

ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΟΙΚΙΑΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗΣ ΤΟΥ
ΠΑΡΘΕΝΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΚΑΙ ΕΝΟΣ
ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΣΠΟΡΕΛΑΙΩΝ (FRIOL) ΚΑΤΑ ΤΗ
ΘΕΡΜΙΚΗ ΤΟΥΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Μαρία Ν. Μπαρμπαγιάννη

ΑΘΗΝΑ 1997

ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΟΙΚΙΑΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗΣ ΤΟΥ
ΠΑΡΘΕΝΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΚΑΙ ΕΝΟΣ
ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΣΠΟΡΕΛΑΙΩΝ (FRIOL) ΚΑΤΑ ΤΗ
ΘΕΡΜΙΚΗ ΤΟΥΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Μαρία Ν. Μπαρμπαγιάννη

ΑΘΗΝΑ 1997



Περιεχόμενα

Πρόλογος

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ	8
2.1 Σκοπός και πεδίο εφαρμογής της εργασίας	8
2.2 Βασικές πληροφορίες	9
2.3 Κατηγορίες χημικών αλλοιώσεων	10
2.4 Η αξία “Το πραγματικό μεγαλείο δεν είναι να προσπαθήσεις να γίνεις κάτι, αλλά να προσπαθείς να βοηθήσεις κάποιον...”	12
2.5 Περιεχόμενα και δομή του βιβλίου	13
2.5.1 Ορισμοί	13
2.5.2 Οργανώσεις	16
2.6 Οξειδωμένα έλαια - Επιπτώσεις στην υγεία	19
2.7 Μέθοδοι για τον προσδιορισμό της υποξείδωσης των εξυδαμένων ελαίων κατά τη θερμική τους επεξεργασία	21
2.8 Ποσοτικός έλεγχος	22
2.9 Στοιχεία από μελέτες για την υποξείδωση των εξυδαμένων ελαίων	23
3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	25
3.1 Παρασκευή των καυτωμένων	25

Περιεχόμενα

Πρόλογος

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ	8
2.1 Σκοπός και περίγραμμα της εργασίας.	8
2.2 Βασικές πληροφορίες	9
2.3 Κατηγορίες χημικών αλλοιώσεων.	10
2.4 Η οξείδωση του ελαιολάδου.	12
2.4.1 Μηχανισμός της οξείδωσης.	13
2.4.2 Προϊόντα διάσπασης των υπεροξειδίων.	17
2.5 Παράγοντες οι οποίοι υποβοηθούν την οξείδωση του ελαιολάδου και των άλλων λιπαρών υλών.	18
2.5.1 Οξυγόνο.	18
2.5.2 Θερμοκρασία.	19
2.6 Οξειδωμένα έλαια - Επιπτώσεις στην υγεία.	19
2.7 Μέθοδοι για τον προσδιορισμό της υποβάθμισης των εδωδιμων ελαίων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.	21
2.8 Ποιοτικός έλεγχος	22
2.9 Στοιχεία από μελέτες για την υποβάθμιση των εδωδιμων ελαίων.	23
3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.	25
3.1 Παρασκευή των πατατών.	25

3.1.1 Τηγάνισμα σε ανοικτό τηγάνι.	25
3.1.2 Τηγάνισμα σε κλειστή χύτρα.	26
3.2 Συλλογή δειγμάτων ελαίου.	26
3.3 Προσδιορισμός των ολικών πολικών συστατικών.	27
3.3.1 Χρωματογραφία στήλης - Γενικά.	27
3.3.2 Προετοιμασία προσροφητικού.	28
3.3.3 Προετοιμασία της στήλης χρωματογραφίας.	28
3.3.4 Τοποθέτηση δείγματος.	29
3.3.5 Ροή, συλλογή κλασμάτων.	29
3.3.6 Απομάκρυνση του διαλύτη.	29
3.3.7 Προσδιορισμός της ποσότητας των μη πολικών συστατικών του ελαίου (Επαναζύγιση των φιαλών).	30
3.3.8 Προσδιορισμός της ποσότητας των πολικών συστατικών του ελαίου.	30
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	31
4.1 Οικιακό τηγάνισμα πατατών, με τη χρήση παρθένου ελαιολάδου.	31
4.1.1 Υποβάθμιση κατά το τηγάνισμα σε ανοικτό σκεύος (τηγάνι).	31
4.1.2 Υποβάθμιση κατά το τηγάνισμα σε κλειστό σκεύος (χύτρα).	33
4.2 Οικιακό τηγάνισμα πατατών, με τη χρήση μείγματος σπορελαίου ("Friol").	34
4.2.1 Υποβάθμιση κατά το τηγάνισμα σε ανοικτό σκεύος (τηγάνι).	34
4.2.2 Υποβάθμιση κατά το τηγάνισμα σε κλειστό σκεύος (χύτρα).	35
5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ	37
5.1 Γενικά.	37

5.2 Σύγκριση της υποβάθμισης μεταξύ των ελαίων της έρευνας.38

5.2.1 Τηγάνισμα σε ανοικτό σκεύος. _____ 38

5.2.2 Τηγάνισμα σε κλειστό σκεύος. _____ 39

5.3 Σύγκριση της υποβάθμισης μεταξύ των σκευών. _____ 39

5.3.1 Παρθένο ελαιόλαδο. _____ 39

5.3.2 Friol. _____ 40

5.4 Σύγκριση της υποβάθμισης του παρθένου ελαιολάδου με προηγούμενες μελέτες. _____ 41

5.4.1 Σύγκριση της χρησιμοποίησης ανοικτού σκεύους (τηγάνι) με ηλεκτρική φριτέζα. _____ 41

5.4.2 Σύγκριση της χρησιμοποίησης κλειστού σκεύους (χύτρα) με ηλεκτρική φριτέζα. _____ 41

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ _____ 43**7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ _____ 48**

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Χαροκόπειου Πανεπιστημίου κατά το Ακαδημαϊκό Έτος 1996-1997.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την τριμελή επιτροπή της πτυχιακής μου μελέτης τους κ.κ. Ανδρικόπουλο Νικόλαο, Αποστολόπουλο Κωνσταντίνο και Πολυχρονόπουλο Ευάγγελο και ιδιαίτερα τον επιβλέποντα κ. Ν. Ανδρικόπουλο, για την πολύτιμη βοήθειά του, τόσο στο πειραματικό μέρος όσο και κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας, καθώς και τους κ.κ. Αγγελική Φαληρέα και Νικόλαο Καλογερόπουλο για τη βοήθειά τους.

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ.

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η υποβάθμιση δύο ειδών ελαίων, του παρθένου ελαιολάδου και ενός μείγματος σπορελαίων υπό την εμπορική ονομασία FRIOL, κατά τη χρήση τους για την παρασκευή τηγανιτών πατατών. Τα τηγανίσματα των πατατών έγιναν με παραδοσιακό σκεύος (τηγάνι) και με κλειστό σκεύος (χύτρα) στους 170-200 °C. Ο προσδιορισμός της υποβάθμισης έγινε με χρωματογραφία στήλης, με την μέθοδο των ολικών πολικών συστατικών (ΟΠΣ). Κάθε ένα από τα δύο έλαια χρησιμοποιήθηκε για δέκα διαδοχικά τηγανίσματα πατατών και τα δείγματα ελαίων από κάθε διαδοχικό τηγάνισμα εξετάστηκαν με τη μέθοδο που προαναφέρθηκε. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι το παρθένο ελαιολάδο ήταν πιο ανθεκτικό από το μείγμα των σπορελαίων (FRIOL) και ότι η μέθοδος τηγανίσματος με το κλειστό σκεύος, δηλαδή με το τρόφιμο (πατάτα) ολικά εμβαπτισμένο στο λάδι, προκαλεί μικρότερη υποβάθμιση από αυτήν με το παραδοσιακό τηγάνισμα με το ξεσκέπαστο τηγάνι. Σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν, 'νωπά' ή τηγανισμένα, η περιεκτικότητα σε ΟΠΣ βρέθηκε μικρότερη από το 27%, τιμή που θεωρείται ως το μέγιστο επιτρεπτό όριο της υποβάθμισης.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ.

2.1 Σκοπός και περίγραμμα της εργασίας.

Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της υποβάθμισης δύο ειδών ελαίων, παρθένου ελαιολάδου και ενός μείγματος σπορελαίων, που χρησιμοποιούνται συνήθως για την οικιακή παρασκευή των φαγητών, με ξεσκέπαστο τηγάνι και με σκεπασμένη χύτρα (ΰφριτζα¹). Επίσης, σκοπός της εργασίας αυτής είναι η εξαγωγή συμπερασμάτων για την ορθολογικότερη χρησιμοποίησή τους (δηλ. των ελαίων). Τα συμπεράσματα αυτά θα αποτελέσουν σημαντική πηγή πληροφόρησης του καταναλωτικού κοινού.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ποιοτικής υποβάθμισης των ελαίων είναι η μέθοδος προσδιορισμού των Ολικών Πολικών Συστατικών (ΟΠΣ) με χρωματογραφία στήλης με silica, η οποία είναι και η πρότυπη μέθοδος της International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το παρθένο¹ ελαιόλαδο με το εμπορικό σήμα "Το χωριό", ένα προϊόν της ελαιουργικής εταιρείας ΜΙΝΕΡΒΑ και ένα μείγμα σπορελαίων (ηλιελαίου, φοινικελαίου, φυστিকেλαίου) με το εμπορικό σήμα "Friol", προϊόν της ελαιουργικής εταιρείας ΕΛΑΪΣ. Τα έλαια χρησιμοποιήθηκαν για το τηγάνισμα πατατών σε ανοικτό τηγάνι και σε κλειστή χύτρα με καπάκι. Η χύτρα είχε

¹Παρθένο ελαιόλαδο είναι το λαμβανόμενο αποκλειστικά με μηχανική και οπωσδήποτε φυσική επεξεργασία του ελαιοκάρπου. Στο εμπόριο διατίθεται ως "παρθένο ελαιόλαδο" στις ποιότητες 1η, 2η, 3η, 4η και 5η με επιτρεπόμενες αξύττες (εκφρασμένες ως % ελαϊκό οξύ, w/w) μέχρις 1, 2, 3, 4 και 5 % αντίστοιχα (Ανδρικόπουλος, 1996α).

εσωτερικά συρμάτινο δικτυωτό εξάρτημα, μέσα στο οποίο ετοποθετούντο οι πατάτες, έτσι ώστε να είναι τελείως εμβαπτισμένες μέσα στο έλαιο.

2.2 Βασικές πληροφορίες.

Οι λιπαρές ύλες, κατά την χρησιμοποίησή τους για την παρασκευή τροφίμων με θερμική επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες (170-200 °C), υφίστανται χημικές μεταβολές, με αποτέλεσμα την ποιοτική τους υποβάθμιση. Οι υποβαθμισμένες λιπαρές ύλες έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία διαφόρων πειραματόζων, όταν χρησιμοποιούνται για την επιλεκτική διατροφή τους (Καπούλας, 1985).

Η μελέτη των χημικών μεταβολών των λιπαρών ουσιών και οι επιπτώσεις τους στην υγεία του ανθρώπου, αποτέλεσε ένα βασικό αντικείμενο έρευνας για τη Χημεία και γενικότερα για την Επιστήμη καθώς και ειδικότερα για την Τεχνολογία των Τροφίμων· επίσης αποτέλεσε θέμα επιστημονικών συμποσίων και συνεδρίων (Oregon State University 1961, "Frying Oils": 68th Congress of The American Oil Chemist's Society, 1977).

Σε εθνικό επίπεδο, στο 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Τροφίμων (1985), παρουσιάστηκε μία ολοκληρωμένη αναφορά για τα υποβαθμισμένα έλαια και τις επιπτώσεις τους στην υγεία. Από τις ερευνητικές εργασίες που ανακοινώθηκαν στο συνέδριο εκείνο, για τηγανίσματα σε κλειστές φριτέζες επαγγελματικού τύπου, διαπιστώθηκε ότι τα φυτικά έλαια είναι πιο ανθεκτικά από τα ζωικά λίπη στη θερμική κατεργασία και ότι από τα φυτικά έλαια ανθεκτικότερο ήταν το παρθένο ελαιόλαδο και το γνήσιο ελαιόλαδο, σε σύγκριση τους με διάφορα σπορέλαια.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τηγανίσματα οικιακού τύπου σε ξεσκέπαστο τηγάνι και σε μικρή κλειστή χύτρα. Η διαφορά μεταξύ των δύο τρόπων τηγανίσματος είναι ότι στο ξεσκέπαστο τηγάνι επιδρά στο έλαιο εκτός από τη θέρμανση και το οξυγόνο του αέρα, σε εντονότερο βαθμό από ό,τι στην χύτρα.

Ο πλέον συνήθης τρόπος τηγανίσματος πατατών (και άλλων φαγητών π.χ. κεφτέδων, ψαριών κλπ.) είναι σε ξεσκέπαστο τηγάνι, με ποσότητα λαδιού η οποία δεν καλύπτει τελείως το τρόφιμο. Μετά τα 2-3 τηγανίσματα με το ίδιο λάδι, πολλές νοικοκυρές για οικονομία δεν αντικαθιστούν όλη την ποσότητα του τηγανισμένου λαδιού, αλλά συμπληρώνουν την υπάρχουσα με νέο "νωπό" λάδι για τα επόμενα 2-3 τηγανίσματα. Ένας άλλος τρόπος οικιακού τηγανίσματος είναι με σκεπασμένη χύτρα με τις πατάτες μέσα σε συρμάτινο δίχτυ, οι οποίες καλύπτονται τελείως από το έλαιο του τηγανίσματος. Ο τρόπος αυτός χαρακτηρίζεται ως "εμβαπτιζόμενος" σε "φριτέζα".

Και οι δύο παραπάνω τρόποι τηγανίσματος δεν έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα, από όσα διαπιστώθηκαν κατά τη βιβλιογραφική αναδρομή, τόσο στην ελληνική όσο και στη διεθνή βιβλιογραφία. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκαν, ως αντικείμενο της παρούσας μελέτης, δύο από τα πλέον "ειδικά" για το μαγείρεμα έλαια, το παρθένο ελαιόλαδο και ένα μείγμα σπορελαίων ("Friol").

2.3 Κατηγορίες χημικών αλλοιώσεων.

Οι πλέον συνήθεις χημικές μεταβολές ενός ελαίου που υποβάλλεται σε υψηλές θερμοκρασίες είναι η υδρόλυση, η οξειδωση και ο πολυμερισμός.

Το τηγάνισμα σε υψηλές θερμοκρασίες επιδρά θετικά στην οξειδωση

(τάγγιση) των ελαίων, λόγω της επίδρασης του οξυγόνου στα ακόρεστα λιπαρά οξέα των τριγλυκεριδίων. Η αλλοίωση των ελαίων είναι συνδεδεμένη και με αντίστοιχες μεταβολές στις οργανοληπτικές ιδιότητες των ελαίων. Οι μεταβολές των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών, όπως είναι η γεύση, η οσμή, και το χρώμα, προειδοποιούν τον καταναλωτή για την ποιοτική υποβάθμιση του προϊόντος.

Η υδρόλυση των τριγλυκεριδίων προς λιπαρά οξέα και γλυκερίνη αποτελεί επίσης μία βασική πρόδρομο αλλοίωση για την αύξηση της οξύτητας του ελαίου και την οξειδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων (Μπαλατσούρας, 1988).

Μία άλλη κατηγορία χημικής μεταβολής των λιπαρών υλών κατά τη διάρκεια της θέρμανσής τους, είναι η αποικοδόμηση της ανθρακικής αλυσίδας των λιπαρών οξέων και η παραγωγή πολυμερών και πολικών παραπροϊόντων, που ονομάζονται ολικά πολικά συστατικά (ΟΠΣ) ή Total Polar Artefacts (TPA). Η εμφάνιση ή παρουσία των TPA οφείλεται στα λιπαρά οξέα (Fatty acids, FA) και στις πολικές ομάδες που περιέχονται σε αυτά. Η ύπαρξη των ΟΠΣ, σε αντίθεση με άλλα είδη της υποβάθμισης των ελαίων, δεν επιδρά αισθητά στις οργανοληπτικές ιδιότητες και έτσι δεν γίνεται άμεσα αντιληπτή.

Οι παράγοντες που επιδρούν στην αλλοίωση των λιπαρών ουσιών είναι η παρουσία οξυγόνου, η σύσταση της λιπαρής ουσίας, η αρχική ποιότητά του, η σύσταση του παρασκευαζόμενου τροφίμου, η σχέση θερμοκρασίας και χρόνου θέρμανσης, η αποθήκευση και η συντήρησή του ελαίου.

Οι επιπτώσεις στην υγεία, από την κατανάλωση αλλοιωμένων ελαίων, συζητούνται αναλυτικότερα παρακάτω. Οι έρευνες που έχουν γίνει για τις επιπτώσεις στην υγεία της διατροφής με υποβαθμισμένης ποιότητας έλαια, παρείχε στοιχεία για βλάβες σε όργανα των πειραματόζων (καρδιά, ήπαρ), λόγω της παρουσίας των ολικών πολικών συστατικών (ΟΠΣ).

2.4 Η οξείδωση του ελαιολάδου.

Το ελαιόλαδο όπως και όλες οι άλλες λιπαρές ύλες, οι οποίες περιέχουν ακόρεστα λιπαρά οξέα, οξειδώνονται όταν έλθουν σε επαφή με το O_2 . Η οξειδωτική διάσπαση των ελεύθερων λιπαρών οξέων (oxidative rancidity) αποτελεί μία από τις τρεις μορφές οξείδωσης. Τα προϊόντα της οξείδωσης προκαλούν στα έλαια δυσάρεστη οσμή και γεύση. Υποβαθμίζουν σημαντικά την ποιότητα των λιπαρών υλών και σε μεγάλες ποσότητες, δηλαδή σε προχωρημένο βαθμό οξείδωσης, θεωρούνται τοξικά.

Κατά την οξείδωση του ελαιολάδου σχηματίζονται διάφορες ενώσεις κατά διαφορετικούς τρόπους και είναι δύσκολο να καθοριστεί ποια ομάδα είναι η υπεύθυνη για την αλλοίωση της γεύσης του. Το πιο πιθανό είναι η αλλοίωση να οφείλεται στις κορεσμένες και στις ακόρεστες αλδεύδες που δημιουργούνται (Κυριτσάκης, 1988).

Η οξείδωση στο ελαιόλαδο επιφέρει τροποποίηση στα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά (οσμή, γεύση). Επιπλέον, σύμφωνα με τον Suarez, (1975) έχει ως αποτέλεσμα και αλλαγές στις φυσικές του ιδιότητες, όπως είναι το ιξώδες.

Γενικά, η οξειδωση προκαλεί μείωση ή απώλεια των απαραίτητων για τον ανθρώπινο οργανισμό βασικών λιπαρών οξέων, όπως είναι το λινελαϊκό και το λινολενικό και απώλεια των λιποδιαλυτών βιταμινών και ειδικότερα μείωση της θρεπτικής αξίας των λιπαρών υλών.

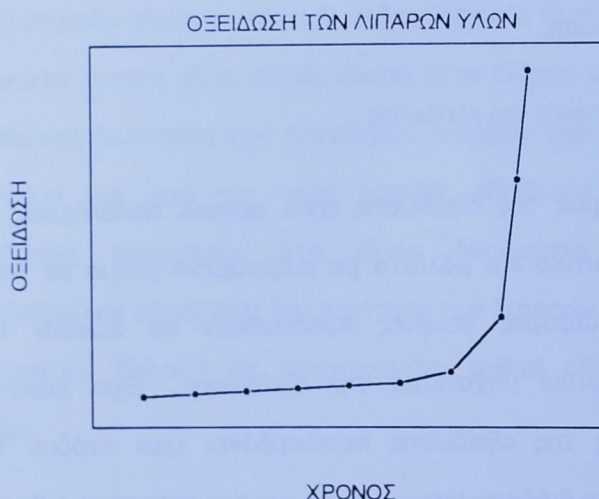
Το ελαιόλαδο είναι πολύ ανθεκτικό στην οξειδωση (αυτοοξειδωση), εξαιτίας της μικρής του περιεκτικότητας σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα και της παρουσίας σ' αυτό φυσικών αντιοξειδωτικών (Vazquez et al., 1975). Εντούτοις, δεν παύει να παρουσιάζει ευαισθησία στη φωτοοξειδωση.

2.4.1 Μηχανισμός της οξείδωσης.

Ο μηχανισμός της οξείδωσης είναι αρκετά πολύπλοκος και προχωρεί αυτοκαταλυτικά και μάλιστα με αυξανόμενο ρυθμό με την πάροδο του χρόνου. Διάφορες θεωρίες προσπαθούν να δώσουν εξήγηση στον αυτοκαταλυτικό μηχανισμό της οξείδωσης. Έχει επικρατήσει ότι ο μηχανισμός της οξείδωσης περιλαμβάνει τρία στάδια: την εισαγωγή (initiation), τη διάδοση (propagation), και τον τερματισμό (termination).

Στο πρώτο στάδιο που αναφέρεται και ως στάδιο επαγωγής (induction, επώασεως), η χημική αλλοίωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων με το οξυγόνο αρχίζει με το σχηματισμό ενός υπεροξειδίου. Αυτή η αντίδραση, που είναι αυτοκαταλυόμενη, προχωρεί αρχικά με βραδύτατο ρυθμό και η κατανάλωση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου είναι σχετικά μικρή, έτσι ώστε να μην γίνεται αντιληπτή η παρουσία ανεπιθύμητης γεύσης και οσμής. Μετά το στάδιο αυτό η επιτάχυνση της αντίδρασης είναι εκθετικής μορφής (Σχήμα 1). Στο στάδιο της προαγωγής ή διάδοσης η αντίδραση αυτοκαταλύεται και μπορεί θεωρητικά να προχωρήσει με ταχύτατο

ρυθμό μέχρις εξάντλησης όλων των υγιών ακόρεστων λιπαρών οξέων, υπό τον όρο ότι είναι απρόσκοπτη η τροφοδοσία του συστήματος με οξυγόνο. Στο στάδιο αυτό το δείγμα ελαίου αρχίζει να αποκτά ανεπιθύμητες οργανοληπτικές ιδιότητες, δηλαδή να μυρίζει και να αποκτά γεύση ταγγισμένου προϊόντος. Κατά το στάδιο του τερματισμού η οξείδωση τερματίζεται, διότι τα προϊόντα τα οποία σχηματίζονται είναι αδρανή, επειδή έχουν χάσει το χαρακτήρα των ελευθέρων ριζών (Κυριτσάκης, 1988).



Σχήμα 1. Οξείδωση των λιπαρών ουσιών. Αρχικά η αλλοίωση στη φάση της επώασης προχωρεί με βραδύτατο ρυθμό. Η φάση αυτή απεικονίζεται με το τμήμα της καμπύλης που βαίνει σχεδόν παράλληλα προς τον άξονα του χρόνου. Στην επόμενη φάση της προαγωγής, η αλλοίωση επιταχύνεται δραματικά και έχουμε και την ταυτόχρονη αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών. Η φάση αυτή απεικονίζεται με το τμήμα της καμπύλης που βαίνει σχεδόν παράλληλα προς τον άξονα της οξείδωσης.

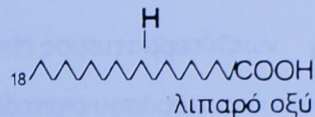
Σχηματικά τα στάδια του αυτοκαταλυτικού μηχανισμού της οξείδωσης, αποδίδονται, σύμφωνα με τον Dugan (1961), ως εξής:

1. Εισαγωγή

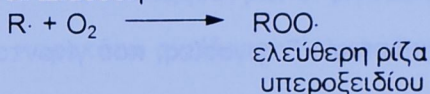


λιπαρό
οξύ

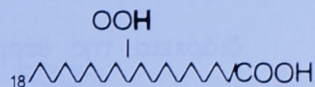
ελεύθερη ρίζα
λιπαρού οξέος



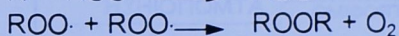
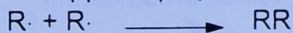
2. Διάδοση



↓ O₂



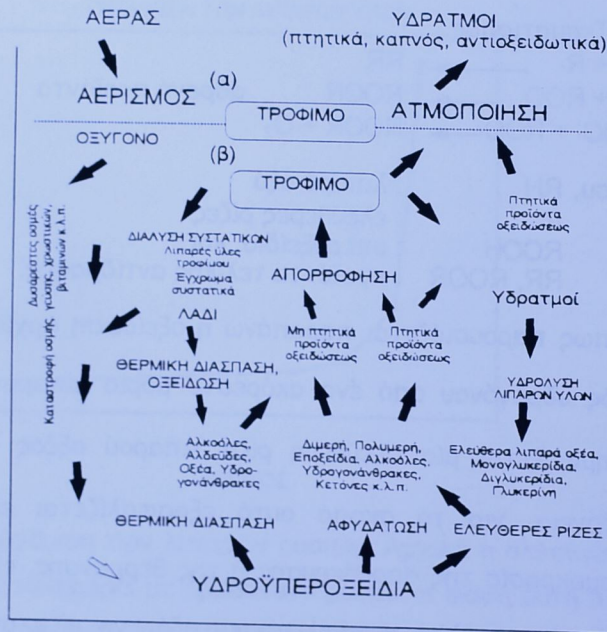
3. Τερματισμός



όπου, RH : λιπαρό οξύ
R· : ελεύθερες ρίζες
ROOH : υπεροξείδια, και
RR, ROOR : προϊόντα τελικής αντίδρασης.

Όπως παρουσιάζεται παραπάνω η οξειδωση αρχίζει με την απόσπαση ενός υδρογόνου από ένα ακόρεστο μόριο λιπαρού οξέος (RH), οπότε σχηματίζεται μία ελεύθερη ρίζα λιπαρού οξέος (R·). Η απαιτούμενη ενέργεια, για το σκοπό αυτό εξασφαλίζεται είτε από την υψηλή θερμοκρασία της αποθήκευσης ή της θέρμανσης, είτε από το φως, είτε από κάποια άλλη πηγή. Η σχηματιζόμενη ρίζα αντιδρά με ένα μόριο οξυγόνου και δημιουργείται μία ρίζα υπεροξειδίου (ROO·), η οποία αντιδρά στη συνέχεια με ένα άλλο μόριο λιπαρού οξέος (RH), το οποίο δεν έχει οξειδωθεί μέχρις εκείνη τη στιγμή, δίνοντας γένεση σε υπεροξείδια και σε νέες ελεύθερες ρίζες. Η πορεία της οξειδωσης γίνεται τώρα περισσότερο πολύπλοκη γιατί τα υπεροξείδια (superoxides) που σχηματίστηκαν, ως ασταθείς ενώσεις, διασπώνται εύκολα και δημιουργούνται περισσότερες ελεύθερες ρίζες, οι οποίες λαμβάνουν

μέρος σε νέες αλυσιδωτές αντιδράσεις. Όταν οι ρίζες αντιδράσουν μεταξύ τους, η διάδοση (που σχετίζεται με τις ρίζες αυτές) τερματίζεται. Ο τερματισμός της οξειδωσης είναι δύσκολος, γιατί είναι απίθανο να αντιδράσουν μεταξύ τους όλες οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίστηκαν και να δώσουν ανενεργά προϊόντα, όπως συμβαίνει στο στάδιο του τερματισμού. Οι διάφορες οξειδωτικές διεργασίες, που γίνονται κατά τη διάρκεια της θέρμανσης ενός ελαίου, απεικονίζονται σχηματικά στο Σχήμα 2 (Καπούλας, 1985).



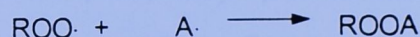
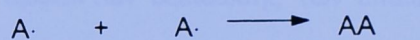
Σχήμα 2. Διαγραμματική απεικόνιση των αλληλεπιδράσεων τροφίμου και λιπαρής ύλης και των οξειδωτικών και θερμικών μεταβολών της τελευταίας κατά το τηγάνισμα, με το τρόφιμο ολικά εμβαπτισμένο στο λάδι (deep frying). Η έκταση των αλλοιώσεων αυξάνεται όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια (cm^2/g) του ελαίου και, κυρίως, στο κοινό τηγάνισμα σε τηγάνι (pan frying). (α) Τρόφιμο (πατάτα) με μερική εμβάπτιση μέσα σε έλαιο (ανοικτό τηγάνι) και (β) με ολική εμβάπτιση (κλειστή χύτρα).

Είναι δυνατόν όμως να επιτύχουμε τον τερματισμό, πριν προχωρήσει η οξείδωση προσθέτοντας αντιοξειδωτικά, δηλαδή ενώσεις οι οποίες αντιδρούν γρήγορα με τις ελεύθερες ρίζες και τις εξουδετερώνουν. Τα

αντιοξειδωτικά είναι συνθετικές ενώσεις, συνήθως φαινολικής δομής, και δρουν ως δωρητές υδρογόνου, δεσμεύοντας τις ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται αρχικά. Με τη δέσμευση των ελευθέρων ριζών παρεμποδίζεται ο μηχανισμός της οξείδωσης με τις αλυσιδωτές αντιδράσεις. Ο τρόπος δράσης των αντιοξειδωτικών παρουσιάζεται στην παρακάτω αντίδραση (Κυριτσάκης, 1988).



Η σχηματιζόμενη ρίζα αντιοξειδωτικού αντιδρά στη συνέχεια κατά δύο τρόπους και σταθεροποιείται.



Τα φυτικά έλαια περιέχουν ως φυσικό αντιοξειδωτικό τη βιταμίνη Ε.

2.4.2 Προϊόντα διάσπασης των υπεροξειδίων.

Τα υπεροξειδία είναι ασταθείς ενώσεις και διασπώνται εύκολα. Από τη διάσπαση των υπεροξειδίων δημιουργείται ένα πλήθος πτητικών οργανικών ενώσεων (δευτερογενή προϊόντα), με μικρό αριθμό ατόμων άνθρακα, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη δυσάρεστη οσμή και γεύση που παρουσιάζουν οι οξειδωμένες λιπαρές ύλες. Οι ενώσεις αυτές είναι αλδεύδες, κετόνες και οξέα μικρού μοριακού βάρους. Επομένως τις ανεπιθύμητες οργανοληπτικές ιδιότητες του ταγγισμένου ελαιολάδου δεν τις παρουσιάζουν τα πρωτογενή προϊόντα της οξείδωσης (υπεροξειδία), τα οποία ως μεγαλομοριακές ενώσεις δεν ανιχνεύονται από τα αισθητήρια όργανα του ανθρώπινου οργανισμού, αλλά τα προϊόντα

διάσπασης των υπεροξειδίων (δευτερογενή), των οποίων η δυσάρεστη οσμή γίνεται αντιληπτή ακόμη και σε μικρές ποσότητες. Έτσι, τα παραγόμενα προϊόντα από τη διάσπαση των υπεροξειδίων προκαλούν τις σοβαρότερες οργανοληπτικές αλλοιώσεις στο ελαιόλαδο (Κυριτσάκης, 1988).

2.5 Παράγοντες οι οποίοι υποβοηθούν την οξειδωση του ελαιολάδου και των άλλων λιπαρών υλών.

Η οξειδωση του ελαιολάδου και των άλλων λιπαρών υλών οφείλεται στη δράση πολλών παραγόντων, από τους οποίους οι κυριότεροι είναι: το οξυγόνο, η θερμοκρασία, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, το φως, οι χρωστικές, τα μέταλλα, κ.ά. (Lea, 1962).

2.5.1 Οξυγόνο.

Για να λάβει χώρα οξειδωση χρειάζεται οπωσδήποτε οξυγόνο. Το οξυγόνο έρχεται σε επαφή με το ελαιόλαδο, είτε στη διαχωριστική επιφάνεια αέρα - λαδιού, είτε στο εσωτερικό του λαδιού όπου είναι διαλυμένο. Η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου στο ελαιόλαδο κυμαίνεται και εξαρτάται από την επαφή του ελαιολάδου με τον αέρα, κατά την επεξεργασία του ελαιοκάρπου στο ελαιουργείο, κατά τις μεταγγίσεις του στις δεξαμενές και τέλος κατά τη διάρκεια της συσκευασίας του. Είναι αυτονόητο ότι όσο μεγαλύτερη είναι η επαφή (σε χρόνο και σε επιφάνεια) του οξυγόνου με το ελαιόλαδο, τόσο πιο εύκολα οξειδώνεται το τελευταίο (Κυριτσάκης, 1988).

2.5.2 Θερμοκρασία.

Η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά την ταχύτητα της οξειδωσης και προσδιορίζει τη δεσπόζουσα οξειδωτική αντίδραση. Υψηλή θερμοκρασία στο χώρο της αποθήκης του ελαιολάδου επιταχύνει την οξείδωση. Με άλλα λόγια, υπάρχει μία αντίστροφη σχέση μεταξύ θερμοκρασίας χειρισμού των λιπαρών ουσιών και της οξειδώσής τους (Κυριτσάκης, 1988).

2.6 Οξειδωμένα έλαια - Επιπτώσεις στην υγεία.

Όπως είναι γνωστό, για τις πιο πιθανές επιπτώσεις στην υγεία των προϊόντων οξείδωσης των ελαίων, έχουν δημοσιευτεί στο παρελθόν οι πιο ακραίες απόψεις. Άλλοι υποστηρίζουν ότι είναι επικίνδυνα και άλλοι ότι είναι ωφέλιμα. Σήμερα, από τα στοιχεία της έρευνας έχει αποδειχτεί ότι τα λιπαρά υπεροξειδία δεν είναι τοξικά και ότι πολλά από τα δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης είναι κυμαινόμενης τοξικότητας. Η συνηθισμένη κατανάλωση τηγανισμένων τροφών δεν φαίνεται να έχει ανεπιθύμητες επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου, όταν η οξειδωτική αλλοίωση της λιπαρής ύλης δεν έχει προχωρήσει πολύ, δηλαδή όταν ευρίσκεται στο τέλος της περιόδου επαγωγής. Στη Γερμανία θεωρείται ως απορριπτέο το δείγμα του ελαιολάδου είτε με οργανοληπτικά κριτήρια (ισχυρά ταγγισμένο), είτε περιέχει οξειδωμένα λιπαρά οξέα πάνω από 1%, είτε τα οξειδωμένα λιπαρά οξέα είναι περισσότερα από 0,7% και συγχρόνως το σημείο καπνίσματος είναι μικρότερο από 170 °C. Στην Ολλανδία αντίστοιχα κριτήρια είναι τα διμερή γλυκερίδια και το σύνολο διμερών πολυμερών, που δεν πρέπει να υπερβαίνουν το 6 και 10% αντίστοιχα (Καπούλας, 1985).

Ως προς τη φύση των επιπτώσεων στην υγεία, ενδεικτικά αναφέρεται ότι σε πειράματα στα οποία χορηγήθηκαν σε επίμυες επί 18 μήνες, πολικά και μη πολικά κλάσματα ηλιελαίου μη αποδέκτης ποιότητας, σε ποσοστό 2% της καθημερινής διαίτας, το πολικό κλάσμα έδωσε στατιστικά σημαντική μείωση του ρυθμού ανάπτυξης των πειραματοζώων, σε σύγκριση με το φρέσκο ηλιέλαιο, αλλά οι επιπτώσεις σε διαφορές βιοχημικές, ιστολογικές και κλινικές παραμέτρους ήταν ασήμαντες (Billek, 1980). Σε άλλες μελέτες (Iwaoka and Perkins, 1978, Frankel et al., 1984) απομονώθηκαν τα κυκλικά λιπαρά οξέα και χορηγήθηκαν στα πειραματόζωα. Η διαίτα περιείχε βαμβακέλαιο (15%) με κυκλικά λιπαρά οξέα (1%) και ήταν φτωχή σε πρωτεΐνες και ιχνοστοιχεία. Το αποτέλεσμα ήταν συσσώρευση ουδετέρου λίπους στο ήπαρ και στο λιπώδη ιστό, ενώ η βιοσυνθετική ικανότητα του ήπατος βρέθηκε *in vitro* μειωμένη για τα φωσφολιποειδή και αυξημένη για τα τριγλυκερίδια. Όμοια διαίτα, αλλά πλούσια σε πρωτεΐνες και ιχνοστοιχεία, μείωσε σημαντικά τις παραπάνω επιπτώσεις (Καπούλας, 1985).

Άλλα αποτελέσματα αναφέρθηκαν από τη χρησιμοποίηση ελαίων που οξειδώθηκαν "εξαντλητικά" (180 °C, 72 h, με ανάδευση) και στη συνέχεια απομονώθηκαν τα προϊόντα που αποστάζουν υπό κενό στους 160-180 °C. Τα προϊόντα χορηγήθηκαν επί ένα μήνα σε επίμυες (15% της διαίτας). Οι διαπιστώσεις ήταν: λιπώδες ήπαρ, αλλοιώσεις των νεφρών και του μυοκαρδίου και αυξημένη θνησιμότητα, ενώ *in vitro* βρέθηκαν σημαντικές επιδράσεις στη δραστικότητα διαφόρων ενζύμων και άλλων κυτταρικών λειτουργιών (Alexander, 1978).

Αν και οι συνθήκες της διατροφής των πειραματοζώων των πειραμάτων, δεν ανταποκρίνονται στην πραγματική πρόσληψη των οξειδωμένων παραπροϊόντων, αποδεικνύουν ότι τα προϊόντα της οξείδωσης δεν είναι αβλαβή και επιφέρουν σημαντικές αλλοιώσεις σε ευαίσθητους ιστούς και όργανα. Η κατανάλωση όμως των τηγανισμένων τροφίμων, όταν τηρούνται ορισμένοι κανόνες ασφαλείας, δεν φαίνεται να έχει ανεπιθύμητες ενέργειες στον ανθρώπινο οργανισμό.

2.7 Μέθοδοι για τον προσδιορισμό της υποβάθμισης των εδωδιμων ελαίων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

Οι μέθοδοι που ακολουθούνται, για τον προσδιορισμό της υποβάθμισης των εδωδιμων ελαίων κατά τη θερμική τους επεξεργασία, διακρίνονται σε χημικές και φυσικές (Πίνακας 1),(Καπούλας, 1985).

Πίνακας 1. Κυριότερες μέθοδοι ποιοτικού ελέγχου οξειδωμένων ελαίων

A. Φυσικές Μέθοδοι

1. Οργανοληπτική εξέταση
 2. Ιξώδες
 3. Χρώμα (χρωματομετρία)
 4. Δείκτης διάθλασης
 5. Σημεία καπνίσματος, αναλαμπής(ή στιγμιαίας ανάφλεξης) και ανάφλεξης (smoke, flash and fire points)
 6. Ύψος αφρισμού (foam height)
 7. Διηλεκτρική σταθερά
 8. Αγωγιμότητα
-

Πίνακας 1. (συνέχεια)

B.	Χημικές Μέθοδοι
9.	Οξύτητα
10.	Αριθμός Ιωδίου
11.	Αριθμός καρβονυλίων
12.	Αριθμός διενίων
13.	Δείκτης θειοβαρβιτουρικού οξέος
14.	Δείκτης π-ανισιδίνης (α,β- ακόρεστες αλδεϋδες)
15.	Δοκιμασία Kreis (επιϋδριναλδεϋδη)
16.	NUAF (Non Urea-Adduct Forming components, συστατικά μη σχηματίζοντα προϊόντα προσθήκης με ουρία
17.	Αριθμός υπεροξειδίων
18.	Σταθερότητα στην οξείδωση (Μέθοδος AOM: active oxygen method, Swift test)
19.	Οξειδωμένα λιπαρά οξέα, OFA (αδιάλυτα σε πετρελαϊκό αιθέρα ή με TLC)
20.	Διμερή/τριμερή λιπαρά οξέα
21.	Διμερή/πολυμερή γλυκερίδια
22.	Ολικά Πολικά Συστατικά, ΟΠΣ (επίσημη μέθοδος I.U.P.A.C.)
23.	Κυκλικά μονομερή

2.8 Ποιοτικός έλεγχος.

Οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί σε βιομηχανίες τροφίμων έχουν καταλήξει ότι ο ποιοτικός έλεγχος στην παραγωγή εξασφαλίζει μεγαλύτερο βαθμό ασφαλείας, ως προς την αποφυγή της χρησιμοποίησης υποβαθμισμένων ελαίων. Αντίθετα, στη οικιακή παρασκευή των τροφίμων, η ασφάλεια εναπόκειται στις εμπειρίες και στην ενημέρωση των μελών του νοικοκυριού.

Αυτές οι συγκριτικές μελέτες έχουν αποδείξει ότι, με τις ίδιες πρώτες ύλες και με την ίδια παραγωγική διαδικασία, οι οξειδωτικές αλλοιώσεις

του ελαίου στην οικιακή χρήση είναι πολλαπλές και ανεξέλεγκτες σε σχέση με εκείνες της βιομηχανικής χρήσης (Schultz et al., 1962).

Στη Γαλλία και στη Γερμανία έχουν θεσμοθετηθεί όρια για τον έλεγχο της ποιότητας των ελαίων π.χ. για τα ΟΠΣ τα όρια είναι 25 και 27% αντιστοίχως. Στην χώρα μας δεν έχουν θεσπιστεί ανάλογες αγορανομικές διατάξεις (Ανδρικόπουλος et al., 1985). Η έλλειψη αγορανομικών διατάξεων εγκυμονεί κινδύνους, λόγω μη ύπαρξης προτύπων για τον ποιοτικό έλεγχο των ελαίων, που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή των φαγητών.

2.9 Στοιχεία από μελέτες για την υποβάθμιση των εδωδίων ελαίων.

Έρευνες για την υποβάθμιση του φοινικελαίου (palm oil liquid fractions), σε σύγκριση με το αραχιδέλαιο, απέδειξαν ότι το πρώτο παρουσίασε μειωμένη έκταση υποβάθμισης και τα παρασκευαζόμενα τρόφιμα διατηρούσαν κατάλληλες ιδιότητες. Δηλαδή δεν αλλοιωνόταν η ποιότητα τους κατά την αποθήκευσή τους. Επίσης, το φοινικέλαιο παρουσίασε ένα μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για την περίοδο επαγωγής και η απορρόφηση σε οξυγόνο υπήρξε μικρότερη (Bracco et al. 1981).

Οι Rhee και Stubbs (1978) προέβησαν στην εξέταση "συμβατικών" σπορελαίων (conventional oils), στα οποία είχαν προστεθεί αντιοξειδωτικές ουσίες και σπορελαίων υγιεινής διατροφής (health-food oils) στα οποία απουσίαζαν προσθετικές ουσίες (preservatives, additives). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα συμβατικά σπορέλαια έδειξαν καλύτερη αντοχή στην οξειδωτική υποβάθμιση και μεγαλύτερη σταθερότητα κατά την αποθήκευσή τους από εκείνα της υγιεινής διατροφής.

Αξιζει να σημειωθεί ότι οι ερευνητές επισημαίνουν και την απώλεια σε βιταμίνες, η οποία ακολουθεί την οξειδωτική αλλοίωση των ελαίων (Carlson και Tabacch, 1986). Η μελέτη της σχέσης μεταξύ οξείδωσης και απώλειας βιταμινών κατά την παρασκευή των τροφίμων έχει επισημανθεί για τη βιταμίνη E (α-τοκοφερόλη) και τη βιταμίνη C (ασκορβικό οξύ). Οι Miyagawa *et al.* (1991) προτείνουν τη χρησιμοποίηση ως δείκτη ποιότητας τη γ-τοκοφερόλη στη θέση της α- και δ-τοκοφερόλης. Η περιεκτικότητα σε βιταμίνη E επηρεάζεται από τον τύπο του ελαίου (frying oil), τη διάρκεια της χρήσης του και το βαθμό ανανέωσης κατά την παρασκευή των φαγητών.

Για τον προσδιορισμό επίσης της υποβάθμισης των ελαίων κατά τη χρησιμοποίησή τους στην παρασκευή τηγανιτών τροφίμων έχει χρησιμοποιηθεί ένα όργανο (food oil sensor), που βασίζεται στη μέτρηση της διηλεκτρικής σταθεράς του ελαίου (Fritsch *et al.* 1979).

Παρόμοιες εργασίες για τον έλεγχο της ποιότητας του ελαιολάδου, με τη μεταβολή της περιεκτικότητας του (%) των ΟΠΣ των διαφόρων ελαίων, κάτω από τις συνήθεις συνθήκες της καθημερινής οικιακής διατροφής με τηγανιτές πατάτες, δεν υπάρχουν σε μεγάλη έκταση (Ανδρικόπουλος, 1985). Ο Ανδρικόπουλος και συνεργάτες (1985) μελέτησαν την υποβάθμιση διαφόρων ειδών ελαίων (ελαιολάδων και σπορελαίων) σε συνθήκες ανάλογες με της παρούσας μελέτης, αλλά το τηγάνισμα ήταν "εμβαπτιζόμενο" και γινόταν σε μεγάλες ηλεκτρικές φριτέζες οικιακού τύπου, δηλαδή σε κυλινδρικά μεταλλικά δοχεία με σκέπασμα, τα οποία είχαν ενσωματωμένη πηγή θέρμανσης (αντιστάσεις). Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα της προηγούμενης.

3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.

3.1 Παρασκευή των πατατών.

3.1.1 Τηγάνισμα σε ανοικτό τηγάνι.

Το τηγάνι στο οποίο γινόταν η θέρμανση των ελαίων και το τηγάνισμα των πατατών ήταν διαμέτρου 20.5 cm και ύψους 5.5 cm. Η ποσότητα των πατατών (τεμαχισμένες σε παραλληλεπίπεδα), που τηγανιζόταν κάθε φορά, ήταν 500 g. Οι πατάτες ετοποθετούντο σε απορροφητικό χαρτί για την απομάκρυνση του νερού της πλύσης πριν τη ζύγισης τους. Η μέθοδος περιελάμβανε δειγματοληψία και εξέταση του ελαίου μετά από κάθε τηγάνισμα. Η ποσότητα του ελαίου ήταν 250 g, η μέση θερμοκρασία και η διάρκεια του τηγανίσματος ήταν 180 °C και 5 min, αντίστοιχα, για το κάθε τηγάνισμα. Δείγματα ελαίου ετοποθετούντο σε δοκιμαστικούς σωλήνες και ύστερα από την τοποθέτηση πώματος αποθηκεύονταν σε ψυγείο (4-5 °C).

Η διαφορά βάρους των πατατών και η κατανάλωση ελαίου κατά το τηγάνισμα προσδιορίστηκαν με διαδοχική ζύγιση πριν και μετά το τηγάνισμα. Τα τηγανίσματα γίνονταν ανά ένα κάθε μία ή δύο μέρες και μέχρι 10 τηγανίσματα με το ίδιο έλαιο και με τη προσθήκη νέου ελαίου (περίπου 40 g) στα πρώτα έξι διαδοχικά τηγανίσματα. Δηλαδή ακολουθήθηκε μία σχεδόν τυπική διαδικασία οικιακής παρασκευής τηγανιτών πατατών σε ξεσκέπαστο τηγάνι, με διαδοχικά τηγανίσματα στο ίδιο έλαιο και μέχρις εξάντλησης του ελαίου.

3.1.2 Τηγάνισμα σε κλειστή χύτρα.

Η χύτρα στην οποία γινόταν η θέρμανση των ελαίων και το τηγάνισμα των πατατών, με πλήρη εμβάπτιση των πατατών, ήταν διαμέτρου 22.0 cm και ύψους 11.5 cm. Η χύτρα είχε εσωτερικά συρμάτινο δικτυωτό, το οποίο στηριζόταν στα άνω χείλη της χύτρας και το κάτω μέρος του δεν ακουμπούσε στον πυθμένα της χύτρας. Οι πατάτες ετοποθετούντο μέσα στο συρμάτινο δικτυωτό και το έλαιο τηγανίσματος τις εκάλυπτε τελείως, γεγονός το οποίο, σε συνδυασμό με την κάλυψη της χύτρας με το καπάκι, περιορίζε πολύ την επίδραση του οξυγόνου. Η ποσότητα των πατατών ήταν ίδια όπως και στην προηγούμενη περίπτωση (500 g περίπου). Η ποσότητα του ελαίου ήταν 2 λίτρα, η μέση θερμοκρασία και η διάρκεια του τηγανίσματος ήταν 170 °C και 10 min, αντίστοιχα, για το κάθε τηγάνισμα. Η μέθοδος περιλάμβανε δειγματοληψία και εξέταση του ελαίου μετά από κάθε "εμβαπτιζόμενο" τηγάνισμα (deep frying). Τα τηγανίσματα γίνονταν ανά ένα κάθε μία ή δύο μέρες και μέχρι 10 τηγανίσματα με το ίδιο έλαιο, χωρίς προσθήκη νέου ελαίου στα ενδιάμεσα τηγανίσματα. Δηλαδή ακολουθήθηκε μία σχεδόν τυπική διαδικασία οικιακής παρασκευής τηγανιτών πατατών με κλειστή χύτρα.

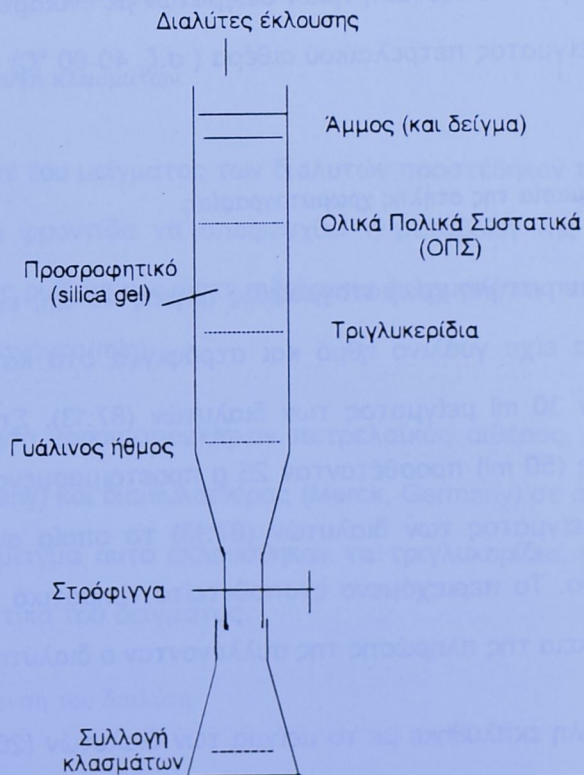
3.2 Συλλογή δειγμάτων ελαίου.

Και στις δύο μεθόδους παρασκευής των πατατών, η δειγματοληψία του ελαίου μετά την ολοκλήρωση του τηγανίσματος ήταν η ακόλουθη: Δείγματα ελαίου (9 g) μεταφέρονταν σε δοκιμαστικούς σωλήνες και ύστερα από την τοποθέτηση πώματος αποθηκεύονταν σε ψυγείο (4-5 °C).

3.3 Προσδιορισμός των ολικών πολικών συστατικών.

3.3.1 Χρωματογραφία στήλης - Γενικά.

Στην παρούσα εργασία ακολουθήθηκε η επίσημη μέθοδος IUPAC της γυάλινης στήλης χρωματογραφίας με silica gel για τον προσδιορισμό των ολικών πολικών συστατικών -ΟΠΣ (total polar artefacts, TPA). Με τη μέθοδο επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των συστατικών μίας ουσίας, λόγω της διαφορετικής ταχύτητας μετακίνησης έκαστου συστατικού επί μίας στατικής φάσης (silica gel), υπό την επίδραση μίας κινητής φάσης, η οποία μετακινεί τα συστατικά αυτά (Ανδρικόπουλος, 1996β). Η όλη μέθοδος παριστάνεται σχηματικά στο Σχήμα 3.



Σχήμα 3. Σχηματική διάταξη χρωματογραφίας στήλης

3.3.2 Προετοιμασία προσροφητικού.

Η προετοιμασία του προσροφητικού υλικού (silica gel, Merck, Germany, μέγεθος κόκκων 0,1-0,3 mm) περιελάμβανε την ξήρανση και την ενυδάτωσή του. Η ξήρανση πραγματοποιήθηκε σε πυριαντήριο (Memmert, Germany) στους 160 °C για 4 h. Μετά την περίοδο ξήρανσης το υλικό τοποθετήθηκε σε ξηραντήριο για 3 h. Στη συνέχεια μετεφέρθηκε σε κωνική φιάλη και προστέθηκε απιονισμένο νερό (5 %, w/v). Το μείγμα έπειτα αναδεύτηκε με τη βοήθεια ηλεκτρικής δονούμενης τράπεζας για 1 h (Barnstead, Thermolyne, type 65800).

Για οικονομία στο υλικό πλήρωσης της στήλης η αντικατάστασή του γινόταν ύστερα από εξέταση τριών δειγμάτων με ενδιάμεση έκπλυσή της με 150 ml μείγματος πετρελαϊκού αιθέρα (σ.ζ. 40-60 °C) - διαιθυλαιθέρα: 87:13 (v/v).

3.3.3 Προετοιμασία της στήλης χρωματογραφίας.

Σε μία γυάλινη στήλη χρωματογραφίας (μήκος 44 cm, εσ. διάμετρο 1.8 cm), η οποία είχε γυάλινο ηθμό και στρόφιγγα στο κάτω μέρος της, προστέθηκαν 30 ml μείγματος των διαλυτών (87:13). Στη συνέχεια σε ποτήρι ζέσης (50 ml) προσθέτονταν 25 g προετοιμασμένου silica gel και 80 ml του μείγματος των διαλυτών (87:13) τα οποία αναδεύονταν με γυάλινη ράβδο. Το περιεχόμενο ετοποθετείτο τμηματικά στη στήλη και κατά τη διάρκεια της πληρώσης της συλλέγονταν ο διαλύτης.

Έπειτα η στήλη εκπλύθηκε με το μείγμα των διαλυτών (20 ml) και η ροή διακόπηκε όταν η επιφάνεια του μείγματος ήταν 1-2 cm πάνω από αυτήν του υλικού πλήρωσης. Στην επάνω επιφάνεια του υλικού προστέθηκαν 4

g άμμου για το σχηματισμό ενός προστατευτικού δακτυλίου (1 cm) για την κατακράτηση της υγρασίας και την αποφυγή ξηράνσης της στήλης.

3.3.4 Τοποθέτηση δείγματος.

Το δείγμα (1 g), ύστερα από τη ζύγισή του σε αναλυτικό ζυγό (OHAUS, USA, model SB-650) με ακρίβεια ± 1 mg, διαλύθηκε σε 10 ml μείγματος διαλυτών - πετρελαϊκού αιθέρα (σ.ζ. 40-60 °C) - διαιθυλαιθέρα: 87:13 (v/v). Το διάλυμα του ελαίου εισήχθη στο εσωτερικό της στήλης, χωρίς να διαβραχούν κατά το δυνατόν τα εσωτερικά της τοιχώματα. Με τη βοήθεια της στρόφιγγας η επιφάνεια του δείγματος εξισώθηκε με αυτήν του υλικού πλήρωσης της στήλης και το ποτήρι ζέσης ξεπλύθηκε με 10 ml διαλυτών και μεταφέρθηκε στη στήλη.

3.3.5 Ροή, συλλογή κλασμάτων.

Περίπου 150 ml του μείγματος των διαλυτών προστέθηκαν τμηματικά στη στήλη, με τη φροντίδα να αποφευχθεί η μεταβολή της δομής της. Η ταχύτητα ροής ρυθμίστηκε ώστε η διάρκεια έκλουσης της στήλης να είναι 60 min (45 σταγόνες/min).

Ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκαν πετρελαϊκός αιθέρας, σ.ζ. 40-60 °C (Merck, Germany) και διαιθυλαιθέρας (Merck, Germany) σε αναλογία 87:13 (v/v). Με το μείγμα αυτό εκλούσθηκαν τα τριγλυκερίδια, δηλαδή τα μη πολικά συστατικά του δείγματος.

3.3.6 Απομάκρυνση του διαλύτη.

Η συλλογή του διαλύτη γινόταν σε προζυγισμένη (στρογγυλή) φιάλη, η οποία στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε αποστακτήρα (rotary evaporator,

Eyela, Japan) για την απομάκρυνση του διαλύτη. Ύστερα παρέμενε (1/2 h) για ψύξη της, περίπου σε θερμοκρασία δωματίου.

3.3.7 Προσδιορισμός της ποσότητας των μη πολικών συστατικών του ελαίου (Επαναζύγιση των φιαλών).

Ο προσδιορισμός της ποσότητας των μη πολικών συστατικών του ελαίου πραγματοποιείται έμμεσα από τη διαφορά του βάρους της φιάλης συλλογής πριν και μετά την απομάκρυνση του μείγματος των διαλυτών.

3.3.8 Προσδιορισμός της ποσότητας των πολικών συστατικών του ελαίου.

Ακολουθήθηκε όλη η προηγούμενη διαδικασία με τη διαφορά ότι η κινητή φάση αποτελείτο μόνο από διαιθυλαιθέρα. Με το διαλύτη αυτόν εκλούσθηκαν τα πολικά συστατικά του δείγματος, δηλ. τα ΟΠΣ.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της έρευνας από τη μέτρηση των ΟΠΣ των διαφόρων δειγμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα από τη μέτρηση των ΟΠΣ

Αριθμός τηγανισμάτων	% ΟΠΣ (Ολικά Πολικά Συστατικά)			
	Παρθένο ελαιόλαδο		Friol	
	Τηγάνι	Χύτρα	Τηγάνι	Χύτρα
0	4,0	4,0	6,0	6,0
1	5,2	4,0	7,0	7,0
2	6,1	4,4	7,1	6,1
3	8,0	5,0	8,0	6,2
4	8,0	5,2	9,0	8,0
5	9,0	5,0	11,0	9,0
6	10,0	6,0	11,0	9,1
7	13,0	6,1	12,0	10,0
8	15,0	6,0	13,0	10,0
9	17,0	7,0	17,0	12,0
10	*	7,3	19,0	13,0

*, Δεν προσδιορίστηκε γιατί εξαντλήθηκε το διαθέσιμο δείγμα.

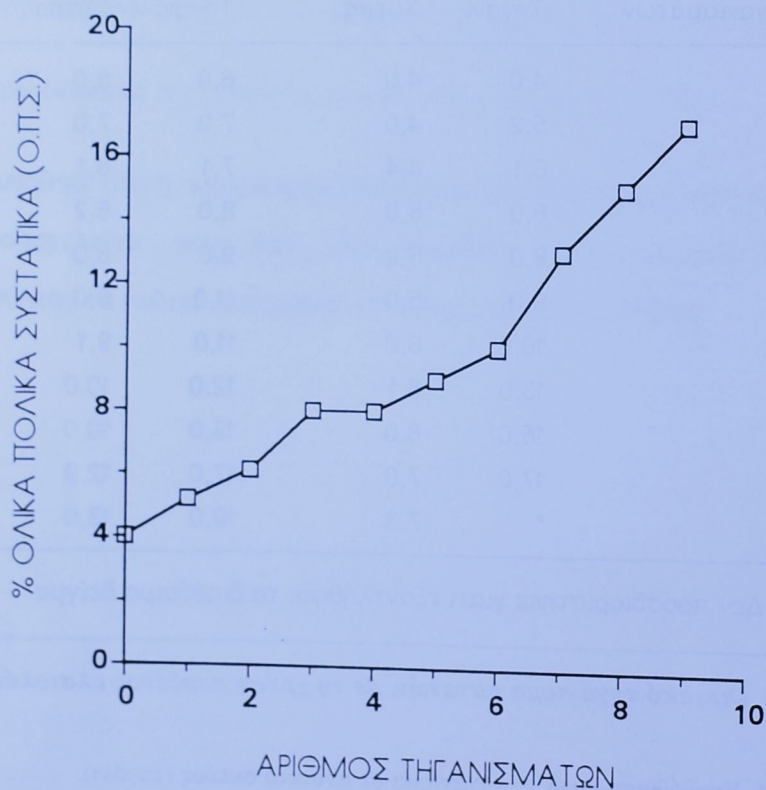
4.1 Οικιακό τηγάνισμα πατατών, με τη χρήση παρθένου ελαιολάδου.

4.1.1 Υποβάθμιση κατά το τηγάνισμα σε ανοικτό σκεύος (τηγάνι).

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μετά την ολοκλήρωση του κύκλου των εννέα - δέκα τηγανισμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.

Η αρχική περιεκτικότητα του "νωπού" παρθένου ελαιολάδου σε ΟΠΣ ήταν 4%. Ύστερα από το πρώτο τηγάνισμα το παρθένο ελαιόλαδο

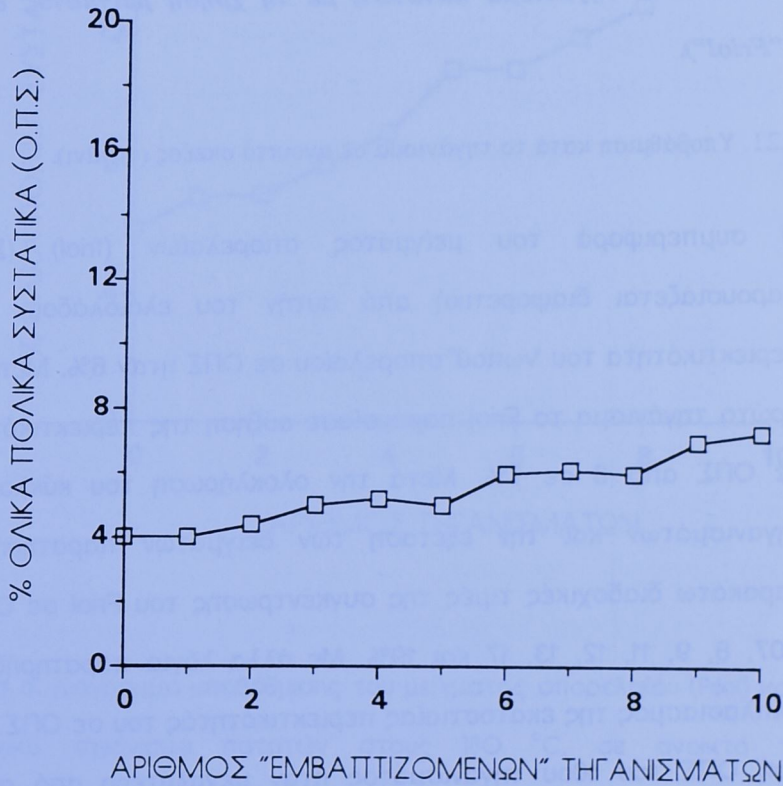
παρουσίασε αύξηση στην περιεκτικότητά του σε ΟΠΣ από 4 σε 5.2 %. Μετά την ολοκλήρωση του κύκλου των 10 τηγανισμάτων και την εξέταση των δειγμάτων παρατηρήθηκαν οι παρακάτω διαδοχικές τιμές στη συγκέντρωση του ελαιολάδου σε ΟΠΣ: 4.0, 5.2, 6.12, 8.0, 8.0, 9, 10, 13, 15, και 17%. (Σχήμα 4). Με άλλα λόγια παρατηρήθηκε τετραπλασιασμός της εκατοστιαίας περιεκτικότητάς του σε ΟΠΣ, αλλά η απόλυτη τιμή των ΟΠΣ ήταν σχετικά μικρή.



Σχήμα 4. Διάγραμμα υποβάθμισης του παρθένου ελαιολάδου κατά το διαδοχικό τηγάνισμα πατατών στους 180 °C, σε ανοικτό τηγάνι, εκφραζόμενης με την εκατοστιαία αύξηση των ολικών πολικών συστατικών.

4.1.2 Υποβάθμιση κατά το τηγάνισμα σε κλειστό σκεύος (χύτρα).

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μετά την ολοκλήρωση του κύκλου των δέκα τηγανισμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.



Σχήμα 5. Διάγραμμα υποβάθμισης του παρθένου ελαιολάδου κατά το διαδοχικό τηγάνισμα πατατών στους 170 °C, σε κλειστή χύτρα, εκφραζόμενης με την εκατοστιαία αύξηση των ολικών πολικών συστατικών.

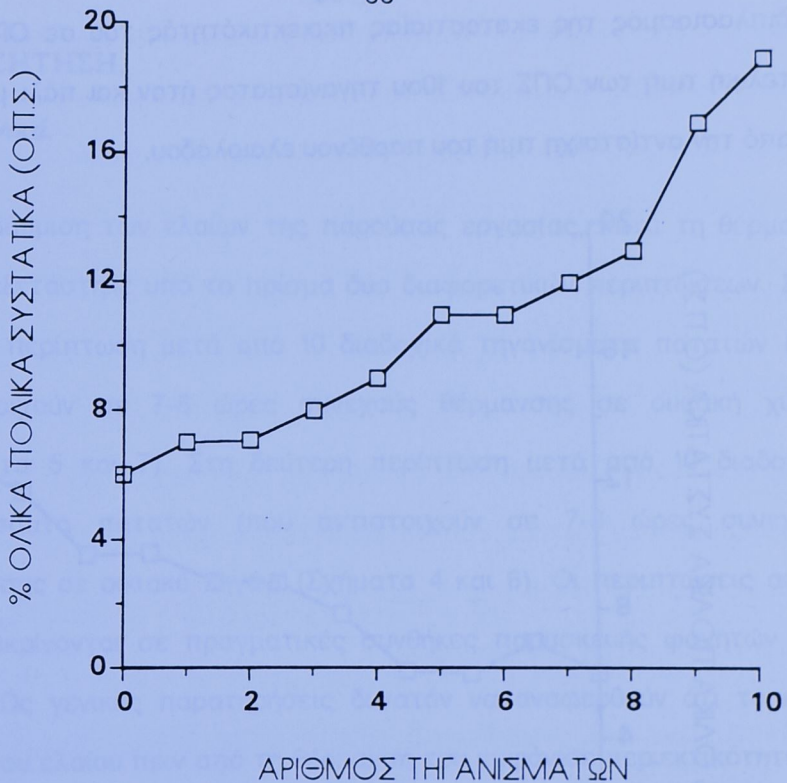
Η αρχική περιεκτικότητα του "νωπού" ελαιολάδου σε ΟΠΣ ήταν 4%. Μετά την ολοκλήρωση του κύκλου των 10 τηγανισμάτων και την εξέταση των δειγμάτων, παρατηρήθηκαν οι παρακάτω διαδοχικές τιμές στη συγκέντρωση του ελαιολάδου σε ΟΠΣ: 4.0, 4.39, 5, 5.2, 5.0, 6.0, 6.12, 6,

7, και 7.29%. (Σχ. 5). Με άλλα λόγια παρατηρήθηκε διπλασιασμός της εκατοστιαίας περιεκτικότητάς του σε ΟΠΣ και η απόλυτη τιμή των ΟΠΣ παρέμεινε σε μικρά επίπεδα.

4.2 Οικιακό τηγάνισμα πατατών, με τη χρήση μείγματος σπορελαίου ("Friol").

4.2.1 Υποβάθμιση κατά το τηγάνισμα σε ανοικτό σκεύος (τηγάνι).

Η συμπεριφορά του μείγματος σπορελαίων (friol) (Σχήμα 6) παρουσιάζεται διαφορετική από αυτήν του ελαιολάδου. Η αρχική περιεκτικότητα του "νωπού" σπορελαίου σε ΟΠΣ ήταν 6%. Μετά από το πρώτο τηγάνισμα το Friol παρουσίασε αύξηση της περιεκτικότητάς του σε ΟΠΣ από 6 σε 7%. Μετά την ολοκλήρωση του κύκλου των 10 τηγανισμάτων και την εξέταση των δειγμάτων παρατηρήθηκαν οι παρακάτω διαδοχικές τιμές της συγκέντρωσης του Friol σε ΟΠΣ: 6, 7, 7.07, 8, 9, 11, 12, 13, 17 και 19%. Με άλλα λόγια παρατηρήθηκε ένας τριπλασιασμός της εκατοστιαίας περιεκτικότητάς του σε ΟΠΣ. Η τελική τιμή ΟΠΣ του 10ου τηγανίσματος ήταν μεγαλύτερη από αυτήν του παρθένου ελαιολάδου.

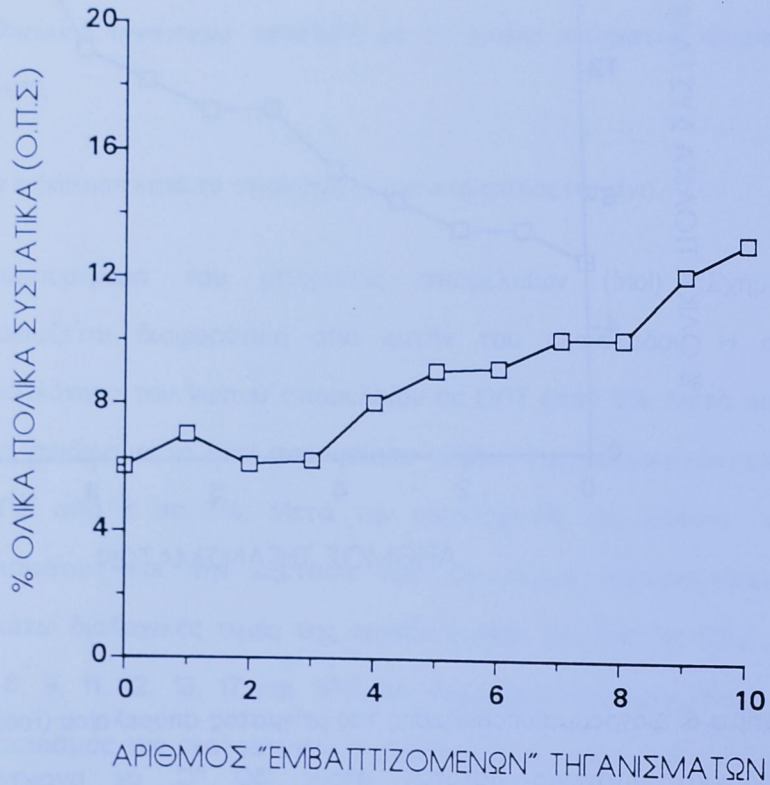


Σχήμα 6. Διάγραμμα υποβάθμισης του μείγματος σπορελαίου (Friol) κατά το διαδοχικό τηγάνισμα πατατών στους 180 °C, σε ανοικτό τηγάνι, εκφραζόμενης με την εκατοστιαία αύξηση των ολικών πολικών συστατικών

4.22 Υποβάθμιση κατά το τηγάνισμα σε κλειστό σκεύος (χύτρα).

Η συμπεριφορά του Friol κατά τη χρήση του για την παρασκευή τηγανιτών πατατών σε κλειστό σκεύος (χύτρα), παρουσιάζεται στο Σχήμα 7. Η αρχική περιεκτικότητα του "νωπού" Friol σε ΟΠΣ ήταν 6%. Μετά την ολοκλήρωση του κύκλου των 10 τηγανισμάτων και την εξέταση των δειγμάτων, παρατηρήθηκε ότι η τελική συγκέντρωση του Friol σε ΟΠΣ ήταν 13% (Σχήμα 7). Με άλλα λόγια παρατηρήθηκε ένας

διπλασιασμός της εκατοστιαίας περιεκτικότητάς του σε ΟΠΣ, αλλά η τελική τιμή των ΟΠΣ του 10ου τηγανίσματος ήταν και πάλι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή του παρθένου ελαιολάδου.



Σχήμα 7. Διάγραμμα υποβάθμισης του μείγματος σπορελαίων (Friol) κατά το διαδοχικό τηγάνισμα πατατών στους 170 °C, σε κλειστή χύτρα, εκφραζόμενης με την εκατοστιαία αύξηση των ολικών πολικών συστατικών.

5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ.

5.1 Γενικά.

Η υποβάθμιση των ελαίων της παρούσας εργασίας, κατά τη θέρμανσή τους, εξετάστηκε υπό το πρίσμα δύο διαφορετικών περιπτώσεων. Στην πρώτη περίπτωση μετά από 10 διαδοχικά τηγανίσματα πατατών (που αντιστοιχούν σε 7-8 ώρες συνεχούς θέρμανσης σε οικιακή χύτρα (Σχήματα 5 και 7). Στη δεύτερη περίπτωση μετά από 10 διαδοχικά τηγανίσματα πατατών (που αντιστοιχούν σε 7-8 ώρες συνεχούς θέρμανσης σε οικιακό τηγάνι (Σχήματα 4 και 6). Οι περιπτώσεις αυτές ανταποκρίνονται σε πραγματικές συνθήκες παρασκευής φαγητών στο σπίτι. Ως γενικές παρατηρήσεις δυνατόν να αναφερθούν ότι το κάθε είδος του ελαίου πριν από τη θέρμανσή του εμφάνισε περιεκτικότητα σε ΟΠΣ μεταξύ 4 και 6 %, με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα να παρατηρείται στο μείγμα των σπορελαίων. Οι αυξήσεις (%) των ΟΠΣ πραγματοποιούνταν ακολουθώντας διάφορους ρυθμούς ανάπτυξης για το κάθε είδος ελαίου.

Από τα αποτελέσματα της μελέτης παρατηρήθηκε μία σημαντική επίδραση του είδους του τηγανίσματος στην τελική περιεκτικότητα των ελαίων σε ολικά πολικά συστατικά. Τα μεγαλύτερα ποσοστά ΟΠΣ στο τηγάνισμα σε ανοικτό τηγάνι, σε σχέση με το τηγάνισμα σε κλειστή χύτρα πρέπει να οφείλονται και στο γεγονός ότι η αρχική θερμοκρασία των δύο ελαίων στην πρώτη περίπτωση ήταν συνήθως μεγαλύτερη από εκείνη της δεύτερης περίπτωσης.

Ένα σημαντικό αποτέλεσμα, που επιβεβαιώνει τις αναφορές στη βιβλιογραφία, είναι η επίδραση του είδους του ελαιολάδου και μάλιστα της αρχικής του περιεκτικότητας σε ολικά πολικά συστατικά. Τα αποτελέσματα της μελέτης δείχνουν ότι η τελική περιεκτικότητα σε ΟΠΣ είναι συνάρτηση και της αρχικής περιεκτικότητας των ελαίων σ' αυτά εκτός βέβαια από τον καθοριστικό παράγοντα που είναι το είδος του ελαίου.

Η βιολογική υπεροχή και η αντοχή του ελαιολάδου στη θερμική κατεργασία ενισχύεται από τα αποτελέσματα της μελέτης. Το παρθένο ελαιολάδο στο τηγάνισμα "μηδέν" δηλαδή ως "νωπό" είχε από τη φύση του το μικρότερο ποσοστό ΟΠΣ.

5.2 Σύγκριση της υποβάθμισης μεταξύ των ελαίων της έρευνας.

5.2.1 Τηγάνισμα σε ανοικτό σκεύος.

Κατά το τηγάνισμα σε τηγάνι (ανοικτό σκεύος), το παρθένο ελαιολάδο (Σχ. 4) παρουσίασε διαφορετική συμπεριφορά από αυτήν του friol (Σχ. 6). Μεταξύ των δύο ελαίων παρουσιάστηκε μία παρόμοια αυξητική τάση στην περιεκτικότητά τους σε ΟΠΣ.

Εάν ληφθεί υπόψη η αρχική διαφορά (2%) στην περιεκτικότητα των δύο ελαίων σε ΟΠΣ, συμπεραίνεται ότι η διαφορά αυτή παρέμεινε η ίδια, όταν συγκρίνεται η τελική περιεκτικότητα των ελαίων σε ΟΠΣ. Με άλλα λόγια η πορεία υποβάθμισης των δύο ελαίων (παρθένου ελαιολάδου και friol) είναι η ίδια κατά την παρασκευή των τηγανιτών πατατών σε ανοικτό σκεύος. Το παρθένο ελαιολάδο έφθασε στο 17% ενώ το Friol στο 19%.

5.2.2 Τηγάνισμα σε κλειστό σκεύος.

Κατά το τηγάνισμα σε χύτρα (κλειστό σκεύος), το παρθένο ελαιόλαδο (Σχ. 5) παρουσίασε διαφορετική συμπεριφορά από το friol (Σχ. 7). Όμως μεταξύ των δύο ελαίων δεν παρουσιάστηκε μία παρόμοια αυξητική τάση στην περιεκτικότητά τους σε ΟΠΣ. Στο παρθένο ελαιόλαδο τα ΟΠΣ αυξήθηκαν σε 7.3%, ενώ στο Friol στο 13%.

Η αρχική διαφορά (2%) στην περιεκτικότητα των δύο ελαίων σε ΟΠΣ, δεν παρέμεινε η ίδια, όταν συγκρίνεται η τελική περιεκτικότητα των ελαίων σε ΟΠΣ. Η πορεία υποβάθμισης δεν είναι η ίδια, με βάση την συγκέντρωση των δύο ελαίων (παρθένου ελαιολάδου και friol) σε ΟΠΣ κατά την παρασκευή των τηγανιτών πατατών σε ανοικτό και κλειστό σκεύος. Το παρθένο ελαιόλαδο έφθασε στο 7% ενώ το Friol στο 13%.

Από τα παραπάνω φαίνεται η υπεροχή του παρθένου ελαιολάδου έναντι του 'friol', αλλά πρέπει να τονισθεί ότι και τα δύο έλαια δεν πλησίασαν το όριο του 25% ΤΡΑ, έστω και μετά από το 10ο τηγάνισμα.

5.3 Σύγκριση της υποβάθμισης μεταξύ των σκευών.

5.3.1 Παρθένο ελαιόλαδο.

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα (Σχ. 4 και 5), το παρθένο ελαιόλαδο παρουσίασε μεγαλύτερη αύξηση της περιεκτικότητάς του σε ΟΠΣ, όταν υποβλήθηκε σε θερμική κατεργασία σε ανοικτό σκεύος, συγκριτικά με το παρθένο ελαιόλαδο που υποβλήθηκε σε θερμική κατεργασία σε κλειστό

σκεύος. Όπως έχει προαναφερθεί η αρχική περιεκτικότητα του παρθένου ελαιολάδου σε ΟΠΣ ήταν 4%. Στην περίπτωση κατά την οποία το παρθένο ελαιόλαδο χρησιμοποιήθηκε σε ανοικτό σκεύος (τηγάνι) παρατηρήθηκε αύξηση της τιμής της συγκέντρωσής του σε ΟΠΣ από 4 σε 17% (Σχ. 4). Ενώ στην περίπτωση κατά την οποία το παρθένο ελαιόλαδο χρησιμοποιήθηκε σε κλειστό σκεύος (χύτρα) παρατηρήθηκε αύξηση της τιμής της συγκέντρωσής του σε ΟΠΣ από 4 σε 7.3% (Σχ. 5). Με άλλα λόγια, ενώ στο τηγάνισμα στη χύτρα παρατηρήθηκε ένας διπλασιασμός της εκατοστιαίας περιεκτικότητάς του σε ΟΠΣ, κατά το τηγάνισμα στο τηγάνι παρατηρήθηκε τετραπλασιασμός της εκατοστιαίας περιεκτικότητάς του σε ΟΠΣ.

5.3.2 Friol.

Η συμπεριφορά του friol (Σχ. 6 και 7) παρουσιάζεται ανάλογη ως προς εκείνη του παρθένου ελαιολάδου (Σχ. 4 και 5) σε ό,τι αφορά την αυξητική τάση των ΟΠΣ.

Κατά τη χρήση του friol σε ανοικτό σκεύος (τηγάνι) παρατηρήθηκε αύξηση της τιμής της συγκέντρωσής του σε ΟΠΣ από 6 σε 19% (Σχ. 6). Ενώ στην περίπτωση κατά την οποία το friol χρησιμοποιήθηκε σε κλειστό σκεύος (φριτζά), παρατηρήθηκε αύξηση της τιμής της συγκέντρωσής του σε ΟΠΣ από 6 σε 13% (Σχ. 7). Με άλλα λόγια, ενώ στο τηγάνισμα στη χύτρα παρατηρήθηκε ένας διπλασιασμός της εκατοστιαίας περιεκτικότητάς του σε ΟΠΣ, κατά το τηγάνισμα στο τηγάνι παρατηρήθηκε τριπλασιασμός της εκατοστιαίας περιεκτικότητάς του σε ΟΠΣ. Από τα παραπάνω φαίνεται η υπεροχή του τηγανίσματος σε κλειστή χύτρα, έναντι του τηγανίσματος σε τηγάνι και για τα δύο είδη ελαίων.

5.4 Σύγκριση της υποβάθμισης του παρθένου ελαιολάδου με προηγούμενες μελέτες.

5.4.1 Σύγκριση της χρησιμοποίησης ανοικτού σκεύους (τηγάνι) με ηλεκτρική φριτέζα.

Το παρθένο ελαιόλαδο που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τηγανιτών πατατών σε ανοικτό σκεύος (τηγάνι) παρουσίασε μία αύξηση της τιμής της συγκέντρωσής του σε ΟΠΣ από 4 σε 17% (Σχ. 4). Η αύξηση της περιεκτικότητας σε ΟΠΣ είναι υψηλότερη σε σύγκριση με παρόμοια εργασία (Ανδρικόπουλος et al. 1985). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής όταν παρθένο ελαιόλαδο, με αρχική περιεκτικότητα σε ΟΠΣ 5%, χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τηγανιτών πατατών σε ηλεκτρική φριτέζα (Seb ή Moulinex), μετά την ολοκλήρωση των τηγανισμάτων, η τελική περιεκτικότητα του παρθένου ελαιολάδου σε ΟΠΣ ήταν 10%. Παρατηρείται ότι η αυξητική τάση της συγκέντρωσης σε ΟΠΣ με τη χρήση της ηλεκτρικής φριτέζας ήταν μικρότερη, σε σύγκριση με την κλασική χρήση του τηγανιού.

5.4.2 Σύγκριση της χρησιμοποίησης κλειστού σκεύους (χύτρα) με ηλεκτρική φριτέζα.

Το παρθένο ελαιόλαδο που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τηγανιτών πατατών σε χύτρα παρουσίασε μία αύξηση της τιμής της συγκέντρωσής του σε ΟΠΣ από 4 σε 7% (Σχ. 5). Η αύξηση της περιεκτικότητας σε ΟΠΣ είναι μικρότερη, σε σύγκριση με παρόμοια εργασία (Ανδρικόπουλος et al. 1985). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής, όταν παρθένο ελαιόλαδο, με αρχική περιεκτικότητα σε ΟΠΣ 5%, χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τηγανιτών πατατών σε

ηλεκτρική φριτέζα (Seb ή Moulinex), μετά την ολοκλήρωση των τηγανισμάτων, η τελική περιεκτικότητα του παρθένου ελαιολάδου σε ΟΠΣ ήταν 10%. Παρατηρείται ότι η αυξητική τάση της συγκέντρωσης σε ΟΠΣ με τη χρήση της χύτρας ήταν μικρότερη, σε σύγκριση με τη χρήση της ηλεκτρικής φριτέζας.

Γενικά, είναι εμφανές από τα παραπάνω διαγράμματα ότι το οικιακό τηγάνισμα πατατών, με τη χρήση τηγανιού, προκαλεί μεγαλύτερη υποβάθμιση στο έλαιο με το οποίο τηγανίζονται οι πατάτες (Σχ. 4 και 6).

Αντίθετα το οικιακό τηγάνισμα πατατών, με τη χρήση χύτρας δεν επιταχύνει το ρυθμό υποβάθμισης του ελαίου, με το οποίο τηγανίζονται οι πατάτες, αλλά παρουσιάζει μία σταθερότητα.

Επίσης, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας, το παρθένο ελαιόλαδο παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση, συγκριτικά με το friol, κατά τη θερμική του επεξεργασία.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνεται ότι η εμπειρία των νοικοκυρών είναι μάλλον αποτελεσματική, επειδή η απόρριψη των χρησιμοποιούμενων ελαίων, όταν πραγματοποιείται στην χειρότερη περίπτωση μετά το 10ο τηγάνισμα, τα πολικά συστατικά τους δεν υπερβαίνουν το 20%, δηλαδή πριν από το ανώτατο όριο ασφαλείας του 27%. Βέβαια με την προϋπόθεση ότι δεν θα υπάρξει προς τα κάτω αγορανομική μείωση της ανώτατης τιμής σε περιεκτικότητα των ελαίων σε ΟΠΣ.

Το παρθένο ελαιόλαδο φαίνεται να υπερέχει του μείγματος των σπορελαίων στην οικιακή χρήση, γιατί η περιεκτικότητά του σε ΟΠΣ είναι πάντοτε μικρότερη από εκείνη των σπορελαίων, σε όλα τα στάδια του τηγανίσματος, και με οποιοδήποτε συνήθη τρόπο οικιακού τηγανίσματος.

Αξίζει να τονιστεί η σταθερότητα του παρθένου ελαιολάδου κατά τη χρήση του για την παρασκευή τηγανιτών πατατών σε χύτρα (εμβάπτιση), αφού παρατηρήθηκε η μικρότερη μεταβολή της περιεκτικότητας σε ολικά πολικά συστατικά, μόλις στο 7% μετά το 10ο τηγάνισμα.

Εντούτοις, η χρήση των ελαιολάδων για παρασκευή τηγανιτών πατατών με τηγάνισμα σε ανοιχτό τηγάνι οδηγεί σε αρκετή αύξηση της περιεκτικότητάς τους σε ΟΠΣ μετά το 10ο τηγάνισμα (17%), αλλά η εμπειρία έχει δείξει ότι σπανίως το ίδιο έλαιο χρησιμοποιείται για περισσότερα από 4-5 τηγανίσματα, οπότε τα ΟΠΣ είναι περίπου 9% (Σχήμα 4). Η ίδια παρατήρηση μπορεί να γίνει και για τα μείγματα σπορελαίων (Friol), οπότε μετά από 4-5 τηγανίσματα τα ΟΠΣ είναι

περίπου 11% (Σχήμα 6), δηλαδή και στις δύο περιπτώσεις ελαίων τα ΟΠΣ βρίσκονται πολύ κάτω από το ανώτατο όριο του 27%.

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης πιστεύουμε ότι θα βοηθήσουν στην ενημέρωση των νοικοκυριών και στο θεωρητικό και στο πρακτικό μέρος της θερμικής επεξεργασίας των ελαίων κατά το τηγάνισμα των διαφόρων τροφίμων.

Όσον αφορά το θεωρητικό μέρος, θα πρέπει να γίνει κατανοητό ό,τι όσο πιο πολλές φορές τηγανίζεται το ίδιο λάδι τόσο πιο πολύ υποβαθμίζεται. Επίσης, ό,τι το τηγάνισμα σε ανοικτό σκεύος, π.χ. τηγάνι, το οποίο επιτρέπει στον αέρα ν' έρχεται σε επαφή με το τρόφιμο, οδηγεί σε ταχύτερη υποβάθμιση του ελαίου τηγανίσματος. Αντίθετα, το τηγάνισμα σε κλειστό σκεύος έχει ως αποτέλεσμα τη βραδύτερη υποβάθμιση του ελαίου.

Η προσθήκη νωπού ελαίου στο ήδη τηγανισμένο έλαιο για συμπλήρωμα της ποσότητας που 'χάθηκε' κατά το τηγάνισμα (δηλ. απορροφήθηκε από τις πατάτες) δεν οδηγεί σε αξιόλογη αναβάθμιση του μείγματος. Αυτό γιατί στο αμέσως επόμενο τηγάνισμα τα παραπροϊόντα του τηγανισμένου ελαίου που ήδη υπάρχουν, επηρεάζουν το 'νωπό' έλαιο και το υποβαθμίζουν πολύ ταχύτερα απ' ό,τι εάν το νωπό έλαιο εχρησιμοποιείτο για τηγάνισμα μόνο του. Ήδη στο δεύτερο επόμενο τηγάνισμα τα ολικά πολικά συστατικά έχουν αυξηθεί σε τιμές, που είναι παραπλήσιες με αυτές που εμφανίζουν τα τηγανισμένα έλαια, χωρίς προσθήκη ενδιάμεσου 'νωπού' ελαίου.

Όσον αφορά το πρακτικό μέρος, τα αποτελέσματα της εργασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ένας πρακτικός οδηγός τηγανίσματος.

Αναμφίβολα, ο καλύτερος τρόπος τηγανίσματος είναι το έλαιο τηγανίσματος να χρησιμοποιείται μόνο μία ή δύο φορές και μετά να απορρίπτεται. Όμως, ο τρόπος αυτός είναι αντιοικονομικός και μπορεί πιθανόν να εφαρμόζεται από ελαιοπαραγωγούς, οι οποίοι έχουν διαθέσιμη άφθονη πρώτη ύλη. Η παρατήρηση αυτή ισχύει για το τηγάνισμα σε ανοικτό τηγάνι, όπου το έλαιο τηγανίσματος εμφανίζει ταχύ ρυθμό υποβάθμισης, είτε είναι ελαιόλαδο είτε σπορέλαιο, όπως φαίνεται στα Σχήματα 4 και 6.

Τα σχήματα 5 και 7, τα οποία αναφέρονται σε τηγανίσματα σε κλειστή χύτρα, μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι και μέχρι τέσσερα διαδοχικά τηγανίσματα δεν επιφέρουν αισθητή αλλοίωση στο έλαιο τηγανίσματος.

Επομένως, στην κλειστή χύτρα μπορούν να γίνουν "άφοβα" και μέχρι τέσσερα έως έξι τηγανίσματα, χωρίς την προσθήκη νέου νωπού ελαίου στα ενδιάμεσα τηγανίσματα.

Ένα σημείο το οποίο πρέπει να αναφερθεί ιδιαίτερα, είναι η υπεροχή του παρθένου ελαιολάδου κατά το τηγάνισμα σε κλειστή χύτρα, όπου και μέχρι δέκα τηγανίσματα το παρθένο ελαιόλαδο δεν έχει εμφανίσει αλλοίωση, σε σύγκριση με το friol, το οποίο μετά το τέταρτο τηγάνισμα εμφανίζει αύξηση της υποβάθμισής του.

Αντίθετα, το τηγάνισμα σε ανοικτό τηγάνι οδηγεί σε ταχύτερη υποβάθμιση και το παρθένο ελαιόλαδο και το friol. Όσον αφορά τις επιπτώσεις στην υγεία κανένα από τα δύο έλαια και με τους δύο τρόπους τηγανίσματος δεν υπερβαίνει το ανώτατο όριο του 27%, γεγονός το οποίο μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι "στην ανάγκη" μπορούν τα δύο αυτά έλαια να χρησιμοποιηθούν και για μέχρι δέκα τηγανίσματα. Παρ'

όλα αυτά, τα έλαια δεν θα πρέπει να χρησιμοποιούνται εξαντλητικά, γιατί έρευνες που έχουν γίνει έχουν δείξει αλλοιώσεις ζωϊκών ιστών, σε πειραματόζωα που διατρέφονταν με τηγανισμένα έλαια όχι όμως και καρκινοπάθειες. Από τα πειράματα αυτά με τα πειραματόζωα δε φαίνεται να προκύπτει άμεσος κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία γιατί κατά την οικιακή διατροφή η κατανάλωση τηγανιτών πατατών γίνεται μία το πολύ δύο φορές την εβδομάδα ενώ τα πειραματόζωα διατρέφονταν καθημερινά επί ένα μήνα με τροφή που περιείχε μεγάλες ποσότητες TPA (15-20 %). Σημειωτέον ότι η ποσότητα των TPA που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια ενός γεύματος με τηγανιτές πατάτες είναι το πολύ 2% της ποσότητας των τηγανιτών πατατών (250 γρ.) - τηγανισμένες με έλαιο που είχε ήδη ξαναχρησιμοποιηθεί σε εννέα τηγανίσματα (Alexander, 1978, Gabriel et al. 1977, Al-Harbi and Al-Kahtani, 1993).

Ως πρακτικό αποτέλεσμα μπορεί να διατυπωθεί ο παρακάτω "δεκάλογος", που μπορεί να χρησιμοποιείται ως οδηγός από τα νοικοκυριά:

1. Τα τρόφιμα που προορίζονται για τηγάνισμα να είναι καλά στραγγισμένα (π.χ. από νερά πλύσής τους).
2. Προτίμηση κλειστών σκευών για την παρασκευή των τροφίμων.
3. Αποφυγή υψηλών θερμοκρασιών (υπερθέρμανση του ελαίου) κατά το μαγείρεμα των τροφίμων.
4. Αλλαγή του ελαίου τηγανίσματος μετά από 3-4 τηγανίσματα.
5. Όχι εξαντλητική χρήση του τηγανισμένου ελαίου (πολλές φορές) το πολύ μέχρι 10 φορές εάν αυτό είναι αναγκαίο.

6. Δεν κρίνεται αναγκαία η προσθήκη νωπού ελαίου στο ήδη τηγανισμένο.
7. Τα νωπά και τηγανισμένα έλαια να φυλάσσονται κατά προτίμηση σε γυάλινες φιάλες.
8. Η φύλαξη νωπού και τηγανισμένου ελαίου να γίνεται σε μέρος δροσερό και χωρίς φως (π.χ. σε κλειστό ντουλάπι).
9. Το παρθένο ελαιόλαδο είναι πιο ανθεκτικό από τα σπορέλαια, κατά τη θερμική του επεξεργασία και για μέχρι δέκα τηγανίσματα η υποβάθμισή του βρίσκεται αρκετά κάτω των αγορανομικών ορίων (27% Ο.Π.Σ.), γι' αυτό και πρέπει να προτιμάται για το τηγάνισμα, εάν αυτό δεν αποτελεί δυσβάστακτη οικονομική επιβάρυνση για το νοικοκυριό.
10. Περιορισμός της συχνής διατροφής με τηγανισμένα τρόφιμα.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Alexander, J.C. (1978) Biological effects due to changes in fats during heating. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 55, 711-717.
- Al-Harbi, M.M. and Al-Kahtani, H.A. (1993) Chemical and biological evaluation of discarded frying palm oil from commercial restaurants. *Food Chemistry*, 48, 395-401.
- Ανδρικόπουλος, Ν.Κ. και Δημόπουλος, Κ.Α. (1987) Υποβάθμιση διαφόρων θερμασμένων βρώσιμων ελαίων μετά από αποθήκευση δύο ετών. *Πρακτικά, 2ο Πανελλήνιο Συνέδριο Τροφίμων*. Αθήνα, σ. 194-204.
- Ανδρικόπουλος, Ν.Κ. (1996α) *Χημεία και Τεχνολογία Τροφίμων*, Τόμος ΙΙΙ.
- Ανδρικόπουλος, Ν.Κ. (1996β) *Εργαστήριο Χημείας Φυσικών Προϊόντων*.
- Ανδρικόπουλος, Ν.Κ., Τζαμτζής, Β.Α., Γιαννόπουλος, Γ.Α., Καλαντζόπουλος, Γ.Κ. και Δημόπουλος, Κ.Α. (1985) Μελέτη της υποβάθμισης διαφόρων βρώσιμων ελαίων κατά τη θέρμανση τους ή και κατά την παρασκευή διαφόρων τροφίμων. *Πρακτικά, 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Τροφίμων*. Θεσσαλονίκη, σ. 255-266.
- Billek, G. (1980) Heated oils-chemistry and nutritional aspects. *Nutrition and Metabolism* 24, 200-210.
- Bracco, U., Dieffenbacher, A. και Kolarovich, L. (1981) Frying performance of palm oil liquid fractions. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 58, 6-12.

- Carlson, B.L. και Tabacch, M.H. (1986) Frying oil deterioration and vitamin loss during foodservice operation. *Journal of Food Science* 51, 218-221, 230.
- Δημόπουλος, Κ.Α. και Ανδρικόπουλος Ν.Κ. (1996) Διατροφή. Εκδόσεις Μπιστικέα, Αθήνα.
- Dugan, L.R. (1961) Development and inhibition of oxidative rancidity of foods. *Food Technology* 15, 10.
- Καπούλας, Β.Μ. (1985) Οξειδωμένα έλαια, επιπτώσεις στην υγεία. Πρακτικά, 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Τροφίμων. Θεσσαλονίκη, σ. 288-301.
- Κυριτσάκη, Α.Κ. (1988) Το ελαιόλαδο. Δεύτερη έκδοση, Θεσσαλονίκη, Αγροτικές Συνεταιριστικές Εκδόσεις Α.Ε.
- Frankel, E.N., Smith, L.M., Hamblin, C.L., Creveling, R.K. and Clifford, A.J. (1984) Occurrence of cyclic fatty acid monomers in frying oils used for fast foods. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61, 87-90.
- Fritsch, C.W., Egberg, D.G. και Magnuson, J.S. (1979) Changes in dielectric constant as a measure of frying oil deterioration. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 56, 746-750.
- Gabriel, H.G., Alexander, J.C. and Valli, V.E. (1977) Nutritional and metabolic studies of distillable fractions from fresh and thermally oxidized corn oil and olive oil. *Lipids* 13, 49-55.

- IUPAC 2.507 (1982) Determination of polar components in frying fats. *Pure Appl. Chem.* 54, 242-245.
- Iwaoka, W.T. and Perkins, E.G. (1978) Metabolism and lipogenic effects of the cyclic monomers of methyl linolenate in the rat. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 55, 734-738.
- Lea, C.H. (1962) The oxidative deterioration of food lipids. In *Symposium on Foods, Lipids and their Oxidation*. Shultz, H.W., Day, E.A. and Sinnhuber, R.O. (Eds), AVI Westport, Conn.
- Μπαλατσούρας, Γ.Δ. (1986) Ελαιόλαδο, σπορέλαια, λίπη. Αθήνα, Εκδόσεις Καραμπερόπουλος Α.Ε.
- Miyagawa, K., Hiral, K. και Takezoe, R. (1991) Tocopherol and fluorescence levels in deep-frying oil and their measurement for oil assessment. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 68, 163-166.
- Rhee, K.S. και Stubbs, A.C. (1978) Oxidative deterioration in vegetative oils: health-food oils versus conventional oils. *J. Food Protection* 41, 443-446.
- Suarez Martinez, J.M. (1975) Preliminary operations. In: *Olive Oil Technology*, Suarez Martinez, J.M., Editor. FAO, Rome.
- Schultz, H.W., Day, E.A. and Sinnhuber, R.O. (1962) *Lipids and their oxidation*, AVI Publishing Company, Westport, Connecticut.
- Vazquez, R.A., Del Valle, J.C. and Del Valle, Jr.L.M. (1975) Polyphenol content and stability of olive oils. *Grasas y Aceites* 26, 14.

[illegible]

4. Maximalismus

4641

2488

BIBΛΙΟΘΗΚΗ

Υψηλ. Βιβλ. της Χαροκόπειου Παν/μίου.957785

* 4 6 4 1 *



x H x

