated temperatures. Tur. J. Fish. Aqua. Sci. 9, 53-58.
- 138.Kowalska I. 2011. Wykorzystanie ceramicznych membran ultrafiltracyjnych do usuwania substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych. Ochrona Środowiska 33 (1), 41-45.
- 139.Kramer R.M., Shende V.R., Motl N., Pace C.N., Scholtz, J.M. 2012. Toward a molecular understanding of protein solubility: Increased negative surface charge correlates with increased solubility. Biophysical Journal 102 (8), 1907-1915.

140. Króliczak P., Janowski T. 2008. Procesy membranowe w przemyśle spożywczym. Opracowanie, 2-18. Poznań.
141. Kuca M., Szaniawska D. 2009a. Application of microfiltration and ceramic membranes for treatment of salted aqueous effluents from fish processing. *Desalination* 241, 227-235.
142. Kuca M., Szaniawska D. 2009b. Ultrafiltracja odpadowej solanki z przetwórstwa ryb. *Inż. Ap. Chem.* 48 (5), 60-61.
143. Kujawski W., Waczyński M. 2008. Filtracja membranowa - techniki filtracji membranowej w przemyśle spożywczym. *Przemysł Fermentacyjny i owocowo-warzywny* 3, 5-8.
144. Kukułowicz A. 2011. Jakość mikrobiologiczna wybranych przetworów rybnych. *Problemy Higieny i Epidemiologii* 92 (4), 928-930.
145. Kumirska J., Gołębiowski M., Paszkiewicz M., Bychowska A. 2010. Analiza żywności. Uniwersytet Gdański. Gdańsk.
146. Kuzebski E. 2018. Bardzo dobre wyniki połowowe floty bałtyckiej w I połowie 2018 r. *Wiadomości rybackie* 9-10. 225, 4-7.
147. Lakshmanan, P. T. 2000. Fish spoilage and quality assessment. *Society of Fisheries Technologists*, 26-40.
148. Lempke A. 1975. *Towaroznawstwo Produktów Spożywczych*. Państwowe Wydawnictwo Ekonomiczne, 926-928. Warszawa.
149. Lenzlinger P.M., Morganti-Kossmann M.C., Laurer H.L., McIntosh T.K. 2001. The duality of the inflammatory response to traumatic brain injury. *Mol Neurobiol.* 24 (1-3), 169-81.
150. Levanidov I.P. 1967. Posoł ryby (eliemenaty teoriji i praktiki). *Izwestia TINRO* (63), 3-188, Władywostok.
151. Levanidov I.P., Ionas G.P. 1987. *Technologija solennyh, kopčenyh i vialenyh rybnyh produktov*. Agropromizdat, 15-20, Moskwa.
152. Levieva L.S. 1964. Ocienka sposobnosti sieldievyh ryb k sozrievaniju. *Rybnoje chozjajstwo* (9), 69-72.
153. Lewosz J. 2013. Ograniczenie strat związków azotowych w marynatach śledzi bałtyckich przez roślinne inhibitory proteaz. *Inżynieria Przetwórstwa Spożywczego* 7 (3-4), 20-24.
- http://www.ips.wm.tu.koszalin.pl/doc/2013/3.2013/pdf%20strona/IPS_3_2013_LEWOSZ.pdf - data dostępu: 30 maj 2019

- 154.Lienova A.J., Płorin A.P. 1968. Osobiennosti sozrievanija solienoj ryby pod vlijanijem fiernientnovo prieparata "Trieozin PK". Trudy BaltNIRO (4), 262-278.
- 155.Lind Y., Huovila T., Käkälä R. 2018. A retrospective study of fatty acid composition in Baltic herring (*Clupea harengus membras*) caught at three locations in the Baltic Sea (1973-2009). ICES Journal of Marine Science. 75 (1), 330-339.
- 156.Lisiecki S. 2001. Zmiany tekstury tkanki mięśniowej podczas dojrzewania solonego śledzia bałtyckiego. Praca doktorska. Akademia Rolnicza. Szczecin.
- 157.Liu H., Yin L., Zhang N., Li S., Ma C. 2008. Isolation of cathepsin B from the muscle of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) and comparison of cathepsins B and L actions on surimi gel softening. Food Chem. 110, 310-318.
- 158.López-Ferrer S., Baucells M.D., Barroeta A.C., Grashorn M.A. 1999. n-3 enrichment of chicken meat using fish oil: alternative substitution with rapeseed and linseed oils. Poult. Sci. 78, 356-365.
- 159.Lowry O.H., Rosebrough M.J., Farr A.L., Randall R.J. 1951. Protein measurement with folin phenol reagent. Journal of Biological Chemistry 193, 265–275.
- 160.Love J.D. 1983. The role of heme iron in the oxidation of lipids in red meats. Food Technol. 37, 117-120.
- 161.Lyko H. 2011. Technologia membranowa. Innowacyjne techniki separacji dla wielu obszarów zastosowań.
http://filtertech.com.pl/artykuly/technologia_membranowa_innowacyjne_techniki_separacji_dla_wielu_obszarow_zastosowan - data dostępu: 31 marzec 2019 r.
- 162.Lund M.N., Lametsch R., Hviid M.S., Jensen O.N., Skibsted L.H. 2007. High-oxygen packaging atmosphere influences protein oxidation and tenderness of porcine longissimus dorsi during chill storage. Meat Science 1 (77), 295-303.
- 163.Luo J., Ding L., Su Y., Wei S., Wan Y. 2010. Concentration polarization in concentrated saline solution during desalination of iron dextran by nanofiltration. Journal of Membrane Science 363, 170–179.
- 164.Luo J., Wan Y. 2013. Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review. Journal of Membrane Science 438, 18– 28.
- 165.Łopacka J., Lipińska A. 2015. Oxidative changes during storage of beef under modified atmosphere and thermal treatment and its potential impact on human health. Probl. Hig. Epidemiol. 96 (4), 719-726.
- 166.MacSween I., Grønnevelt L. 2011. Pelagic Industry Summit. World Pelagic Industry – sustainability, resources, supply, markets and prices. CEO, Scottish

- Fishermen Organization UK and SINTEF Norway, 02.03.2011 r. Materiały konferencyjne North Atlantic Seafood Forum. Ciężki rynek ryb pelagicznych.
167. Magdelaine P., Spiess M.P., Valceschini E. (2008). Poultry meat consumption trends in Europe. *World's Poultry Sci. J.* 64 (1), 53–63.
168. Małaczyński M. 1979. Technika ochrony przed zanieczyszczeniami ze statków. Instytut Morski. Gdańsk.
169. Mancini R.A., Hunt M.C. 2005. Current research in meat colour. *Meat Sci.* 71, 100-121.
170. Maniak B., Targoński Z. 1996. Przeciwtleniacze naturalne występujące w żywności. *Przem. Ferm. Owoc.-Warzywny.* 4, 7-10.
171. Maqsood S., Benjakul S. 2011. Comparative studies on molecular changes and pro-oxidative activity of haemoglobin from different fish species as influenced by pH. *Food Chemistry*, 124 (3), 875-883.
172. Maqsood S., Benjakul S., Kamal-Eldin A. 2012. Haemoglobin-mediated lipid oxidation in the fish muscle: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 28 (1), 33-43.
173. Matthews K.R., Homer D.B., Thies F., Clader P. 2000. Effect of whole linseed (*Linum usitatissimum*) in the diet of finishing pigs on growth performance and on the quality and fatty acid composition of various tissues. *Bri. J. Nutr.* 83, 637-643.
174. Matsukura U., Okitani A., Nishimuro T., Kato H. 1981. Mode of degradation of myofibrillar proteins by an endogenous protease, cathepsin L. *Biochim. Biophys. Acta.* 66, 241-247.
175. Mavrov V., Chmiel H., Kluth J., Meier J., Heinrich F., Ames P., Backes K.P. 1998. Usner, Comparative study of different MF and UF membranes for drinking water production. *Desalination* 117, 189–196.
176. McPherson L.R., Slotte A., Kvamme C., Meier S., Marshall C.T. 2011. Inconsistencies in measurement of fish condition: a comparison of four indices of fat reserves for Atlantic herring (*Clupea harengus*). *ICES Journal of Marine Science* 1 (68), 52-60.
177. Majewski M., Lebedzińska A. 2013. Ocena wybranych produktów śledziowych jako źródła niacyny w diecie. *Bromat. Chem. Toksykol XLVI*, 4, 485-489.
178. Majewska-Nowak K., Kawiecka-Skowron J. 2009. Badania przydatności membran ceramicznych do usuwania barwników organicznych roztworów wodnych. *Ochrona Środowiska* 2 (31), 55-59.

179. Malinowska-Pańczyk E., Kołodziejska I. 2009. Enzymy występujące w mięsie i ich wrażliwość na wysokie ciśnienie. *Medycyna weterynaryjna* 12 (65), 817-822.
180. McLay R. 1980. Activities of cathepsins A and D in cod muscle. *J. Sci. Food Agric.* 31, 1050–1054.
181. Medyński A. 2004. Ocena wpływu mikrokapsułkowanej soli kuchennej na wybrane właściwości fizykochemiczne mięsa solonego w środowisku kwaśnym i przechowywanego w obniżonej temperaturze. Praca doktorska. Instytut Technologii Mięsa AR w Poznaniu. Poznań.
182. Metin S., Erkan N., Varlik C., Aran N. 2001. Extension of shelf life of chub mackerel (*Scomber japonicus*) treated with lactic acid. *Eur. Food Res. Tech.* 213, 174-177.
183. Meyer V. 1965. Marinades. *Fish as Food*, T.3, Acad. Press.
184. Miasojedova V.M., Nasiedkina E.A., Čižova T.B. 1967. Issliedovanije bielekovožirovych kompleksov v miasie soliennyh tichookeanskich sieldej i izučeniye vlijaniya ich na Kus i zapach. *Izviestia TINRO*, 74-81.
185. Min D.B., Lee H.O. 1996. Chemistry of lipid oxidation. W: *Food lipids and health*. Red. R.E. Mc Donald, D.B. Min. Marcel Dekker, Inc., New York: 241-267.
186. Minarowska A., Gacko M., Karwowska A., Minarowski Ł. 2008. Human cathepsin D. *Folia Histochemica et Cytobiologica* 46 (1), 23-38.
187. Mindier L.P. 1954. O sozrievanii solenoj ryby. *Trudy WNIRO* (29).
188. Mindier L.P. 1965. Posol i marinovanije ryby. Wydawnictwo: *Technologija rybnych produktov*. Red. Zajceva W.P., Pišč. Promyśl., 210-277. Moskwa.
189. Mørretrø T., Moen B., Heir E., Hansen A.A., Langsrud S. 2016. Contamination of salmon fillets and processing plants with spoilage bacteria. *International Journal of Food Microbiology* 237, 98-108.
190. Mohammad A.W., Basha R.K., Leo C.P. 2010. Nanofiltration of glucose solution containing salts: Effects of membrane characteristics, organic component and salts on retention. *Journal of Food Engineering* 97, 510–518.
191. Monahan F.J., Cracked R.L., Gray J.I., Buckley D.J., Morrissey P.A. 1993. Catalysis of lipid oxidation in muscle model system by hem and inorganic iron. *Meat Sci.* 34, 95-106.
192. Mroczek J., Słowiński M. 1993. Wpływ obniżenia ilości soli kuchennej na jakość mięsa, cz I. Właściwości technologiczne. *Gospodarka Mięsna* 4, 18-20.

193. Narębska A., Adamczak P., Ceynowa J., Kujawski W., Warszawski A., Staniszewski M., Sionkowski G., Koter S., Wódzki R. 1997. Membrany i membranowe techniki rozdziału. Praca zbiorowa. Uniwersytet Mikołaja Kopernika. Toruń.
194. Nędzarek A., Drost A., Tórz A., Harasimiuk F., Kwaśniewski D. 2014. The impact of pH and sodium chloride concentration on the efficiency of the process of separating high-molecular compounds. *Journal of Food Process Engineering* 38, 115–124.
195. Nielsen, H.H. 1995. Proteolytic enzyme activities in salted herring during cold storage. PhD Thesis. Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark.
196. Nielsen L.B., Nielsen H.H. 2001. Purification and characterization of cathepsin D from herring muscle (*Clupea harengus L.*). *Comp. Biochem. Physiol. Part B* 128, 351–363.
197. Nowak M. 2005. Rola kalpain w procesie kruszenia mięsa. *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość* 1 (42), 5–17.
198. Ochrem A. 2013. Wskaźniki świeżości ryb i owoców morza. *Komunikaty Rybackie* 3, 1-5.
199. Ochrem A., Zapletal P., Szczuka M., Trzyniec K., Styrna G. 2014. Zmiany zawartości histaminy w konserwach rybnych w trakcie przechowywania chłodniczego. *Komunikaty Rybackie* 3, 8-11.
200. Pacheco-Aguilar R., Lugo-Sánchez M.E., Villegas-Ozuna R.E., Robles-Burgueño R. 1998. Histamine Quantification in Monterey Sardine Muscle and Canned Products from Northwestern Mexico. *J. Food Comp. Anal.* 11 (2), 188-195.
201. Pawlikowski B. 2010. Influence of heat sterilization on the content of selected physicochemical indicators of canned sprat. New trends of research in agricultural engineering [in:] *Technique and technologies in agricultural engineering (monograph)*. Published by Editorial House Wieś Jutra. Warsaw, 32-40.
202. Pawlikowski B., Dowgiałło A. 2010. Technologiczne uwarunkowania wzrostu przetwórstwa szprotów bałtyckich na cele konsumpcyjne. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, Tom 20/37 nr 2/2010, 33-36.
203. Pikul J. 1991. Powstawanie obcego, niepożądanego zapachu i smaku w mięsie ogrzewanym i przechowywanym w warunkach chłodniczych. *PTTŻ – Oddział Wielkopolski, Seria popularnonaukowa nr 4*, Poznań.

204. Pikul J. 1993. Chemiczna ocena jakości lipidów mięsa drobiu. W: Ocena technologiczna surowców i produktów przemysłu drobiarskiego. Wyd. AR, Poznań, 104-118.
205. Płatkowska A., Bodzek M. 2009a. Badanie wpływu właściwości wód modelowych na fouling podczas ultrafiltracji z wykorzystaniem membrany celulozowej, 217-224.
206. Płatkowska A., Bodzek M. 2009b. Fouling membran półprzepuszczalnych podczas oczyszczania wody metodą ultra- i mikrofiltracji. Inżynieria i Ochrona Środowiska 12 (1), 5-24.
207. Płatkowska-Siwić A., Bodzek M. 2011. Badanie wpływu właściwości wody na intensywność i mechanizm zjawiska foulingu w procesie ultrafiltracji.
208. Podeszewski Z., Stodolnik L. 1976. Lipidy przemysłowych ryb bałtyckich, cz. VII. Zmiany frakcji lipidowych w procesie solenia szprotki bałtyckiej. Bromat. Chem. Toksykol. 3, 333-339.
209. Ponce de Leon S., 1994. Studies for preservation of sardine in brine. Mem. Fac. Fish., Hokkaido Univ. 41(2), 1-104.
210. Przybyszewski W.M., Kasperczyk J., Stokłosa K., Bkhiyan A. 2005. Uszkodzenia DNA powodowane przez produkty peroksydacji lipidów. Postępy Hig Med Dosw. 59, 75-81.
211. Rajasilta M., Haenninen J., Vuorinen I. 2014. Decreasing salinity improves the feeding conditions of the Baltic herring (*Clupea harengus membras*) during spring in the Bothnian Sea, northern Baltic. ICES Journal of Marine Science 71 (5), 1148-1152.
212. Ramli R., Bolong N., Yasser A.Z. 2002. Review on the factors affecting ultrafiltration hollow fiber membrane operational performance in water treatment. School of Engineering and Information Technology. Universiti Malaysia Sabah. Malaysia.
213. Pope C. G., Stevens M. F. 1939. The determination of amino nitrogen using a copper method. J. Biochem. 33, 1070-1076.
214. Regiec P. 2004. Oczyszczanie soku surowego za pomocą technik membranowych. Gazeta cukrownicza 7, 189-192.
215. Richards M.P., Hultin H.O. 2003. Effects of added hemolysate from mackerel, herring and rainbow trout on lipid oxidation of washed cod muscle. Fisheries Science 69 (6), 1298-1300.

216. Richards M.P., Nelson N.M., Kristinsson H.G., Mony S.S., Petty H. T., Oliveira, A.C. 2007. Effects of fish heme protein structure and lipid substrate composition on hemoglobin-mediated lipid oxidation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (9), 3643–3654.
217. Ritzskes T.M. 1971. Artificial ripening of maturing herring with the aid of proteolytic enzyme preparations. *Fishery bulletin* 69 (3), 647-654.
218. Rodger G., Hastings R., Cryne C., Bailey J. 1984. Diffusion properties of salt and acetic acid into herring and their subsequent effect on the muscle tissue. *J. Food Sci.* 49, 714-720.
219. Romero A., Cuesta C., Schnez-Muniz F.J. 2000. Cyclic Fatty Acid Monomers and Thermoxidative Alteration Compounds Formed During Frying Oil. *JAOCS.* 77 (11), 1169-1175.
220. Ruiz J., Cava R., Antequera T., Martín L., Ventanas J., López-Bote C.J. 1998. Prediction of the feeding background of Iberian pigs using the fatty acid profile of subcutaneous, muscle and hepatic fat. *Meat Sci.* 49, 155-165.
221. Rżawska F.M. 1976. Food of fish and marine mammals. *Piszczewajapromyszlennost*, 159.
222. Saaid M., Saad B., Hasani Hashim N., Salhin Mohamed Ali A., Idiris Saleh M. 2009. Oznaczanie amin biogennych w wybranych malezyjskich produktach spożywczych. *Food Chemistry* 113 (4), 1356-1362.
223. Salama M.El-S.A. 1973. The changes of protein degradation products during marinating of balticherring (*Clupea harengus membras L.*). Pr. doktorska. AR, Szczecin.
224. Sallam Kh.I., Ahmed A.M., Elgazzar M.M., Eldaly E.A. 2007. Chemical quality and sensory attributes of marinated Pacific saury (*Cololabis saira*) during vacuum-packaged storage at 4°C. *Food Chem.* 102, 1061-1070.
225. Samaei S.M., Gato-Trinidad S., Altaee A. 2018. The application of pressure-driven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters: A review. *Separation and Purification Technology* 200, 198-200.
226. Sanchez A.A., Mladenov N., Wasswa J. 2020. Fluorescent compounds retained by ultrafiltration membranes for water reuse. *Journal of Membrane Science* 600, 117867.
227. Santos S.M.H. 1996. Biogenic amines: their importance in foods. *Int. J. Food Microbiol.* 29, 213–231.

- 228.Šaškov A., Šiaulys A., Bučas M., Daunys D. 2014. Baltic herring (*Clupea harengus membras*) spawning grounds on the Lithuanian coast: current status and shaping factors. *Oceanologia* 56 (4), 789-804.
- 229.Sawilska-Rautenstrauch D., Fonberg-Broczek M., Gawarska H., Starski A., Jędra M., Karłowski K. 2010. Występowanie amin biogennych w serach dojrzewających pochodzących z rynku warszawskiego. *Roczniki PZH*. 61 (4), 361-365.
- 230.Scheeder M.R.L., Gläser K.R., Eichenberger B., Wenk C. 2000. Influence of different fats in pig feed on fatty acid composition of phospholipids and physical meat quality characteristics. *Eur. J. Lip. Sci. Technol.* 102, 391-401.
- 231.Schrevel G. 2001. Membrane filtration on beet raw juice and prelied juice. *Zuckerindustrie* 5, 386.
- 232.Sentandreu M.A., Coulis G., Ouali A. 2002. Role of muscle endopeptidases and their inhibitors in meat tenderness. *Trends in Food Science and Technology* 13 (12), 400–421.
- 233.Serfert Y., Drusch S., Schwarz K. 2010. Sensory odour profiling and lipid oxidation status of fish oil and microencapsulated fish oil. *Food Chem.* 123, 968–975.
- 234.Sikorski E. 1980. Technologia żywności pochodzenia morskiego. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa. 306-308, 315-318.
- 235.Sikorski Z.E. 2002. Chemia żywności – skład, przemiany i właściwości Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa.
- 236.Sikorski Z.E. 2004. Solenie i marynowanie ryb [w: Ryby i bezkręgowce morskie. Pozyskiwanie, właściwości i przetwarzanie]. WNT, Warszawa, 205–229.
- 237.Simidu W. 1953. Imidazole compounds in fish muscle. *Bull. Res. Inst. Food. Sci.* 12
- 238.Šenderiuk V.I., Bykowski P., 1990. Salting and marinating of fish [In:] *Seafood: Resources, Nutritional Composition and Preservation*. Sikorski Z.E. ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida.
- 239.Smolarczyk K., Błasiak J., 2001. Rola proteaz w progresji nowotworów. *Nowotwory. Journal of Oncology*, 51 (4), 420-427.
- 240.Sreenan S.K., Zhou Y.P., Otani K., Hansen P.A., Currie K.P., Pan C.Y., Lee J.P., Ostrega D.M., Pugh W., Horikawa Y., Cox N.J., Hanis C.L., Burant C.F., Fox A.P., Bell G.I., Polonsky K.S. 2001. Calpains play a role in insulin secretion and action. *Diabetes* 50 (9), 2013-20.

- 241.Stefansson S., Hansen T., Taranger G.L. 1992. Growth and sexual maturation in Atlantic salmon, *Salmon, salar L.*, reared in sea cages at two different light regimes. *Aquaculture Research* 23 (3), 275-280.
- 242.Stoknes I. S., Walde P. M., Synnes M. 2005. Proteolytic activity in cod (*Gadus morhua*) muscle during salt curing. *Food Res. Int.* 38, 693-699.
- 243.Syed A.H. 2006. Dead end membrane filtration. *Laboratory Feasibility Studies in Environmental Engineering*, 2.
<http://www.egr.msu.edu/~hashsham/courses/ene806/docs/Membrane%20Filtration.pdf> – data dostępu: 31 marzec 2019 r.
- 244.Stodolnik L. 1986. Międzyreakcje aminokwasów z lipidami tkanki mięśniowej śledzi w procesie solenia. *Zesz. Nauk. AR Szczecin, Ser. Ryb. Mor.* 121, 75-88.
- 245.Szaniawska D., Kuca M. 2010. Fouling membran ceramicznych w procesie ultrafiltracji roztworów białka i chlorku sodu. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 49 (3), 109-110.
- 246.Szaniawska D., Ćwirko K., Gabriel-Półrolniczak U., Soból M. 2014. Separacja białka i produktów hydrolizy białka z odpadowych solanek z zastosowaniem ultrafiltracyjnych membran ceramicznych i wielostopniowego systemu membranowego. *Inż. Ap. Chem.* 53 (4), 296-297.
- 247.Szaniawska D., Ćwirko K., Gabriel-Półrolniczak U., Mizielińska M. 2015. Pro-environmental treatment technology of industrial brines using ceramic membranes. *Proceedings of ECOpole 9*, 133-138.
- 248.Szymandera-Buszka K., Waszkowiak K. 2014. Wpływ wybranych produktów tłuszczowych na stabilność chlorowodoru tiaminy. *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość* 6 (97), 150-158.
- 249.Szymczak M., Mierzwa M., Klimczak E., Kazmierczak A. 2008. Wpływ składu kąpieli na proces dojrzewania półproduktu marynat ze śledzia bałtyckiego (*Clupea harengus L.*). *Folia Univ. Agric.Stetin. Scientia Aliment., Pisc., Zootech.* 260 (5), 75–88.
- 250.Szymczak M., Kołakowski E., Tokarczyk G., Felisiak K., Krzywiński T. 2009. Wpływ stężenia soli na proces marynowania świeżego śledzia bałtyckiego. *Folia Pomer. Univ. Technol. Stetin., Agric., Aliment., Pisc., Zootech.* 274 (12), 63–74.
- 251.Szymczak M., Lepczyński A. 2016. Occurrence of aspartyl proteases in brine after herring marinating. *Food Chemistry* 194, 470–475.

252. Tanasupawat S., Namwong S., Kudo T., Itoh T. 2013. Identification of halophilic bacteria from fish sauce (nam-pla) in Thailand. *Journal of Culture Collections* 6, 69-75.
253. Tokarczyk G., Kołakowski E. 2003. Specyficzność metody Pope'a Stevensa oznaczania azotu α -aminowego [w: Jakość polskiej żywności w przededniu integracji Polski z Unią Europejską]. XXXIV Sesja Naukowa Komitetu Nauk o Żywności PAN, 10–11 września, Wrocław, 359.
254. Tokarczyk G. 2003. Wpływ sezonu połowu na dynamikę zmian substancji azotowych podczas dojrzewania śledzia bałtyckiego solonego metodą zalewową. Praca doktorska. Katedra Technologii Żywności. Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa. Akademia Rolnicza w Szczecinie.
255. Tokarczyk G., Kołakowski E., Bednarczyk B., Szymczak M., Przybylska S., Waliłko A., Lament K., Krzywiński T., Bienkiewicz G. 2010. Wpływ mrożenia na proces dojrzewania odgłównionego i patroszonego śledzia bałtyckiego solonego metodą zalewową. *Folia Pomer. Univ. Technol. Stetin., Agric., Aliment., Pisc., Zootech.* 278 (14), 81-106
256. Tokarczyk G., Szymczak B., Szymczak M., Domiszewski Z. 2011. Zmiany wybranych wskaźników chemicznych i mikrobiologicznych w procesie ciepłego wędzenia rozmrożonej siei (*Coregonis Clupeaformis*). *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość* 5 (78), 119 – 131.
257. Tomczak W., Gryta M. 2012. Badanie procesu mikrofiltracji zawiesiny drożdży z zastosowaniem membrany polipropylenowej, 476-481.
258. Tülsner M. 1978. Die bestimmenden stofflichen veränderungen im Fish beim Salzen und Merinieren. *Lebensmittelindustrie* 25 (4), 169-173.
259. Tülsner M. 1996. *Fischverarbeitung. Bd. 2 Fischerzeugnisse und ihre Herstellung.* Behr's Verlag, Hamburg.
260. Ulu H. 2004. Evaluation of three 2-thiobarbituric acid methods for the measurement of lipid oxidation in various meats and meat products. *Meat Sci.* 67, 683-687.
261. Urbanowska A., Kabsch-Korbutowicz M. 2015. Ocena właściwości transportowych membran ceramicznych używanych do oczyszczania wody.
<https://www.eko-dok.pl/2015/43.pdf> - data dostępu: 02 grudzień 2021

262. Velasco V., Williams P. 2011. Improving meat quality through natural antioxidants. *Chilean Journal of Agricultural Research*, 71 (2), 313-322.
263. Voskriesienskij N.A. 1966. Posoł, kopčeniya i suški ryby. *Piščevaja Promyšlennost*, 77-87. Moskwa.
264. Wallace P.D. 1986. A note on the seasonal change in fat content of the autumn-spawning herring in the northern Irish Sea. *Journal of the Marine Biological Association* 66 (1), 71-74.
265. Wenten I.G. 2015. Ultrafiltration in Water Treatment and Its Evaluation Pretreatment for Reverse Osmosis System. Dept. of Chemical Engineering - Institut Teknologi Bandung. Jl. Ganesha 10 Bandung, Indonesia.
266. Wei G., Liang H., Ma J., Han M., Chen Z., Han Z., Li G. 2011. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. *Desalination* 272, 1-8.
267. Wheaton F.W., Lawson T.B. 1985. *Processing aquatic food products*. USA: John Wiley & Sons Inc.
268. Whipple G., Koochmarai M. 1991. Degradation of myofibrillar proteins by extractable lysosomal enzymes and m-calpain, and the effects of zinc chloride. *J. Anim. Sci.* 69, 4449-4460.
269. Windyga B., Ścieżyńska H. 2005. Wymagania mikrobiologiczne dla żywności – projekt Komisji Wspólnoty Europejskiej. *Przemysł Spożywczy* 59 (8), 68, 64-66.
270. Witek-Krowiak A., Witek J., Szafran R., Modelski S. 2011. Ultrafiltracyjne oczyszczanie brzezki hodowlanej z *Pseudomonas aeruginosa*. *Przemysł chemiczny* 90 (3), 440-445.
271. Więcaszek B., Antoszek A., Keszka S. 2015. *Naukowe, polskie i angielskie nazewnictwo ryb świata w układzie systematycznym*. Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Warszawa.
272. Witte, V.C., Krause G.F., Bailey E.A. 1970. New Extraction Method for Determining 2-Thiobarbituric Acid Values of Pork and Beef during Storage. *J. Food Sci.* 35, 582-585.
273. Witrowa-Rajchert D. 2006. Techniki membranowe najnowsze osiągnięcia i perspektywy. *Przemysł Spożywczy* 4, 10-16.
274. Wong P.H., Sulaiman N.M., Nachiappan M., Varadaraj B. 2002. Pretreatment and membrane ultrafiltration using treated palm oil mill effluent (POME). *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 24, 891-898.

275. Wroniak M., Kwiatkowska M., Krygier K. 2006. Charakterystyka wybranych olejów tłoczonych na zimno. *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość* 2 (47), 46-58.
276. Wu H., Xiao S., Yin J., Zhang J., Richards M.P. 2021. Impact of lipid composition and muscle microstructure on myoglobin-mediated lipid oxidation in washed cod and pig muscle. *Food Chemistry* 336, 127-729.
277. Yang Z.H., Emma-Okon B., Remaley A.T. 2016. Dietary marine-derived long-chain monounsaturated fatty acids and cardiovascular disease risk: a mini review. *Lipids in Health and Disease* 15, 201.
278. Zalewski S.J. 1978. *Mikrobiologia żywności pochodzenia morskiego*. Wydawnictwo Morskie. Gdańsk.
279. Zander L., Zander Z. 2004. Techniki membranowe w przetwórstwie mleka. *Ogólnopolski Informator Mleczarski* 11 (95).
280. Zapletal P., Tomczak K., Migdał W., Pustkowiak P., Węglarz A. 2012. Wpływ etapów produkcji marynat zimnych ze śledzia atlantyckiego (*Clupea harengus*) na profil kwasów tłuszczowych tłuszczu rybnego. *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość* 3 (82), 101-113.
281. Zhou G. H., Zhao G. M. 2007. Biochemical changes during processing of traditional Jinhua ham. *Meat Science*. 77, 114-120.
282. Zina M. 2008. *Utrwalanie i przechowywanie żywności*. Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego. Rzeszów. 109.
283. Zmysłowska I. 2009. *Mikrobiologia ogólna i środowiskowa. Teoria i ćwiczenia*. Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego, Olsztyn, 159, 151-154.
284. Zugarramurdi A., Lupin H.M. 1980. A model to explain observed behavior on fish salting. *J. Food Sci.* 45 (5), 1305-1311.
285. Żulewska J. 2010. Mikrofiltracja frakcjonowania białek mleka. *Technologia mleczarska* 64, 26-29.

Strony internetowe

1. Anonim 2012. Śledź – król postu i bogactwa.
<https://ekaloria.pl/sledz-król-postu-i-bogactwa/> - data dostępu: 04 marzec 2019 r.
2. Anonim. 2013a. Śledziowate (*Clupeidae*)
<https://www.ekologia.pl/wiedza/zwierzeta/sledziowate> - data dostępu: 04 marzec 2019 r.
3. Anonim, 2013b. Produkty rybne, gatunki i rodzaje.
<http://www.nutrivitality.pl/ryby-i-produkty-rybne/gatunki-i-rodzaje-ryb.html> - data dostępu: 06 marzec 2019 r.
4. CODEX STAN 329-2017. Standard for fish oils.
https://www.iffco.com/system/files/downloads/Codex%20Standard%20for%20Fish%20Oils%20CXS_329e_Nov%202017.pdf – data dostępu: 30 kwiecień 2022 r.
5. Lyko H., 2011. Technologia membranowa. Innowacyjne techniki separacji dla wielu obszarów zastosowań.
http://filtertech.com.pl/artykuly/technologia_membranowa_innowacyjne_techniki_separacji_dla_wielu_obszarow_zastosowan – data dostępu: 04 marzec 2019 r.
6. Schemat teksturometru TA-XT2
www.stablemicrosystems.com – data dostępu: 01 kwiecień 2019 r.

Normy

1. PN-EN ISO 4833-1:2013-12. Horyzontalna metoda oznaczania liczby drobnoustrojów - Oznaczanie liczby metodą posiewu zalewowego w temperaturze 30°C.
2. PN-74/PN-86739. Ryby i przetwory rybne. Oznaczanie zawartości soli kuchennej.
3. BN-74/8020-07. Ryby mrożone. Badania zjełczenia tłuszczu. Oznaczanie liczby nadtlenkowej.
4. PN-83-A-86741. Przetwory rybne. Oznaczanie liczby kwasowej zalewy olejowej.
5. PN-EN ISO 6885:2008. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby anizydynowej.
6. PN-EN ISO 6885:2001. Tłuszcze roślinne jadalne. Oznaczanie liczby anizydynowej oraz obliczanie wskaźnika oksydacji tłuszczu Totox.
7. PN-74/A-86746. Przetwory rybne. Oznaczanie kwasowości ogólnej.
8. PN-ISO 15214: 2002. Horyzontalna metoda oznaczania liczby mezofilnych bakterii fermentacji mlekowej.
9. PN-ISO 17410:2004. Horyzontalna metoda oznaczania liczby drobnoustrojów psychrotrofowych.
10. PN-ISO 16649-2:2004. Horyzontalna metoda oznaczania liczby β -glukuronidazododatnich *Escherichia coli* - Metoda płytkowa w temperaturze 44°C z zastosowaniem 5-bromo-4-chloro-3-indolilo- β -D-glukuronidu.
11. PN-EN ISO 6888-1:2001/A1:2004. Horyzontalna metoda oznaczania liczby gronkowców koagulazo-dodatnich (*Staphylococcus aureus* i innych gatunków) - Metoda z zastosowaniem pożywki agarowej Baird-Parkera.
12. PN-EN ISO 11290-1:1999/A1:2005. Horyzontalna metoda wykrywania i oznaczania liczby *Listeria monocytogenes* i innych *Listeria* spp.
13. EN ISO 21528-1:2005. Horyzontalna metoda wykrywania i oznaczania liczby *Enterobacteriaceae*.
14. PN-EN ISO 6579:2003/A1:2007. Horyzontalna metoda wykrywania, oznaczania liczby i serotypowania *Salmonella* - Wykrywanie *Salmonella* spp.
15. PN-ISO 21527-1:2009. Horyzontalna metoda oznaczania liczby drożdży i pleśni.

11. SPIS RYSUNKÓW I TABEL

RYS. 1. PODZIAŁ MEMBRAN.....	10
RYS. 2. FILTRACJA TYPU „DEAD-END” (A) I CROSS-FLOW (B)	18
RYS. 3. METODY PLISOWANIA MEMBRAN	18
RYS. 4. ŚLEDŹ ATLANTYCKI.	28
RYS. 5. SCHEMAT INSTALACJI MEMBRANOWEJ WYKORZYSTANEJ W DOŚWIADCZENIU	43
RYS. 6. SCHEMAT BADAŃ WYKONANYCH W PRACY.....	47
RYS. 7. MASA FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO	69
RYS. 8. MASA SOLANKI.....	70
RYS. 9. ZAWARTOŚĆ WODY W MIĘSIE FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	72
RYS. 10. ZAWARTOŚĆ WODY W SOLANCE.....	72
RYS. 11. ZAWARTOŚĆ TŁUSZCZU W MIĘSIE FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	74
RYS. 12. ZAWARTOŚĆ TŁUSZCZU W SOLANCE.....	74
RYS. 13. ZAWARTOŚĆ SOLI W MIĘSIE FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	76
RYS. 14. ZAWARTOŚĆ SOLI W SOLANCE.....	76
RYS. 15. ZAWARTOŚĆ KWASU OCTOWEGO W MIĘSIE FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	78
RYS. 16. ZAWARTOŚĆ KWASU OCTOWEGO W SOLANCE.	79
RYS. 17. ZAWARTOŚĆ BIAŁKA W MIĘSIE FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	81
RYS. 18. ZAWARTOŚĆ BIAŁKA W SOLANCE.....	81
RYS. 19. ZAWARTOŚĆ AZOTU NIEBIAŁKOWEGO W MIĘSIE FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	83
RYS. 20. ZAWARTOŚĆ AZOTU NIEBIAŁKOWEGO W SOLANCE.	84
RYS. 21. ZAWARTOŚĆ AZOTU LOTNYCH ZASAD AMONOWYCH W MIĘSIE FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	86
RYS. 22. ZAWARTOŚĆ AZOTU LOTNYCH ZASAD AMONOWYCH W SOLANCE.	86
RYS. 23. ZAWARTOŚĆ TRIMETYLOAMINY W MIĘSIE FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	88
RYS. 24. ZAWARTOŚĆ TRIMETYLOAMINY W SOLANCE.....	89

RYS. 25. ZAWARTOŚĆ AMONIAKU W MIĘSIE FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	91
RYS. 26. ZAWARTOŚĆ AMONIAKU W SOLANCE.	91
RYS. 27. ZAWARTOŚĆ AZOTU α -AMINOWEGO W MIĘSIE FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	93
RYS. 28. ZAWARTOŚĆ AZOTU α -AMINOWEGO W SOLANCE.	94
RYS. 29. ZAWARTOŚĆ PRZYROSTU JEDNOSTKOWEGO PHB(R) PRODUKTÓW HYDROLIZY BIAŁKA W MIĘSIE FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	96
RYS. 30. ZAWARTOŚĆ PRZYROSTU JEDNOSTKOWEGO PHB(R) PRODUKTÓW HYDROLIZY BIAŁKA W SOLANCE	96
RYS. 31. ZAWARTOŚĆ PRZYROSTU JEDNOSTKOWEGO PHB(A) PRODUKTÓW HYDROLIZY BIAŁKA W MIĘSIE FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	98
RYS. 32. ZAWARTOŚĆ PRZYROSTU JEDNOSTKOWEGO PHB(A) PRODUKTÓW HYDROLIZY BIAŁKA W SOLANCE	99
RYS. 33. ZAWARTOŚĆ WTÓRNYCH PRODUKTÓW UTLENIANIA TŁUSZCZU W MIĘSIE FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO PRZY ABSORBANCJI 533 nm.	101
RYS. 34. ZAWARTOŚĆ WTÓRNYCH PRODUKTÓW UTLENIANIA TŁUSZCZU W SOLANCE PRZY ABSORBANCJI 533 nm.	101
RYS. 35. ZAWARTOŚĆ HISTAMINY W MIĘSIE FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	103
RYS. 36. ZAWARTOŚĆ HISTAMINY W SOLANCE POZOSTAŁEJ PO SOLENIU FILETÓW ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	104
RYS. 37. LICZBA NADTLENKOWA (LOO) LIPIDÓW MIĘSA SOLONYCH FILETÓW ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	105
RYS. 38. LICZBA ANIZYDYNOWA (LA) W TŁUSZCZU MIĘSA FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	107
RYS. 39. WARTOŚĆ LICZBY KWASOWEJ (LK) W MIĘSIE FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	108
RYS. 40. WARTOŚĆ OGÓLNEGO STOPNIA UTLENIENIA TŁUSZCZU W MIĘSIE FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	110
RYS.41. AKTYWNOŚĆ KATEPSYN MIĘSA FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	115
RYS.42. AKTYWNOŚĆ KATEPSYN W SOLANCE.	116

TAB. 1. PORÓWNANIE CIŚNIENIOWYCH PROCESÓW MEMBRANOWYCH.....	17
TAB. 2. PODSTAWOWY SKŁAD CHEMICZNY MIĘSA FILETÓW ŚLEDZIOWYCH UŻYTYCH W BADANIACH	44
TAB. 3. SKALE OCEN UŻYWANE PRZEZ ZESPÓŁ DO SENSORYCZNEJ OCENY TEKSTURY SOLONYCH FILETÓW ŚLEDZIOWYCH PODCZAS DOJRZEWANIA	57
TAB. 4. MIKROFLORA SOLANKI POZOSTAŁEJ PO SOLENIU FILETÓW ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO..	62
TAB. 5. MIKROFLORA MIĘSA SOLONYCH FILETÓW ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO	66
TAB. 6. OBECNOŚĆ BAKTERII PATOGENNYCH W ANALIZOWANYCH SOLANKACH I MIĘSIE SOLONYCH FILETÓW ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.....	67
TAB. 7. WARTOŚĆ PARAMETRU BARWY MIĘSA FILETÓW SOLONYCH ZE ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	113
TAB. 8. PARAMETRY TEKSTURY MIĘSA FILETÓW SOLONYCH ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	120
TAB. 9. ZAWARTOŚĆ KWASÓW TŁUSZCZOWYCH W TŁUSZCZU MIĘSA FILETÓW SOLONYCH ZE ŚLEDZIA ATLANTYCKIEGO.	127
TAB. 10. ŚREDNIE WARTOŚCI PUNKTOWE UZYSKANE W CZASIE PRZEPROWADZONEJ OCENY SENSORYCZNEJ BADANYCH PRÓB.	129