



Η εφαρμογή φυσικού αντιοξειδωτικού από δενδρολίβανο (*Rosmarinus officinalis*) για την παράταση του χρόνου ζωής chips πατάτας

Μαρία Στριλιγκά, Ελένη Γώγου, Δημήτρης Τσιμογιάννης, Βασιλική Ωραιοπούλου
Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας μελέτης είναι η παραγωγή εκχυλίσματος δενδρολίβανου, πλούσιου σε αντιοξειδωτικά συστατικά για χρήση στο τηγάνισμα. Διερευνήθηκαν παράμετροι όπως η απόσπηση του δενδρολίβανου και η μετέπειτα μερική απομάκρυνση υδατοδιαλυτών συστατικών. Τα δραστικά συστατικά ανακτήθηκαν με εκχύλιση με ακετόνη. Χρησιμοποιήθηκαν ξηρά φύλλα δενδρολίβανου του εμπορίου και πραγματοποιήθηκε μια σειρά εναλλακτικών διεργασιών απόσπησης και εκχύλισεων. Σε κάθε περίπτωση η περιεκτικότητα των δραστικών ουσιών δηλαδή της καρνοσόλης και του καρνοσικού οξέος προσδιορίστηκαν με HPLC-DAD, ενώ εκτιμήθηκε και η ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών των εκχυλισμάτων με τη μέθοδο DPPH. Τα εκχυλίσματα ενσωματώθηκαν σε βιομηχανικό φοινικέλαιο, το οποίο υπέστη δοκιμή θέρμανσης στους 180°C, που αποτελεί τη θερμοκρασία τηγανίσματος. Ως δείκτης της πορείας οξείδωσης χρησιμοποιήθηκε ο αριθμός ανισιδίνης. Τα εκχυλίσματα γενικά είχαν παρόμοια αντιοξειδωτική δράση, ωστόσο μόνο ένα έδωσε διαυγές ελαιδιάλυμα. Το συγκεκριμένο εκχύλισμα χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω σε πειράματα τηγανίσματος σε εργαστηριακή φριτέζα με χρήση βιομηχανικού φοινικέλαιου και φετών νωπής βιομηχανικής πατάτας. Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές τηγανισμάτων σε καθαρό έλαιο και σε έλαιο με πρόσθετο εκχύλισμα δενδρολίβανου. Διαπιστώθηκε σημαντική μείωση του ρυθμού οξείδωσης κατά 66 % με βάση την αύξηση του αριθμού ανισιδίνης. Τα chips που παρήχθησαν συσκευάστηκαν σε πολυστρωματικό υλικό υπό ατμόσφαιρα αζώτου και παρακολούθηθηκε η πορεία οξείδωσής τους μέσω του αριθμού υπεροξειδίων. Δεδομένου ότι το έλαιο που απορρόφησαν τα chips περιείχε αντιοξειδωτικό διερευνήθηκε εάν το αντιοξειδωτικό περιορίζει το ρυθμό οξείδωσης και κατά την αποθήκευση του προϊόντος.

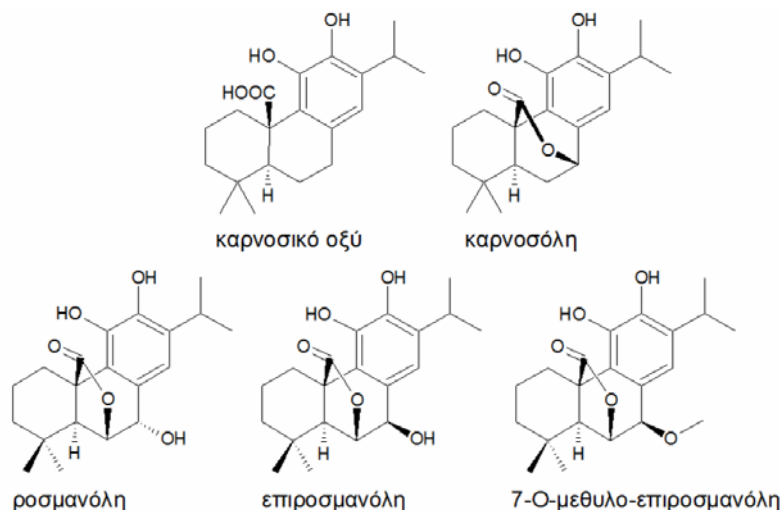


ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η οικογένεια των Χειλανθών (*Lamiaceae*) αποτελεί μια πολύ σημαντική ομάδα αρωματικών φυτών, καθώς τα είδη της περιέχουν σημαντικές ποσότητες ισχυρών αντιοξειδωτικών. Σήμερα το μόνο θεσμοθετημένο φυσικό αντιοξειδωτικό για τρόφιμα προέρχεται από το δενδρολίβανο, που είναι μέλος της *Lamiaceae*. Το αντιοξειδωτικό δενδρολίβανου φέρει κωδικό E392 και μόλις το 2008 η EFSA (European Food Safety Authority) γνωμοδότησε θετικά για την ασφάλεια των εκχυλισμάτων δενδρολίβανου ως αντιοξειδωτικού και όρισε τις χρήσεις. Επιπλέον, όρισε τα επίπεδα προσθήκης, τα οποία καθορίζονται με βάση τη συγκέντρωση των φαινολικών διτερπενίων καρνοσόλης και καρνοσικού οξέος που θεωρούνται ως οι δραστικές ουσίες. Από τότε μέχρι σήμερα, το E392 λαμβάνει διαρκώς εγκρίσεις για νέες εφαρμογές σε απλά και σύνθετα τρόφιμα, γεγονός που καταδεικνύει το ενδιαφέρον που υπάρχει γενικά για τη χρήση του. Η παραγωγή του διέπεται από συγκεκριμένο νομοθετικό πλαίσιο και προδιαγραφές. Επιτρέπεται η χρήση αιθανόλης, ακετόνης και εξανίου ως διαλυτών εκχύλισης καθώς και υπερκρίσιμου CO₂. Επιπλέον είναι επιτρεπτή και η μετέπειτα απόσπηση των εκχυλισμάτων. Σε κάθε περίπτωση, τα παραπάνω τελικά προϊόντα μπορούν να προστεθούν σε λίπη, έλαια ή πιο σύνθετα λιπαρά τρόφιμα.

Η δραστική ουσία του εκχυλίσματος δενδρολίβανου είναι το καρνοσικό οξύ και ανήκει στην κατηγορία των φαινολικών διτερπενίων. Ωστόσο κατά τη διάρκεια των κατεργασιών που υφίσταται το φυτό (π.χ. εκχύλιση) μέρος του καρνοσικού οξέος μετατρέπεται κυρίως σε καρνοσόλη και σε σημαντικά μικρότερο βαθμό, σε ροσμανόλη, επιροσμανόλη και 7-O-μεθυλο-επιροσμανόλη, ουσίες που εμφανίζουν χαμηλότερη αντιοξειδωτική δράση σε σχέση με τη μητρική ένωση [1]. Οι δομές των παραπάνω ουσιών παρουσιάζονται στο Σχήμα 1. Δεδομένου ότι το καρνοσικό οξύ και η καρνοσόλη αποτελούν τα κύρια φαινολικά διτερπένια, τα εκχυλίσματα δενδρολίβανου χαρακτηρίζονται από τη συνολική περιεκτικότητα των παραπάνω ουσιών ως Συνολικά Φαινολικά Διτερπένια (Total Phenolic Diterpenes, TPD). Μάλιστα, το επιτρεπόμενο επίπεδο προσθήκης στα τρόφιμα καθορίζεται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία με βάση την περιεκτικότητα σε συνολικά φαινολικά διτερπένια ως καρνοσικό οξύ και καρνοσόλη.

Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης μελέτης εξετάστηκαν αφενός απλές βιομηχανικές διεργασίες ως προς την ανάκτηση των δραστικών ουσιών του δενδρολίβανου, αφετέρου η αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων που προέκυψαν. Όσον αφορά την αντιοξειδωτική δράση, σε πρώτη φάση εκτιμήθηκε η ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών από τα εκχυλίσματα μέσω της δοκιμής DPPH και επιπλέον η προστασία που παρέχουν σε οξειδούμενο βιομηχανικό φοινικέλαιο στους 180°C. Συνεκτιμήθηκαν τα πρώτα αποτελέσματα της αντιοξειδωτικής δράσης, καθώς και η διαύγεια των παραγόμενων ελαιοδιαλυμάτων και τελικά επελέγη ένα εκχύλισμα για περαιτέρω μελέτη ως προς την αντιοξειδωτική του δράση σε πραγματικά τρόφιμα. Μελετήθηκε η αντιοξειδωτική του δράση τόσο κατά κατά το τηγάνισμα chips πατάτας σε φοινικέλαιο, όσο και κατά την αποθήκευση των παραχθέντων chips σε συσκευασία πολυστρωματικού υλικού.



Σχήμα 1. Οι δομές των κύριων και των δευτερευόντων φαινολικών διτερπενίων στα εκχυλίσματα δενδρολίβανου

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η λογική στις διεργασίες εκχύλισης που εφαρμόστηκαν στο δενδρολίβανο βασίστηκε στη χρήση ακετόνης που προβλέπεται από την ευρωπαϊκή νομοθεσία για την παραγωγή του E392 και μιας σειράς εναλλακτικών τεχνικών, οι οποίες παρουσιάζονται σε μορφή διαγράμματος ροής στο Σχήμα 2. Για κάθε εκχύλιμα που παρασκευάστηκε, προσδιορίστηκαν η απόδοση, η ικανότητα δέσμευσης της ελεύθερης ρίζας DPPH, η περιεκτικότητα σε ολικά φαινολικά διτερπένια (Total Phenolic Diterpenes, TPD), καθώς και ο λόγος καρνοσικού οξέος προς καρνοσόλη. Τα σχετικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Σε πρώτη φάση μελετήθηκε η εκχύλιση ξηρής σκόνης δενδρολίβανου απευθείας με ακετόνη (εκχύλιμα A₀) και εναλλακτικά με υδατικό διάλυμα KOH 5 % (εκχύλιμα A₄). Οι εκχυλίσεις πραγματοποιήθηκαν σε αναλογία ξηρής σκόνης δενδρολίβανου - ακετόνης 1:7 για το εκχύλιμα A₀ και σε αναλογία ξηρής σκόνης δενδρολίβανου-διαλύματος KOH 5% 1:11 για το εκχύλιμα A₄. Κατά την εκχύλιση με KOH είναι δυνατή η παραλαβή του ολικού φαινολικού φορτίου του φυτού. Οι πολυφαινόλες δρουν ως ασθενή οξέα, οπότε η προσθήκη διαλύματος KOH συνεπάγεται την αντίδραση όλων των πολυφαινολών, υδατοδιαλυτών και μη με τη βάση, και παραγωγή αντίστοιχων υδατοδιαλυτών αλάτων. Μετά την οξίνιση, οι πολυφαινόλες μεταβαίνουν στην αρχική τους μορφή, οπότε οι υδατοδιαλυτές παραμένουν εν διαλύσει, ενώ οι μη υδατοδιαλυτές καταβυθίζονται, συλλέγονται και ξηραίνονται.



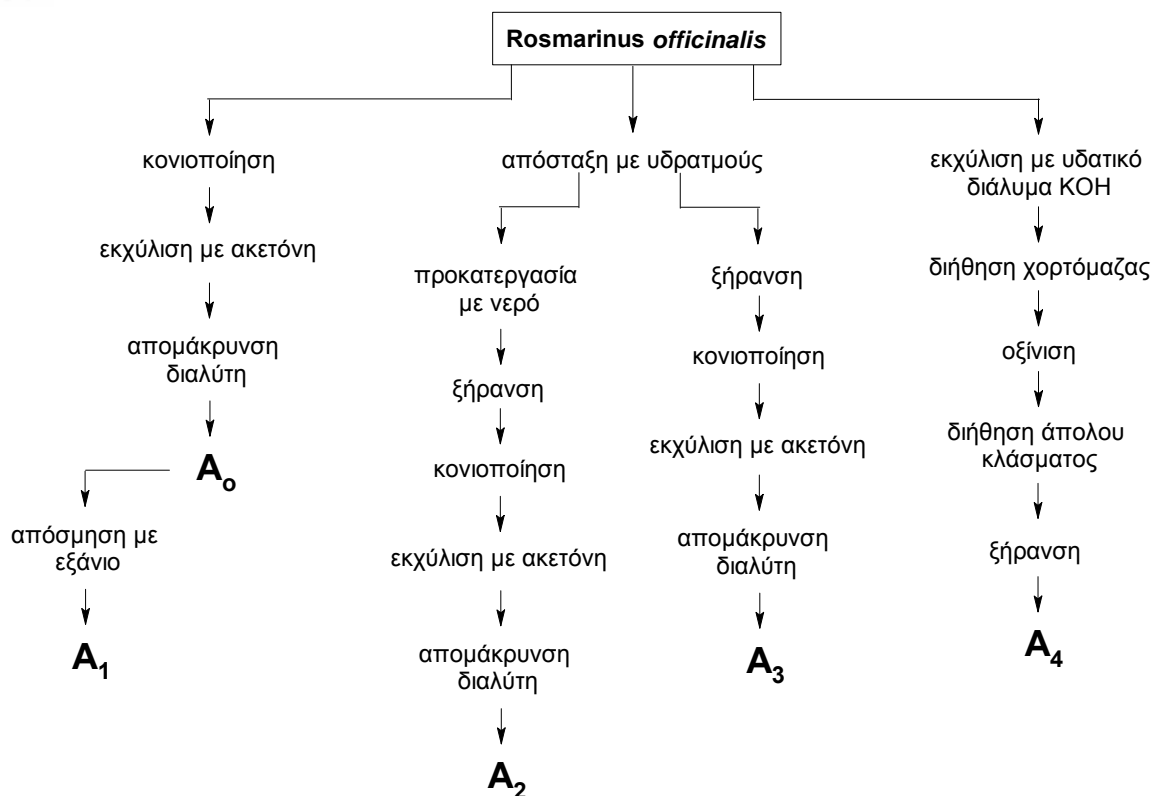
Πίνακας 1. Οι κυριότεροι ποιοτικοί και ποσοτικοί δείκτες των εκχυλισμάτων δενδρολίβανου

Εκχύλισμα	Απόδοση διεργασίας (%)	EC ₅₀ (g _{extr} /kg DPPH)	TPD* (ppm)	sd	carinosic acid/carinosol
A ₀	11.33	341	14.44	0.06	13.9
A ₁	5.40	644	6.86	0.02	12.6
A ₂	3.07	672	11.73	0.05	4.5
A ₂ (φρέσκο)	3.87	457	13.36	0.06	2.1
A ₃	3.64	420	11.58	0.13	4.4
A ₄	2.92	478	17.07	0.50	0.6

*εκφρασμένα ως καρνοσικό οξύ

Συγκρίνοντας τις αποδόσεις των δύο διεργασιών, προκύπτει ότι η εκχύλιση με ακετόνη έχει μεγαλύτερη απόδοση ως προς τα ολικά ανακτώμενα συστατικά σε σχέση με την εκχύλιση με υδατικό διάλυμα ΚΟΗ. Παρ' όλα αυτά η ανάκτηση των κρίσιμων αντιοξειδωτικών ουσιών, δηλαδή των φαινολικών διτερπενίων (TPD), είναι υψηλότερη στη μέθοδο της αλκαλικής εκχύλισης. Οι αναλύσεις των TPD έγιναν χρωματογραφικά, με HPLC-DAD ακολουθώντας τη μέθοδο των Okamura et al (1994) [2].

Ο λόγος καρνοσικού οξέος προς καρνοσόλη αποτελεί δείκτη της καταπόνησης που έχει υποστεί το δενδρολίβανο, δεδομένου ότι το φυσικά απαντώμενο φαινολικό διτερπένιο είναι το καρνοσικό οξύ. Όσο υψηλότερη είναι η τιμή του συγκεκριμένου λόγου τόσο μικρότερη ποσότητα του καρνοσικού οξέος έχει αλλοιωθεί προς τα λοιπά φαινολικά διτερπένια, ορισμένα εκ των οποίων έχουν χαμηλότερη αντιοξειδωτική δράση, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Άρα από τη σύγκριση των εκχυλισμάτων προκύπτει ότι στο A₀ η περιεκτικότητα σε καρνοσικό είναι περίπου 14 φορές υψηλότερη από της καρνοσόλης, δηλαδή η αρχική πρώτη ύλη έχει υποστεί μικρή καταπόνηση, ενώ η αλκαλική εκχύλιση οδηγεί μεν σε καλύτερη ανάκτηση των TPD, αλλά με σημαντικά αλλοιωμένο το προφίλ των ουσιών.



Σχήμα 2. Οι εναλλακτικές διεργασίες εκχύλισης και απόσμησης του δενδρολίβανου

Τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα τροφίμων πρέπει να μην αλλοιώνουν οργανοληπτικά το τρόφιμο στο οποίο ενσωματώνονται, οπότε γι' αυτό το λόγο εξετάστηκε η παραγωγή εκχυλισμάτων απαλλαγμένων από αιθέριο έλαιο με δύο διαφορετικές προσεγγίσεις. Στην πρώτη προσέγγιση τα συστατικά του αιθέριου ελαίου, που ανακτήθηκαν με την εκχύλιση με ακετόνη (A_0), απομακρύνθηκαν με κατεργασία του ξηρού εκχυλίσματος με εξάνιο (A_1). Στη δεύτερη προσέγγιση χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ατμοαπόσταξης σε ξηρές βελόνες δενδρολίβανου. Μετά την απομάκρυνση του αιθέριου ελαίου με την απόσταξη η φυτόμαζα ξηράνθηκε, κονιοποιήθηκε και εκχυλίστηκε με ακετόνη σε αναλογία ξηρής βάσης –ακετόνης 1:7,6 (προϊόν A_3). Τόσο ως προς την ικανότητα δέσμευσης ριζών όσο και την περιεκτικότητα σε φαινολικά διτερπένια το προϊόν A_3 υπερτερεί του A_1 . Οι δύο προηγούμενες παράμετροι έχουν άμεση συσχέτιση: η μείωση των TPD συνεπάγεται μείωση της αντιριζικής δράσης (δηλαδή αύξηση του EC_{50}). Συνεπώς η απόσμηση μέσω εκχύλισης με εξάνιο έχει ως αποτέλεσμα τη μερική απομάκρυνση και των φαινολικών διτερπενίων. Συγκεκριμένα, μετά την κατεργασία με το εξάνιο, το εκχύλισμα έχει απωλέσει το 52,5 % του φορτίου του σε φαινολικά διτερπένια, οπότε η αύξηση της παραμέτρου EC_{50} είναι δικαιολογημένη. Η μόνη παράμετρος υπέρ του εκχυλίσματος A_1 είναι ο λόγος καρνοσικού/καρνοσόλη, ο οποίος εξακολουθεί να έχει υψηλή τιμή και υποδεικνύει ότι η αλληλουχία των διεργασιών επιφέρει χαμηλή καταπόνηση στην πρώτη ύλη. Πάντως ο λόγος καρνοσικού/καρνοσόλη στο εκχύλισμα A_3 , με τιμή 4,4, δείχνει ότι οι διεργασίες απόσταξης-εκχύλισης



καταπονούν λιγότερο το καρνοσικό οξύ σε σχέση με τις διεργασίες εκχύλισης σε αλκαλικό περιβάλλον-οξίνιση.

Η ακετόνη ως διαλύτης έχει την ιδιότητα να διαλυτοποιεί τόσο λιπιδικά προϊόντα όσο και υδατοδιαλυτές ενώσεις σε ορισμένο βαθμό. Συνεπώς σε επίπεδο εκχύλισης, η ακετόνη αναμένεται να ανακτά και υδατοδιαλυτά συστατικά του δενδρολίβανου, όπως το καφεϊκό και το ροσμαρινικό οξύ. Οι συγκεκριμένες ουσίες έχουν περιορισμένη διαλυτότητα σε λιπαρές ύλες, οπότε ενδέχεται να δημιουργούν θολότητα στα έλαια στα οποία θα ενσωματωθούν τα αντίστοιχα εκχυλίσματα. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε και μια εναλλακτική σειρά διεργασιών ως προς την A_3 , στην οποία μετά την απόσταξη και πριν την εκχύλιση με ακετόνη, το δενδρολίβανο κατατμήθηκε παρουσία νερού σε αναλογία ξηρής μάζας-νερού 1:11, ώστε να απομακρυνθούν τα υδατοδιαλυτά φαινολικά συστατικά.

Το εκχύλισμα που προέκυψε, κωδικοποιήθηκε ως A_2 και η απόδοσή του ήταν 3,07 %, δηλαδή όπως αναμενόταν χαμηλότερη από του A_3 (3,64 %). Η ανάκτηση των φαινολικών διτερπενίων και ο λόγος καρνοσικού/καρνοσόλη διατηρήθηκαν στα ίδια επίπεδα με το εκχύλισμα A_3 , συνεπώς η σημαντική αύξηση του EC_{50} (A_2 : 672, A_3 : 420) αποδίδεται στην μειωμένη ανάκτηση πολικών φαινολικών οξέων.

Η ακολουθία διεργασιών A_2 εφαρμόστηκε και σε φρέσκο δενδρολίβανο, στο οποίο οι δείκτες α , EC_{50} , TPD προσδιορίστηκαν ακόμα καλύτεροι από το εμπορικό δενδρολίβανο. Ο λόγος καρνοσικού/καρνοσόλη βρέθηκε χαμηλότερος, ενδεχομένως λόγω των συνθηκών ξήρανσης της πρώτης ύλης (24 h σε εργαστηριακό κλίβανο κυκλοφορίας αέρα $\theta=45^\circ\text{C}$).

Η επιλογή του εκχυλίσματος για περαιτέρω χρήση έγινε με βάση τη δυνατότητα ενσωμάτωσής του σε βιομηχανικό φοινικέλαιο και τη διαύγεια του τελικού μίγματος ελαίου. Έπειτα από δοκιμές προσθήκης των εκχυλισμάτων σε συγκέντρωση 500 ppm στο έλαιο, επιλέχθηκε το ακετονικό εκχύλισμα απεσταγμένου φρέσκου δενδρολίβανου (A_2), καθώς παρουσίασε καλύτερο αποτέλεσμα ενσωμάτωσης και πιο διαυγές τελικό προϊόν.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε δοκιμαστικό πείραμα οξείδωσης σε φούρνο θερμοκρασίας 180°C σε δείγματα φοινικέλαιου με και χωρίς προσθήκη εκχυλίσματος αντιοξειδωτικού. Η συγκεκριμένη θερμοκρασία επιλέχθηκε, έτσι ώστε να προσομοιωθούν οι συνθήκες τηγανίσματος, καθώς το αντιοξειδωτικό προορίζεται για την προστασία ελαίων τηγανίσματος. Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση του χρόνου παραμονής στις συνθήκες αυτές στη μετέπειτα πορεία της οξείδωσης του ελαίου, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο φούρνο για τα χρονικά διαστήματα: 0, 3,5 και 8 ώρες. Δεδομένου ότι σε αυτή την υψηλή θερμοκρασία τα πρωτογενή προϊόντα οξείδωσης είναι ασταθή και διασπώνται, ο βαθμός οξείδωσης των ελαίων εκτιμήθηκε με τον αριθμό ανισιδίνης (p-AV), που αποτελεί μέτρο των δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης. Ακολούθως, τα δείγματα αποθηκεύτηκαν σε φούρνο θερμοκρασίας 70°C με σκοπό να μελετηθεί η εξέλιξη της οξείδωσης σε σχέση με το χρόνο αποθήκευσης.

Η μελέτη της οξείδωσης για τους διάφορους χρόνους παραμονής των δειγμάτων στους 180°C έγινε μέσω προσδιορισμού του αριθμού υπεροξειδίων (PV). Η αύξηση του PV περιγράφηκε από το γραμμικό κινητικό μοντέλο:

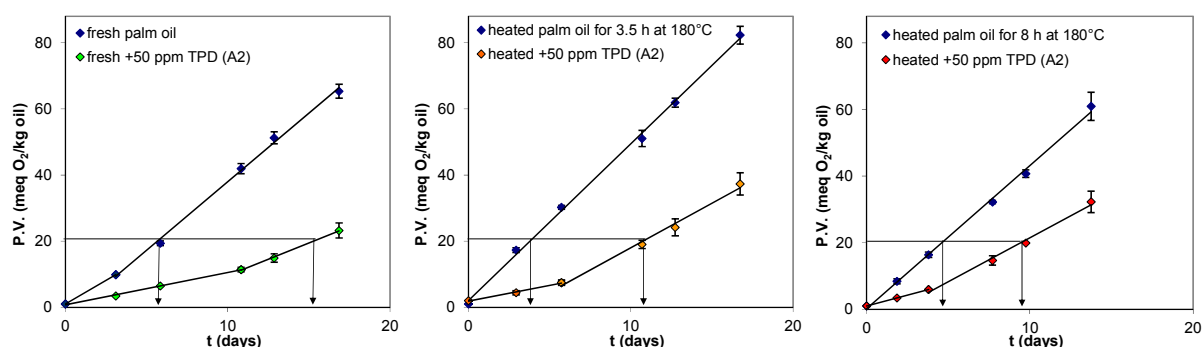
$$PV = k \cdot t + PV_0$$

Για την ποσοτικοποίηση του περιορισμού του ρυθμού οξείδωσης που προκάλεσαν τα εκχυλίσματα, ορίστηκε η παράμετρος Προστασία (P), η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$P = \left(1 - \frac{k_i}{k_c} \right) \cdot 100\% \quad \text{όπου } k_i: \text{ η σταθερά αύξησης του PV στο εμπλουτισμένο έλαιο.}$$

$$k_c: \text{ η σταθερά αύξησης του PV του καθαρού ελαίου.}$$

Η Προστασία (P) εκφράζει την % μείωση της σταθεράς σχηματισμού υδροϋπεροξειδίων, που προκαλείται από συγκέντρωση εκχυλίσματος 50 ppm (ως προς TPD), ως προς τη σταθερά του καθαρού ελαίου. Τα διαγράμματα αύξησης του PV ως προς το χρόνο οξείδωσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 3 και οι εκφράσεις ποσοτικοποίησης της αντιοξειδωτικής δράσης στον Πίνακα 2.



Σχήμα 3. Διαγράμματα αριθμού υπεροξειδίων συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης για χρόνους οξείδωσης στους 180°C t=0h, t=3.5h και t=8h

Όπως ήταν αναμενόμενο, τα δείγματα καθαρού φοινικέλαιου παρουσίασαν υψηλότερες τιμές αριθμών υπεροξειδίων από τα αντίστοιχα εμπλουτισμένα με αντιοξειδωτικό δείγματα, γεγονός που υποδεικνύει την προστασία που παρέχει το αντιοξειδωτικό έναντι της οξείδωσης. Πιο αναλυτικά, παρατηρήθηκε ότι στα εμπλουτισμένα με αντιοξειδωτικό δείγματα υπάρχει αρχικά μια περίοδος κατά την οποία η οξείδωση εξελίσσεται με χαμηλό ρυθμό (περίοδος επώασης). Στο καθαρό φοινικέλαιο παρατηρήθηκε περίοδος επώασης μόνο για το μη θερμασμένο δείγμα στους 180°C. Στα δείγματα με αντιοξειδωτικό, η περίοδος αυτή διαφέρει ανάλογα με το χρόνο παραμονής του ελαίου στους 180°C, δηλαδή όσο αυξάνεται το χρονικό διάστημα παραμονής, τόσο μειώνεται η περίοδος επώασης. Συγκεκριμένα, σε σχέση με τον μηδενικό χρόνο παραμονής στους 180°C, η περίοδος επώασης μειώθηκε κατά 47,2% για χρόνο παραμονής 3,5h και κατά

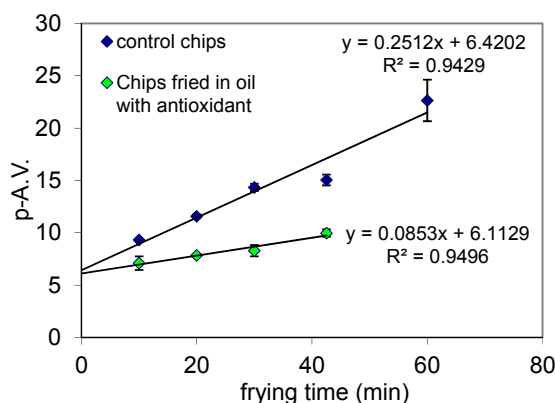


64,8% για χρόνο 8h. Έπειτα από την περίοδο επώασης, η οξείδωση προχωρά με γρηγορότερο ρυθμό, όπως είναι φανερό από την αύξηση της κλίσης της καμπύλης. Μάλιστα, ο ρυθμός οξείδωσης παρουσιάζει πιο έντονη αύξηση στα δείγματα που έχουν υποστεί αρχική καταπόνηση στους 180°C. Πάντως οι τιμές Προστασίας που παρείχε το αντιοξειδωτικό στο φοινικέλαιο παρέμειναν σε συγκρίσιμα επίπεδα ανεξαρτήτως του χρόνου αρχικής θέρμανσης στους 180°C. Συνεπώς ο σημαντικότερος αντίκτυπος του χρόνου παραμονής στους 180°C, δηλαδή σε θερμοκρασία τηγανίσματος, για το αντιοξειδωτικό είναι η μετέπειτα μείωση της περιόδου επώασης (IP), κατά την οποία επιτυγχάνεται η μέγιστη αντιοξειδωτική δράση.

Πίνακας 2. Οι τιμές Προστασίας του αντιοξειδωτικού και η περίοδος επώασης ως προς τους χρόνους θέρμανσης στους 180 °C

$t_{\text{θέρμανσης } 180^{\circ}\text{C}}$ (h)	p-AV control	p-AV antiox	IP _{control} (d)	IP _{antiox} (d)	P ₁ (%)	P ₂ (%)
0	3.5±0.6	3.8±1.5	3.1	10.8	76	52
3.5	16.6±1.6	15.4±1.1	0	5.7	80	42
8	25.5±0.6	24.1±0.6	0	3.8	70	39

Η τελική δοκιμή για το αντιοξειδωτικό περιέλαβε την πραγματοποίηση πειράματος τηγανίσματος chips. Χρησιμοποιήθηκε επαγγελματική φριτέζα, η οποία πληρώθηκε με 5kg φοινικέλαιο και οι φέτες πατάτας τηγανίστηκαν σε παρτίδες των 160g για 120s με ενδιάμεσες αναμονές 60s. Η θερμοκρασία του λαδιού κατά τη διάρκεια κάθε τηγανίσματος καταγράφονταν με θερμοστοιχείο και μεταβαλλόταν επαναλήψιμα από τους 180°C μέχρι τους 165°C. Οι παρτίδες των τηγανισμένων chips είχαν μέση λιποπεριεκτικότητα 30%, ενώ η απόδοση της διεργασίας ανήλθε σε 71,30±0,46%. Σε πρώτη φάση πραγματοποιήθηκε μια σειρά τηγανισμάτων με καθαρό φοινικέλαιο και στη συνέχεια με εμπλουτισμένο φοινικέλαιο με εκχύλισμα A₂, ώστε η τελική περιεκτικότητα του αντιοξειδωτικού εντός του ελαίου της φριτέζας να ανέρχεται σε 50ppm TPD.

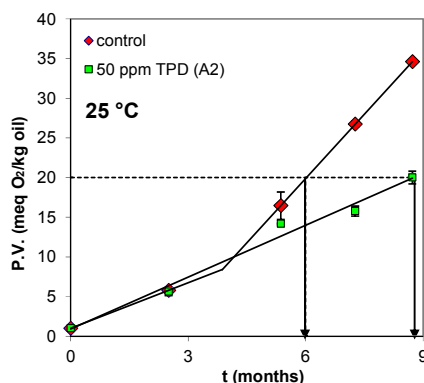


Σχήμα 4. Η εξέλιξη του p-AV σε καθαρό και εμπλουτισμένο φοινικέλαιο με 50ppm TPD κατά τη διάρκεια τηγανίσματος chips πατάτας

Κατά τη διάρκεια των τηγανισμάτων λαμβάνονταν δείγματα ελαίου από τη φριτέζα και προσδιοριζόταν ο αριθμός ανισιδίνης (p-AV). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4 και διαπιστώνεται ότι το αντιοξειδωτικό περιόρισε το ρυθμό οξείδωσης της λιπαρής ύλης κατά 66 %. Συνεπώς το αντιοξειδωτικό προστατεύει σημαντικά τη λιπαρή ύλη κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος. Το πείραμα προσομοίωσης τηγανίσματος που πραγματοποιήθηκε προηγουμένως δεν προέβλεψε τη συμπεριφορά του αντιοξειδωτικού στο πραγματικό τηγάνισμα. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2, για χρόνους θέρμανση 3,5h και 8h στους 180°C οι τιμές p-AV είναι παραπλήσιες στο καθαρό και το εμπλουτισμένο έλαιο και σε καμία περίπτωση δεν προέβλεψαν τη σημαντική αντιοξειδωτική δράση που προσδιορίστηκε στο πραγματικό πείραμα.

Τα chips πατάτας που παράχθηκαν, συσκευάστηκαν υπό τροποποιημένη ατμόσφαιρα αζώτου σε πολυστρωματικό υλικό και αποθηκεύτηκαν σε θάλαμο σταθερής θερμοκρασίας 25°C. Πραγματοποιούνταν περιοδικές δειγματοληψίες από chips τηγανισμένα σε καθαρό και εμπλουτισμένο έλαιο. Γινόταν κατάτμηση των chips και εκχύλιση του λαδιού με πετρελαϊκό αιθέρα σε λουτρό υπερήχων και παραλαβή του πετρελαιθερικού εκχυλίσματος σε σφαιρική φιάλη υπό διήθηση. Η παραπάνω διαδικασία γινόταν εις τριπλούν και τα οργανικά εκχυλίσματα συμπυκνώνονταν σε περιστροφικό εξατμιστή κενού μέχρι ξηρού. Τα παραλαμβανόμενα έλαια υποβάλλονταν σε προσδιορισμό του αριθμού υπεροξειδίων.

Στο Σχήμα 5 παρουσιάζονται οι μεταβολές του αριθμού υπεροξειδίων σε chips τηγανισμένα σε καθαρό και εμπλουτισμένο φοινικέλαιο με 50ppm TPD ως προς το χρόνο διατηρησιμότητας στους 25°C. Διαπιστώνεται ότι τα τηγανισμένα chips σε καθαρό φοινικέλαιο παρουσιάζουν περίοδο επώασης της τάξης των 4 μηνών χαμηλής αύξησης του PV, ενώ στη συνέχεια ο ρυθμός οξείδωσης αυξάνει σημαντικά. Τα τηγανισμένα chips σε εμπλουτισμένο φοινικέλαιο οξειδώνονται μέχρι και τους 9 μήνες με σταθερό ρυθμό, ο οποίος ταυτίζεται με το ρυθμό οξείδωσης των control chips κατά την περίοδο επώασης. Μετά την περίοδο επώασης, διαπιστώνεται ότι το εκχύλισμα A₂ περιορίζει το ρυθμό οξείδωσης κατά 60%.



Σχήμα 5. Η μεταβολή του PV σε chips τηγανισμένα σε καθαρό και εμπλουτισμένο φοινικέλαιο με 50ppm (TPD) ως προς το χρόνο διατηρησιμότητας στους 25°C

Σύμφωνα με μελέτες [3, 4], έλαια με αριθμό υπεροξειδίων της τάξης των 100 meq/kg εμφανίζουν νευροτοξικότητα. Το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο στον αριθμό υπεροξειδίων ποικίλλει ανάλογα με τη λιπαρή ύλη και τη χώρα. Σύμφωνα με το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιόλαδου (International Olive Council, IOC), η ανώτατη επιτρεπόμενη τιμή PV στα εδώδιμα ελαιόλαδα ορίζεται στα 20 meq/kg, η AOCS θέτει ως όριο την τιμή 10 meq/kg, στην Ιαπωνία ανέρχεται σε 30 meq/kg [3], ενώ στην Ινδία [5] στα 20 meq/kg. Στη συγκεκριμένη εργασία θεωρήθηκε ως όριο η τιμή των 20 meq/kg. Τα control chips ανέπτυξαν PV=20 meq/kg μετά από 6 μήνες αποθήκευσης, ενώ τα τηγανισμένα σε εμπλουτισμένο φοινικέλαιο με αντιοξειδωτικό δενδρολίβανου μετά από 9 μήνες, οπότε επιμηκύνθηκε ο χρόνος ζωής του προϊόντος κατά 50%.

Συμπερασματικά, η χρήση του δενδρολίβανου για την παραγωγή αντιοξειδωτικού εκχυλίσματος θεωρείται αποτελεσματική. Η ενσωμάτωση του εκχυλίσματος σε βιομηχανικό φοινικέλαιο, όπως αποδείχθηκε, παρέχει προστασία κατά της οξείδωσης του ελαίου τόσο κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος όσο και κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης των chips. Η αύξηση του χρόνου ζωής του συγκεκριμένου προϊόντος είναι σημαντική, γεγονός που καθιστά το εκχύλισμα δενδρολίβανου αξιοποιήσιμο φυσικό πρόσθετο στη βιομηχανική παραγωγή τηγανητών snacks.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Richheimer, S. L., Bernart, M. W., King, G. A., Kent, M. C., & Beiley, D. T. (1996). Antioxidant activity of lipid-soluble phenolic diterpenes from rosemary. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(4), 507-514.
- [2]. Okamura, N., Fujimoto, Y., Kuwabara, S., & Yagi, A. (1994). High-performance liquid chromatographic determination of carnosic acid and carnosol in *Rosmarinus officinalis* and *Salvia officinalis*. *Journal of Chromatography A*, 679(2), 381-386.



- [3]. Gotoh, N., & Wada, S. (2006). The importance of peroxide value in assessing food quality and food safety. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(5), 473-474.
- [4]. Gotoh, N., Watanabe, H., Osato, R., Inagaki, K., Iwasawa, A., & Wada, S. (2006). Novel approach on the risk assessment of oxidized fats and oils for perspectives of food safety and quality. I. Oxidized fats and oils induces neurotoxicity relating pica behavior and hypoactivity. *Food and Chemical Toxicology*, 44(4), 493-498.
- [5]. BIS (2000). Bureau of Indian Standards, *Bakery Product and Analysis*, 20-24.