

MONIKA SKWAREK, ZBIGNIEW J. DOLATOWSKI,
DANUTA KOŁOŻYN-KRAJEWSKA

WPLYW NAPARU ZIELONEJ HERBATY I SPROSZKOWANEJ PAPRYKI NA BARWĘ PROBIOTYCZNYCH SZYNEK SUROWO DOJRZEWAJĄCYCH

Streszczenie

Celem pracy była ocena wpływu naparu zielonej herbaty oraz sproszkowanej papryki na parametry i trwałość barwy wieprzowych, probiotycznych szynek surowo dojrzewających podczas przechowywania. Przygotowano cztery warianty prób: K – bez dodatku probiotyku, LG – z dodatkiem probiotyku *Lactobacillus casei* ŁOCK 0900, LGH – z dodatkiem probiotyku i ekstraktu zielonej herbaty oraz próbę LGP – z dodatkiem probiotyku i sproszkowanej papryki. W próbach oznaczano: kwasowość, potencjał oksydacyjno-redukcyjny, parametry i trwałość barwy w systemie CIE L*a*b*. Dokonano analizy liczby bakterii kwasu mlekowego (LAB). Badania prowadzono bezpośrednio po dojrzewaniu wyrobu oraz po 5-miesięcznym okresie przechowywania w temp. 4 °C w warunkach beztlenowych.

Bezpośrednio po zakończeniu procesu dojrzewania stwierdzono istotne ($p \leq 0,05$) różnice pod względem kwasowości (pH) szynek w zależności od zastosowanych dodatków. Najniższymi wartościami pH charakteryzowały się próby LGP (pH = 5,19) oraz LG (pH = 5,34). Zaobserwowano wpływ dodatku naparu herbaty zielonej na otrzymanie szynek o najwyższych wartościach pH (6,05). Po upływie 5 miesięcy przechowywania najbardziej stabilne wartości pH (wzrost o 0,05 jednostki) obserwowano w próbce LGH. Zastosowanie naparu zielonej herbaty i sproszkowanej papryki do produkcji probiotycznych szynek surowo dojrzewających ze szczepem *Lactobacillus casei* ŁOCK 0900 wpłynęło na zahamowanie całkowitej zmiany barwy wyrobu podczas ekspozycji powierzchni na promieniowanie słoneczne rozproszone oraz podczas 5-miesięcznego przechowywania. Próby z dodatkami herbaty i papryki charakteryzowały się blisko dwukrotnie niższą całkowitą zmianą barwy podczas 5 miesięcy przechowywania (1,25 ÷ 1,68 jednostki) w porównaniu z próbą kontrolną (3,05 jednostki). Nie zaobserwowano wpływu dodatku zielonej herbaty i papryki na liczbę bakterii kwasu mlekowego.

Słowa kluczowe: szynka dojrzewająca, bakterie *Lb. casei* ŁOCK 0900, zielona herbata, papryka, barwa

Mgr inż. M. Skwarek, prof. dr hab. Z. J. Dolatowski, Katedra Technologii Mięsa i Zarządzania Jakością, Wydz. Nauk o Żywności i Biotechnologii, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Skromna 8, 20-704 Lublin, prof. dr hab. D. Kołożyn-Krajewska, Katedra Technologii Gastronomicznej i Higieny Żywności, Wydz. Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa. Kontakt: monika.skwarek@up.lublin.pl

Wprowadzenie

Ważnym wyróżnikiem jakości produktów mięsnych jest barwa. Zależy ona od zawartości mioglobiny, hemoglobiny oraz stanu fizykochemicznego tkanki mięśniowej. Przy wysokim pH mięsa żelazo hemu występuje głównie w postaci Fe^{2+} , natomiast przy niskim pH następuje przyspieszenie konwersji Fe^{2+} do Fe^{3+} , w wyniku czego powstaje metmioglobina ($MbFe^{3+}$) o szaro-brązowej barwie. Brązowy lub szaro-brązowy odcień barwy jest związany z wyższymi wartościami parametru b^* barwy [7]. $MbFe^{3+}$ może reagować z innymi grupami, co prowadzi do powstania zielonych, żółtych lub nawet ciemnobrązowych odcieni barwy. W obecności substancji tiolowych mioglobina może być odwracalnie zredukowana do sulfmioglobiny, która wykazuje silną absorpcję światła w czerwonym zakresie widma [6]. W obecności innych substancji redukujących, jak kwas askorbinowy lub silnych utleniaczy, takich jak H_2O_2 , pierścień porfiryновый mioglobiny może się utleniać i prowadzić do powstania cholemioglobiny, wykazującej maksimum absorpcji światła przy $\lambda = 628$ nm i wizualną zieloność [9].

Chemiczny charakter reakcji tworzenia barwy surowo dojrzewającej szynki parmeńskiej [21] może być związany z niskocząsteczkowymi związkami utleniającymi, powstającymi podczas dojrzewania, w szczególności z peptydami lub aminokwasami z proteolizy białek, które mogą odgrywać istotną rolę jako ligandy żelaza w mioglobinie. Jak podają Møller i wsp. [15], barwa szynki parmeńskiej jest wynikiem powolnego tworzenia kompleksu Zn-protoporfiryny IX, powstającego z podstawowej formy Mb, w której Fe^{2+} zostało zastąpione Zn^{2+} . W innych produktach mięsnych, gdy istnieje kontakt mioglobiny z tlenem lub związkami azotowymi, kompleks ten powstaje w mniejszym stopniu [1].

W technologii produkcji wyrobów krótko dojrzewających typowa barwa produktu jest zwykle wynikiem dodatku azotanów(V) i/lub azotanów(III). Same azotany(V) nie wytwarzają pożądanej barwy i muszą być zredukowane do azotanów(III) za pośrednictwem reduktazy azotanowej wytwarzanej przez mikroorganizmy. Azotany(III) w wyniku działania substancji redukujących są przekształcane do NO, który z mioglobina tworzy nitrozylomioglobinę. Za charakterystyczną barwę peklowanych szynek surowo dojrzewających odpowiedzialny jest kompleks nitrozomioglobiny ($MbFe(II)NO$) [3].

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu naparu zielonej herbaty oraz sproszkowanej papryki na trwałość barwy probiotycznej szynki surowo dojrzewającej.

Material i metody badań

Do wyrobu szynek użyto mięsa świń rasy wielka biała polska, 48 h po uboju, bez wad jakościowych. Mięśnie pozyskano ze zwierząt o masie przyżyciowej $120 \div 140$ kg. Szynka stanowiła wykrojony element mięśni o masie ok. $1,2 \div 1,5$ kg. Wy-

chłodzony surowiec mięsny peklowano 3-procentowym dodatkiem mieszanki peklującej o składzie: 0,084 g NaNO₂, 0,15 g NaNO₃, 29,76 g NaCl, w temp. 4 °C przez 48 h. Po zakończonym procesie peklowania dodawano glukozę (0,8 %) oraz szczep bakterii probiotycznych *Lactobacillus casei* ŁOCK 0900 o udokumentowanych właściwościach probiotycznych [8]. Szczep przygotowano w Zakładzie Higieny i Zarządzania Jakością SGGW w Warszawie. Liczba bakterii probiotycznych wynosiła 2×10^7 jtk/g produktu. Przygotowano cztery warianty wyrobów (tab. 1): K, LG, LGH, LGP. Ekstrakt zielonej herbaty sporządzano z odmiany 'Formosa Lung Ching' (SinAss – Tea Handel GmbH & Co KG). Ekstrakt przygotowywano z 4 g herbaty parzonej 5 min w 100 ml wody o temp. 85 °C. Ekstrakt sporządzano bezpośrednio przed użyciem i po wychłodzeniu dodawano 15 ml na 1 kg mięsa. Wysuszone, sproszkowane owoce papryki słodkiej i ostrej (firmy Prymat) mieszano w proporcji 1 : 1, a następnie nanoszono powierzchniowo na szynkę w ilości 0,25 % w stosunku do masy mięsa. Proces dojrzewania prowadzono w temp. 16 °C i wilgotności 70 ÷ 85 % przez 28 dni. Wyroby poddawano ocenie bezpośrednio po procesie dojrzewania oraz po 5 miesiącach chłodniczego przechowywania (4 °C) w warunkach beztlenowych, bez dostępu światła.

Tabela 1. Warianty badawcze.

Table 1. Research variants.

Warianty Variants	Dodatek mikroorganizmów Micro-organisms added	Inne dodatki Other supplements
K	-	-
LG	<i>Lactobacillus casei</i> ŁOCK 0900	-
LGH	<i>Lactobacillus casei</i> ŁOCK 0900	Napar herbaty zielonej / Green tea infusion
LGP	<i>Lactobacillus casei</i> ŁOCK 0900	Papryka / Pepper

Kwasowość czynną (pH) mierzono za pomocą cyfrowego pH-metru CPC-501 (Elmetron), wyposażonego w elektrodę zespoloną ERH-111 (Hydromet). Wyroby mięsne wstępnie rozdrabniano w wilku (\varnothing otworów 2 mm), następnie odważano próbki o masie 10 g i homogenizowano przez 1 min (18000 obr./min, Bamix of Switzerland) z 50 cm³ wody destylowanej. Pomiaru kwasowości otrzymanej zawiesiny dokonywano w temp. 20 °C.

Pomiaru potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (ORP) dokonywano metodą Nam i Ahn [16], z wykorzystaniem cyfrowego pH/konduktometru CPC-501 (Elmetron) i przy użyciu elektrody zespolonej ERPt-13. Zawiesinę przygotowano analogicznie jak w przypadku oznaczenia kwasowości. Pomiar wykonywano w temp. 20 °C. Uzyskany wynik przeliczano na wartość potencjału redox względem standardowej elektro-

dy wodorowej E_H , w mV. W tym celu do zmierzonej wartości potencjału E_m dodano znaną wartość potencjału elektrody odniesienia ($E_{odn} = 211$ mV w temp. 20 °C).

Analizy mikrobiologiczne przeprowadzano z zastosowaniem automatycznego systemu pomiaru liczby drobnoustrojów – TEMPO® (bioMerieux).

Pomiaru parametrów barwy dokonywano w temp. 20 °C, metodą odbiciową [7] przy użyciu spektrofotometru sferycznego firmy X-Rite (USA) z otworem pomiarowym o średnicy 25,4 mm. Plastry o grubości 15 mm zawijano w bezbarwną, przylegającą folię do żywności. Stosowano źródło światła D65 i standardowy obserwator kolorymetryczny o polu widzenia 10°. Wyniki wyrażano w jednostkach (CIE) $L^*a^*b^*$.

Na podstawie wartości parametrów barwy L^* , a^* , b^* poszczególnych prób obliczano całkowitą zmianę barwy podczas naświetlania i chłodniczego przechowywania, zgodnie z równaniem: $\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$, gdzie: $\Delta E^*_{0 \text{ mies.}}$ – całkowita zmiana barwy wyrobu podczas 3 h naświetlania promieniowaniem słonecznym rozproszonym, pomiar w 60-minutowych odstępach czasu, badanie wyrobu bezpośrednio po produkcji; $\Delta E^*_{5 \text{ mies.}}$ – całkowita zmiana barwy wyrobu podczas 3 h naświetlania promieniowaniem słonecznym, pomiar w 60-minutowych odstępach czasu, badanie wyrobu przechowywanego 5 miesięcy; $\Delta E^*_{0-5 \text{ mies.}}$ – całkowita zmiana barwy podczas 5-miesięcznego przechowywania. Naświetlanie światłem słonecznym rozproszonym przeprowadzano w analogicznych warunkach atmosferycznych. Próby umieszczano w odległości 50 cm od okna skierowanego w kierunku zachodnim, godziny naświetlania 8.00 - 11.00. Zmiana barwy $\Delta E^*_{0-5 \text{ mies}}$ podczas 5-miesięcznego przechowywania została policzona dla prób niepoddawanych naświetlaniu.

Doświadczenie realizowano na trzech partiach wyrobów mięsnych, w trzech równoległych oznaczeniach każdego ze wskaźników pomiaru. Określenia zmienności wyników dokonywano metodą analizy wariancji, obliczając istotność różnic między wartościami średnimi na poziomie istotności $p = 0,05$, testem T-Tukeya.

Wyniki i dyskusja

Po zakończeniu procesu dojrzewania stwierdzono istotne ($p \leq 0,05$) różnice pod względem kwasowości (pH) szynek w zależności od zastosowanych dodatków (tab. 2). Najniższymi wartościami pH charakteryzowały się próby LGP (pH = 5,19) oraz LG (pH = 5,34). Zaobserwowano wpływ dodatku naparu zielonej herbaty na otrzymanie szynek o najwyższych wartościach pH (6,05). Odmienne wyniki otrzymał Bozkurt [5], który w badaniach tradycyjnej tureckiej kielbasy dojrzewającej z dodatkiem zielonej herbaty nie wykazał jej wpływu na kwasowość otrzymanego produktu.

Po upływie 5 miesięcy przechowywania obserwowano istotny ($p \leq 0,05$) wzrost wartości pH wszystkich wariantów szynek. Najbardziej stabilne wartości pH (wzrost o 0,05 jednostki) obserwowano w przypadku próby LGH, wyprodukowanej z dodat-

kiem bakterii probiotycznych oraz naparu herbaty. Podczas 5-miesięcznego przechowywania największymi zmianami pH (wzrost pH o 0,53 jednostki) charakteryzowała się próba LGP, co według Blesa i wsp. [4] może być spowodowane wyższą aktywnością enzymatyczną i/lub wyższym wzrostem drobnoustrojów przyczyniających się do wzrostu pH.

Tabela 2. Wartości pH, potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (ORP) oraz liczby bakterii LAB szynek wieprzowych surowo dojrzewających.

Table 2. Values of pH, ORP and the number of lactic acid bacteria (LAB) of raw ripening hams.

Wyróżniki Characteristics	Czas przechowywania Time storage	Warianty / Variants			
		K ($\bar{x} \pm s / SD$)	LG ($\bar{x} \pm s / SD$)	LGH ($\bar{x} \pm s / SD$)	LGP ($\bar{x} \pm s / SD$)
pH	0 mies. / 0 mths	5,84 ^{aA} ± 0,09	5,34 ^{bA} ± 0,03	6,05 ^{cA} ± 0,02	5,19 ^{dA} ± 0,04
	5 mies. / 5 mos	6,09 ^{aB} ± 0,01	5,56 ^{bB} ± 0,07	6,10 ^{aB} ± 0,03	5,73 ^{dB} ± 0,07
ORP [mV]	0 mies. / 0 mos	278,6 ^{aA} ± 2,55	251,2 ^{bA} ± 3,23	249,0 ^{bA} ± 1,41	276,8 ^{aA} ± 3,93
	5 mies. / 5 mos	305,6 ^{aB} ± 16,27	261,7 ^{bcB} ± 7,02	241,7 ^{bdB} ± 6,30	257,1 ^{cdB} ± 5,18
LAB [log jtk/g]	0 mies. / 0 mos	5,96 ^{aA} ± 0,29	7,95 ^{bA} ± 0,41	7,46 ^{bA} ± 0,34	7,03 ^{bA} ± 0,52
	5 mies. / 5 mos	5,17 ^{aB} ± 0,41	6,71 ^{bb} ± 0,28	6,47 ^{bb} ± 0,50	6,08 ^{bb} ± 0,44

Objaśnienia: / Explanatory notes:

$\bar{x} \pm s / SD$ – wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation; n = 9; wartości średnie oznaczone tymi samymi dużymi literami (A, B) w obrębie tej samej próby i małymi literami (a, b) pomiędzy różnymi próbkami nie różnią się statystycznie istotnie ($p \leq 0,05$) / mean values denoted by the same capital letters (A, B) within the same sample and by small letters (a, b) among different samples do not differ statistically significantly ($p \leq 0.05$).

Najniższe wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (tab. 2) bezpośrednio po dojrzewaniu, wskazujące na redukcję układu podczas procesu produkcyjnego, obserwowano w próbie LGH (249,0 mV). Wpływ na obniżenie wartości redoks w tej próbie miały związki aktywne zielonej herbaty, głównie katechiny i inne polifenole, które wpływają na stabilność oksydacyjną wyrobów mięsnych [2, 5]. Niskie wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (251,2 mV) stwierdzono również w próbie LG, co można tłumaczyć wysoką liczbą bakterii LAB i możliwym hamowaniem innych drobnoustrojów zwiększających ORP. Istotnie wyższe wartości ORP, świadczące o wzroście zdolności systemu do pobierania elektronów, czyli utleniania, stwierdzono w próbie kontrolnej (278,6 mV) oraz w próbie LGP (276,8 mV). Wzrost ORP w próbie kontrolnej był wynikiem braku w niej substancji redukujących. Możliwe, że jest to również wynik rozwoju innych drobnoustrojów, na co wskazuje niski poziom LAB.

Po 5 miesiącach przechowywania szynek największy wzrost (o 27 mV) oraz najwyższe wartości ORP (305,6 mV) obserwowano w próbie kontrolnej. Wzrost ten był prawdopodobnie wynikiem wpływu naturalnie rozwijającej się mikroflory i jej aktywności enzymatycznej. W przypadku prób LGP i LGH obserwowano obniżenie wartości ORP o ok. $8 \div 10$ mV w porównaniu z wartościami bezpośrednio po dojrzewaniu. Wpływ na obniżenie potencjału oksydacyjno-redukcyjnego tych prób miała prawdopodobnie duża zawartość związków przeciwutleniających zawartych w herbacie zielonej (galokatechiny, epigalokatechiny, galusan epigalokatechiny) i papryce (kwercetyna, luteolina, kwasy fenolowe, kapsaicynoidy, tokoferole, karotenoidy) [13, 20]. Statystycznie istotne ($p \leq 0,05$) różnice i niższe wartości ORP obserwowano w próbie z dodatkiem probiotyku w porównaniu z próbą kontrolną. Prawdopodobne jest, że przyczyną obniżenia wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego mogły być wytworzone warunki do przyspieszenia zmian proteolitycznych, prowadzących do powstania peptydów o właściwościach przeciwutleniających, co zostało potwierdzone w badaniach Escudero i wsp. [10]. Dużą rolę mogła pełnić kwasowość aktywująca działanie proteaz [10].

Wyniki badań mikrobiologicznych bezpośrednio po procesie dojrzewania szynek (tab. 2) wykazały, że liczba bakterii LAB w wariantach z dodatkiem szczepu bakterii *Lactobacillus casei* LOCK 0900 była wyższa o około 2 rzędy logarytmiczne w porównaniu z próbą kontrolną. Wskazuje to na namnażanie szczepu probiotycznego. Wartości te kształtowały się na poziomie od 5,96 log jtk/g w próbie K do 7,95 log jtk/g w próbie LG. Podobne wyniki uzyskali Neffe-Skocińska i wsp. [17] oraz Neffe i Kołożyn-Krajewska [18]. W ich doświadczeniach szczep bakterii probiotycznych *Lactobacillus casei* LOCK 0900 wprowadzony do zapeklowanych połędwic wieprzowych rozmnażał się i wpływał na wzrost liczby LAB do $10^7 \div 10^8$ jtk/g produktu.

Po 5 miesiącach przechowywania w warunkach beztlenowych, w temp. 4 °C, we wszystkich szynkach liczba bakterii kwasu mlekowego obniżyła się (o około 1 rząd logarytmiczny) i kształtowała się na poziomie od 5,17 log jtk/g w próbie K do 6,7 log jtk/g w próbie LG. Zarówno bezpośrednio po wyprodukowaniu, jak i po przechowywaniu, nie zaobserwowano istotnych ($p \leq 0,05$) różnic w wartościach LAB pomiędzy próbą LG a próbami z dodatkiem naparu zielonej herbaty (LGH) lub sproszkowanej papryki (LGP).

Wartości parametru L* barwy szynek surowo dojrzewających (tab. 3) bezpośrednio po produkcji były niższe w próbie LGH (o około 3 jednostki) oraz w próbie LG (o około 2,8 jednostki) w porównaniu z próbą K. Tendencje te wynikały prawdopodobnie ze zwiększonej redukcyjności układu, na co wskazują niższe wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (tab. 2).

W wyniku przeprowadzonych badań trwałości barwy szynek podczas ekspozycji powierzchni przekroju na promieniowanie słoneczne (tab. 3), zaobserwowano wpływ

zielonej herbaty (próba LGH) i papryki (próba LGP) na pociemnienie barwy o około 1 jednostkę w ciągu 3 h naświetlania. Ciemnienie barwy na przekroju produktu mogło być związane z ochronnym działaniem związków biologicznie aktywnych, przeciwutleniaczy wiążących wolne rodniki, zawartych w zielonej herbacie i papryce, na formę żelaza hemowego Fe^{2+} w cząsteczce mioglobiny. Obniżenie wartości parametru L^* barwy (o około 0,9 jednostki po 3 h naświetlania) zaobserwowano także w przypadku próby kontrolnej, w której oznaczono najniższą liczbę bakterii kwasu mlekowego. W przypadku próby LG, o najwyższej liczbie bakterii LAB, wartości parametru L^* po 3 h naświetlania promieniowaniem słonecznym wzrosły o 1,3 jednostki. Podobne wyniki otrzymał Perez-Alvarez [19], który badał mięsne wyroby surowo dojrzewające i wykazał, że wzrost poziomu drobnoustrojów i wzrost kwasowości wyrobu może wpłynąć na wzrost jasności produktu.

Wartości parametru a^* barwy zmierzone bezpośrednio po produkcji kształtowały się na poziomie od 8,27 jednostek w przypadku próby K do 10,95 w próbie LG. Wraz z upływem czasu naświetlania we wszystkich próbach zaobserwowano obniżenie udziału barwy czerwonej (a^*). Największy spadek parametru a^* barwy (4 jednostki po 3 h naświetlania) zaobserwowano w przypadku próby LG. W próbach z zieloną herbatą (LGH) i papryką (LGP) obniżenie wartości parametru a^* barwy było na zbliżonym poziomie i wynosiło około 2,7 jednostki. Najmniejszą zmianą czerwonej barwy pod wpływem promieniowania słonecznego (1,6 jednostki) charakteryzowała się próba kontrolna, co mogło być spowodowane wyższymi wartościami pH i zachowaniem żelaza hemu głównie w stanie Fe^{2+} . Zaobserwowane zmniejszenie udziału barwy czerwonej w wyniku reakcji fotochemicznych, czyli dostarczenia do układu wolnych elektronów energii promieniowania elektromagnetycznego (światła) związane jest z utlenieniem żelaza hemowego w cząsteczce $MbFe^{2+}NO$ z Fe^{2+} do Fe^{3+} . Jak podaje Brewer [6], im niższe wartości pH, tym szybsza jest konwersja Fe^{2+} do Fe^{3+} w cząsteczce mioglobiny, prowadząca do powstania formy $MbFe^{3+}$ i brązowego odcienia barwy. García-Marcos i wsp. [12] sugerują, że główną przyczyną zmniejszenia udziału barwy czerwonej w wyrobach surowo dojrzewających, a więc parametru a^* , jest kwas mlekowy, który może częściowo lub całkowicie denaturować barwniki hemowe, prowadzić do utlenienia centralnego atomu żelaza i powstania formy metmioglobiny ($MbFe^{3+}$). Powstały w wyniku tej reakcji brązowy lub szaro-brązowy odcień jest często związany z wyższymi wartościami parametru b^* barwy.

W niniejszych badaniach największy udział barwy żółtej ($b^* = 7,73$) przy jednocześnie najwyższych wartościach parametru $a^* = 10,95$ zaobserwowano w próbie LG. Najniższym udziałem barwy żółtej ($b^* = 5,55$) charakteryzowała się próba z naparem zielonej herbaty.

Wraz z upływem czasu działania promieniowania słonecznego w większości prób (z wyjątkiem PG) zaobserwowano wzrost wartości parametru b^* barwy, co świadczy

o „żółcieniu” wyrobów. Powstanie zielonkawej lub szaro-brązowej barwy mogło być wynikiem tworzenia tlenku żelaza w trakcie naświetlania barwników hemowych lub wpływu wolnych rodników, takich jak hydroksylowy i siarkowy, które według Brewera [6] w wyniku naświetlania mogą reagować z metmioglobina, prowadząc do powstania brązowej czy zielonej barwy.

Tabela 3. Wartości parametrów barwy L*, a* i b* szynek wieprzowych surowo dojrzewających podczas naświetlania promieniowaniem słonecznym (1 - 3 h); badania bezpośrednio po produkcji.

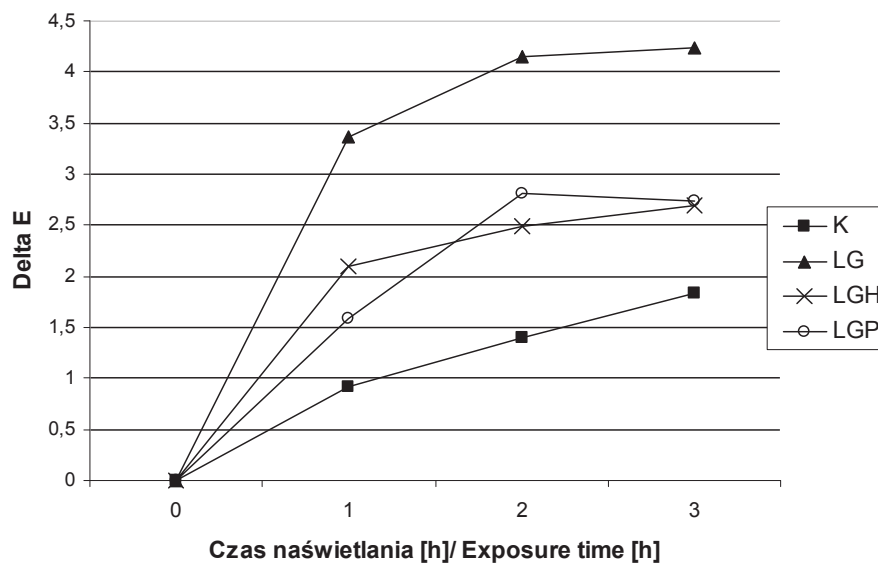
Table 3. Values of CIE L* a* b* colour parameters of raw ripening pork hams while exposed to daylight (1-3 h); analysis performed immediately after production).

Parametry barwy Colour parameters	Warianty / Variants			
	K ($\bar{x} \pm s / SD$)	LG ($\bar{x} \pm s / SD$)	LGH ($\bar{x} \pm s / SD$)	LGP ($\bar{x} \pm s / SD$)
Parametr L* / L* parameter				
0 h	46,92 ^{aA} ± 2,09	44,13 ^{aA} ± 2,00	43,96 ^{aA} ± 4,44	46,25 ^{aA} ± 2,21
1 h	47,36 ± 0,68	45,97 ± 2,36	42,88 ± 3,14	45,85 ± 2,00
2 h	46,42 ± 1,66	46,36 ± 1,56	42,45 ± 2,13	44,08 ± 1,06
3 h	46,01 ^{aA} ± 0,90	45,42 ^{aA} ± 1,80	42,81 ^{aA} ± 3,40	45,89 ^{aA} ± 0,62
Parametr a* / a* parameter				
0 h	8,27 ^{aA} ± 0,91	10,95 ^{bA} ± 0,85	8,38 ^{aA} ± 0,79	9,05 ^{abA} ± 1,23
1 h	7,72 ± 2,10	9,17 ± 1,35	6,69 ± 0,17	7,57 ± 0,46
2 h	7,09 ± 2,15	8,47 ± 0,80	6,42 ± 0,40	7,30 ± 0,20
3 h	6,68 ^{abA} ± 1,37	7,91 ^{ab} ± 1,39	5,95 ^{bb} ± 0,54	6,33 ^{abB} ± 0,73
Parametr b* / b* parameter				
0 h	6,40 ^{abA} ± 1,14	7,73 ^{aA} ± 0,73	5,55 ^{bA} ± 0,57	7,02 ^{aA} ± 0,72
1 h	7,00 ± 1,44	7,31 ± 0,71	4,95 ± 0,48	7,41 ± 0,64
2 h	6,96 ± 0,96	7,35 ± 0,32	5,76 ± 0,60	7,46 ± 0,20
3 h	7,13 ^{aA} ± 0,74	7,52 ^{aA} ± 0,75	6,51 ^{aA} ± 1,33	7,80 ^{aA} ± 1,07

Objaśnienia jak pod Tab. 2. / Explanatory notes as in Tab. 2.

Wyniki (rys. 1) charakteryzujące całkowitą zmianę barwy szynki (bezpośrednio po wyprodukowaniu) pod wpływem promieniowania słonecznego wykazały istotne ($p \leq 0,05$) różnice w trwałości barwy wyrobów w zależności od zastosowanych dodatków. Największe, pogłębiające się zmiany barwy w trakcie 3 h działania światła wystąpiły w próbie LG ($\Delta E^*_{0 \text{ mies}} = 4,2$). Prawdopodobną przyczyną większych zmian ΔE^* podczas ekspozycji na promieniowanie słoneczne było niższe pH, przyspieszające utlenianie żelaza hemowego z Fe^{2+} do Fe^{3+} . W przypadku próby LGP również zaobserwowano niskie pH, ale i mniejszą zmianę ΔE^* , co sugeruje, że związki fenolowe

papryki działały redukująco, chroniąc tym samym barwniki hemowe. Najmniejszą całkowitą zmianę barwy przekroju ($\Delta E^*_{0 \text{ mies.}} = 2,8$) stwierdzono w próbie kontrolnej, w której nie stosowano dodatku szczepu bakterii *Lactobacillus casei* ŁOCK 0900, a liczba naturalnie rozwijających się bakterii kwasu mlekowego była niższa o 2 rzędy logarytmiczne. Wartości $\Delta E^*_{0 \text{ mies.}}$ w przypadku prób z zieloną herbatą i papryką, były niższe w porównaniu z próbą LG i wyższe w porównaniu z próbą kontrolną, co wskazuje na hamujące działanie dodanych związków na zmiany barwy.



Rys. 1. Całkowita zmiana barwy szynek wieprzowych surowo dojrzewających podczas naświetlania promieniowaniem słonecznym; badania bezpośrednio po dojrzewaniu ($\Delta E^*_{0 \text{ mies.}}$).

Fig. 1. Total change in colour of raw ripening pork hams while exposed to daylight; analysis immediately after maturation ($\Delta E^*_{0 \text{ mies/mos.}}$).

Kolejnym istotnym zagadnieniem trwałości szynek surowo dojrzewających jest stabilność ich barwy podczas przechowywania. Po 5 miesiącach składowania najniższymi wartościami parametru L^* barwy ($L^* = 43,91$) charakteryzowała się próba LGH (tab. 4). Najwyższe wartości parametru L^* barwy obserwowano w próbie LGP ($L^* = 47,35$). W przypadku próby K i LG wartości parametru L^* kształtowały się na zbliżonym poziomie i wynosiły około 45,74 jednostki. Wartości parametru a^* barwy po przechowywaniu wynosiły od 8,05 w przypadku próby LGP do 9,67 w przypadku próby LG. Różnice te nie były jednak statystycznie istotne ($p \leq 0,05$).

Największy ubytek udziału barwy czerwonej (o około 2,3 jednostki) podczas 5-miesięcznego przechowywania zaobserwowano w próbie LG. Zmniejszenie udziału barwy czerwonej wynikało prawdopodobnie z postępujących przemian dojrzewalni-

czych, takich jak utlenianie tłuszczu i proteoliza, w wyniku których powstają niskocząsteczkowe związki utleniające, oddające elektrony innym atomom, wpływając tym samym na utlenienie formy nitrozomioglobiny. Zmiany barwy wyrobów podczas przechowywania mogły być wynikiem wpływu działalności enzymów własnych, pochodzenia mikrobiologicznego, nadtlenu wodoru i innych procesów fizykochemicznych. Prawdopodobne jest, że reakcje mogą zachodzić szybciej, gdy liczba bakterii LAB i zawartość kwasu mlekowego jest większa. Podobne zależności wykazali García-Marcos i wsp. [12], którzy zmiany wartości parametru a^* barwy podczas przechowywania szynek surowo dojrzewających przypisali działaniu kwasu mlekowego na różne formy mioglobiny, twierdząc, że kwas ten poprzez denaturację białek zmniejsza czerwoność barwy.

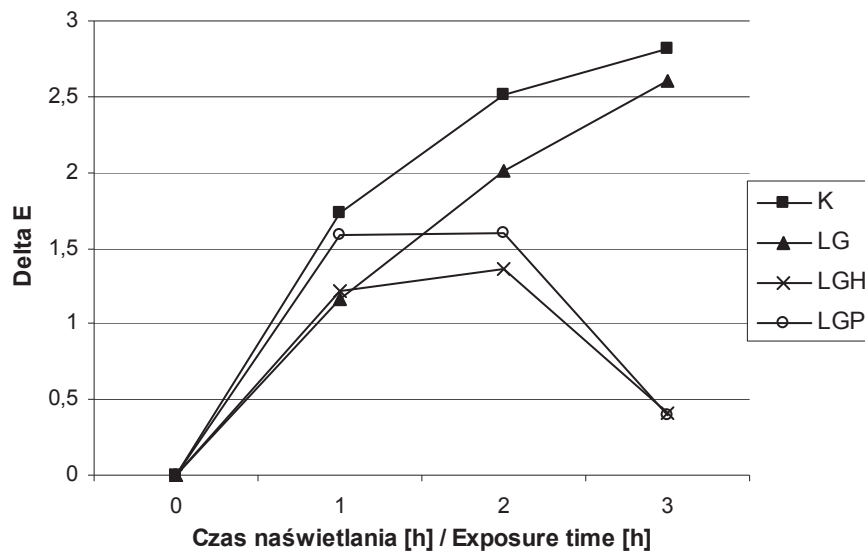
Tabela 4. Wartości parametrów barwy L^* , a^* i b^* szynek wieprzowych surowo dojrzewających podczas naświetlania promieniowaniem słonecznym (1 - 3 h); badania po 5 miesiącach przechowywania.
Table 4. Values of CIE L^* a^* b^* colour parameters of raw ripening pork hams while exposed to daylight (1-3 h); analysis performed after 5-months storage.

Parametry barwy Colour parameters	Warianty / Variants			
	K ($\bar{x} \pm s / SD$)	LG ($\bar{x} \pm s / SD$)	LGH ($\bar{x} \pm s / SD$)	LGP ($\bar{x} \bar{x} \pm s / SD$)
Parametr L^* / L^* parameter				
0 h	45,01 ^{aA} ± 3,00	45,74 ^{aA} ± 0,36	43,91 ^{aA} ± 1,68	47,35 ^{aA} ± 3,30
1 h	46,18 ± 3,84	46,29 ± 1,24	43,11 ± 2,04	47,42 ± 2,08
2 h	46,63 ± 2,86	46,72 ± 0,53	43,93 ± 1,92	47,30 ± 2,66
3 h	47,07 ^{aA} ± 2,95	47,44 ^{aB} ± 1,42	43,61 ^{bA} ± 1,72	46,97 ^{aA} ± 1,06
Parametr a^* / a^* parameter				
0 h	8,51 ^{aA} ± 0,59	9,67 ^{aA} ± 1,23	9,13 ^{aA} ± 1,15	8,05 ^{aA} ± 0,99
1 h	7,48 ± 0,14	8,65 ± 0,65	9,10 ± 0,62	8,48 ± 1,89
2 h	6,73 ± 0,24	8,05 ± 0,94	8,91 ± 0,63	7,54 ± 1,49
3 h	6,60 ^{aB} ± 0,29	7,71 ^{bB} ± 0,53	9,20 ^{cA} ± 0,57	7,94 ^{abcA} ± 1,53
Parametr b^* / b^* parameter				
0 h	8,76 ^{aA} ± 1,03	6,50 ^{bA} ± 1,17	6,56 ^{bA} ± 0,37	6,22 ^{bA} ± 0,52
1 h	8,01 ± 1,70	6,55 ± 0,68	7,46 ± 0,07	7,75 ± 1,05
2 h	8,08 ± 1,63	7,17 ± 1,14	7,90 ± 0,43	7,73 ± 1,22
3 h	8,36 ^{abA} ± 2,15	7,28 ^{bA} ± 0,71	8,44 ^{aB} ± 0,25	8,30 ^{abB} ± 1,42

Objaśnienia jak pod Tab. 2. / Explanatory notes as in Tab. 2.

Analiza zmiany parametru L^* barwy szynek podczas 3-godzinnego naświetlania promieniowaniem słonecznym (tab. 4) dowiodła, że dodatki papryki oraz naparu zielonej herbaty wpłynęły ochronnie na barwniki hemowe, co przejawiało się stabilizacją jasności i czerwoności barwy. W pozostałych próbach zaobserwowano wzrost wartości parametrów L^* i a^* barwy (o około 2 jednostki). Ochrona przed utlenieniem żelaza hemowego związana była prawdopodobnie z wychwytywaniem reaktywnych form tlenu przez związki przeciwutleniające o dużej liczbie grup hydroksylowych, głównie dodawanych z naparem herbaty i sproszkowanej papryki. Zmiany wartości parametru b^* barwy pod wpływem promieniowania słonecznego przebiegały w kierunku wzrostu udziału barwy żółtej we wszystkich próbach ze szczepem bakterii probiotycznych, podczas gdy w próbie kontrolnej wartości tego parametru obniżyły się o około 0,4 jednostki. Największym wzrostem wartości parametru b^* barwy (o około 2 jednostki) charakteryzowały się próby LGP oraz LGH.

Wyniki badań całkowitej zmiany barwy $\Delta E^*_{5 \text{ mies.}}$ szynek surowo dojrzewających (rys. 2) wykazały, że w ciągu 3 h działania promieniowania słonecznego na wyrób przechowywany najbardziej stabilną barwą charakteryzowały się próby LGH i LGP, co świadczy o ochronnym działaniu przeciwutleniaczy na formy nitrozylomioglobiny.



Rys. 2. Całkowita zmiana barwy szynek wieprzowych surowo dojrzewających podczas naświetlania promieniowaniem słonecznym (1 - 3 h); po 5-miesięcznym przechowywaniu ($\Delta E^*_{5 \text{ mies.}}$).

Fig. 2. Total change in colour of raw ripening pork hams while exposed to daylight; analysis performed after 5-month storage ($\Delta E^*_{5 \text{ mos.}}$).

Największe zmiany barwy po jednej godzinie naświetlania (około 1,6 - 1,75 jednostki) obserwowano w próbach K i LGP. Po dwóch godzinach naświetlania zaobserwowano zwolnienie tempa przemian barwy w przypadku prób z dodatkami naparu zielonej herbaty i papryki (0,35 jednostki między 2. a 3. h naświetlania). Największe zmiany barwy po 3 h naświetlania wystąpiły w próbie K, w przypadku której fermentacja i rozwój bakterii środowiskowych zachodził spontanicznie ($\Delta E^*_{5 \text{ mies}} = 2,8$) oraz próby LG, z dodatkiem szczepu bakterii probiotycznych *Lactobacillus casei* ŁOCK 0900 ($\Delta E^*_{5 \text{ mies}} = 2,6$).

Analiza wartości $\Delta E^*_{0-5 \text{ mies}}$ (tab. 5) charakteryzujących całkowitą zmianę barwy podczas 5-miesięcznego przechowywania dowiodła, że zbliżone, a zarazem największe zmiany barwy ($\Delta E^*_{0-5 \text{ mies}} = 3,5$) wykazywały próby: inokulowana szczepem *Lactobacillus casei* ŁOCK 0900 (LG) oraz K, zawierająca naturalnie rozwijające się bakterie fermentacji mlekowej.

Tabela 5. Całkowita zmiana barwy szynek wieprzowych surowo dojrzewających podczas 5-miesięcznego okresu przechowywania w warunkach chłodniczych.

Table 5. Total change in colour of raw ripening pork hams during 5-month cold storage.

Warianty / Variants	K ($\bar{x} \pm s / SD$)	LG ($\bar{x} \pm s / SD$)	LGH ($\bar{x} \pm s / SD$)	LGP ($\bar{x} \pm s / SD$)
Całkowita zmiana barwy po 5 miesiącach przechowywania ($\Delta E^*_{0-5 \text{ mies.}}$) Total change in colour after 5-month cold storage ($\Delta E^*_{0-5 \text{ mos}}$)	3,05 ^a ± 0,02	3,05 ^a ± 0,03	1,25 ^b ± 0,05	1,68 ^c ± 0,04

Wartości oznaczone tą samą literą nie różnią się statystycznie istotnie przy $p \geq 0,05$.

Values denoted by the same letter do not differ statistically significantly at $p \geq 0.05$.

Najmniejsze zmiany barwy ($\Delta E^*_{0-5 \text{ mies.}} = 1,25$) stwierdzono w próbach LGH oraz LGP ($\Delta E^*_{0-5 \text{ mies.}} = 1,68$). Prawdopodobną przyczyną zahamowania zmian procesów utleniania barwników hemowych było działanie substancji aktywnych herbaty zielonej i papryki. Katechiny herbaty oraz inne polifenole w niej zawarte wychwytyują wolne rodniki, chelatują metale ciężkie będące katalizatorami reakcji wolnorodnikowych, inhibują czynniki transkrypcyjne oraz enzymy [22]. Można przypuszczać, że przeciwutleniacze dodatków roślinnych mogły również oddziaływać hamująco na aktywność innych drobnoustrojów (co obserwowano w niniejszych badaniach), które jako produkt uboczny wytwarzają H_2O_2 lub wspomagać aktywność drobnoustrojów wytwarzających katalazę – enzym rozkładający nadtlenek wodoru. Jedną z przyczyn większych zmian barwy produktu mogły być również mechanizmy reakcji utleniania lipidów tkanki mięśniowej, które według Faustmana i wsp. [11] silnie korelują z utlenianiem barwników hemowych i indukują się wzajemnie. Zależności wpływu ekstraktów zielonej

herbaty na obniżenie stopnia utlenienia tłuszczu i przemian barwników hemowych wykazali Aguirreza i wsp. [2], Bozkurt [5] i Mitsumoto i wsp. [14].

W przypadku próby LGH zmiana barwy podczas 5-miesięcznego przechowywania była mniejsza w porównaniu z próbą LGP, co może świadczyć o lepszej dyfuzji przeciwutleniaczy herbaty zawartych w roztworze wodnym. W próbie z powierzchniowym dodatkiem sproszkowanej papryki również zaobserwowano efekt stabilizujący barwę, co może wskazywać na dyfuzję składników przyprawy do produktu lub zewnętrzną ochronę przed dyfuzją tlenu do miejsc reakcji w trakcie procesu produkcyjnego.

Wnioski

1. Dodatek bakterii probiotycznych *Lactobacillus casei* LOCK 0900 do szynek surowo dojrzewających wpłynął na zmniejszenie trwałości ich barwy podczas ekspozycji na promieniowanie słoneczne rozproszone na skutek obniżenia pH wyrobów.
2. Zastosowanie naparu zielonej herbaty lub sproszkowanej papryki do produkcji szynki z dodatkiem probiotyku wpłynęło hamująco na całkowitą zmianę barwy produktu podczas naświetlania ($\Delta E^*_{0 \text{ mies.}}$, $\Delta E^*_{5 \text{ mies.}}$) oraz podczas 5-miesięcznego przechowywania ($\Delta E^*_{0-5 \text{ mies.}}$).
3. Zastosowanie naparu zielonej herbaty i sproszkowanej papryki nie wpłynęło istotnie ($p \leq 0,05$) na rozwój bakterii kwasu mlekowego LAB w porównaniu z próbą z dodatkiem samego szczepu *Lactobacillus casei* LOCK 0900.
4. Przeprowadzone badania potwierdziły celowość stosowania dodatków roślinnych do przedłużenia trwałości barwy produktów fermentowanych podczas ekspozycji na promieniowanie słoneczne oraz podczas przechowywania. Pozwoli to również na wytwarzanie produktów mięsnych wzbogaconych w korzystne dla zdrowia substancje biologicznie czynne, naturalnie występujące w zielonej herbacie i papryce.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego MNiSzW nr NN 312275435.

Literatura

- [1] Adamsen C.E., Møller J.K.S., Laursen K., Olsen K.L., Skibsted L.H.: Zn-porphyrin formation in cured meat products: Effect of added salt and nitrite. *Meat Sci.*, 2006, **72** (4), 672-679.
- [2] Aguirreza M.M., Mateo J., Domínguez M.C., Zumalaca Ârregui J.M.: The effect of paprika, garlic and salt on rancidity in dry sausages. *Meat Sci.*, 2000, **54**, 77-81.
- [3] Arnau J., Serra X., Comaposada J., Gou P.; Garriga M.: Technologies to shorten the drying period of dry-cured meat products, *Meat Sci.*, 2007, **77**, 81-89.
- [4] Blesa E., Aliño M., Barat J.M., Grau R., Toldrà F., Pagán M.J.: Microbiology and physico-chemical changes of dry-cured ham during the postsalting stage as affected by partial replacement of NaCl by other salts. *Meat Sci.*, 2008, **78**, 135-142.
- [5] Bozkurt H.: Utilization of natural antioxidants: Green tea extract and Thymbra spicata oil in Turkish dry-fermented sausage. *Meat Sci.*, 2006, **73** (3), 442-450.

- [6] Brewer S.: Irradiation effects on meat color – a review. *Meat Sci.*, 2004, **68**, 1-17.
- [7] CIE (Commission Internationale de l'éclairage). Recommendations on uniform colorspaces -Color equations, psychometric color terms. CIE, 1978, 15 (E-1.3.L) 1971 (9TC-1-3) CIE, Paris (Suppl. 2).
- [8] Cukrowska B., Motyl I., Kozáková H., Schwarzer M., Górecki R.K., Klewicka E., Slizewska K., Libudzisz Z.: Probiotic *Lactobacillus* strains: in vitro and in vivo studies. *Folia Microbiol.*, 2009, **54**, 533-7.
- [9] DeMan J.M.: Color. In *Principles of food chemistry*. Aspen Publishers, Inc. Gaithersburg, MD, 1999, pp. 239-242.
- [10] Escudero E., Mora L., Fraser P.D., Aristoy M.C., Toldrá F.: Identification of novel antioxidant peptides generated in Spanish dry-cured ham. *Food Chem.*, 2013, **138**, 1282-1288.
- [11] Faustman C., Sun Q., Mancini R., Suman S.P.: Myoglobin and lipid oxidation interactions: mechanistic bases and control. *Meat Sci.*, 2010, **86** (1), 86-94.
- [12] García-Marcos M.L., Rosmini M.R., Pérez-Alvarez J.A., Gago M.A., López-Santoveña F., Aranda V.: Curing agents effects in a dry-cured sausage model system during the mixing resting stage. *Proc. 42nd Int. Congr. Meat Science Technol. Lillehammer, Norway*, 2002, **11**, 481-482.
- [13] Gómez R., Alvarez-Orti M., Pardo J.E.: Influence of the paprika type on redness loss in red line meat products. *Meat Sci.*, 2008, **80**, 823-828.
- [14] Mitsumoto M., Michael N., Grady O., Kerry J.P., Buckley J.D.: 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.
- [15] Møller J.K.S., Jensen J.S., Skibsted L.H., Knöchel S.: Microbial formation of nitrite-cured pigment, nitrosylmyoglobin, from metmyoglobin in model systems and smoked fermented sausages by *Lactobacillus fermentum* strains and a commercial starter culture. *Eur. Food Res. Technol.*, 2003, **216**, 463-469.
- [16] Nam K.C., Ahn D.U.: Effects of ascorbic acid antioxidants on the color of irradiated ground beef. *J. Food Sci.*, 2003, **68**, 689-690.
- [17] Neffe-Skocińska K., Gierjekiewicz M., Kołożyn-Krajewska D.: Optymalizacja warunków procesu fermentacji polędwic surowo dojrzewających z dodatkiem bakterii probiotycznych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, **6** (79), 36-46.
- [18] Neffe K., Kołożyn-Krajewska D.: Możliwości zastosowania bakterii probiotycznych w dojrzewających produktach mięsnych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **5** (72), 167-177.
- [19] Pérez-Alvarez J.A., Sayas-Barberá M.E., Fernández-López J., Aranda-Catalá V.: Physicochemical characteristics of Spanish-type dry-cured sausage. *Food Res. Int.*, 1999, **32** (9), 599-607.
- [20] Pérez-López A.J., López-Nicolas J.M., Núñez-Delgado E., Del Amor F.M., Carbonell-Barrachina A.A.: Effects of agricultural practices on color, carotenoids composition, and minerals contents of sweet peppers, cv. Almuden. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, **55**, 8158-8164.
- [21] Virgili R., Parolari G., Soresi Bordini C., Schivazappa C., Cornet M., Monin G.: Free amino acid dipeptides in dry-cured ham. *J. Muscle Foods*, 1999, **10** (2), 119-130.
- [22] Worobiej E., Tyszka K.: Właściwości przeciwutleniające różnych rodzajów herbat czarnych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2012, **3** (45), 659-664.

EFFECT OF GREEN TEA INFUSION AND PULVERIZED PEPPER ON COLOUR OF RAW RIPENING PROBIOTIC HAMS

Summary

The objective of the study was to assess the effect of green tea infusion and pulverized pepper on the parameters and colour stability of raw ripening probiotic hams during storage. Four variants of samples were prepared: K (without the addition of probiotic); LG (with the *Lactobacillus casei* ŁOCK 0900 probiotic added); LGH (with the probiotic and green tea extract added); LGP (with the probiotic and pulverized pepper added). In the samples analysed, the following was: acidity, oxidation-reduction potential, parameters, and colour stability using a CIE L* a* b* system. The count of lactic acid bacteria (LAB) was analyzed. The analyses were conducted immediately after the maturation of the product and after a 5-month period of storage at a temp. of 4 °C under anaerobic conditions.

Immediately after completion of the maturation process, statistically significant differences ($p < 0.05$) were found in the acidity (pH) of the ham samples; those differences depended on the additives added. The LGP samples were characterized by the lowest pH values (pH = 5.19) as were the LG samples (pH = 5.34). The effect was reported of the added green tea infusion on the hams produced; those hams had the highest pH values (6.05). After 5-month storage, the most stable pH values (an increase by 0.05 units) were reported in the LGH sample. The use of green tea infusion and pulverized pepper in the production of raw ripening probiotic products with *Lactobacillus casei* ŁOCK 0900 strain prevented the colour of the product to totally change while exposing its surface to daylight and during 5 months of storing it. The samples with tea and pepper added were characterized by an almost two-fold lower total change in the colour during 5-month storage (1.25 - 1.68 units) compared to the control sample (3.05 units). No effect was reported of the green tea and pepper added on the count of lactic acid bacteria.

Key words: ripening ham, *Lactobacillus casei* ŁOCK 0900 bacteria, green tea, pepper, colour 