

UTICAJ PRIRODNOG EKSTRAKTA RUZMARINA NA OKSIDATIVNU STABILNOST PRŽENOG KUKURUZNOG ČIPSA

Marko Petković¹, Duška Dimitrijević², Vladimir Filipović³, Jelena Filipović⁴

Izvod: U ovom radu posmatran je uticaj prirodnog ekstrakta ruzmarina na promenu oksidativne stabilnosti i senzornih osobina kukuruznog čipsa bez antioksidansa, sa antioksidansom i antioksidansom i semenkama lana (4%). Prirodni ekstrakt ruzmarina Synerox HT (antioksidans) dodat je u količini od 1250 ppm (0,125%) na količinu palminog ulja za prženje kukuruznog čipsa. Kukuruzni čips bez antioksidansa nakon 3. meseca čuvanja u laboratorijskim uslovima (30 °C), već je blago užegao (1,53 mg malonaldehida kg⁻¹ gotovog proizvoda). Kukuruzni čips sa antioksidansom ne pokazuje znake užeglosti nakon 4. meseca čuvanja u laboratorijskim uslovima (1,05 mg malonaldehida kg⁻¹ gotovog proizvoda).

Ključne reči: ruzmarin, kukuruzni čips, akrilamid, TBA test, lan.

Uvod

Prirodni ekstrakti mnogih biljaka imaju različite antioksidativne aktivnosti na masti i ulja. Jedan od najdominantnijih uticaja ima prirodni ekstrakt ruzmarina (*Rosemarinus officinalis*, Che Man Y. B. i Tan C. P., 1999). Antioksidansi se dodaju mastima, uljima i hrani koja sadrže masti/ulja radi inhibiranja produkata oksidacije nezasićenih masnih kiselina (Houlihan i Ho, 1985). Prva upotreba ekstrakta ruzmarina kao antioksidansa datira iz 1955. godine; on štiti prirodne tokoferole ulja i "lovi" radikale superoksida (Yanishlieva i sar., 2006).

Kukuruzni čips jedan je od popularnijih snek proizvoda. Često se poistovećuje sa nazivom tortilja čips, koji dolazi iz Meksika (Gomez i sar., 1992). Proces proizvodnje kukuruznog (tortilja) čipsa podrazumeva kuvanje kukuruza u alkalnoj sredini, močenje (natapanje), pranje i mlevenje. Tako dobijena samlevena kukuruzna masa (kukuruzno testo) se mesi i oblikuje, a zatim peče i prži (Serna-Saldivar i sar., 1990). Udeo ulja u kukuruznom čipsu varira u intervalu 21 – 34% i zavisi od vrste kukuruza i tehnološkog postupka (proces kuvanja i mlevenja, pečenje, hlađenje nakon pečenja tj. ekvibracija itd., Lee, 1991).

Prženje hrane u ulju (*deep-fat frying*) je jedan od najpopularnijih metoda za pripremanje hrane. Lipidna oksidacija je proces koji se dešava tokom prženja, pri čemu se menja kvalitet pržene hrane. Lipidna oksidacija dovodi do promena u funkcionalnim, senzornim i nutritivnim vrednostima hrane, dovodeći u pitanje njenu zdravstvenu ispravnost (Che Man, 1999). Švedska nacionalna agencija za hranu objavila je 2002.

¹Univerzitet u Kragujevcu, Agronomski fakultet u Čačku, Cara Dušana 34, Čačak, Srbija (marko.petkovic@kg.ac.rs);

²Vitava d.d., Nova vas pri Markovcih 98, 2281 Markovci, Slovenija;

³Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet u Novom Sadu, Bulevar Cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija;

⁴Univerzitet u Novom Sadu, Naučni institut za prehrambene tehnologije u Novom Sadu, Bulevar Cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija.

godine podatke o povećanju nivoa akrilamida u pečenim i prženim proizvodima (Taeymas i sar., 2004).

Akrilamid (2-propenamid, CAS No. 79-06-1) je bezbojna čvrsta supstanca, bez mirisa; rastvorljiva je u vodi, etanolu i acetonu (Smith i sar., 1997). Prema Weisshaar-u (2004), za formiranje akrilamida u termički tretiranoj hrani, potrebno je da budu ispunjena četiri uslova: prisustvo slobodnog asparagina, prisustvo slobodnih redukujućih šećera (jedan od produkata razgranje šećera na visokoj temperaturi jesu redukujći šećeri, koji ubrzavaju stvaranje akrilamida), nizak nivo vode (na površini hrane) i temperatura $> 100^{\circ}\text{C}$. Najčešći mehanizam za formiranje akrilamida je Maillard-ova reakcija, između aminokiseline asparagina i redukujućih šećera (Weisshaar, 2004). Takođe, oksidovani i neoksidovani lipidi doprinose konverziji asparagina u akrilamid, gde se neoksidovani lipidi prvo moraju oksidovati (Zamora i Hidalgo, 2008). Tokom prženja trigliceridi se delimično hidrolizuju a zatim sledi dehidracija glicerola u akrolein. Akrolein lako oksiduje u akrilnu kiselinu koja reaguje sa amonijakom, formirajući akrilamid (Gertz i Klostermann, 2002). Akrolein se može javiti tokom pirolize triacilglicerola, pri čemu se monoacilgliceroli na temperaturama $> 150^{\circ}\text{C}$ lako razgrade do akroleina i slobodnih masnih kiselina. Hidrolitička razgradnja ulja, dakle, može biti predkursor formiranja akrilamida (Mestdagh i sar., 2007).

Jedna od najzastupljenijih metoda za određivanje oksidativnih promena u hrani je metoda sa 2-tiobarbiturnom kiselinom (TBA). Metoda je zasnovana na spektrofotometrijskom merenju crvenog jedinjenja, koje se obrazuje između 2-tiobarbiturne kiseline i malonaldehida pri termičkom tretmanu (pečenje, prženje) (Schmedes i Hölmer, 1989). Malonaldehid je produkt sekundarne oksidacije polinezasićenih masnih kiselina (Tarladgis i sar., 1960).

Cilj ovog rada je ispitivanje oksidativne stabilnosti i senzornih osobina kukuruznog čipsa, sa dodatkom prirodnog ekstrakta ruzmarina kao antioksidansa i lana, kao dodatka kukuruznom čipsu.

Materijal i metode rada

Ekperiment: Ekperiment je izveden u industrijskim uslovima, sa ciljem da se utvrdi oksidativna stabilnost kukuruznog čipsa tj. produži njegov rok trajanja. Kukuruzni čips prolazi kroz 2 termička tretmana: pečenje (na temperaturi $360 \pm 10^{\circ}\text{C}$) i prženje u palminom ulju ($180 \pm 10^{\circ}\text{C}$). Prvi ispitivani uzorak je kukuruzni čips bez antioksidansa (prirodnog ekstrakta ruzmarina), drugi uzorak sadrži semenke lana (4 %, na gotov proizvod) i antioksidans Synerox HT, u količini od 1250 ppm na količinu ulja za prženje, dok treći uzorak sadrži samo antioksidans Synerox HT, u identičnoj količini. Analizirani uzorci dobijeni su nakon 3h prženja u svežem palminom ulju (sadržaj ukupnih polarnih masnoća palminog ulja % TPM = 8 – 9).

Materijal: Synerox HT je prirodni ekstrakt ruzmarina (*Rosmarinus officinalis*); sadrži biljno ulje i citrate (E 472c, citratni estri mono- i digliceridi masnih kiselina). Udeo antioksidanasa (polifenola), izražen kao karnozinska kiselina i karnozol, je min 4,2% (42000 ppm, $42 \pm 1\text{mg g}^{-1}$, Product specification, 2014). Kukuruz za izradu čipsa je domaći hibrid ZP 633. Palmina mast (RBD, refined bleached and deodorized – rafinisana, beljena i deodorisana), dobijena je od palme (*Elaeis guineensis*).

Metode: Metode koje su korišćenje za definisanje kvaliteta ulja su standardne AOAC metode za indeks refrakcije, gustinu, saponifikacioni, kiselinski i jodni broj, sadržaj vode, peroksidni broj itd. (Codex Stan, 1999; AOCC, 1990).

Priprema uzoraka: Ispitivani uzorci kukuruznog čipsa čuvaju se na temperaturi od 30°C. Jedan mesec čuvanja ispitivanih uzoraka na temperaturi od 30°C odgovara uzorku od 3 meseca starosti, koji je čuvan na sobnoj temperaturi. Analizirani su sveži uzorci i uzorci nakon 1, 2, 3 i 4 meseca čuvanja u laboratorijskim uslovima.

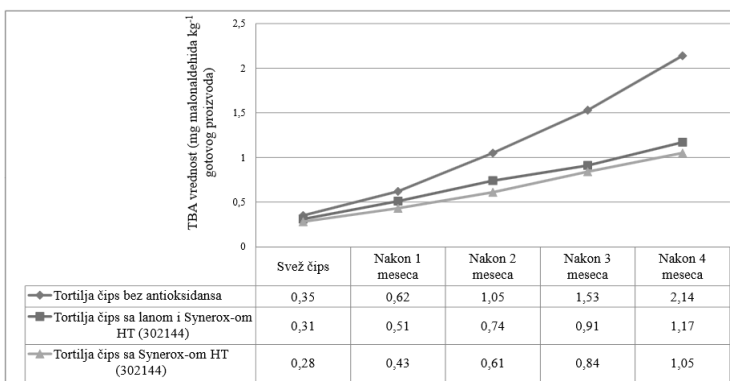
TBA test: ispitivani uzorci kukuruznog čipsa se samelju, a zatim na samlevenim uzorcima radi TBA test (test sa 2-tiobarbiturnom kiselinom). TBA test koristi se za određivanje oksidativnih promena – oksidativne užeglosti masti i hrane koja sadrži različite masti (Tarladgis i sar., 1960). Rezultat TBA testa izražava se u TBA jedinicama (miligrami malonaldehida po kilogramu gotovog proizvoda); proizvod je oksidativno stabilniji ako ima niže TBA vrednosti (Fernandez i sar., 1997).

Senzorna analiza: Senzornom analizom definiše se stepen užeglosti (oksidacije masti) u ispitivanom kukuruznom čipsu. Izražava se jedinicama 1 – 5; 1 – nije užegao proizvod (svež proizvod), 5 – veoma užegao proizvod. Senzorna analiza urađena je od strane iskusnih ocenjivača (Žlender, 1997).

Rezultati istraživanja i diskusija

TBA test

Nakon 1., 2., 3. i 4. meseca sadržaj malonaldehida kod svih ispitivanih uzoraka kukuruznog čipsa je povećan (Slika 1). Uzorak kukuruznog čipsa bez dodatog antioksidansa sadrži većinu sekundarnih proizvoda oksidacije malonaldehida, dok takve produkte najmanje sadrži uzorak kukuruznog čipsa sa dodatkom prirodnog ekstrakta ruzmarina Synerox HT.



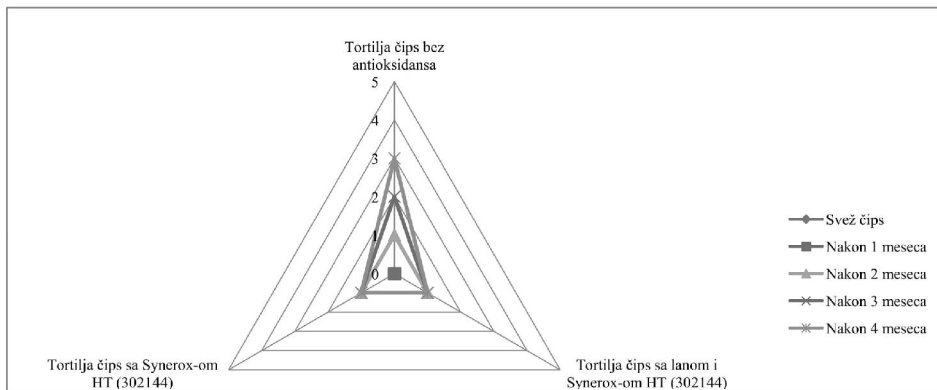
Graf. 1. Rezultati TBA testa

Graph. 1. Results of TBA test

Lan sadrži mnoge nezasićene masne kiseline, pre svega α -linoleinsku kiselinu, u udelu 47 – 55%, koje su podložnije oksidaciji, pa je i sadržaj produkata sekundarne oksidacije malonaldehida veći kod kukuruznog čipsa koji sadrži lan i antioksidans u odnosu na kukuruzni čips bez lana, sa antioksidansom. Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima objavljenim od strane Brüher-a i saradnika (2008). Takođe, nešto veći sadržaj produkata sekundarne oksidacije u kukuruznom čipsu sa dodatkom lana daje mogućnost da se udeo lana u gotovom proizvodu poveća ($> 4\%$). Pozitivan uticaj prirodnog ekstrakta ruzmarina Synerox HT na oksidativnu stabilnost kukuruznog čipsa je primetan, bez obzira na to da li kukuruzni čips sadrži lan kao dodatak. Najveću oksidativnu stabilnost ima uzorak kukuruznog čipsa sa dodatkom prirodnog ekstrakta ruzmarina Synerox HT i bez dodatka lana.

Senzorna analiza

Nakon 1. i 2. meseca ispitivani uzorci kukuruznog čipsa su sveži, bez stranog ukusa i užeglog mirisa (Slika 2). Nakon 3. i 4. meseca ispitivani uzorci kukuruznog čipsa sa dodatkom prirodnog ekstrakta ruzmarina Synerox HT su sveži, bez stranog ukusa i užeglog mirisa, dok je kukuruzni čips bez dodatog antioksidansa već blago užegao posle 3. meseca, dok je posle 4. meseca primetna osetna užeglost.



Graf. 2. Rezultati senzorne analize
Graph. 2. Results of sensory analysis

Zaključak

Posle 1., 2., 3. i 4. meseca očigledno je da prirodni ekstrakt ruzmarina Synerox HT štiti kukuruzni čips od oksidacije i poboljšava oksidativnu stabilnost kukuruznog čipsa sa rokom trajanja. Kukuruzni čips sa lanom i prirodnim ekstraktom ruzmarina je blago nestabilniji (oksidativno nestabilniji) u odnosu na čips bez lana i sa prirodnim ekstraktom ruzmarina, kao posledica dodatka semenki lana. Udeo lana u kukuruznom čipsu može se povećati iznad 4%, uz dodatak prirodnog ekstrakta ruzmarina kao antioksidansa. Prirodni ekstrakt ruzmarina može da sačuva svojstvene senzorne osobine

kukuruznog čipsa i nakon 6 meseci trajanja (2 meseca u laboratorijskim uslovima), a čak može i udvostručiti rok trajanja kukuruznog čipsa, bez uticaja na njegove senzorne osobine.

Napomena

Autori ovog rada zahvaljuju se kompanijama AD Čokolend – Paraćin (Srbija) i Vitiva d.d. – Markovci (Slovenija) na nesebičnoj saradnji i pružanju stručne pomoći.

Literatura

- AOAC (1990). Official Methods of analysis of association of official analytical chemists. 15th ed. Association of official analytical chemists. Washington DC.
- Brüher L., Matthäus B., Scheipers A., Hofmann T. (2008). Bitter off-taste in stored cold-pressed linseed oil obtained from different varieties. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 110: 625–631.
- Che Man Y. B., Tan C. B. (1999). Effects of natural and synthetic antioxidants on changes in refined, bleached, and deodorized palm olein during deep-fat frying of potato chips. *Journal of the American oil chemists' society*. Vol 96 (3): 331–339. doi:10.1007/s11746-999-0240-y
- Codex Stan (1999). Recommended methods of analysis and sampling. ISO/IEC 17025: 1–48. Dostupno: http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/agns/pdf/CXS_234e.pdf
- Fernandez J., Perez-Alvarez J., Fernandez-Lopez J. (1997). Thiobarbituric acid test for monitoring lipid oxidation in meat. *Food Chemistry* 59(3): 345–353.
- Gertz C., Klostermann S. 2002. Analysis of acrylamide and mechanisms of its formation in deep-fried products. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104: 762–771.
- Gomez M. H., Lee J. K., McDonough C. M., Waniska R. D., Rooney L. W. (1992). Corn Starch changes during tortilla and tortilla chip processing. *Cereal chemists* 69 (3): 275–279.
- Houlihan C. M., HO C. T. (1985). Natural antioxidants, in flavor chemistry of fats and oils. *American oil chemists' society*. Champaign: 117.
- Lee J. K. (1991). Effect of processing conditions and maize varieties on physicochemical characteristics of tortilla chips. Ph.D. dissertation, Texas A & M University, College Station.
- Mestdagh F., Lachat C., Baert K., Moons E., Kolsteren P., Van Peteghem C., De Meulenaer B. 2007. Importance of a canteen lunch on the dietary intake of acrylamide. *Molecular Nutrition and Food Research*, 51, 5: 509-516.
- Product specification (2014). Synerox HT (product code 302144). Vitiva, 1–2. Markovci, Slovenija: Vitiva d.d.
- Schmedes A., Helmer G. (1989). A new thiobarbituric acid (TBA) method for determining free malondialdehyde (MDA) and hydroperoxides selectively as a measure of lipid peroxidation. *Journal of the American oil chemists' society*. Vol 66 (6): 331–339. doi:10.1007/BF02653674
- Serna-Saldivar S. O., Gomez M. H., Rooney L. W. (1990). Technology, chemistry, and nutritional value of alkaline-cooked corn products. *Advances in Cereal Science and*

- Technology. Vol. 10: 243–307. Y. Pomeranz, ed. Am. Assoc. Cereal Chem.: St. Paul, MN.
- Smith E.A., Prues S.L., Oehme F.W. 1997. Environmental degradation of polyacrilamides. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 37: 76-91.
- Tatladgis G., Watts B. M., Younathan M. T. 1960. A distillation method for the quantitative determination of malonaldehyde in rancid foods. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 37, 1: 44–48.
- Taeymans D., Wood, J., Ashby, P., Blank, I., Studer, A., Stadler, R. H., Gondé P., Van Eijck P., Lalljie S., Lingnert H., Lindblom M., Matissek R., Müller D., Tallmadge D., O'Brien J., Thompson S., Silvani D., Whitmore, T. 2004. A review of acrylamide: An industry perspective on research, analysis, formation, and control. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44: 323-347.
- Weissnar R. 2004. Acrylamide in heated potato products – analytics and formation routes. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106: 786-792.
- Yanishlieva N. V., Marinova E., Pokorný J. 2006. Natural antioxidants from herbs and spices. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108, 9: 776-793.
- Zamora R., Hidalgo F.J. 2008. Contribution of lipid oxidation products to acrylamide formation in model systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56: 6075-6080
- Žlender B. (1997). Senzorična kakovost perutninskih izdelkov. V: Strokovni seminar in prezentacija. Ptuj, Perutnina Ptuj: 10.

EFFECTS OF NATURAL EXTRACT OF ROSEMARY ON THE OXIDATIVE STABILITY OF DEEP-FRIED CORN CHIPS

Marko Petković¹, Duška Dimitrijević², Vladimir Filipović³, Jelena Filipović⁴

Abstract

In this paper, the effects of the natural extract of rosemary on oxidative stability and the sensory properties of corn chips without antioxidant, with antioxidant and antioxidant and linseed (4%) was observed. The natural extract of rosemary Synerox HT (antioxidant) was added in an amount of 1250 ppm (0.125%) on the amount of palm oil for frying the corn chips. Corn chips without antioxidant after 3 months of storage in laboratory conditions (30 °C), is already slightly rancid (1.53 mg of malonaldehyde kg⁻¹ of the final product). Corn chips with antioxidant do not show signs of rancidity after 4 months of storage in laboratory conditions (1.05 mg of malonaldehyde kg⁻¹ of the final product).

Key words: rosemary, corn chips, acrylamide, TBA test, linseed.

¹University of Kragujevac, Faculty of Agronomy Čačak, Cara Dušana 34, Čačak, Serbia (marko.petkovic@kg.ac.rs);

²Vitiva d.d., Nova vas pri Markovcih 98, 2281 Markovci, Slovenija;

³University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad, Bulevard Cara Lazara 1, Novi Sad, Serbia;

⁴University of Novi Sad, Institute of food technology, Bulevard Cara Lazara 1, Novi Sad, Serbia.