

MARZANNA HEŚ, MARTYNA JEŻEWSKA, KRYSZYNA SZYMANDERA-BUSZKA, ANNA GRAMZA-MICHAŁOWSKA

WPLYW DODATKÓW PRZECIWUTLENIAJĄCYCH NA WYBRANE WSKAŹNIKI WARTOŚCI ODŻYWCZEJ MIĘSA SUSZONEGO

Streszczenie

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu dodatku ekstraktów etanolowych tymianku, zielonej herbaty, handlowego ekstraktu rozmarynu i butylohydroksytoluenu (BHT) na stabilność oksydacyjną oraz zmniejszanie strat wartości odżywczej mięsa liofilizowanego przechowywanego w temp. 18 - 20 °C. Ekstrakty etanolowe tymianku i herbaty naniesiono na powierzchnię mięsa w ilości 0,05 %, natomiast ekstrakt rozmarynu oraz BHT w ilości 0,02 %, w stosunku do masy tłuszczu. Próbę odniesienia stanowiła próba bez dodatków. Stopień utlenienia tłuszczu przechowywanego mięsa określono na podstawie zmian zawartości nadtlenków oraz substancji reagujących z kwasem 2-tiobarbiturowym (TBARS), natomiast wartość odżywczą oceniono na podstawie zawartości tiaminy oraz aminokwasów egzogennych – lizyny i metioniny.

Zastosowane dodatki nie hamowały powstawania pierwotnych produktów utleniania tłuszczu (nadtlenków i wodoronadtlenków), a ekstrakt tymianku wykazywał silne właściwości prooksydacyjne. Przeciwutleniające działanie wszystkich dodatków obserwowano w stosunku do wtórnych produktów oksydacji lipidowej, oznaczonych jako TBARS. Żaden z dodatków nie wykazywał działania ochronnego w stosunku do aminokwasów egzogennych. W próbach z dodatkiem ekstraktu rozmarynu stwierdzono największe straty dostępnej lizyny, które wyniosły ok. 51 %. Największy spadek zawartości dostępnej metioniny, w ilości około 41 %, stwierdzono w próbach z dodatkiem ekstraktu tymianku. Działanie ochronne przeciwutleniaaczy obserwowano w stosunku do tiaminy. W próbach z dodatkiem BHT i ekstraktu rozmarynu stwierdzono istotnie mniejsze straty witaminy w porównaniu z próbą kontrolną.

Słowa kluczowe: mięso, liofilizacja, utlenianie lipidów, przeciwutleniacze, wartość odżywcza

Wprowadzenie

Liofilizacja jest skuteczną metodą przedłużania trwałości surowców, a jeśli proces jest odpowiednio prowadzony – umożliwia również zachowanie wysokiej jakości zarówno surowców, jak i przygotowywanych z nich potraw. Samo suszenie nie gwa-

Dr M. Heś, mgr inż. M. Jeżewska, dr inż. K. Szymandera-Buszka, dr inż. A. Gramza-Michałowska, Katedra Technologii Żywności Człowieka, Wydz. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań

rantuje jednak pełnej trwałości – pozwala zahamować rozwój mikroorganizmów, nie zatrzymuje jednak reakcji jęczenia oksydacyjnego tłuszczu w przechowywanych suszach. Porowata struktura produktów liofilizowanych stanowi duży problem w trakcie przechowywania, ponieważ zwiększa powierzchnię kontaktu fazy stałej z tlenem. Pory wypełnione są powietrzem, a tlen łatwo dyfunduje do wnętrza struktur, przez co oksydacja tłuszczu zachodzi w całej objętości [33, 39]. Zarówno pierwotne (nadtlenki), jak i wtórne (głównie aldehydy) produkty utleniania tłuszczu są bardzo reaktywne i łatwo wchodzi w reakcje z niemal wszystkimi składnikami żywności [8, 16, 36]. Dotyczy to zwłaszcza białek, które należą do cennych składników diety i powinny być chronione we wszystkich procesach związanych z obróbką technologiczną. Zachowanie ich wysokiej wartości odżywczej jest konieczne podczas produkcji przetworów mięsnych, ponieważ białka mięsa są pełnowartościowe i zawierają niezbędne aminokwasy [10]. Wartość odżywczą białek mięsa determinuje skład ilościowy i jakościowy aminokwasów oraz ich podatność na hydrolizę enzymami trawiennymi. Obniżenie strawności i stopnia przyswajalności aminokwasów następuje na skutek tworzenia się wiązań sieciujących w kompleksach białkowo-lipidowych oraz reakcji grup funkcyjnych aminokwasów z produktami oksydacji tłuszczu. Dotyczy to szczególnie grupy aminowej, sulfhydrylowej i hydroksylowej [27]. Spośród czynników warunkujących wysoką wartość odżywczą mięsa i jego przetworów, prócz składu aminokwasowego i strawności białka, zasadnicze znaczenie ma wysoka zawartość tiaminy (wit. B₁). Tiamina jest witaminą wyjątkowo wrażliwą na zmiany środowiska i przetwarzanie. W produktach mięsnych straty tiaminy uzależnione są od rodzaju zastosowanej obróbki technologicznej, temperatury, czasu trwania procesu oraz zawartości tłuszczu [19].

Mięso w formie suszu jest atrakcyjnym surowcem do produkcji koncentratów obiadowych czy dań gotowych. Z uwagi jednak na wysoką zawartość tłuszczu po suszeniu, jest to produkt wysoce labilny i podatny na zmiany oksydacyjne, dlatego konieczne jest zastosowanie dodatkowych metod ograniczających utlenianie tłuszczu. Obok odpowiednich warunków pakowania (np. w atmosferze modyfikowanej) i materiałów opakowaniowych nieprzepuszczalnych dla tlenu i światła, najskuteczniejszą metodą jest dodatek związków o działaniu przeciwutleniającym. Z uwagi na to, że zastosowanie syntetycznych przeciwutleniaczy (np. BHT, BHA) w przetwórstwie żywności podlega ścisłym regulacjom prawnym [30], poszukuje się nowych źródeł związków o aktywności przeciwutleniającej. Polecany jest dodatek antyoksydantów naturalnych – witamin o właściwościach przeciwutleniających (witaminy C i E) oraz związków polifenolowych ekstrahowanych z wielu roślin, w tym ziół i przypraw [1]. Szczególnie istotne zdaje się być poszukiwanie odpowiednich form ich zastosowania oraz ocena ich skuteczności w przetworach mięsnych o różnym stopniu przetworzenia.

Celem pracy było określenie wpływu dodatku ekstraktów etanolowych tymianku, zielonej herbaty, handlowego ekstraktu rozmarynu i BHT na stabilność oksydacyjną

oraz zmniejszanie strat wartości odżywczej mięsa liofilizowanego przechowywanego w temp. pokojowej.

Material i metody badań

Jako przeciwutleniacze do badań wykorzystano ekstrakty roślinne oraz syntetyczny przeciwutleniacz BHT. Zieloną herbatę i tymianek zakupiono w handlu detalicznym, ekstrakt rozmarynu w firmie Naturex (Francja), natomiast BHT w firmie Merck (Niemcy). Proces ekstrakcji zielonej herbaty i tymianku wykonywano metodą Gramzy i wsp. [5]. Materiał roślinny (100 g) mielono i macerowano przez 24 h z użyciem 96 % etanolu, który następnie usuwano w wyparce próżniowej w temperaturze 50 – 60 °C. Uzyskane ekstrakty w postaci proszku przechowywano w chłodnym i ciemnym miejscu.

Do produkcji mięsa liofilizowanego wykorzystano świeżą karkówkę zakupioną u lokalnego dostawcy. Mięso rozdrobniono w wilku o średnicy oczek 3 mm, a następnie gotowano w parze w temp. 105 °C w ciągu 20 min i ogrzewano przez 4 h w temp. 70 °C. Po ostudzeniu mięso dzielono na porcje, zamrażano i liofilizowano w ciągu 24 h. W zliofilizowanym mięsie oznaczano skład podstawowy – zawartość wody [25], białka [26] i tłuszczu [24]. Produkt podzielono na 5 równych części, które zważono z dokładnością do 0,01 g. Jedną część zostawiono jako próbę kontrolną bez żadnych dodatków, a na powierzchnię pozostałych naniesiono przeciwutleniacze w postaci rozтворów etanolowych. Poziom dodatku antyoksydantów ustalony został na podstawie oznaczonej zawartości tłuszczu i wynosił odpowiednio: syntetyczny BHT oraz handlowy ekstrakt rozmarynu – 0,02 %, etanolowy ekstrakt tymianku i herbaty – 0,05 %, w stosunku do masy tłuszczu. Po naniesieniu przeciwutleniaczy mięso zostawiono przez noc w chłodnym pomieszczeniu w celu odparowania etanolu, następnie dzielono na mniejsze części i pakowano w woreczki z folii polietylenowej. Pomiarów dokonywano bezpośrednio po przygotowaniu oraz po 6, 12, 18 i 24 tygodniach przechowywania prób w temp. 18 - 20 °C, bez dostępu światła.

Szybkość utleniania lipidów określano na podstawie zmian zawartości nadtlenków [23] oraz substancji reagujących z kwasem 2-tiobarbiturowym (metoda destylacyjna) [22]. Ekstrakcję tłuszczu prowadzono metodą Folcha [20]. Wpływ utlenionego tłuszczu na białko produktu charakteryzowano przez określenie zmian zawartości przyswajalnej lizyny i metioniny, oznaczanych kolorymetrycznie. Pomiar zawartości dostępnej lizyny polegał na oznaczeniu ilości wolnych grup ε-aminowych lizyny z wykorzystaniem kwasu 2,4,6-trinitrobenzenosulfonowego (TNBS). Reakcję prowadzono przez 75 min w temp. 40 °C, natomiast hydrolizę z użyciem stężonego HCl przez 2 h [6, 13]. Oznaczanie zawartości dostępnej metioniny polegało na hydrolizie enzymatycznej białka w obecności pankreatyny oraz wywołaniu reakcji barwnej grup

sulfonowych metioniny z nitroprusydkiem sodu [17, 21]. Zawartość tiaminy oznaczano metodą tiochromową, przy użyciu enzymu diastazy [2, 29].

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej. Analizę najmniejszych istotnych różnic przeprowadzono w programie Statistica 7.1, za pomocą statystyk ANOVA z wykorzystaniem wariancji jednoczynnikowej. Wnioskowanie dokonano na poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Wyniki składu podstawowego badanego produktu (tab. 1) posłużyły do ustalenia wielkości dodatku przeciwutleniaczy, które dozowano w stosunku do zawartości tłuszczu w mięsie. Dane dotyczące zawartości białka zostały wykorzystane przy przeliczaniu zawartości dostępnej lizyny na białko. Znajomość zawartości wody była konieczna do zmodyfikowania metody ekstrakcji tłuszczu poprzez dodatek odpowiedniej ilości wody tak, by otrzymać dwie niemieszające się fazy.

Tabela 1

Skład chemiczny mięsa suszonego.
Chemical composition of dried meat.

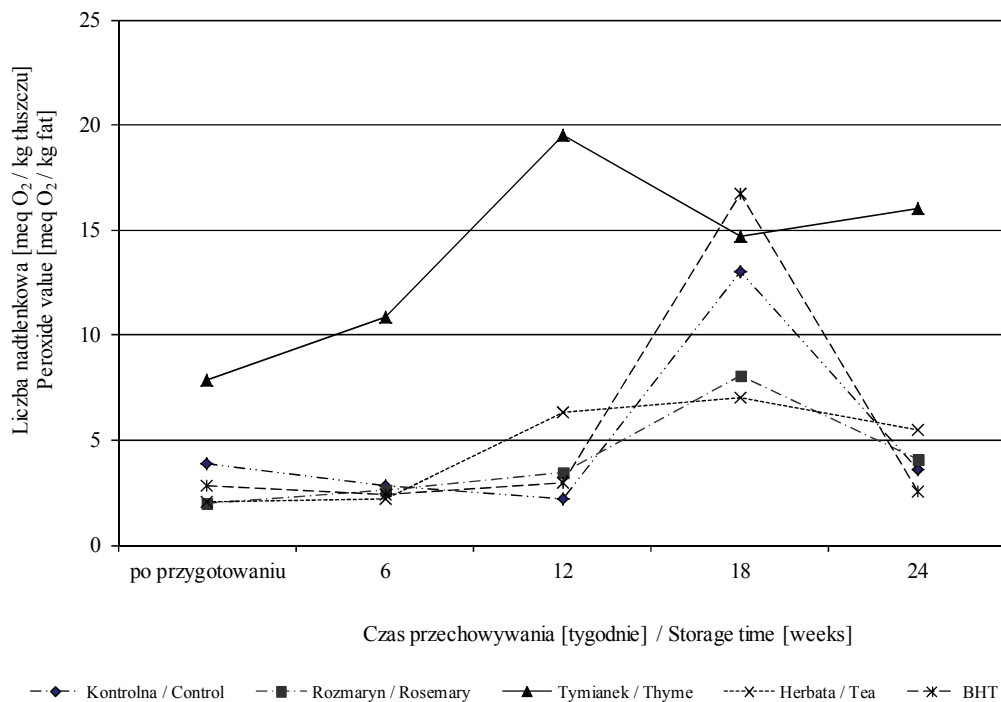
Składnik / Component	Zawartość / Content [%]
Woda / Water	6,95 ± 0,32
Tłuszcz / Fat	43,32 ± 1,15
Białko / Protein	48,34 ± 0,63

Zawartość wody w produktach suszonych waha się od 2 do kilkunastu procent, w zależności od metody suszenia. Wilgotność, oznaczona w badanym produkcie na poziomie 7 %, mieściła się w granicach typowej wilgotności mięsa suszonego [12, 14, 28].

Zmiany zawartości wskaźników utleniania tłuszczu w poszczególnych próbach w całym okresie przechowywania nie wykazywały stałej tendencji wzrostowej lub spadkowej (rys. 1 i 2), co świadczy o dynamicznym przebiegu procesów oksydacyjnych.

Zastosowane dodatki nie hamowały powstawania pierwotnych produktów utleniania tłuszczu, a ekstrakt tymianku wykazywał silne właściwości prooksydacyjne (rys. 1). W próbach z dodatkiem tymianku stwierdzono najwyższą wartość liczby nad-tlenkowej już w początkowym okresie, tuż po przygotowaniu. Oznaczona ilość pierwotnych produktów utleniania była ponad dwukrotnie większa w stosunku do próby

kontrolnej i nawet trzykrotnie wyższa w porównaniu z próbkami z pozostałymi dodatkami.

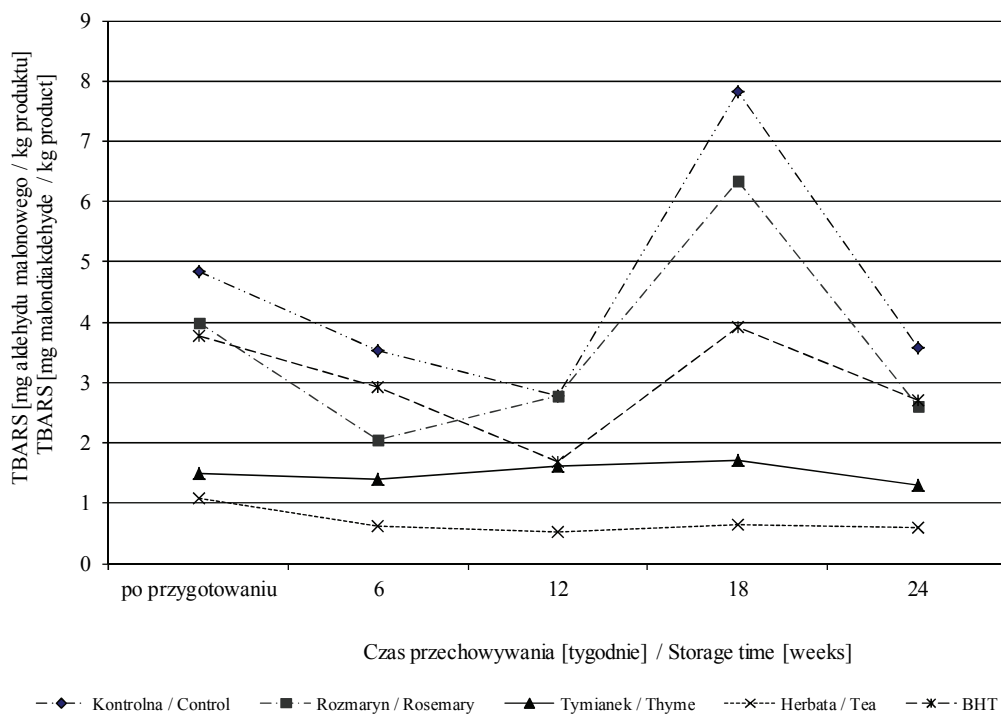


Rys. 1. Zmiany wartości liczby nadtlenkowej podczas przechowywania mięsa liofilizowanego.
Fig. 1. Changes in peroxide value in freeze-dried meat during storage.

Stosunkowo niewiele jest w literaturze danych dotyczących aktywności antyoksydacyjnej tymianku. Istnieją doniesienia, że efektywność olejków eterycznych tymianku, jako pierwotnych przeciwutleniaczy, uzależniona jest od gatunku rośliny, z której otrzymywane są związki czynne [36]. W układach modelowych nie udowodniono jednak ich prooksydacyjnego działania. Ekstrakt rozmarynu i BHT nie miały wpływu na zawartość nadtlenków w mięsie liofilizowanym – wartości liczby nadtlenkowej w próbkach z tymi dodatkami nie różniły się statystycznie od wartości próby kontrolnej. Zawartość nadtlenków w próbce kontrolnej była mała w porównaniu z oznaczoną w liofilizowanym mięsie tuńczyka przez Rahman i wsp. [28], zwłaszcza biorąc pod uwagę ponad 20-krotnie większą zawartość tłuszczu w liofilizowanej karkówce. Stabilność oksydacyjna produktu bezpośrednio związana jest z jego składem podstawowym, strukturą i warunkami przechowywania. Im większa jest zawartość tłuszczu, tym mniejszą odpornością na utlenianie charakteryzuje się produkt [34, 38]. W przypadku produktów suszonych, a zwłaszcza liofilizowanych, istotny wpływ na

stopień zmian oksydacyjnych ma również porowatość i rozwinięta powierzchnia kontaktu z tlenem [3, 14].

W przeprowadzonym doświadczeniu wszystkie przeciwutleniacze hamowały powstawanie substancji reagujących z kwasem 2-tiobarbiturowym. Przez cały okres badań ich zawartość była istotnie mniejsza w próbach z dodatkami w porównaniu z próbą kontrolną (rys. 2). Najwyższą aktywność antyoksydacyjną wykazywały ekstrakty herbaty i tymianku. W końcowym okresie przechowywania zawartość TBARS oznaczona w mięsie z tymi dodatkami była odpowiednio 6- i 3-krotnie mniejsza w porównaniu z próbą kontrolną.

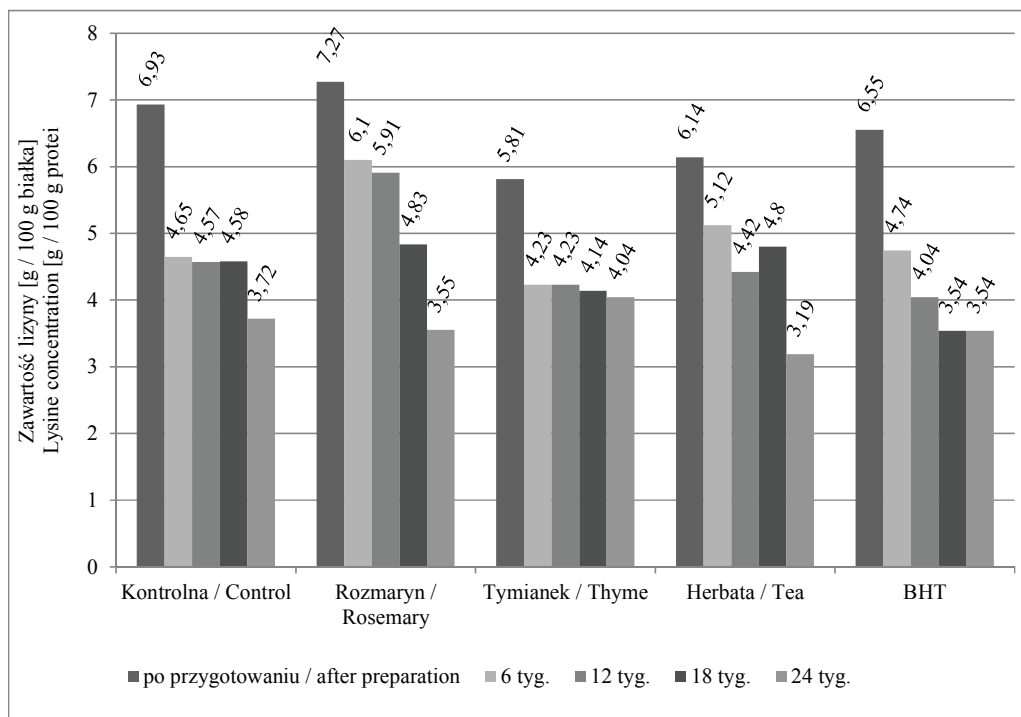


Rys. 2. Zmiany zawartości TBARS podczas przechowywania mięsa liofilizowanego.

Fig. 2. Changes in content of TBARS in freeze-dried meat during storage.

W próbach z BHT i ekstraktem rozmarynu zawartość wtórnych produktów utleniania była mniejsza w porównaniu z próbą bez dodatków o ponad 25 %. Aktywność przeciwutleniającą badanych dodatków w stosunku do wtórnych produktów oksydacji lipidów mięsa i jego przetworów, potwierdzono w licznych badaniach [4, 7, 9, 18, 31, 35].

Jednym z celów pracy była ocena wpływu obecności produktów utleniania tłuszczu na wartość odżywczą mięsa suszonego. Wieprzowina jest dobrym źródłem witaminy B₁ oraz charakteryzuje się korzystnym składem aminokwasów (w tym egzogennych), dlatego zawartość tych składników przyjęto za wymierny wskaźnik wartości żywieniowej badanego mięsa.

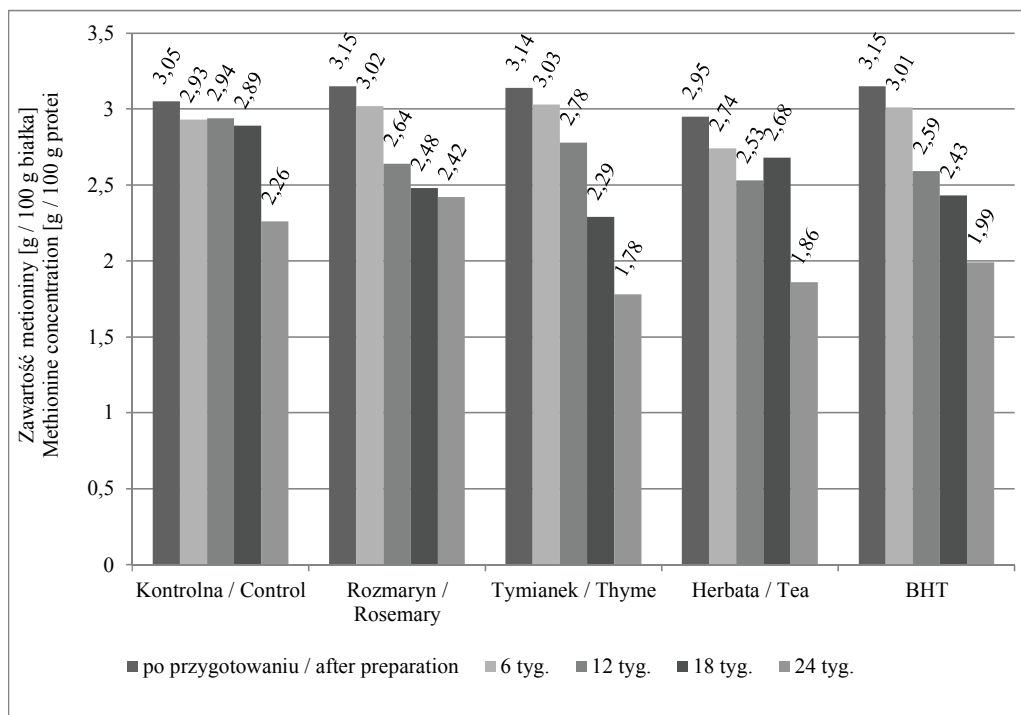


Rys. 3. Zmiany zawartości dostępnej lizyny podczas przechowywania mięsa liofilizowanego.

Fig. 3. Changes in content of available lysine in freeze-dried meat during storage.

W mięsie liofilizowanym żaden z dodatków przeciwutleniających nie wykazywał właściwości ochronnych w stosunku do dostępnej lizyny i metioniny (rys. 3 i 4). We wszystkich badanych próbach stwierdzono istotne zmniejszenie zawartości lizyny już w początkowym etapie przechowywania, po 6 tygodniach. Po 24 tygodniach przechowywania w próbie z dodatkiem ekstraktu zielonej herbaty stwierdzono istotnie mniejszą zawartość tego aminokwasu w porównaniu z próbą kontrolną. Pozostałe dodatki nie miały statystycznie istotnego wpływu na stabilność lizyny w liofilizowanym mięsie. W końcowym etapie doświadczenia największe straty tego aminokwasu stwierdzono w mięsie z dodatkiem ekstraktu rozmarynu – wynosiły one 51,2 %, natomiast najmniejsze w mięsie z ekstraktem tymianku – 30,5 % (rys. 3). W przypadku metioni-

ny najmniejsze straty po 24 tygodniach doświadczenia obserwowano w próbie z dodatkiem ekstraktu rozmarynu (19,7%). W mięsie z dodatkiem BHT oraz ekstraktu zielonej herbaty zawartość dostępnej metioniny zmniejszyła się odpowiednio o 33,7 i 32,0%. W próbach z ekstraktem tymianku straty dostępnej metioniny były największe i wynosiły 41,4% (rys. 4).

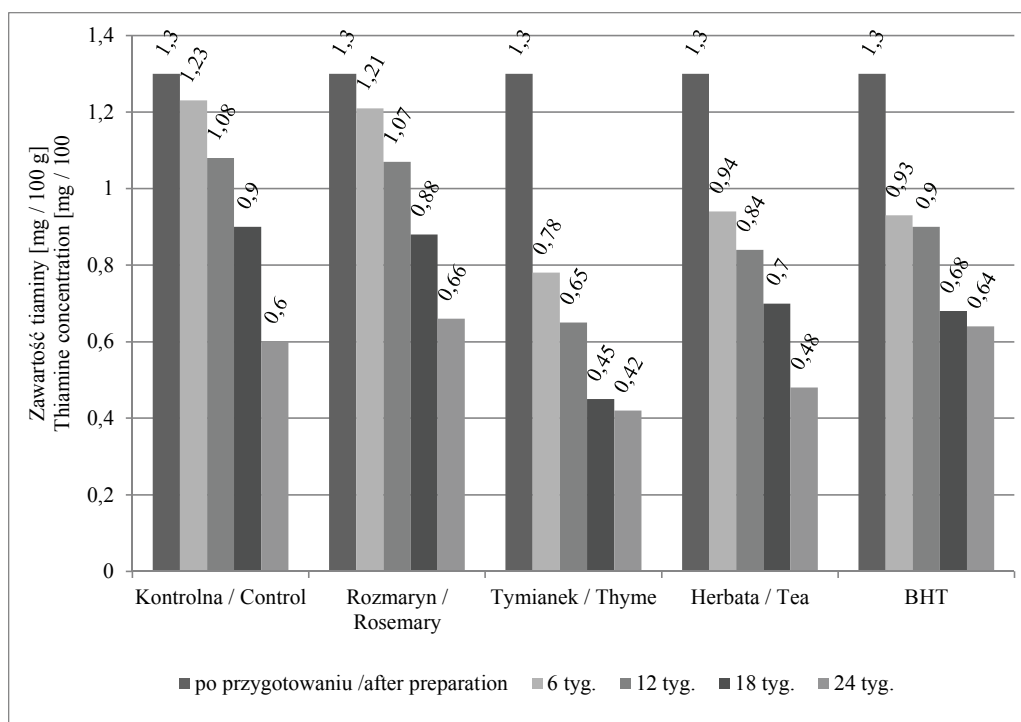


Rys. 4. Zmiany zawartości dostępnej metioniny podczas przechowywania mięsa liofilizowanego.

Fig. 4. Changes in content of available methionine in freeze-dried meat during storage.

Tylko nieliczne źródła uwzględniają wpływ produktów utleniania tłuszczu oraz dodatku przeciwutleniaczy na zmiany wartości odżywczej białka mięsa czy innych produktów białkowo-lipidowych. Efekt ochronny przeciwutleniaczy obserwowano w mrożonych pulpetach z mięsa wieprzowego, przy czym największą aktywnością charakteryzował się BHT [9]. Ekstrakty herbaty i rozmarynu wykazywały mniejszą efektywność, jednak po 180 dniach doświadczenia zawartość dostępnej lizyny w próbach z tymi dodatkami była wciąż istotnie większa w porównaniu z próbą kontrolną [9]. Również Korczak i wsp. [15] dowiedli ochronnego działania naturalnych przeciwutleniaczy w stosunku do dostępnej lizyny. W trakcie zamrażalniczego przechowywania pulpetów zastosowanie przeciwutleniaczy pozwoliło także w sposób istotny zmniejszyć straty dostępnej metioniny [9]. Pokorný i Davídek [27] sugerowali, że ok-

sydacyjne modyfikacje białek w pierwszej kolejności inicjowane są przez wodoronadtlenki. Janitz [11] również stwierdził, że kinetyka interakcji między aminokwasami i wodoronadtlenkami jest dużo bardziej intensywna niż w przypadku pochodnych aldehydowych, a reakcje z udziałem pierwotnych produktów utleniania mogą przebiegać z dużą szybkością nawet w temperaturze pokojowej. Zastosowane dodatki przeciwutleniające nie ograniczały powstawania nadtlenków, co mogło wpłynąć na brak działania ochronnego w stosunku do dostępnej lizyny i metioniny.



Rys. 5. Zmiany zawartości tiaminy podczas przechowywania mięsa liofilizowanego.

Fig. 5. Changes in content of thiamine in freeze-dried meat during storage.

Ochronne działanie przeciwutleniaczy w stosunku do tiaminy zawartej w mięsie liofilizowanym potwierdzono w przypadku ekstraktu rozmarynu i BHT (rys. 5). W próbach z dodatkiem ekstraktu rozmarynu straty witaminy B₁ były najmniejsze i wynosiły około 49%. W przypadku sterylizowanych konserw wieprzowych, ubytki tiaminy w obecności utlenionego smalcu w próbie z dodatkiem ekstraktu rozmarynu wynosiły około 58% i były znacznie mniejsze w porównaniu z próbą kontrolną [32]. Ekstrakty tymianku i herbaty znacząco zmniejszyły retencję tiaminy w mięsie liofilizowanym. Straty witaminy w próbach z ekstraktem tymianku sięgały 68%. Intensyw-

ne utlenianie tiaminy w próbach z ekstraktami tymianku i herbaty może być powiązane z ich właściwościami prooksydacyjnymi w pierwszych etapach utleniania tłuszczu. Zimińska [38] podaje, że w trakcie przechowywania mięsa suszonego w podwyższonej temperaturze otoczenia i przy stałym dostępie tlenu może mieć miejsce bardziej intensywne utlenianie tiaminy.

Uzyskane wyniki zmian wartości odżywczej mięsa liofilizowanego w trakcie przechowywania w warunkach sprzyjających utlenianiu różnią się znacznie od wyników otrzymanych podczas badań innych produktów mięsnych. Oprócz interakcji białkowo-lipidowych zachodzących w trakcie przechowywania produktu istotny wpływ na obniżenie wartości odżywczej mógł mieć etap przygotowania prób. Zimińska [39] oraz Świerczyński i Jaźwiński [33] podają, że wstępna obróbka termiczna mięsa przed suszeniem powinna odbywać się na zasadzie blanszowania. King i Chen [14] mięso przeznaczone do odwadniania próżniowego i sublimacyjnego ogrzewali przez 10 min w temp. 90 °C, natomiast przygotowanie prób do suszenia w złożu fluidalnym przez zespół Jayathilakan i wsp. [12] odbywało się przez obgotowanie niewielkich kawałków z dodatkiem przypraw. Dodatkowo przyjmuje się, że mięso przeznaczone do suszenia nie powinno być rozdrabniane w wilku, ponieważ zabieg ten oprócz uszkodzenia tkanek i nadmiernego rozwinięcia powierzchni kontaktu makrocząsteczek z tlenem, powoduje wtłoczenie dużej ilości powietrza do masy mięsnej [33, 39]. Powoduje to znaczne pogorszenie statusu oksydacyjnego surowca i zwiększenie podatności na utlenianie już na etapie przygotowania.

W przyjętych warunkach doświadczenia zahamowanie utleniania lipidów mięsa liofilizowanego okazało się trudne. Porowata struktura produktu, warunkująca dużą powierzchnię kontaktu makrocząsteczek z tlenem oraz tlenowe warunki przechowywania sprawiły, że żaden z zastosowanych dodatków nie działał przeciwutleniająco na etapie tworzenia i gromadzenia pierwotnych produktów oksydacji. Dodatkowo istotny problem stanowiły, zarejestrowane na tym etapie przemian, prooksydacyjne właściwości ekstraktów tymianku i herbaty. Zarówno ekstrakty roślinne, jak i syntetyczny BHT, zastosowany jako przeciwutleniacz „odniesienia” o udowodnionej wysokiej aktywności antyoksydacyjnej, pozwoliły istotnie ograniczyć tworzenie wtórnych produktów utleniania tłuszczu podczas całego okresu przechowywania mięsa liofilizowanego. Nie udowodniono ochronnego działania przeciwutleniaczy na wybrane aminokwasy mięsa, zarejestrowano natomiast największą retencję tiaminy w próbach z dodatkiem BHT oraz ekstraktu rozmarynu.

Wnioski

1. Zastosowane dodatki nie hamowały powstawania pierwotnych produktów utleniania tłuszczu, a ekstrakt tymianku działał silnie prooksydacyjnie.

2. Dodatki przeciwutleniające istotnie ograniczyły poziom TBARS. Najlepsze właściwości przeciwutleniające wykazywał ekstrakt zielonej herbaty oraz tymianku.
3. Zastosowane przeciwutleniacze nie wykazywały działania ochronnego w stosunku do dostępnej lizyny i metioniny.
4. Działanie ochronne w stosunku do tiaminy wykazywał BHT oraz ekstrakt rozmarynu.

Praca naukowa finansowana ze środków MNiSW w latach 2006-2009 jako projekt badawczy nr N312 025 31/2049.

Literatura

- [1] Bartnikowska E.: Przeciwdziałanie procesom utleniania w mięsie i przetworach mięsnych. *Przem. Spoż.*, 2004, **5**, 52-55.
- [2] Budślawski J., Drabent Z.: *Metody analizy żywności*. WNT, Warszawa 1972.
- [3] Estévez M., Cava R.: Effectiveness of rosemary essential oil as an inhibitor of lipid and protein oxidation: Contradictory effects in different types of frankfurters. *Meat Sci.*, 2006, **72**, 348-355.
- [4] Estévez M., Ramírez R., Ventanas S., Cava R.: Sage and rosemary essentials oils versus BHT for the inhibition of lipid oxidative reactions in liver pâté. *LWT*, 2007, **40**, 58-65.
- [5] Gramza A., Khokhar S., Yoko S., Gliszczynska-Swiglo A., Hes M., Korczak J.: Antioxidant activity of tea extracts in lipids and correlation with polyphenol content. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2006, **108** (4), 351-362.
- [6] Hall R.J., Trinder N., Givens D.: Observations on the use of 2,4,6-trinitrobenzosulphonic acid for the determination of available lysine in animal protein concentrates. *Analyst.*, 1973, **98**, 673-686.
- [7] Hernández-Hernández E., Ponce-Alquicira E., Jarmillo-Flores M.E., Guerrero Legaretta I.: Antioxidant effect rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) and oregano (*Origanum vulgare* L.) extracts on TBARS and colour of model raw pork batters. *Meat Sci.*, 2009, **81**, 410-417.
- [8] Hęś M., Korczak J.: Wpływ produktów utlenienia lipidów na wartość odżywczą białka. *Nauka Przyr. Technol.* 2007, **1**, 1-4.
- [9] Hęś M., Korczak J., Gramza A.: Changes of lipid oxidation degrees and their influence on protein nutritive value of frozen meat products. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2007, **3**, 323-328.
- [10] Hoffmann K.: Nutritional value of proteins and protein requirements of people with special reference to meat proteins. *Mitteilungsbl. Bundesanst. Fleischforsch.*, 1993, **32**, 422-429.
- [11] Janitz W.: Interactions of meat fats and proteins with particular consideration of effect of oxidized fats on nutrition value of proteins. *Rocz. AR w Poznaniu. Rozprawy Naukowe*, 1985, **147**, 16-31.
- [12] Jayathilakan K., Sharma G.K., Radhakrishna K., Bawa A.S.: Effect of natural antioxidants on the lipid stability of fluidised bed-dried mutton. *Food Chem.*, 2007, **100**, 662-668.
- [13] Kakade M.I., Liener I. E.: Determination of available lysine in proteins. *Anal. Biochem.*, 1969, **27**, 273-280.
- [14] King V.A.-E., Chen J.-F.: Oxidation of controlled low-temperature vacuum dehydrated and freeze-dried beef and pork. *Meat Sci.*, 1998, **1/2**, 11-19.
- [15] Korczak J., Hęś M., Gramza A., Jędrusek-Golińska A.: Influence of fat oxidation on the stability of lysine and protein digestibility in frozen meat products. *EJPAU*, 2004, **7**, 1-13.
- [16] Korczak J.: Procesy zachodzące podczas przechowywania tłuszczów. W: *Prawda o tłuszczach – pod red. J. Gawęckiego*. Wyd. AR w Poznaniu, Poznań 1996, ss. 45-50.

- [17] McCarthy T.E., Sullivan M. X.: A new and highly specific colorimetric test for methionine. *J. Biol. Chem.*, 1941, **141**, 871.
- [18] Mitsumoto M., O'Grady M.N., Kerry J.P., Buckley D.J.: Addition of tea catechins and vitamin C on sensory evaluation, colour and lipid stability during chilled storage in cooked or raw beef and chicken patties. *Meat Sci.*, 2005, **69**, 773-779.
- [19] Nadolna I., Przygoda B.: Źródła witamin w diecie i ich straty w procesach przetwórczych. W: *Witaminy – pod red. J. Gawęckiego*. Wyd. AR w Poznaniu, Poznań 2002, ss. 15-36.
- [20] Pérez-Palacios T., Ruiz J., Martín D., Muriel E., Antequera T.: Comparison of different methods for total lipid quantification in meat and meat products. *Food Chem.*, 2008, **110**, 1025-1029.
- [21] Pieniążek D., Rakowska M., Szkiłłądziowa W., Grabarek Z.: Estimation of available methionine and cysteine in proteins of food products by in vitro methods. *Br. J. Nutr.*, 1975, **34**, 175.
- [22] Pikul J., Leszczynski D. E., Kummerow F. A.: Evaluation of three modified TBA methods for measuring lipid oxidation in chicken meat. *J. Agric. Food Chem.*, 1989, **37**, 1309-1313.
- [23] PN-ISO 3960:1996 Oleje i tłuszcze roślinne zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej.
- [24] PN –ISO 1444:2000, Mięso i przetwory mięsne. Oznaczenie zawartości tłuszczu.
- [25] PN – ISO 1442:2000, Mięso i przetwory mięsne. Oznaczenie zawartości wody.
- [26] PN-75/A-04018/Az3:2002, Produkty rolno-żywnościowe. Oznaczanie azotu metodą Kjeldahla i przeliczanie na białko.
- [27] Pokorný J., Davídek J.: Influence in interactions of proteins with oxidized lipids on nutrition and sensory value of food. *Acta Aliment.* 1979, **5**, 87-95.
- [28] Rahman M.S., Al-Amri O.S., Al-Bulushi I.M.: Pores and physico-chemical characteristics of dried tuna produced by different methods of drying. *J. Food Eng.*, 2002, **53**, 301-313.
- [29] Rettenmaier R., Vuilleumier J.P., Müller-Mulut W.: Zur quantitative Vitamin-B₁ – Bestimmung in Nahrungsmitteln und biologischem Material. *Z. Lebensm. Unteres-Forsch.-Ber.*, 1979, **168**, 120-124.
- [30] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 22 listopada 2010 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych. *Dz. U.* 2010 r. Nr 136, poz. 914 oraz Nr 182, poz. 1228.
- [31] Sebranek J.G., Sewalt V.J.H., Robbins K.L., Houser T.A.: Comparison of natural rosemary extract and BHA/BHT for relative antioxidant effectiveness in pork sausage. *Meat Sci.*, 2005, **69**, 289-296.
- [32] Szymandera-Buszka K.: The quantitative and qualitative changes of thiamine in sterilized pork in the presence of selected technological additives. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2003, **12/53**, 59-62.
- [33] Świerczyński A., Jaźwiński E.: Koncentrowanie żywności. W: *Technologia koncentratów spożywczych*. Praca zbiorowa. PWiS, Warszawa 1970, ss. 51-67.
- [34] Tang S., Kerry J.P., Sheehan D., Buckley D.J., Morrissey P.A.: Antioxidative effect of added tea catechins on susceptibility of cooked red meat, poultry and fish to lipid oxidation. *Food Res. Int.*, 2001, **34**, 651-657.
- [35] Tang S.Z., Ou S.Y., Huang X.S., Li W., Kerry J.P., Buckley D.J.: Effects of added tea catechins on colour stability and lipid oxidation in minced beef patties held under aerobic and modified atmospheric packaging conditions. *J. Food Eng.*, 2006, **77**, 248-253.
- [36] Tepe B., Sokmen M., Akpulat H.A., Daferera D., Polissiou M., Sokmen A.: Antioxidative activity of the essential oils of *Thymus sipyleus* subsp. *sipyleus* var. *sipyleus* and *Thymus sipyleus* subsp. *sipyleus* var. *rosulans*. *J. Food Eng.*, 2005, **66**, 447-454.
- [37] Veberg A., Vogt G., Wold J.P.: Fluorescence in aldehyde model systems related to lipid oxidation. *LWT*, 2006, **39**, 562-570.
- [38] Waszkowiak K., Dolata W.: The application of collagen as carriers of rosemary extract in the production of processed meat. *Meat Sci.*, 2007, **75**, 178-183.
- [39] Zimińska H.: Podstawy utrwalania surowców rzeźnych. W: *Technologia mięsa – pod red. W. Pezackiego*. WNT, Warszawa 1981, ss. 311-366.

EFFECT OF ANTIOXIDANT ADDITIVES ON NUTRITIVE VALUE OF DRIED MEAT**S u m m a r y**

The objective of the research performed was to determine the effect of added ethanolic extracts of thyme, green tea, and commercial extract of rosemary and butylated hydroxytoluene (BHT) on the oxidation stability and the reduction of nutritional losses of lyophilized meat stored at 18 - 20 °C. Ethanolic extracts of thyme and tea, and a rosemary extract and BHT were applied onto the meat surface. In relation to the lipid weight, the amounts of applied extracts were, respectively: 0.05 %, and 0.02 %. A reference sample was the one with no additives. The degree of lipid oxidation level in the meat stored was determined based on changes in the contents of peroxides and thiobarbituric acid reactive substances (TBARS), whereas the nutritive value thereof on the basis of the contents of thiamine and essential amino-acids: lysine and methionine.

The additives applied did not inhibit the production of primary lipid oxidation products (peroxides and hydroperoxides), and the thyme extract demonstrated a strong oxidation-supporting activity. An antioxidant activity of all the additives was observed with regard to the secondary lipid oxidation products denoted as TBARS. None of the additives showed any protective activity as regards the exogenous amino acids. The highest loss of the available lysine was found in a sample with rosemary extract added; it amounted to nearly 51 %. The highest decrease in the content of available methionine, amounting to about 41 %, was reported in the samples with the thyme extract applied. The protective activity of anti-oxidants was found as regards the thiamine. In the samples with BHT and rosemary additives, significantly lower losses of this vitamin were found compared to the control sample.

Key words: meat, lyophilization, oxidation of lipids, antioxidants, nutritive value ☒