

PATRYCJA SKWAREK, MAŁGORZATA KARWOWSKA

**WYTŁOKI POMIDOROWE JAKO INNOWACYJNY SKŁADNIK KIELBAS
SUROWO DOJRZEWAJĄCYCH O OBNIŻONEJ ZAWARTOŚCI
AZOTANU(III) SODU**

Streszczenie

Wprowadzenie. Celem badań była ocena wpływu liofilizowanego wytloku pomidorowego na cechy jakościowe surowo dojrzewającego wyrobu mięsnego z obniżonym dodatkiem azotanu(III) sodu. W pracy oceniono wpływ dodatku wytlóków pomidorowych na parametry fizykochemiczne, właściwości przeciwutleniające oraz bezpieczeństwo mikrobiologiczne kielbas surowo dojrzewających z obniżoną ilością azotanu(III) sodu (50 mg/kg) po 3 miesiącach przechowywania. Wyprodukowano 4 warianty doświadczalne kielbas z mięsa wieprzowego różniące się udziałem wytlóków pomidorowych: próbę kontrolną (bez dodatku wytlóków pomidorowych) oraz próby z 0,5-, 1- i 1,5-procentowym udziałem liofilizowanych wytlóków pomidorowych. Wyprodukowane kielbasy poddano analizie: pH, aktywności wody, parametrów barwy (CIE L* a* b*), zawartości amin biogennych. Oceniono również zmianę właściwości antyoksydacyjnych w zależności od ilości zastosowanego dodatku (w stosunku do rodników ABTS^{•+} i DPPH[•]).

Wyniki i wnioski. Przeprowadzono także analizy mikrobiologiczne w celu określenia bezpieczeństwa produktu. Produkty charakteryzowały się podobną aktywnością wody i pH w zakresie odpowiednio 0,83 ÷ 0,86 i 4,74 ÷ 4,93. Zaobserwowano wpływ dodatku wytlóków pomidorowych na wzrost aktywności przeciwutleniającej wraz ze wzrostem stężenia dodatku. Produkt z 1,5-procentowym dodatkiem liofilizowanych wytlóków pomidorowych charakteryzował się także najwyższym udziałem barwy czerwonej (a*), co wpłynęło na wygląd ogólny gotowego produktu. Próby kielbas z dodatkiem wytlóków pomidorowych charakteryzowały się również niższą zawartością putrescyny w porównaniu z próbą kontrolną. Uzyskane wyniki wskazują, iż dodatek wytlóków pomidorowych wpływa na udział barwy czerwonej oraz zwiększenie zdolności antyoksydacyjnych surowo dojrzewającego wyrobu mięsnego. Najbardziej obiecujące wyniki uzyskano dla kielbasy z 1,5-procentowym dodatkiem wytlóków pomidorowych. Wyniki badań sugerują, że produkty uboczne pozyskiwane z przetwórstwa pomidorów mogą być stosowane w przemyśle mięsnym w produkcji wyrobów o obniżonym dodatku azotanu (III) sodu do poprawy ich aktywności antyoksydacyjnych.

Słowa kluczowe: kielbasy surowo dojrzewające, wytloki pomidorowe, azotany, właściwości antyoksydacyjne

*Mgr inż. P. Skwarek, ORCID: 0000-0003-3602-0161; Dr hab., prof. UP M. Karwowska, ORCID: 0000-0002-7206-9715; Katedra Technologii Żywności Pochodzenia Zwierzęcego, Wydział Nauk o Żywności i Biotechnologii, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Skromna 8, 20-704, Lublin;
Kontakt: e-mail: patrycja.skwarek@up.lublin.pl*

Wprowadzenie

Spośród wielu rodzajów artykułów spożywczych produkty mięsne stanowią istotny element w diecie współczesnego człowieka. Kielbasy należą do najstarszych produktów żywnościowych. Współcześnie na całym świecie produkowanych jest wiele rodzajów tych produktów. Związane jest to przede wszystkim z dostępnością różnych rodzajów mięsa jak również metodami przetwarzania przekazywanymi z pokolenia na pokolenie [8]. Jednak szczególne znaczenie dla konsumentów mają kielbasy surowo dojrzewające fermentowane, które cenione są ze względu na właściwości organoleptyczne oraz wartość odżywczą [7]. Właściwości organoleptyczne tych produktów są wynikiem wielu zmian zachodzących w surowcach i składnikach receptury, dzięki aktywności enzymów tkanki mięsnej i obecnych mikroorganizmów [29].

Pomimo rosnącej popularności fermentowanych wyrobów mięsnych, przemysł mięsny znajduje się pod presją zarówno konsumentów, jak i dietetyków, aby wprowadzać w przetwórstwie mięsa innowacje w celu podnoszenia wartości odżywczej przetworów mięsnych [8]. Jedną ze współczesnych strategii jest ograniczenie lub eliminowanie dodatków syntetycznych, głównie azotanów (III) i (V) sodu [29]. Jednak eliminacja tych związków jest dużym wyzwaniem i prowadzi do pewnych problemów technologicznych ze względu na wielokierunkowe funkcje, jakie pełnią one w produktach mięsnych. Odgrywają bowiem ważną rolę w hamowaniu rozwoju drobnoustrojów, nadają charakterystyczny kolor i smak przetworom mięsnym, ale także ograniczają procesy utleniania [21]. Biorąc więc pod uwagę wielokierunkowe właściwości azotanów (III) i (V) sodu, badacze poszukują potencjalnych alternatyw. Wśród nich wiele uwagi poświęcono związkom bioaktywnym, których źródłem mogą być surowce pochodzenia roślinnego. Istnieją bowiem dowody na to, iż związki te ekstrahowane ze źródeł naturalnych posiadają właściwości przeciwutleniające, przeciwdrobnoustrojowe oraz przeciwbakteryjne [12]. Jednym z przykładów surowców bogatych w związki bioaktywne są pomidory, a w szczególności produkty uboczne ich przetwórstwa, takie jak wytloki pomidorowe. Są one doskonałym źródłem karotenoidów, których spożycie przynosi wiele korzyści dla organizmu ludzkiego. Zarówno skórki, jak i nasiona pomidorów bogate są głównie w likopen, β -karoten oraz luteinę. Przetwórstwo pomidorów generuje duże ilości produktów ubocznych, dlatego też pozyskiwanie karotenoidów ze skórki pomidora, mogłoby być dobrym rozwiązaniem pomagającym ograniczyć straty powstające w przetwórstwie żywności, które wpisują się w ideę trendu „zero waste” [6]. Bezpośrednie dodanie wytlóków pomidorowych do żywności, takiej jak produkty mięsne może być także obiecującym sposobem na zaspokojenie wciąż rosnącego zapotrzebowania na naturalne przeciwutleniacze [2]. W tym kontekście zastosowanie wytlóków pomidorowych w produktach mięsnych w celu redukcji dodatku azotanu (III) sodu poprawy barwy oraz zwiększenia aktywności przeciwutleniającej produktów jest ciekawym i nowatorskim rozwiązaniem.

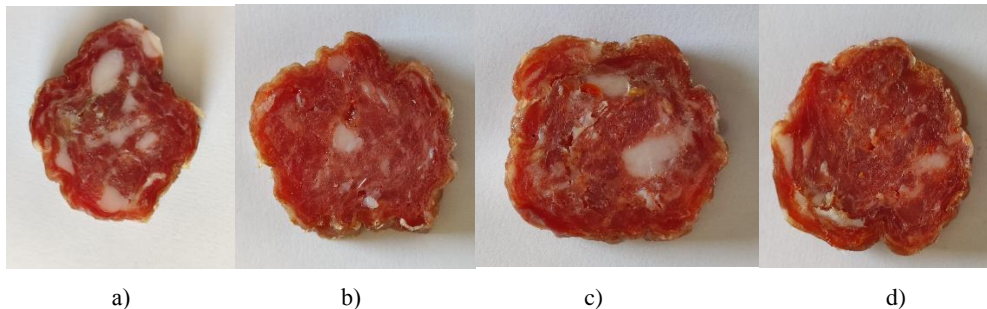
Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu dodatku wytlóków pomidorowych na parametry fizykochemiczne oraz właściwości przeciwutleniające surowo dojrzewających kielbas o obniżonym dodatku azotanu(III) sodu.

Material i metody badań

Material do badań stanowiły surowo dojrzewające kielbasy wyprodukowane w Katedrze Technologii Żywności Pochodzenia Zwierzęcego Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie w warunkach półtechnicznych. Produkty mięsne wytworzono z mięśni szynki oraz słoniny wieprzowej pochodzących od polskich tuczników rasy Wielka Biała Polska, pozyskanych z miejscowej ubojni w 48 h po uboju. Wyprodukowano cztery warianty kielbas z obniżonym dodatkiem azotanu (III) sodu (50 mg kg^{-1}) w stosunku do ilości dopuszczalnej zgodnie z Rozporządzeniem Komisji (UE) nr 1129/2011 [11].

Jako składniki dodatkowe do produkcji kielbas wykorzystano rozdrobnione wytlóki pomidorowe (nasiona i skórki), które wcześniej poddano procesowi liofilizacji. Liofilizowane wytlóki pomidorowe charakteryzowały się właściwościami antyoksydacyjnymi w zakresie od $0,112 \text{ mg Trolox eqv. g}^{-1}$ w badaniach z rodnikiem ABTS^{•+} do $0,120 \text{ mg Trolox eqv. g}^{-1}$ w badaniach z rodnikiem DPPH[•]. Średnia całkowita zawartość fenoli (TPC) wytlóków wynosiła $4,080 \text{ mg gallic acid eqv. g}^{-1}$ [26]. Zawartość składników bioaktywnych, w tym likopenu oraz beta-karotenu, oznaczona w liofilizowanych wytlókach pomidorowych była na poziomie odpowiednio $0,74 \text{ mg}/100 \text{ g}$ i $0,68 \text{ mg}/100 \text{ g}$. Do każdego wariantu dodano także $0,6 \%$ glukozy i $2,8 \%$ mieszaniny pekującej (sól morską + azotan(III) sodu) oraz komercyjne kultury starterowe (Moguntia, Bessa START). Według deklaracji producenta w skład mieszanki wchodziły: *Staphylococcus xylosus* oraz *Pediococcus pentosaceus*. Zgodnie z zaleceniami zastosowano je w ilości 30 g na 50 kg surowca mięsnego. Wychłodzony do temp. $2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ surowiec mięsny i tłuszczowy krojono, a następnie rozdrabniano przy użyciu wilka (KU2-3EK, Mesko-AGD Skarżysko-Kamienna, Polska), w którym zastosowano siatkę o średnicy otworów $0,01 \text{ m}$. Przygotowane surowce mięsne i tłuszczowe podzielono na cztery porcje i przygotowano cztery warianty kielbas: SK – próba kontrolna; STP $0,5 \%$ – próba z $0,5$ -procentowym dodatkiem wytlóków pomidorowych; STP 1% – próba z 1 -procentowym dodatkiem wytlóków pomidorowych; STP $1,5 \%$ – próba z $1,5$ -procentowym dodatkiem wytlóków pomidorowych. Wszystkie składniki mieszano z wykorzystaniem urządzenia typu KU2-3EK (Mesko-AGD, Skarżysko-Kamienna, Polska) z dołączonym mieszadłem typu R4 ($100 \text{ obr. min}^{-1}$, 3 min). Tak przygotowane farsze nadziewano w osłonki włókniste o średnicy 65 mm , formując batony o masie ok. 500 g . Następnie kielbasy ważono i zawieszano w komorze o kontrolowanej temperaturze i wilgotności (ITALFROST-DE RIGO-GS, Pszczyna, Polska) do uzyskania ubytku masy $30 \pm 3 \%$ (17 dni). Warunki produkcji obejmowały: Etap 1 – T $20 \div$

22 °C, RH 55 ÷ 65 %, 3 dni; Etap 2 – T 14 ÷ 16 °C, wilgotność względna 68 ÷ 75 %, 3 dni; Etap 3 – T 13 °C, RH 76 %, 11 dni. Po tym czasie próby pakowano próżniowo w woreczki z polietylenu o małej gęstości (LDPE) i przechowywano w temp. 4 °C przez 3 miesiące (90 dni).



Fot. 1. Przekrój kielbas po okresie chłodniczego przechowywania (90 dni): a) próba kontrolna; b) próba z 0,5-procentowym dodatkiem wyłoków pomidorowych; c) próba z 1-procentowym dodatkiem wyłoków pomidorowych; d) próba z 1,5-procentowym dodatkiem wyłoków pomidorowych.

Fig. 1. Cross-section of sausages after cold storage (90 days): a) control sample; b) sample with 0.5 % addition of tomato pomace; c) sample with 1 % addition of tomato pomace; d) sample with 1.5 % addition of tomato pomace.

Pomiar pH wykonywano w wodnych homogenatach produktów za pomocą pH-metru cyfrowego (CPC-501 Elmetron, Zabrze, Polska) wyposażonego w czujnik temperatury oraz elektrodę pH (ERH-111 Hydromet, Gliwice, Polska).

Aktywność wody (a_w) mierzono dla reprezentatywnych próbek pobranych po wcześniejszym rozdrobieniu całych batonów z poszczególnych partii produktów za pomocą analizatora aktywności wody (Novasina AG, Lachen, Szwajcaria). Analizator został skalibrowany standardami wilgotności Novasina SAL-T (33 %, 75 %, 84 % i 90 % wilgotności względnej).

Pomiar barwy w systemie CIE $L^*a^*b^*$ wykonano za pomocą kolorymetru X-Rite 8200 (X-Rite, Inc., Grand Rapids, MI, USA) na przekrojach kielbas (bezpośrednio po wycięciu prób) metodą odbiciową wykorzystując próby o grubości ok. 50 mm. Każdorazowo przed użyciem kolorymetr był kalibrowany. Średnica pola pomiarowego wynosiła 12 mm. Pomiar prowadzono w zakresie od 360 do 740 nm. Jako źródło światła zastosowano oświetlacz D65 i standardowy obserwator kolorymetryczny 10°. Wyniki wyrażono w jednostkach systemu CIE $L^*a^*b^*$ [10]. Dla każdej próby wykonano pomiary w trzech miejscach przekroju. Całkowitą różnicę barwy (ΔE) podczas przechowywania obliczono zgodnie z AMSA [1].

Analizę amin biogennych (BA) przeprowadzono przy użyciu analizatora aminokwasów AAA 500 (Ingos, Praha, Czechy), wyposażonego w kolumnę jonowymienną

Ostion LG ANB ($7 \times 0,37$ cm, 75°C). Rozdział prowadzono przez stopniową elucję gradientową z użyciem buforów cytrynowych Na^+/K^+ . Roztwory BA przygotowano z buforem rozcieńczającym złożonym z 1,5 mM NaN_3 , 197 mM NaCl , i 73 mM kwasu cytrynowego w wodzie Milli-Q. System składał się z napełniającej kolumny chromatograficznej i stalowej kolumny wstępnej, dwóch pomp chromatograficznych do transportu buforów elucyjnych i odczynnika do derywatywacji, chłodzonej karuzeli na próbki, zaworu dozującego, reaktora termicznego, detektora Vis oraz chłodzonej komory do odczynnik do derywatywacji. Objętość wstrzykniętej próbki wynosiła 100 μL . Temperaturę reaktora ustawiono na 120°C . Zawartość BA (histaminy, tyraminy, putrescyny, kadaweryny, spermidyny, agmatyny i sperminy) oznaczono w odniesieniu do wzorców aminowych dostarczonych przez firmę Ingos (Czechy). Stężenia BA podano w mg kg^{-1} produktu.

Właściwości antyoksydacyjne względem rodnika ABTS^{++} i DPPH^{\bullet} mierzono zgodnie z metodą opisaną przez Junga i wsp. [20], Ferysiuk i wsp. [18] oraz Erela [15] oraz metodą, którą zastosowali: Blois [4], Jung i i wsp. [20], Ferysiuk i wsp. [18] z niewielkimi modyfikacjami.

Analizy mikrobiologiczne obejmowały liczbę bakterii fermentacji mlekowej (LAB), bakterii *Enterobacteriaceae* (EB) oraz *Escherichia coli* (EC). Analizy wykonano przy użyciu automatycznego systemu zliczania drobnoustrojów TEMPO®^{LAB} (Biomerieux, TEMPO® System, Marcy l'Etoile, Francja). Do oznaczeń mikrobiologicznych wykorzystano oryginalne testy TEMPO® do oznaczania liczby bakterii kwasu mlekowego (TEMPO LAB), *Enterobacteriaceae* (TEMPO EB) oraz *Escherichia coli* (TEMPO EC) w produktach spożywczych. Warunki inkubacji zastosowane w testach TEMPO LAB, TEMPO EB i TEMPO EC były następujące: czas inkubacji $40 \div 48$ h (LAB), 22–27 h (EB, EC); temperatura inkubacji: 37°C (LAB) i 35°C (EB, EC). Wyniki wyrażono jako $\log \text{CFU g}^{-1}$.

Doświadczenie przeprowadzono na dwóch partiach surowca. Wszystkie pomiary wykonano w minimum 3 powtórzeniach. Wartości analizowanych zmiennych przedstawiono za pomocą średniej \pm odchylenia standardowe. Normalność rozkładu zmiennych w badanych grupach sprawdzono za pomocą testu Shapiro-Wilka. Różnice między grupami oceniano za pomocą testu ANOVA (wraz z testem post-hoc RIR Tukeya), a w przypadku niespełnienia warunków jego zastosowania testem Kruskala-Wallisa. Przyjęto poziom istotności $p < 0,05$, wskazujący na istnienie istotnych statystycznie różnic lub zależności. Bazę danych oraz analizę statystyczną przeprowadzono w oparciu o program komputerowy Statistica 9.1 (StatSoft, Polska).

Wyniki i dyskusja

Wartości pH i aktywności wody (a_w) doświadczalnych kielbas z różnym poziomem dodatku wytłoków pomidorowych po okresie 3 miesięcy chłodniczego przechodo-

wywania (90 dni) przedstawiono w tabeli 1. Próby kielbas zawierające dodatek wytlóków pomidorowych charakteryzowały się statystycznie niższymi wartościami pH w porównaniu z próbą kontrolną. Wartości kwasowości dla wszystkich prób doświadczalnych były typowe dla produktów mięsnych fermentowanych i kształtowały się w zakresie $4,74 \div 4,93$. Podobne zależności zaobserwowali także Eyiler i Oztan [16], którzy stwierdzili, iż wraz ze wzrostem stężenia proszku pomidorowego zwiększał się również spadek pH w wyrobach mięsnych. Jest to prawdopodobnie związane z niskim pH proszku pomidorowego ($\text{pH } 4,48 \div 5,02$). Kwasowość kielbas po okresie chłodniczego przechowywania opisana w niniejszej pracy była nieznacznie niższa w porównaniu do uzyskanej po zakończeniu procesu produkcji zgodnie z wynikami opublikowanymi przez autorów w poprzedniej pracy [26]. W przypadku aktywności wody zaobserwowano odwrotną zależność w porównaniu do pH. Próba wyrobu mięsnego z 1,5-procentowym dodatkiem wytlóków pomidorowych charakteryzowała się najwyższą wartością tego parametru. Aktywność wody doświadczalnych kielbas kształtowała się w zakresie $0,83 \div 0,86$. Uzyskane wartości omawianego parametru były niższe niż uzyskane w surowo dojrzewających kielbasach analizowanych po zakończonym procesie produkcyjnym [26]. Aktywność wody we wszystkich wariantach wyprodukowanych kielbas doświadczalnych była niższa niż minimalna niezbędna do rozwoju większości patogennych mikroorganizmów [22], co jest pozytywnym zjawiskiem w kontekście trwałości i bezpieczeństwa produktów.

Tabela 1. Wartości pH i aktywności wody (a_w) surowo dojrzewających kielbas po przechowywaniu (90 dni)

Table 1. pH values and water activity (a_w) of dry fermented sausages after storage (90 days)

Parametr Parameter	SK	STP 0,5 %	STP 1 %	STP 1,5 %
pH	$4,93^b \pm 0,03$	$4,77^a \pm 0,02$	$4,75^a \pm 0,01$	$4,74^a \pm 0,01$
a_w	$0,83^a \pm 0,002$	$0,85^{ab} \pm 0,004$	$0,84^a \pm 0,01$	$0,86^b \pm 0,01$

Objaśnienia / Explanatory notes:

W tabeli przedstawiono wartości średnie \pm odchylenia standardowe / Table shows mean values \pm standard deviation; $n = 3$; Warianty / Variants: SK – próba kontrolna; STP 0,5 % – próba z 0,5-procentowym dodatkiem wytlóków pomidorowych; STP 1 % – próba z 1-procentowym dodatkiem wytlóków pomidorowych; STP1,5 % – próba z 1,5-procentowym dodatkiem wytlóków pomidorowych. SK – control sample; STP 0,5 % – sample with 0,5 % addition of tomato pomace; STP 1 % – sample with 1 % addition of tomato pomace; STP1,5 % – sample with 1,5% addition of tomato pomace; a - c – wartości średnie w wierszach oznaczone różnymi małymi literami różnią się statystycznie istotnie (w obrębie danej cechy) przy $p < 0,05$ / mean values in rows denoted by different small superscript letters differ statistically significantly (within a given characteristic) at $p < 0.05$.

W tabeli 2 przedstawiono ilość zidentyfikowanych amin biogennych w doświadczalnych kielbasach surowo dojrzewających po okresie chłodniczego przechowywania (90 dni). Wykazano obecność dwóch amin (putrescyny i kadaweryny) we wszystkich próbach doświadczalnych. Analiza statystyczna wykazała istotne różnice w zawartości ($p \leq 0.05$) pierwszej z nich pomiędzy próbami. Próby z dodatkiem wytlóków pomidorowych charakteryzowały się istotnie niższą zawartością putrescyny w porównaniu z próbą kontrolną. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem udziału dodatku zmniejszała się ilość tej aminy biogennej. Nie zaobserwowano jednak istotnych statystycznie różnic w przypadku kadaweryny. Zawartość putrescyny kształtowała się w zakresie odpowiednio 60 - 120 mg kg⁻¹. Zawartość kadaweryny była taka sama dla wszystkich doświadczalnych kielbas (90 mg kg⁻¹). Całkowita zawartość amin biogennych wyrażona wartościami średnimi w surowo dojrzewających kielbasach wynosiła od 150 mg kg⁻¹ dla próby STP 1,5% do 210 mg kg⁻¹ dla próby SK. De Mey i wsp. [13] porównując zawartość amin biogennych w handlowych kielbasach fermentowanych, uzyskali wyższe stężenia dla obydwu amin (putrescyna: 316 mg kg⁻¹; kadaweryna: 614 mg kg⁻¹). Podobne wyniki uzyskali Borrajo i wsp. [5]. Autorzy ci zauważyli jednak odwrotny do obserwowanego w niniejszych badaniach trend w zawartości putrescyny i kadaweryny, których najmniej było w próbach kielbas z dodatkiem nasion chia i czarnuszki. Odnosząc się natomiast do wyników uzyskanych dla kielbas analizowanych po zakończonym procesie produkcyjnym [26] można zauważyć, iż stężenie putrescyny było wyższe dla kielbas po przechowywaniu, zaś niższe w przypadku zawartości kadaweryny. W kontekście narażenia fermentowanych produktów mięsnych na obecność amin biogennych wyzwaniem dla przemysłu mięsnego jest opracowanie technologii uzyskiwania produktów wolnych lub prawie wolnych od tych związków [19]. Zastosowane rozwiązanie polegające na wzbogaceniu produktów w roślinne dodatki technologiczne wpisuje się w ogólnościwiatowy trend obserwowany w badaniach naukowych w ostatnich latach [27]. W tym kontekście podsumowując uzyskane w niniejszej pracy wyniki można stwierdzić, iż dodatek wytlóków pomidorowych jest ciekawą alternatywą dla obniżenia zawartości putrescyny w wyrobach mięsnych.

Tabela 2. Aminy biogenne surowo dojrzewających kielbas [mg kg⁻¹]Table 2. Biogenic amines of dry fermented sausages [mg kg⁻¹]

Parametr / Parameter	SK	STP 0,5 %	STP 1 %	STP 1,5 %
Putrescyna / Putrescine	120,0 ^c ± 10,0	90,0 ^b ± 10,0	61,0 ^{ab} ± 20,0	60,0 ^a ± 10,0
Kadaweryna / Cadaverine	90,0 ^a ± 10,0	90,0 ^a ± 10,0	90,0 ^a ± 10,0	90,0 ^a ± 10,0
Łącznie / Total	210,0 ^b ± 10,0	180,0 ^{ab} ± 10,0	151,0 ^a ± 20,0	150,0 ^a ± 40,0

Objaśnienia jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Table 1.

W tabeli 3 przedstawiono wyniki pomiarów parametrów barwy badanych prób po 90 dniach przechowywania. Zastosowanie wyłoków pomidorowych miało istotny wpływ na udział barwy czerwonej (a^*) uzyskanych wyrobów surowo dojrzewających. Wykazano statystycznie istotne różnice pomiędzy próbą kontrolną a próbą z dodatkiem 1,5 % surowca roślinnego. Zaobserwowano także tendencję wzrostową tego parametru wraz ze wzrostem stężenia dodatku. Podobne zależności zaobserwowali także Eyler i Oztan [16], którzy stwierdzili, iż proszek pomidorowy pełnił funkcję barwnika, a tym samym zwiększał wartość a^* w analizowanych próbach. Bardzo zbliżone wyniki uzyskali również Savadkoohi i wsp. [25]. Porównując natomiast wyniki kielbas analizowanych po zakończeniu procesu produkcji [26] można stwierdzić, iż kielbasy po 90-dniowym okresie chłodniczego przechowywania charakteryzowały się podobnymi wartościami wszystkich parametrów barwy (L^* a^* b^*), co świadczy o stabilności barwy produktów podczas przechowywania. W przypadku kielbas poddawanych analizie po zakończonej produkcji zaobserwowano natomiast statystycznie istotne różnice w przypadku parametrów L^* oraz b^* [26]. Podsumowując wyniki analizy barwy można stwierdzić, że dodatek wyłoków pomidorowych miał wpływ na parametry barwy, przyczyniając się tym samym do poprawy ogólnego wyglądu wyrobu mięsnego i potencjalnie zwiększenia akceptacji konsumentów.

Tabela 3. Parametry barwy CIE L^* a^* b^* surowo dojrzewających kielbas
Table 3. CIE L^* a^* b^* color parameters of dry fermented sausages

Parametr barwy Color parameter	SK	STP 0,5 %	STP 1 %	STP 1,5 %
L^*	52,30 ^a ± 1,59	48,62 ^a ± 1,23	48,02 ^a ± 3,85	47,05 ^a ± 4,46
a^*	6,58 ^a ± 1,52	11,29 ^{ab} ± 0,19	13,15 ^{ab} ± 1,99	13,93 ^b ± 1,66
b^*	10,56 ^a ± 3,19	11,01 ^a ± 1,33	12,13 ^a ± 1,59	12,46 ^a ± 1,01
ΔE	-	5,99	7,99	9,22

Objaśnienia jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Table 1.

Wyniki aktywności przeciwutleniającej wobec rodnika ABTS^{•+} oraz DPPH[•] przedstawiono w tabeli 4. Stwierdzono istotne różnice właściwości przeciwutleniających pomiędzy próbami surowo dojrzewających kielbas. Wykazano, iż wraz ze wzrostem stężenia dodatku wyłoków pomidorowych wzrasta także aktywność antyoksydacyjna wyrobów mięsnych. Aktywność prób wyrobów mięsnych wobec rodnika DPPH[•] kształtowała się w zakresie 0,033 ÷ 0,080 mg ekwiwalentu Trolox g⁻¹ zaś dla rodnika ABTS^{•+} 0,064 ÷ 0,130 mg ekwiwalentu Trolox g⁻¹. Obserwacje te są zgodne z wynikami innych autorów oceniających wpływ surowców roślinnych bogatych w związki bioaktywne na aktywność przeciwutleniającą produktów mięsnych. Riazi i wsp. [24] wykazali, że produkty mięsne o obniżonej zawartości azotanów z dodatkiem wyłoków

z winogron wykazywały wyższą aktywność przeciwutleniającą w porównaniu z próbkami kontrolnymi. Również Ramli i wsp. [23] zauważyli podobną tendencję. Surowo dojrzewające kielbasy z dodatkiem wyłoków pomidorowych analizowane po zakończonej produkcji charakteryzowały się większą aktywnością przeciwutleniającą wobec rodnika DPPH[•] w porównaniu z tymi po okresie chłodniczego przechowywania i podobną w przypadku rodnika ABTS^{•+} [26]. Jednak w obu tych przypadkach stwierdzono, iż próby z dodatkiem wyłoków pomidorowych wykazywały silniejsze właściwości antyoksydacyjne. Dodatek wyłoków pomidorowych w ilości 1,5 % istotnie zwiększał aktywność przeciwutleniającą produktu mięsnego w porównaniu z dodatkiem 0,5 % wyłoków pomidorowych. Na podstawie uzyskanych wyników można zatem stwierdzić, że wyłoki pomidorowe mogą być składnikiem żywności funkcjonalnej. Dzięki swoim właściwościom przeciwutleniającym mogą być stosowane w przemyśle mięsnym do poprawy aktywności antyoksydacyjnej produktów mięsnych z obniżonym dodatkiem azotanów (III) sodu.

Tabela 4. Aktywność przeciwutleniająca surowo dojrzewających kielbas
Table 4. Antioxidant activity of dry fermented sausages

Parametr / Parameter	SK	STP 0,5 %	STP 1 %	STP 1,5 %
DPPH [•] [mg ekw. Trolox/ g ⁻¹] DPPH [•] [mg Trolox eqv. g ⁻¹]	0,033 ^a ± 0,001	0,051 ^b ± 0,004	0,060 ^b ± 0,002	0,080 ^c ± 0,005
ABTS ^{•+} [mg ekw. Trolox/ g ⁻¹] ABTS ^{•+} [mg Trolox eqv. g ⁻¹]	0,064 ^a ± 0,01	0,100 ^b ± 0,003	0,123 ^c ± 0,001	0,130 ^c ± 0,001

Objaśnienia jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Table 1.

Wyniki analiz mikrobiologicznych zostały przedstawione w tabeli 5. Nie zaobserwowano różnic w liczbie *E. Coli* oraz bakterii z rodziny *Enterobacteriaceae* pomiędzy doświadczalnymi próbkami wyrobów mięsnych. Ich liczba w doświadczalnych kielbasach surowo dojrzewających po okresie chłodniczego przechowywania wynosiła < 10 CFU g⁻¹. Analiza statystyczna wykazała natomiast istotne różnice w liczebności bakterii fermentacji mlekowej. Zaobserwowano bowiem, iż próba z 1,5-procentowym dodatkiem wyłoków pomidorowych charakteryzowała się statystycznie mniejszą liczbą bakterii kwasu mlekowego w porównaniu z pozostałymi próbkami. Porównując uzyskane w niniejszej pracy wyniki z wynikami innych autorów można zaobserwować, iż większość z nich odnotowała spadek liczby bakterii z grupy *Enterobacteriaceae* jako efekt dodatku surowców roślinnych bogatych w składniki bioaktywne [3, 5, 26]. Liczba bakterii fermentacji mlekowej w doświadczalnych surowo dojrzewających wyro-

bach mięsnych z dodatkiem wytlóków pomidorowych kształtowała się w zakresie $7,24 \div 7,96 \log \text{CFU g}^{-1}$. Uzyskane wartości świadczą o prawidłowym przebiegu procesu fermentacji podczas produkcji wyrobów mięsnych. Zaobserwowano, że dodatek wytlóków pomidorowych na poziomie 1,5 % hamował namnażanie się bakterii z tej grupy. Odwrotną zależność zaobserwowali Borrajo i wsp. [5], którzy wykazali, że dodatek nasion chia lub czarnuszki nasilał proliferację bakterii LAB. Porównując natomiast wyniki uzyskane dla kielbas analizowanych po zakończeniu produkcji [26] można zaobserwować, że liczba bakterii fermentacji mlekowej była nieznacznie niższa w przypadku wyrobów poddawanych analizie po okresie chłodniczego przechowywania. Obniżenie liczby bakterii mogło być spowodowane nagromadzeniem kwasu mlekowego, który hamował rozwój bakterii mlekowych, o czym może również świadczyć niższe pH prób kielbas fermentowanych wyprodukowanych z dodatkiem wytlóków pomidorowych.

Tabela 5. Wyniki analiz mikrobiologicznych surowo dojrzewających kielbas

Table 5. The results of microbiological analyzes of dry fermented sausages

Bakteria / Bacteria	SK	STP 0,5 %	STP 1,0 %	STP 1,5 %
<i>Enterobacteriaceae</i> [log CFU g ⁻¹]	< 10	< 10	< 10	< 10
<i>Lactic acid bacteria</i> [log CFU g ⁻¹]	7,77 ^b ± 0,11	7,96 ^b ± 0,28	7,61 ^{ab} ± 0,09	7,24 ^a ± 0,14
<i>Escherichia coli</i> [log CFU g ⁻¹]	< 10	< 10	< 10	< 10

Objaśnienia jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Table 1.

Włączenie surowca bogatego w związki bioaktywne, takie jak wytloki pomidorowe podczas produkcji surowo dojrzewających kielbas stanowi jedną z nowatorskich strategii rozwoju produktów mięsnych z obniżonym dodatkiem azotanów(III) i (V) sodu zgodnie z ideą „czystej etykiety”. Wyniki uzyskane w przeprowadzonych badaniach wskazują, że redukcja azotanów do poziomu 50 mg kg⁻¹ z jednoczesnym dodatkiem wytlóków pomidorowych pozwala na uzyskanie fermentowanych kielbas surowo dojrzewających o dobrych właściwościach fizykochemicznych z jednoczesnym podniesieniem ich właściwości antyoksydacyjnych. Zmniejszenie dodatku azotanów(III) sodu do poziomu 50 mg kg⁻¹ zmniejsza także ryzyko tworzenia N-nitrozozwiązków, a dodatek wytlóków pomidorowych bogatych w związki o działaniu przeciwutleniającym podwyższa aktywność przeciwutleniającą produktów mięsnych. Zastosowane wytloki pomidorowe charakteryzowały się bowiem silnymi właściwościami antyoksydacyjnymi wobec rodnika ABTS^{•+} oraz DPPH[•], jak również miały w swoim składzie dużą całkowitą zawartość fenoli [24]. Mogą być one zatem stosowane jako naturalny

dodatek do produkcji kielbas surowych dojrzewających z obniżonym dodatkiem azotanu(III) sodu. Możliwość wykorzystania tego produktu ubocznego w przetwórstwie mięsa wspiera działania w kierunku zmniejszenie strat żywności.

Wnioski

1. Dodatek wyłoków pomidorowych skutecznie zwiększył potencjał antyoksydacyjny surowo dojrzewających kielbas, co prawdopodobnie wynika z wzbogacenia produktów w związki fenolowe. Produkt zawierający 1,5 % dodatku wyłoków pomidorowych charakteryzował się najsilniejszymi właściwościami antyoksydacyjnymi.
2. Zwiększenie stężenia dodatku wyłoków pomidorowych spowodowało zwiększenie udziału barwy czerwonej produktu mięsnego, co może mieć pozytywny wpływ na akceptację konsumentów.
3. Dodatek wyłoków pomidorowych skutecznie obniżał zawartość putrescyny oraz całkowitą zawartość amin biogennych w analizowanych wyrobach mięsnych, co pozytywnie wpływa na bezpieczeństwo produktów zmniejszając potencjalne ryzyko powstawania N-nitrozoamin.
4. Dodatek surowca roślinnego na poziomie 1,5 % hamował wzrost bakterii kwasu mlekowego w kielbasach surowo dojrzewających, co może być efektem nagromadzenia kwasu mlekowego.

Literatura

- [1] AMSA. Meat Color Measurements Guidelines; American Meat Science Association: Savoy, IL, USA, 2012.
- [2] Azabou S., Abid Y., Sebi H., Felfoul I., Gargouri A., Attia H.: Potential of the solid-state fermentation of tomato by products by *Fusarium solani* pisi for enzymatic extraction of lycopene. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2016, 68, 280–287.
- [3] Bazargani-Gilani B., Aliakbari J., Tajik H.: Effect of pomegranate juice dipping and chitosan coating enriched with *Zataria multiflora* Boiss essential oil on the shelf-life of chicken meat during refrigerated storage. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2015, 29, 280–287.
- [4] Blois M.S.: Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature*, 1958, 181, 1199–1200.
- [5] Borrajo P., Karwowska M., Stasiak D.M., Lorenzo J.M., Żyśko M., Solska E.: Comparison of the Effect of Enhancing Dry Fermented Sausages with *Salvia hispanica* and *Nigella sativa* Seed on Selected Physicochemical Properties Related to Food Safety during Processing. *Appl. Sci.*, 2021, 11, 9181.
- [6] Calvo M.M., Garcia M.L., Selgas M.D.: Dry fermented sausages enriched with lycopene from tomato peel. *Meat Sci.*, 2008, 80, 167–172.
- [7] Campbell-Platt G.: Fermented meats - A world perspective. In.: *Fermented Meats*. Eds. G. Campbell-Platt, P.E. Cook. Blackie Academic & Professional, New York, USA, 1995, pp. 39–52.
- [8] Carballo J.: Sausages: Nutrition, Safety, Processing and Quality Improvement. *Foods*, 2021, 10, 890.

- [9] Cegielka A.: "Clean label" as one of the leading trends in the meat industry in the world and in Poland- A review. *Rocz. Państw. Zakł. Hig.*, 2020, 71, 43–55.
- [10] Commission Internationale de l'Éclairage: Recommendations on Uniform Colour Spaces, Colour Difference Equations, Psychometric Color Terms; Supplement No. 2; Bureal Central de la CIE: Paris, France, 1978.
- [11] Commission Regulation (EU). No. 1129/2011 of 11 November 2011 amending Annex II to Regulation (EC) No. 1333/2008 of the European Parliament and of the Council by establishing a Union list of food additives. *J. Eur. Union*, 2011, 295, 1–177.
- [12] De Andrade Lima M., Kestekoglou I., Charalampopoulos D., Chatzifragkou A.: Supercritical Fluid Extraction of Carotenoids from Vegetable Waste Matrices. *Molecules*, 2019, 24, 466.
- [13] De Mey E., De Klerck K., De Maere H.L., Derdelinckx G., Peeters M.C., Fraeye I., Heyden Y.V., Paelinck H.: The occurrence of N-nitrosamines, residual nitrite and biogenic amines in commercial dry fermented sausages and evaluation of their occasional relation. *Meat Sci.*, 2014, 96, 821–828.
- [14] dos Santos Cruxen C.E., Graciele C., Funck D., Haubert L., da Silva Dannenber D., de Lima Marques J., Chaves F.C., Silvaab W.P., Fiorentini A.M.: Selection of native bacterial starter culture in the production of fermented meat sausages: Application potential, safety aspects, and emerging technologies. *Food Res. Int.*, 2019, 122, 371–382.
- [15] Erel O.: A novel automated direct measurement method for total antioxidant capacity using a new generation, more stable ABTS radical cation. *Clin. Biochem.*, 2004, 37, 277–285.
- [16] Eyiler E., Oztan A.: Production of frankfurters with tomato powder as a natural additive. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2011, 44, 307–311.
- [17] Ferreres F., Taveira M., Pereira D.M., Valentão P., Andrade P.B.: Tomato (*Lycopersicon esculentum*) seeds: New flavonols and cytotoxic effect. *J. Agric. Food Chem.*, 2010, 58, 2854–2861.
- [18] Ferysiuk K., Wójciak K.M., Materska M.: Phytochemical profile of *Silybum marianum* (L.) Gaertn. and Graminis rhizoma and its influence on the bioactivity and shelf life of industrially produced pâté. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2020, 55, 1586–1598.
- [19] Grootveld M., Percival B.C., Zhang J.: Extensive chemometric investigations of distinctive patterns and levels of biogenic amines in fermented foods: Human health implications. *Foods*, 2020, 9, 1807.
- [20] Jung S., Choe J., Kim B., Yun H., Kruk Z.A., Jo C.: Effect of dietary mixture of gallic acid and linoleic acid on antioxidative potential and quality of breast meat from broilers. *Meat Sci.*, 2010, 86, 520–526.
- [21] Ma L., Hu L., Feng X., Wang S.: Nitrate and nitrite in health and disease. *Aging Dis*, 2018, 9, 938–945.
- [22] Principles of preservation of shelf-stable dried meat products. [on line] USDA – United States Department of Agriculture. Dostęp w Internecie [24.10.2014]: https://www.fsis.usda.gov/shared/PDF/FSRE_SS_7Principles.pdf
- [23] Ramli A.N.M., Manap N.W.A., Bhuyar P., Azelee N.I.W.: Passion fruit (*Passiflora edulis*) peel powder extract and its application towards antibacterial and antioxidant activity on the preserved meat products. *Appl. Sci.*, 2020, 2, 1748.
- [24] Riazi F., Zeynali F., Hoseini E., Behmadi H., Savadkoohi S.: Oxidation phenomena and color properties of grape pomace on nitrite-reduced meat emulsion systems. *Meat Sci.*, 2016, 121, 350–358.
- [25] Savadkoohi S., Hoogenkamp Shamsi K., Farahnaky A.: Color, sensory and textural attributes of beef frankfurter, beef ham and meat-free sausage containing tomato pomace. *Meat Sci.*, 2014, 97, 410–418.
- [26] Skwarek P., Karwowska M.: Fatty Acids Profile and Antioxidant Properties of Raw Fermented Sausages with the Addition of Tomato Pomace. *Biomolecules*, 2022, 12(11), 1695.

- [27] Świder O., Wójcicki M., Roszko M.L.: Aminy biogenne – oszacowanie ryzyka spożycia i możliwości ograniczenia ich formowania w żywności fermentowanej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2021, 28, 2 (127), 21 – 35.
- [28] Toldrá F.: Biochemistry of fermented meat. In.: *Food Biochemistry and Food Processing*. Eds. J. Wiley. Hoboken, NJ, USA, 2012, pp. 331–343.
- [29] Ursachi C.S., Perta-Crisan S., Munteanu F.D.: Strategies to improve meat products' quality. *Foods*, 2020, 9, 1883.

TOMATO POMACE AS AN INNOVATIVE INGREDIENT FOR NITRATE-REDUCED DRY FERMENTED SAUSAGES

S u m m a r y

Background. The aim of the study was to evaluate the effect of freeze-dried tomato pomace on the quality of dry fermented meat products with reduced nitrogen compounds. In this study, the effect of the addition of tomato pomace on the physicochemical parameters, antioxidant properties and microbiological safety of dry fermented sausages with reduced nitrate content after three months of storage was evaluated. Four experimental variants of pork sausages differing in the addition of tomato pomace were produced: a control sample and samples with 0.5 %, 1 % and 1.5 % addition of freeze-dried tomato pomace. The sausages produced were analyzed for: pH, water activity, color parameters (CIE L* a* b*), biogenic amine content. The change in antioxidant properties depending on the amount of additive used (in relation to ABTS^{•+} and DPPH[•] radicals) was also evaluated. Microbiological analyses were also carried out to determine product safety.

Results and conclusion. The products were characterized by similar water activity and pH in the range of 0.83 ÷ 0.86 and 4.74 ÷ 4.93, respectively. The effect of tomato pomace addition was observed to increase antioxidant activity with increasing additive concentration. The product with 1.5% addition of freeze-dried tomato pomace also had the highest redness (a*), which affected the overall appearance of the finished product. Sausage samples with the addition of tomato pomace were also characterized by a lower putrescine content compared to the control sample. Thus, the results obtained indicate that the addition of tomato pomace affects the redness and increased antioxidant capacity of dry fermented meat products. The most promising results were obtained for dry fermented sausage with 1.5 % addition of tomato pomace. Therefore, the results suggest that tomato by-products can be used in the meat industry to reduce nitrates in meat products and improve their antioxidant activity.

Key words: dry fermented sausages, tomato pomace, nitrates, antioxidant properties 