ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΟΙΚΙΑΚΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ ΚΑΙ ΟΙΚΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΑΝΤΕΛΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΠΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΙ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΔΙΑΔΟΧΙΚΟ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑ ΠΑΤΑΤΑΣ ΣΕ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΑ ΚΑΙ ΜΗ ΕΛΑΙΑ

Επιβλέπουσα καθηγήτρια:
Αντωνία Χίου

Τριμελής επιτροπή:
Αντωνία Χίου
Γιαννακούρης Νίκος
Κωσταρέλλη Βασιλική

Αθήνα, 2008

Αφιερωμένη στους γονείς μου,

Κωνσταντίνο και Σταυρούλα, που χάρη στην αγάπη και τη στήριξη τους κατάφερα να ξεπεράσω κάθε εμπόδιο. Μία ελάχιστη ένδειξη της ευγνωμοσύνης μου.

Ευχαριστίες

Η παρούσα πτυχιακή μελέτη εκπονήθηκε από την φοιτήτρια Παντελοπούλου Μαρία του τμήματος Οικιακής Οικονομίας και Οικολογίας στο Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Το πειραματικό μέρος της μελέτης πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Χημείας-Φυσικοχημείας-Βιοχημείας Τροφίμων κατά το ακαδημαϊκό έτος 2007-2008 υπο την επίβλεψη της Λέκτορος Αντωνίας Χίου.

Τις πιο θερμές ευχαριστίες οφείλω στην δρ. Αντωνία Χίου για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση της και που χάρη στην υπομονή και την συμπαράστασή της ολοκληρώθηκε η παρούσα πτυχιακή εργασία.

Στην συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κα Γαβαλά για την πρόθυμη συνεργασία σε κάθε αίτημα μου καθώς και για το αμείωτο ενδιαφέρον της.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω στην δρ. Αναστασία Μυλωνά και την κα Μαργαρίτα Χρηστέα για την βοήθεια τους κατά το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα τέλος να ευχαριστήσω επίσης όλους τους ανθρώπους οι οποίοι εργάζονται στο Εργαστήριο Χημείας του Χαροκοπείου Πανεπιστημίου για την άψογη συνεργασία και την βοήθεια τους.

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη ……7

Σκοπός πτυχιακής εργασίας…….8

Εισαγωγή

Κεφάλαιο 1^{ο} : Έλαια

1.1. Ορισμός… ……11

1.2. Σύσταση ελαίων……11

1.3. Στοιχεία για τα έλαια και το τρόφιμο που χρησιμοποιήθηκαν στο τηγάνισμα ……16

1.3.1 Ελαιόλαδο……16

1.3.1.1 Γενικά για το ελαιόλαδο……16

1.3.1.2 Σύσταση ελαιόλαδου……17

1.3.2 Ηλιέλαιο……17

1.3.2.1 Γενικά για το ηλιέλαιο……19

1.3.2.2 Σύσταση ηλιελαίου……20

1.3.3 Σογιέλαιο……21

1.3.4 Πατάτα……22

Κεφάλαιο 2^{ο} : Τηγάνισμα

2.1 Τηγάνισμα……25

2.2 Μέθοδοι τηγανίσματος……26

2.3 Διαδικασία τηγανίσματος……28

2.4 Φυσικές και χημικές μεταβολές……32

2.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την αποσύνθεση του ελαίου……35

2.6 Μέθοδοι ελέγχου ποιότητας του τηγανισμένου ελαίου……..36
2.7 Προϊόντα αποσύνθεσης
2.7.1 Υδροϋπεροξείδια……..40
2.7.2 Υδροξυ-οξέα……..40
2.7.3 Καρβονυλικές ενώσεις……41
2.7.4 Κυκλικά μονομερή……41
2.7.5 Διμερή και πολυμερή……41
2.7.6 Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες……41
2.7.7 Οξειδωμένες στερόλες……..41
2.7.8 Ακρυλαμίδιο……42
2.7.9 Trans,trans-2,4-δεκαδιενάλη……42

Κεφάλαιο 3ο : Αντιοξειδωτικά
3.1 Αντιοξειδωτικά κατά των ελεύθερων ριζών……..45
3.2 Αντιοξειδωτικά στα τρόφιμα……48
3.2.1 Πρωτοταγή αντιοξειδωτικά ……50
3.2.2 Δευτεροταγή αντιοξειδωτικά……51
3.3 Αντιοξειδωτικά και ανθρώπινος οργανισμός……53
3.4 Βιταμίνη Ε……..53
3.5 Πολυφαινολικές ενώσεις……..……..54
3.6 Πολυφαινόλες και ανθρώπινος οργανισμός ……..……54

Κεφάλαιο 4ο : Εμπλουτισμός ελαίων

4.1 Φυσικά και χημικά αντιοξειδωτικά……..56
4.2 Αύξηση της σταθερότητας των ελαίων τηγανίσματος με φυσικά αντιοξειδωτικά……..58

Μέρος Β’

Κεφάλαιο 5ο : πειραματικό μέρος
5.1 Προετοιμασία του εκχυλίσματος φύλλων ελιάς……61
5.2 Προετοιμασία του εμπλουτισμού του ελαίου……61
5.3 Τηγάνισμα τροφίμων……61

5.4 Δείγματα και συντήρηση δειγμάτων……63
5.5 Παραλαβή *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης……65
5.6 Κατασκευή πρότυπης καμπύλης αναφοράς της trans,trans-2,4-δεκαδιενάλης……64
5.7 Προσδιορισμός της *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης στα τηγανισμένα έλαια με HPLC……..65

Κεφάλαιο 6^{ο} : Αποτελέσματα-Συζήτηση
6.1 Υπολογισμός του ελαίου που απορροφήθηκε κατά το τηγάνισμα……66
6.2 Βάρη πατατών πριν και μετά το τηγάνισμα……..……66
6.3 Πολυφαινόλες από εκχύλισμα ελιάς……..……68
6.4 Προσδιορισμός της περιεχόμενης *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης στα έλαια τηγανίσματος……69

Συμπεράσματα……70

Βιβλιογραφία……72

Περίληψη

Τα λίπη και τα έλαια που χρησιμοποιούνται στο τηγάνισμα εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες και κατά συνέπεια υποβαθμίζονται. Τα προϊόντα υποβάθμισης τους μπορούν να προκαλέσουν από αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του τροφίμου έως σοβαρές παθήσεις όπως καρκίνος και γονιδιακές μεταλλάξεις. Η *trans,trans*-2,4-δεκαδιέναλη αποτελεί παραπροϊόν τηγανίσματος στο οποίο έχουν αποδοθεί πολλές ανεπιθύμητες για τον οργανισμό δράσεις. Εμφανίζει κυτταροτοξικές και γονιδιοτοξικές δράσεις, μεταβάλλει τα επίπεδα γλουταθειόνης και εμπλέκεται στη διαδικασία οξείδωσης της LDL λιποπρωτεΐνης και της αθηρογένεσης.

Η προσθήκη αντιοξειδωτικών από φυσικές πηγές αποτελεί φυσικό τρόπο βελτίωσης της οξειδωτικής σταθερότητας και αντοχής των ελαίων τηγανίσματος. Τα αντιοξειδωτικά δρουν προστατευτικά κατά των ελεύθερων ριζών ενώ φαίνεται ότι επιδρούν στην καταπολέμηση χρόνιων εκφυλιστικών νοσημάτων.

Στην παρούσα εργασία γίνεται μια μελέτη της επίδρασης του εμπλουτισμού των ελαίων τηγανίσματος με φυσικά αντιοξειδωτικά, στο βαθμό υποβάθμισης τους και κατά συνέπεια στην συγκέντρωση των βλαβερών παραπροϊόντων τους στο έλαιο. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε εκχύλισμα φύλλων ελιάς πλούσιο σε πολυφαινόλες με το οποίο εμπλουτίστηκαν τα έλαια που χρησιμοποιήσαμε.

Χρησιμοποιήθηκαν φρέσκιες πατάτες εμπορικά διαθέσιμες οι οποίες τηγανίστηκαν 8 διαδοχικά φορές σε φριτέζα, με ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και σογιέλαιο, εμπλουτισμένα και μη εμπλουτισμένα. Ο προσδιορισμός της *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης έγινε με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης. Η ποσοτικοποίηση της έγινε με βάση πρότυπης καμπύλης αναφοράς.

Βρέθηκε ότι η παραγωγή της *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης μειώνεται στα εμπλουτισμένα έλαια, λόγω τις παρουσίας των πολυφαινολών. Επίσης οι μεγαλύτερες ποσότητες της αλδεϋδης παρατηρήθηκαν στο μη εμπλουτισμένο ηλιέλαιο, ενώ οι μικρότερες στο μη εμπλουτισμένο σογιέλαιο. Συνολικά παρατηρείται διαδοχική αύξηση στην ποσότητα *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης όσο προχωράμε από τον πρώτο στο όγδοο τηγάνισμα, με την πλειονότητα των δειγμάτων να εμφανίζουν την μικρότερη τιμή στο πρώτο τηγάνισμα. Εξαίρεση αποτελεί το μη εμπλουτισμένο ελαιόλαδο το οποίο παρουσιάζει την μέγιστη ποσότητα αλδεϋδης στο πέμπτο τηγάνισμα.

Abstract

Frying oils and fats when exposed to high temperatures, produce degradation products which can cause alterations to the sensory characteristics of the food or even serious diseases in human health, such as cancer and other genotoxic effects. *Trans,trans*-2,4-decadienal is appeared to be one of the most harmful by- products. It has been documented that this aldehyde has cytotoxic effects and was found to change cell glytathione levels, promote LDL oxidation and substantially the development of atherogenesis. The supplementation oils with antioxidants improves frying oils oxidative stability and acts protectively against free radicals and chronic and degenerative diseases. This work studies the effect of the enrichment of certain oils with natural antioxidants on the oil stability and the presence of degradation by-products. For this purpose, an olive leaf extract rich in polyphenols was used. Three different oils (olive oil, sunflower oil and soybean oil) were used, blank and enriched for the preparation of French-fries during eight successive frying sessions. The identification and quantification was performed by HPLC. According to the final results *Trans,trans*-2,4-decadienal quantity decreases in enriched oils. The highest concentration was detected in sunflower oil blank and the lowest in soybean oil blank. Generally, it was found that *trans,trans*-2,4-decadienal increases during frying sessions. Olive oil blank is an exception to this rule since it presents its highest quantity at the fifth frying session.

Σκοπός πτυχιακής εργασίας

Το τηγάνισμα των τροφίμων και ειδικά της πατάτας αποτελεί μια διαδεδομένη μέθοδος προετοιμασίας του φαγητού σε όλο τον κόσμο. Κατά την διαδικασία όμως αυτή τα λίπη και έλαια που χρησιμοποιούνται στο τηγάνισμα υφίστανται φυσικές και χημικές αλλαγές, αφού υποβάλλονται σε υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες με τη σειρά τους οδηγούν στο σχηματισμό επιβλαβών, για τον ανθρώπινο οργανισμό, ουσιών. Μια από τις ουσίες αυτές είναι *η trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλη η οποία θεωρείται ότι έχει κυτταροτοξική και γονιδιοτοξική δράση. Σχηματίζεται από την οξείδωση δυο πολυακόρεστων λιπαρών οξέων, του λινελαϊκού και αραχιδονικού οξέος.

Μελέτες έχουν δείξει ότι ο εμπλουτισμός των ελαίων τηγανίσματος με φυσικά αντιοξειδωτικά, επιβραδύνει την οξείδωση και κατά συνέπεια την υποβάθμιση τους, ενώ αυξάνει και τον χρόνο ζωής των ελαίων. Τα φύλλα ελιάς είναι πλούσια σε πολυφαινολικά αντιοξειδωτικά. Εκχυλίσματα φύλλων ελιάς μπορούν να περιέχουν πολυφαινόλες όπως η ολευρωπαΐνη κ.α.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να προσδιοριστεί ποσοτικά *η trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλη και να συγκριθεί η παραγωγή της μεταξύ εμπλουτισμένων με εκχύλισμα φύλλων ελιάς και μη εμπλουτισμένων ελαίων κατά το διαδοχικό τηγάνισμα πατατών υπό συνθήκες οικιακού βαθέως τηγανίσματος εμπλουτισμένου και μη ελαιολάδου, ηλιελαίου και σογιέλαιου σε οχτώ διαδοχικά τηγανίσματα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν 3 διαφορετικά έλαια, ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και σογιέλαιο πριν και μετά τον εμπλουτισμό τους.

ΜΕΡΟΣ Α'

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Κεφάλαιο 1

Έλαια

1.1 Ορισμός

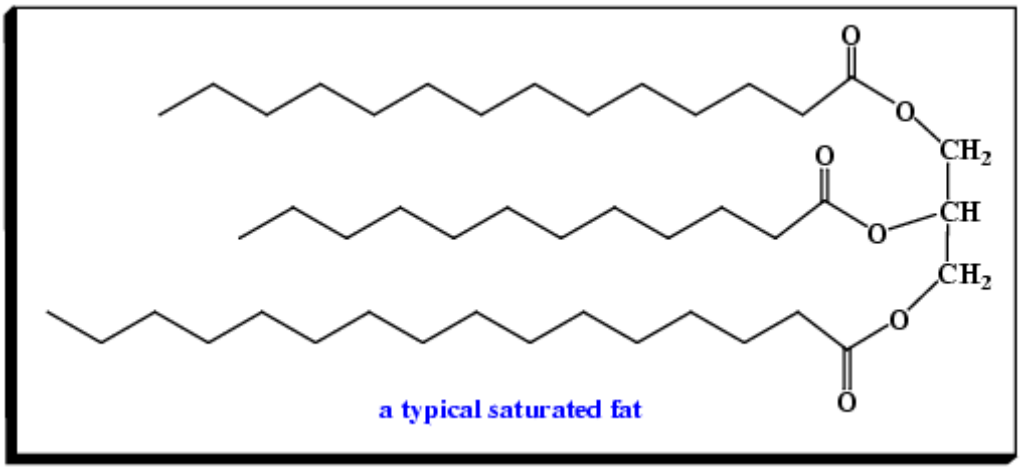
Ως έλαια χαρακτηρίζονται όλοι οι εστέρες γλυκερόλης (μόνο-, δι-, τριακυλογλυκερόλες) με διάφορα λιπαρά οξέα, φυτικής ή ζωικής προέλευσης, τα οποία περιέχουν και μικρές ποσότητες άλλων λιποειδών, όπως φωσφολιποειδή, στερόλες, ελεύθερα λιπαρά οξέα και τα οποία φέρονται στο εμπόριο και χρησιμοποιούνται για την διατροφή του ανθρώπου, σύμφωνα με τις αγορανομικές διατάξεις. Τα έλαια είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου (20°C) και διακρίνονται, συμφωνα με την προέλευση τους, σε ζωική (ιχθυέλαια, κητέλαια, ηπατέλαια) και σε φυτικά όπως είναι το ελαιόλαδο και τα διάφορα σπορέλαια (αραβοσιτέλαιο, ηλιέλαιο, σογιέλαιο κ.α.) (Ανδρικόπουλος, 1998).

1.2 Σύσταση ελαίων

Οι ιδιότητες των ελαίων εξαρτώνται από τη σύσταση σε λιπαρά οξέα και την κατανομή τους όπως και από τη φύση και την συγκέντρωση των άλλων λιπιδίων που περιέχουν. Τα συστατικά των ελαίων είναι:

Λιπαρά οξέα: μπορεί να είναι κορεσμένα (παλμιτικό, αραχιδονικό, στεατικό και άλλα) ή ακόρεστα με έναν (ελαϊκό), δύο (λινελαϊκό), τρεις (λινολενικό) ή περισσότερους διπλούς δεσμούς (αραχιδονικό). Υπάρχουν διαφορετικοί τύποι τριγλυκεριδίων που δημιουργούν μια λιπαρή ουσία και για αυτό το λόγο τα τρία λιπαρά οξέα που εμφανίζονται στο τριγλυκερίδιο σπανίως είναι τα ίδια. Η χημική δομή του κάθε ελαίου είναι σημαντική για το αν το έλαιο ή το λίπος θεωρείται επιβλαβές στην ανθρώπινη υγεία ή όχι. Ενώ μερικά έλαια όπως το ελαιόλαδο και το κραμβέλαιο θεωρούνται πολύ υγιεινά, εντούτοις έχουν πολλές θερμίδες (περίπου 120 θερμίδες ανά κουτάλι της σούπας) και έτσι πρέπει να καταναλώνονται με μέτρο.

Εικόνα 1.1: Τυπική δομή τριγλυκεριδίου



Τα λιπαρά οξέα αποτελούνται από αλυσίδες ατόμων άνθρακα. Από τη μία πλευρά της αλυσίδας υπάρχει μια καρβοξυλική ομάδα (COOH) και στο άλλο άκρο μια μεθυλική ομάδα (CH3). Τα λιπαρά οξέα στα τριγλυκερίδια είναι συνδεμένα με τη γλυκερίνη στο καρβοξυλικό άκρο του μορίου.

Κορεσμένα λιπαρά οξέα

Όταν τα άτομα του άνθρακα στην αλυσίδα του λιπαρού οξέος συνδέονται με απλούς δεσμούς, το μόριο ονομάζεται "κορεσμένο". Οι ιδιότητές τους προσδιορίζονται από τον αριθμό C. Οσο μικρότερο είναι το μήκος της αλύσου του λιπαρού οξέος, τόσο χαμηλότερο είναι το σημείο τήξης του.Τα κορεσμένα λιπαρά οξέα που μετέχουν στη δομή των λιπαρών σωμάτων είναι κατά κανόνα ευθείας αλύσου, ενώ τα διακλαδισμένης αλύσου σπάνια απαντώνται. Τα ζωικά λίπη, το βούτυρο, η κρέμα, και το πλήρες γάλα αποτελούν βασικές πηγές κορεσμένων λιπών. Το κορεσμένο λίπος αυξάνει το επίπεδο της κακής χοληστερόλης (LDL), η οποία προκαλεί πολυάριθμα προβλήματα υγείας εάν καταναλώνεται σε μεγάλες ποσότητες.

Πίνακας 1.1 : Παραδείγματα κορεσμένων λιπαρων οξέων

C	Όνομα	Χημικός τύπος	Σ.Τ. (°C)
4	Βουτυρικό οξύ	CH3(CH2)2COOH	-5,3
12	Δαφνικό ή λωρικό οξύ	CH3(CH2)10COOH	44,8
14	Μυριστικό οξύ	CH3(CH2)12COOH	54,4
16	Παλμιτικό οξύ	CH3(CH2)14COOH	62,9
18	Στεατικό οξύ	CH3(CH2)16COOH	70,1

Μονοακόρεστα Λιπαρά Οξέα

Όταν στην ανθρακική αλυσίδα υπάρχει μόνο ένας διπλός δεσμός το λιπαρό οξύ ονομάζεται μονοακόρεστο. Στα τρόφιμα η συνήθης γεωμετρία των διπλών δεσμών είναι cis. Το ελαϊκό οξύ (18:1, Δ9) είναι το περισσότερο διαδεδομένο μονοακόρεστο λιπαρό οξύ. Η πιο γνωστή πηγή του οξέος αυτού είναι το ελαιόλαδο. Τα περισσότερα ζωικά και φυτικά λίπη περιέχουν μονοακόρεστα λιπαρά οξέα σε διαφορετικές ποσότητες. Οι καλές πηγές μονοακόρεστων λιπών είναι το ελαιόλαδο, το κραμβέλαιο, το φυστικέλαιο και οι περισσότεροι ξηροί καρποί. Το ελαιόλαδο έχει το υψηλότερο ποσοστό (περίπου 77%) μονοακόρεστων λιπαρών οξέων από οποιοδήποτε άλλο εδώδιμο έλαιο.

Πολυακόρεστα Λιπαρά Οξέα

Τα λιπαρά οξέα που περιέχουν δύο ή περισσότερους διπλούς δεσμούς ονομάζονται πολυακόρεστα λιπαρά οξέα. Οι κύριες πηγές πολυακόρεστων λιπών είναι οι σπόροι, οι ξηροί καρποί, τα σιτηρά και τα λαχανικά. Η ημερήσια κατανάλωση πολυακόρεστων λιπαρών οξέων πρέπει να αποτελεί μέρος μιας ισορροπημένης διατροφής, αλλά κάποιες μελέτες έχουν δείξει ότι η υπερβολική κατανάλωση μπορεί να έχει δυσμενή επίδραση στην πέψη και το νευρικό σύστημα, έτσι το μέτρο είναι το κλειδί για μια ισορροπημένη και υγιεινή διατροφή. Τα ω-3 λιπαρά οξέα είναι μια κατηγορία πολυακόρεστων λιπαρών οξέων που είναι ιδιαίτερα ευεργετικά για την υγεία. Μειώνουν τον κίνδυνο των καρδιακών παθήσεων, ρυθμίζουν την πίεση του αίματος, συμβάλλουν ενάντια στην αρτηριοσκλήρυνση και ενισχύουν την ανάπτυξη του εγκεφάλου. Βρίσκονται σε ορισμένα φυτικά έλαια και στους ιστούς όλων των θαλάσσιων οργανισμών. Μεταξύ των φυτικών ελαίων που είναι πλούσια σε ω-3 λιπαρά οξέα διακρίνουμε το σπόρο του λιναριού, το κραμβέλαιο και το σογιέλαιο.

Trans Λιπαρά Οξέα

Ορισμένες τεχνολογικές επεξεργασίες των ελαίων μπορεί να προκαλέσουν αλλαγή στη γεωμετρία του διπλού δεσμού μόνο και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα καθιστώντας το

μόριο πάλι «ευθύ». Αυτή η διαμόρφωση του μορίου είναι γνωστή ως *trans*. Τέτοια τεχνολογική επεξεργασία είναι γενικά απαραίτητη για να βελτιωθεί η δομή
των λιπαρών οξέων που περιλαμβάνονται, για παράδειγμα, στα υδρογονωμένα λίπη. Όπως και στην περίπτωση του κορεσμένου λίπους, το *trans* λίπος μπορεί να αυξήσει τα επίπεδα της κακής χοληστερόλης του αίματος και τον κίνδυνο καρδιακών ασθενειών. Πολλά προϊόντα όπως κάποιες μαργαρίνες περιέχουν πολλά *trans* λιπαρά οξέα.

- Φωσφατίδια: είναι λιπίδια με φώσφορο. Απαντούν στα ζωικά και φυτικά λίπη σε διάφορες αναλογίες. Σε πολλά ακατέργαστα έλαια η αναλογία τους είναι 1-2% ενώ στα επεξεργασμένα βρίσκονται σε μικρή αναλογία ή απουσιάζουν τελείως λόγω του εξευγενισμού.
- Λιποσώματα: είναι ένα είδος θερμοδυναμικά ασταθών συστημάτων διασποράς. Παρασκευάζονται από φωσφατίδια και αποτελούνται από μικρές κύστεις μεμβρανών με στρώματα λιπιδίων.
- Μονο- και διγλυκερίδια: τα γλυκερίδια αυτά συνοδεύουν πάντα τα λίπη, άλλοτε σε μικρές κι άλλοτε σε μεγάλες ποσότητες ανάλογα με τον ρυθμό υδρόλυσης.
- Ελεύθερα λιπαρά οξέα: συνοδεύουν πάντα τα γλυκερίδια στα λίπη και τα έλαια, ενώ το ποσοστό τους αποτελεί κριτήριο ποιότητας. Τα εξευγενισμένα έλαια παρουσιάζουν πολύ χαμηλή οξύτητα, αφού κατά το πρώτο στάδιο του εξευγενισμού (εξουδετέρωση) τα ελεύθερα λιπαρά οξέα απομακρύνονται.
- Κηρώδη συστατικά: οι κήροι είναι εστέρες λιπαρών οξέων με αλκοόλες μεγάλου μοριακού βάρους. Βρίσκονται στα ιχθυέλαια και σε ορισμένα φυτικά έλαια όπως το αραβοσιτέλαιο και το σογιέλαιο.
- Αλκοόλες: βρίσκονται σε διάφορες μορφές όπως είναι οι στερόλες, 4α-μεθυλοστερόλες, τριτερπενοειδείς αλκοόλες και άκυκλες αλκοόλες μεγάλου μοριακού βάρους.
- Υδρογονάνθρακες: οι κυριότεροι που απαντώνται στα έλαια είναι τα καροτένια (προβιταμίνες Α) και το σκουαλένιο (αποτελεί το 50% περίπου των ασαπωνοποίητων συστατικών στο ελαιόλαδο). Τα καροτένια (προβιταμίνη Α) λιποδιαλυτές φυτικές χρωστικές που δρουν ως αντιοξειδωτικά, εξουδετερώνουν τις ελεύθερες ρίζες και μεταφέρονται μέσω λιποπρωτεϊνικών μορίων(National Daily Council, 1995;Gutteridge and Halliwell, 1994;Bender, 1995;Basu et al, 1999). Τα σπουδαιότερα ποσοτικά είναι το α- και β-καροτένιο (Ματάλα, 2004; Christian and Greger, 1991;Bender, 1995). Νεότερες ιατρικές έρευνες δείχνουν ότι φαγητά πλούσια σε β καροτένια (μια μορφή προβιταμίνης Α) μειώνουν τον

κίνδυνο καρκίνων της στοματικής κοιλότητας και πνευμόνων. Ερευνάται επίσης εάν το β καροτένιο μπορεί να προφυλάξει από καρδιακές ασθένειες. Το σκουαλένιο προστατεύει το ανθρώπινο δέρμα από υπεροξείδωση των λιπιδίων λόγω των διαφόρων πηγών ιονίζουσας ακτινοβολίας όπως η υπεριώδης ακτινοβολία. Η κυριότερη θεραπευτική χρήση του σκουαλένιου είναι ως συμπληρωματική αγωγή σε ένα μεγάλο αριθμό καρκίνων και ως αντιλιπιδαιμική αγωγή. Ωστόσο, δεν έχουν γίνει ακόμα πειραματικές μελέτες σε ανθρώπους για να ελεγχθεί η αντικαρκινογόνος δράση του σκουαλένιου που φαίνεται να υπάρχει από επιδημιολογικές μελέτες και μελέτες σε ζώα. Μελέτη σε ζώα έδειξε ότι το σκουαλένιο ενίσχυσε τη δράση μιας αντινεοπλασματικής ουσίας και αύξησε το χρόνο ζωής ή τα ποσοστά επιβίωσης στη λεμφοκυτταρική λευχαιμία. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι το σκουαλένιο ενισχύει την κυτταροτοξικότητα ή την ικανότητα καταστροφής καρκινικών κυττάρων διαφόρων αντικαρκινικών ουσιών. Μία άλλη in vitro μελέτη σε ζώα έδειξε ότι η φαγοκυτταρική δραστηριότητα των μακροφάγων ή η καταστροφή των καρκινικών κυττάρων από κύτταρα του ανοσοποιητικού ενισχύθηκε από το σκουαλένιο. Τέλος, μια μελέτη σε ζώα έδειξε ότι και το ελαιόλαδο και το σκουαλένιο παρείχαν προστασία κατά του χημικώς προκληθέντος καρκίνου των πνευμόνων.

- Χρωστικές: σε αυτές τις ενώσεις οφείλεται το χρώμα των ελαίων. Είναι πολυακόρεστες ενώσεις που οξειδώνονται εύκολα όταν υπάρχουν οι κατάλληλες συνθήκες. Οι χρωστικές και τα προϊόντα οξείδωσής τους δημιουργούν προβλήματα κατά την επεξεργασία των ελαίων. Τέτοιες ενώσεις είναι τα καροτενοειδή και η χλωροφύλλη.
- Βιταμίνες: κυρίαρχη βιταμίνη στα έλαια είναι η βιταμίνη Ε. Ανήκει στην κατηγορία των λιποδιαλυτών βιταμινών και αποτελεί σημαντική αντιοξειδωτική ουσία αφού αναστέλλει την οξείδωση των τριγλυκεριδίων ενώ προστατεύει το ελαιόλαδο από την υπεροξείδωση (Μπαλατσούρας,1997).

1.3 Στοιχεία για τα έλαια και το φυτικό τρόφιμο που χρησιμοποιήθηκαν στα τηγανίσματα

Η επιλογή του ελαίου που θα χρησιμοποιηθεί για το τηγάνισμα των τροφίμων αποτελεί συνάρτηση διαφόρων παραγόντων όπως: η σταθερότητα του κατά την θέρμανση, η χαμηλή περιεκτικότητα του σε trans λιπαρά οξέα και το χαμηλό επίπεδο σε κορεσμένα λιπαρά οξέα (Gertz et al, 2000). Όταν τα έλαια χρησιμοποιούνται για τηγάνισμα σχηματίζεται ένα μεγάλο εύρος παραπροϊόντων το οποίο εξαρτάται από:

i. Τη φύση του ελαίου που χρησιμοποιείται στο τηγάνισμα
ii. Τις συνθήκες τηγανίσματος
iii. Το είδος της μεταφοράς θερμότητας και
iv. Τη χρήση αντιοξειδωτικών και άλλων προσθέτων (Gunstone,2004).

1.3.1 Ελαιόλαδο

1.3.1.1 Γενικά για το ελαιόλαδο

Ελαιόλαδο χαρακτηρίζεται το έλαιο που λαμβάνεται από τους καρπούς της ελιάς της Ευρωπαϊκής (Olea europea) με μέσα αποκλειστικά μηχανικά και μεθόδους ή επεξεργασίες οπωσδήποτε φυσικές, σε θερμοκρασίες που να μην προκαλούν αλλοίωση του ελαίου (Ανδρικόπουλος, 1998). Παράγεται σχεδόν αποκλειστικά από τις χώρες της Μεσογείου, με ετήσια παραγωγή ύψους 2,5-2,8 εκατομμύρια τόνων. Το 16% της παγκόσμιας παραγωγής προέρχεται από την Ελλάδα η οποία έρχεται τρίτη στον κόσμο σε παραγωγή ελαιόλαδου, ενώ παρουσιάζει σε διεθνές επίπεδο την μεγαλύτερη κατανάλωση (Κυριτσάκης, 1988). Μόλις το 1986 η κατανάλωση στην Ελλάδα ήταν ~200.000 τόνοι ενώ στις υπόλοιπες χώρες ~30.000τόνοι (Adrikopoulos et al, 1989). Σύμφωνα μα το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (ΙΟΟΚ) και την ΕΟΚ, το ελαιόλαδο χωρίζεται στις εξής κατηγορίες:

- Παρθένο ελαιόλαδο: λαμβάνεται αποκλειστικά με μηχανική και οπωσδήποτε φυσική επεξεργασία του ελαιοκάρπου. Διατίθεται στο εμπόριο ως «παρθένο ελαιόλαδο» στις παρακάτω ποιότητες

  1η ποιότητα οξύτητα μέχρι 1%
  2η ποιότητα οξύτητα μέχρι 2%
  3η ποιότητα οξύτητα μέχρι 3%
  4η ποιότητα οξύτητα μέχρι 4%
  5η ποιότητα οξύτητα μέχρι 5%. Η οξύτητα εκφράζεται ως % ελαϊκό οξύ w/w.

Με διατάξεις της ΕΟΚ διακρίνονται επίσης και οι παρακάτω ποιότητες:

EXTPA (Εξαιρετική) με οξύτητα μέχρι 1%

FINE (Εκλεκτή) με οξύτητα μέχρι 1, 5% και

COURANTE (Συνήθης) με οξύτητα μέχρι 3, 3 % (Ανδρικόπουλος, 1999).Ραφιναρισμένο ελαιόλαδο: είναι το κατεργασμένο με φυσικές και χημικές μεθόδους μη κατάλληλο προς βρώση παρθένο ελαιόλαδο, το οποίο μετά από εξευγενισμό καθίσταται βρώσιμο. Η οξύτητά του δεν υπερβαίνει το 0,3% (Ανδρικόπουλος, 1999).

- Γνήσιο ελαιόλαδο ή ελαιόλαδο: αποτελεί μίγμα παρθένου και εξευγενισμένου ελαιολάδου, στο οποίο η αναλογία του παρθένου πρέπει να είναι τουλάχιστον 33,33%. Διατίθεται στις ποιότητες: 1η, 2η και 3η με αντίστοιχες οξύτητες 1%, 2% και 3% (Ανδρικόπουλος, 1999).
- Ακατέργαστο πυρηνέλαιο
- Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο: λαμβάνεται με εκχύλιση των ελαιοπυρήνων που έχουν απομείνει μετά την έκθλιψη του ελαιοκάρπου και το οποίο έχει υποστεί βρώσιμο με εξευγενισμό. Η οξύτητά του δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,5 % (Ανδρικόπουλος, 1999).
- Πυρηνέλαιο (Κυριτσάκης, 1993).

1.3.1.2 Σύσταση ελαιολάδου

Είναι γενικά αποδεκτό ότι η «Μεσογειακή δίαιτα» προφυλάσσει από εμφράγματα του μυοκαρδίου και από διάφορες μορφές καρκίνου λόγω των ευεργετικών της ιδιοτήτων, όπως έχουν δείξει μακροχρόνιες έρευνες. Πλήθος ερευνών αποδεικνύουν ότι οι κάτοικοι Μεσογειακών περιοχών ζούν περισσότερο σε σχέση με τους Αμερικανούς και τους Βορειοευρωπαίους. Ένα από τα βασικά στοιχεία της διατροφής αυτής είναι το ελαιόλαδο του οποίου η κατανάλωση συνίσταται καθημερινά.

ελαιόλαδο

Το ελαιόλαδο διακρίνεται για την υψηλή του αναλογία μονοακόρεστων λιπών προς κορεσμένα, το υψηλό περιεχόμενο σε αντιοξειδωτικά συστατικά και την περιεκτικότητα του σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα (De la Lastra et al., 2001). Αποτελεί πλούσια πηγή ελαϊκού οξέος (μονοακόρεστο λιπαρό οξύ) το οποίο θεωρείται πολύτιμο για την υγεία αφού συνδέεται με μειωμένο κίνδυνο ανάπτυξης αθηροσκληρωτικών ασθενειών και στεφανιαίας νόσου (Visioli F., 1995). Περιέχει επίσης κορεσμένα λιπαρά οξέα όπως παλμιτικό και στεατικό οξύ και σε μικρότερες ποσότητες κάποια πολυακόρεστα λιπαρά οξέα όπως το λινελαϊκο και α-λινολενικο οξύ. Γενικά η σύσταση του ελαιόλαδου σε λιπαρά οξέα εξαρτάται από την γεωγραφική προέλευση του ελαίου (Alarcon de la Lastra et al., 2001). Ωστόσο, πέρα από τα τριγλυκερίδια, το ελαιόλαδο περιέχει σε μικρές ποσότητες και άλλα μικροσυστατικά όπως ελεύθερα λιπαρά οξέα, γλυκερόλη, φωσφατίδια, χρωστικές ουσίες, πολυφαινόλες, υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, στερόλες και μη ταυτοποιημένες ρητινώδεις ουσίες (Κυριτσάκης, 1991).

Πίνακας 1.2:Περιεκτικότητα ελαιολάδου σε συγκεκριμένα λιπαρά οξέα ως συστατικά τριγλυκεριδίων

Λιπαρό οξύ	Χημικός τύπος	% Περιεκτικότητα
Μυριστικό	$C_{13}H_{27}COOH$	0-0,05
Παλμιτικό	$C_{15}H_{31}COOH$	7,5-20
Παλμιτελαϊκό	$C_{15}H_{29}COOH$	0,3-3,5
Δεκαεπτανοϊκο	$C_{16}H_{33}COOH$	0-0,3
Στεατικό	$C_{17}H_{35}COOH$	0,5-5
Ελαϊκο	$C_{17}H_{33}COOH$	55-83
Λινελαϊκο	$C_{17}H_{31}COOH$	3,5-21
Λινολενικό	$C_{17}H_{29}COOH$	0-0,9
Αραχιδονικό	$C_{19}H_{39}COOH$	0-0,6
Βεχενικό	$C_{21}H_{43}COOH$	0-0,2
Λιγνοκηρικό	$C_{23}H_{47}COOH$	0-0,2

Από τα παραπάνω μικροσυστατικά του ελαιολάδου ξεχωρίζουν η α-τοκοφερόλη, πρόδρομη ουσία της βιταμίνης Ε, με αντιοξειδωτικές ιδιότητες όπως και οι φαινόλες οι οποίες βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στις ελιές και στο παρθένο ελαιόλαδο. Χάρη στις ουσίες αυτές το ελαιόλαδο είναι ανθεκτικό σε φαινόμενα οξείδωσης ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης συνεισφέρουν στο χαρακτηριστικό άρωμα και στη γεύση του ελαιολάδου. Οι στερόλες βρίσκονται επίσης σε σημαντικές συγκεντρώσεις, με κύρια τη β-σιτοστερόλη, η οποία μειώνει την απορρόφηση της χοληστερόλης από το έντερο. Στο ελαιόλαδο υπάρχουν επίσης υδρογονάνθρακες, με κυρίαρχο το σκουαλένιο, πρόδρομη ουσία της βιοσύνθεσης των στερολών. Σε αυτή την ομάδα περιέχεται επίσης η β-καροτένιο, υπεύθυνη για το κίτρινο χρώμα του ελαίου.

1.3.2 Ηλιέλαιο

1.3.2.1 Γενικά για το ηλιέλαιο

Προέρχεται από τους σπόρους του φυτού ηλιανθού «Helianthus annuus» και είναι ευρέως διαδεδομένο λόγω της διατροφικής του αξίας και των φυσικών του ιδιοτήτων (υψηλό σημείο καπνού, διαύγεια , ήπια γεύση) που το καθιστούν αποτελεσματικό σε πολλές χρήσεις (αρτοποιία ,ζαχαροπλαστική, τηγάνισμα, σαλάτες).Χρησιμοποιείται ωστόσο και σε άλλες εφαρμογές ως καύσιμη ύλη, πρόσθετο σε ελαιοχρώματα, ζωοτροφές, καλλυντικά και άλλα (O'Brien, 2004).Το ραφιναρισμένο ηλιέλαιο είναι διαυγές, ελαφρώς κίτρινο με διακριτική οσμή.

Πίνακας1.3: Φυσικές ιδιότητες ηλιελαίου

Σημείο καπνού (ραφιναρισμένο ηλιέλαιο)	230°C
Σημείο καπνού (μη ραφιναρισμένο ηλιέλαιο)	107°C
Πυκνότητα (25°C)	917 kg/m^3
Δείκτης διάθλασης (25 °C)	~1.473

1.3.2.2 Σύσταση ηλιελαίου

Στα τριγλυκερίδια του ηλιελαίου παρατηρούνται υψηλά επίπεδα πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (69%) και χαμηλή περιεκτικότητα σε κορεσμένα λιπαρά οξέα με αναλογία 6,4 ενώ είναι πλούσιο σε λινελαϊκό οξυ (λιπαρό οξύ απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό) (Meydani, 1991).

Πίνακας 1.4: Λιπιδική σύσταση ηλιελαίου (wikipedia, sunflower oil).

Λιπαρά οξέα	% περιεκτικότητα
Παλμιτικό	4-9
Στεαρικό	1-7
Ελαϊκό	14-40
λινελαϊκό	48-74

Η σύσταση του ηλιελαίου σε λιπαρά οξέα επηρεάζεται από γενετικούς και κλιματικούς παράγοντες. Με βάση την λιπιδική τους σύσταση διακρίνουμε τρείς τύπους ηλιελαίου: το υψηλό σε λινελαϊκό οξύ ηλιέλαιο (>69%),το υψηλό σε ελαϊκό οξύ (>82%) και το μεσαίο σε ελαϊκό οξύ. Πρόσφατα αναπτύχθηκε και ένας άλλος τύπος ηλιελαίου (HOHPSO) που περιέχει υψηλά ποσοστά ελαϊκού και παλμιτικού οξέος και ο οποίος παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα στην οξείδωση, παράγοντας μικρότερη ποσότητα ολικών πολικών συστατικών (TPM) και πολυμερών τριακυλογλυκερολών (Guinda et al., 2003). Το ηλιέλαιο είναι το πλουσιότερο φυτικό έλαιο σε α-τοκοφερόλη (Allen,1997 Davinson et al., 1996) ενώ περιέχει και μεγάλη ποικιλία στερολών όπως καμπεστερόλη, β-σιτοστερόλη και άλλες. Περιέχει επίσης καροτενοειδή, κηρούς και λεκιθίνη (wikipedia,lecithin) ενώ στο ραφιναρισμένο ηλιέλαιο σχεδόν απουσιάζουν οι πολυφαινόλες (Ferrara et al., 2000).

1.3.3 Σογιέλαιο

Το σογιέλαιο λαμβάνεται από τους σπόρους του φυτού soja max το οποίο περιέχει έλαιο κατά 20%, που σχεδόν όλο εξάγεται κατά την σύνθλιψη των σπόρων .Χρησιμοποιείται στη μαγειρική αλλά και στην παραγωγή ζωοτροφών (Wikipedia, soybean oil). Περιέχει μεγάλη αναλογία ακόρεστων λιπαρών οξέων κάτι που το καθιστά αρκετά ευπαθές και ακατάλληλο για συνεχές τηγάνισμα. Τα κυριότερα ακόρεστα λιπαρά οξέα που περιέχει στα τριγλυκερίδια του είναι το λινολενικό(7%), λινελαϊκό (51%) και το ελαϊκό (23%).Περιέχει επίσης στεαρικό (4%) και παλμιτικό (10%). Το σογιέλαιο έχει επίσης ένα μοναδικό μείγμα συγκεκριμένων λιπαρών οξέων (ω-3 λιπαρά οξέα και ω-6 λιπαρά οξέα). Τα ω-3 λιπαρά οξέα στο σογιέλαιο είναι παρόμοια, αλλά όχι ίδια, με εκείνα που βρίσκονται στα ιχθυέλαια, και έχουν αποδειχθεί ότι μειώνουν τον κίνδυνο καρδιακών παθήσεων. Το σογιέλαιο θεωρείται το λιγότερο κατάλληλο από τα σπορέλαια για τηγάνισμα, γιατί οξειδώνεται πιο εύκολα και ταχύτερα. Επίσης, προκειμένου να παρεμποδιστεί η οξείδωσή του, επιτρέπεται η χρήση διαφόρων αντιοξειδωτικών ουσιών.

1.3.4. Πατάτα

Γενικά για την πατάτα

Η πατάτα (στρύχνος ο κονδυλόριζος - Solanum tuberosum) είναι ένα από τα μέλη της οικογένειας των Solanaceae με εξαιρετική αγροτική σημασία. Το γένος των Σολανοδών περιλαμβάνει περίπου 2000 είδη και περίπου 170 είδη παράγουν υπόγειους κονδύλους. Πολλά δε από τα είδη είναι δηλητηριώδη. Η πατάτα καλλιεργείται για τους κονδύλους της οι οποίοι προέρχονται από την ανάπτυξη των άκρων των υπογείων στολόνων. Η δηλητηριώδης σολανίνη βρίσκεται σε όλα τα πράσινα μέρη του φυτού τα οποία δεν είναι κατάλληλα για τροφή. Οι ποικιλίες της πατάτας καθορίζονται κυρίως από το εξωτερικό χρώμα της φλούδας της (κίτρινο, καφέ, ροζ, κόκκινο ή μωβ) αλλά και το χρώμα της σάρκας της (άλλοτε άσπρο, στο χρώμα του δέρματος ή ελαφρά κίτρινο) και σε κάθε περιοχή του κόσμου, έχουν αναπτυχθεί - επιλεγεί διαφορετικές ποικιλίες οι οποίες ευδοκιμούν με τον καλύτερο τρόπο στις κατά τόπους εδαφολογικές και κλιματολογικές συνθήκες. Από τις ποικιλίες της πατάτας που καλλιεργούνται η κυριότερη που καλλιεργείται είναι η κίτρινη πατάτα (με μεγάλους κονδύλους με ελαφρά κίτρινη σάρκα) και η οποία εμφανίζεται σε όλα τα μήκη και πλάτη του κόσμου.

Είναι ένα φυτό μονοετές. Κατά την εκβλάστηση του καρπού αναπτύσσεται ένα αλκαλοειδές μεγάλης τοξικότητας η σολανίνη. Οι πατάτες του εμπορίου διακρίνονται σε 4 κατηγορίες, λαμβάνοντας υπόψη το πάχος τους και το βάρους τους και έχουμε:

- 1η κατηγορία 100 g
- 2η κατηγορία 80 g
- 3η κατηγορία 50 g
- 4η κατηγορία μικρότερο από 50 g

Η ελάχιστη θερμοκρασία για να εκβλαστήσουν είναι 7°C για να ανθίσει το φυτό και 14°C για να ωριμάσει. Είναι μια καλλιέργεια ευαίσθητη στην παγωνιά, ξηρασία, βροχές στην διάρκεια της εκβλάστησης. Υπάρχουν ποικιλίες 70-80 ημερών και ποικιλίες που ευδοκιμούν μέχρι 150 ημέρες.

Ιστορική αναδρομή

Η καλλιέργεια της πατάτας ξεκίνησε στην Νότια Αμερική μεταξύ τριών και τεσσάρων χιλιάδων χρόνων αν και πολλοί επιστήμονες θεωρούν ότι μπορεί να ξεκίνησε η καλλιέργεια της και πριν από δεκατρείς χιλιάδες χρόνια. Η αρχική προέλευση και καταγωγή της πατάτας εικάζεται ότι είναι η ορεινή κεντροδυτική περιοχή της Νοτίου Αμερικής και ειδικότερα ανάμεσα στην περιοχή νοτίως του Περού και βορειοανατολικά της Βολιβίας. Στην Ελλάδα η πατάτα εισήχθη στην ελληνική γεωργία από τον Ιωάννη Καποδίστρια το 1833 και καλλιεργήθηκε πειραματικά σε περιορισμένη κλίμακα στην Πελοπόννησο. Η συστηματική της καλλιέργεια άρχισε να πραγματοποιείται μετά από 50 χρόνια στα 1880, αφού χρειάστηκε να περάσει ένα μεγάλο διάστημα για να αναγνωριστεί η σημασία της. Λέγεται μάλιστα ότι ο Καποδίστριας διάλεξε έναν ανορθόδοξο τρόπο για να προωθήσει την πατάτα στην ελληνική αγορά. Παραγγέλνοντας ένα φορτίο πατάτες, πρώτα διέταξε ότι πρέπει να προσφερθούν σε όποιον θα ενδιαφερόταν. Όμως οι πατάτες αντιμετωπίστηκαν με αδιαφορία από τον πληθυσμό και ολόκληρο το σχέδιο φάνηκε να αποτυχαίνει. Όμως ο Καποδίστριας, έχοντας γνώση για τις σύγχρονές του ελληνικές συνήθειες, διέταξε ολόκληρη η αποστολή των πατατών να ξεφορτώνεται σε δημόσια επίδειξη στις αποβάθρες του Ναυπλίου, αλλά να φυλάσσονται από φαινομενικά αυστηρές φρουρές. Σύντομα, κυκλοφόρησαν φήμες για τις πατάτες, ότι αφού τόσο καλά φρουρούνταν, έπρεπε να είναι μεγάλης σπουδαιότητας. Και αφού ήταν έτσι, κάποιοι δοκίμαζαν να τις κλέψουν.. Οι φρουρές είχαν διατάχτηκαν εκ των προτέρων να κάνουν με τρόπο τα στραβά μάτια και να επιτρέπουν ουσιαστικά την κλοπή. Έτσι, σύντομα όλες οι πατάτες του φορτίου είχαν κλαπεί και το σχέδιο του Καποδίστρια να τις εισαγάγει στην Ελλάδα είχε πετύχει (Food Info).

Διατροφική αξία της πατάτας

Σε ποσοστό από 75 – 81%, η πατάτα αποτελείται από νερό αποδίδει ενέργεια 322 kj/100g. Από αυτήν το 70,6% (296Kj) προέρχονται από φυτικούς υδατάνθρακες (άμυλο), το 0,8% (3,2 Kj) από λίπη και 5.6% (32,2Kj) από πρωτεΐνες. Κύρια αμινοξέα των πρωτεϊνών της πατάτας είναι η λευκίνη και τη λυσίνη, αλλά και αμινοξέα όπως γλουταμινικό οξύ (347mg) και ασπαρτικό οξύ (506 mg). Η νωπή πατάτα επίσης περιέχει βιταμίνες (Βιταμίνη C και A) και μεταλλικά στοιχεία. Η περιεκτικότητα σε βιταμίνη C ανέρχεται σε 19,7 mg ανά 100g και αφορά στις πατάτες που μόλις έχουν κοπεί. Με την

αποθήκευση και μετά από 6 μήνες η περιεκτικότητα σε βιταμίνη C μειώνεται στα 8 mg. Το ποσοστό των βιταμινών και άλλων ευεργετικών συστατικών στοιχείων που περιέχεται στην πατάτα αφορά σε ολόκληρη τη νωπή πατάτα (φλούδα και ψίχα). Αυτό μειώνεται ακόμη περισσότερο με κάθε φάση επεξεργασίας ή μεταποίησης που υφίσταται το προϊόν, με αποτέλεσμα ο άνθρωπος να μπορεί να δεχθεί όλα τα θρεπτικά συστατικά μόνο κατά την πρώτη επεξεργασία της πατάτας πχ βραστή νωπή πατάτα. Όσον αφορά στα μεταλλικά στοιχεία, 100g νωπής πατάτας περιέχουν 12 mg Κάλιο, 0,8 mg σίδηρο, 23mg μαγνήσιο, και 57 mg φώσφορο.

Κεφάλαιο 2°

Τηγάνισμα

2.1 Τηγάνισμα

Το μαγείρεμα αποτελεί σημαντική θερμική επεξεργασία κατά την προετοιμασία του φαγητού από αρχαιοτάτων χρόνων. Τεχνολογικά ορίζεται ως μια θερμική επεξεργασία που σκοπό έχει

- Να γίνει το τρόφιμο πιο ασφαλές προς βρώση, γιατί εξουδετερώνει τους παθογόνους μικροοργανισμούς που προκαλούν ασθένειες
- Να διαμορφωθούν στο τρόφιμο τα επιθυμητά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (χρώμα, άρωμα, γεύση και υφή)
- Να γίνει το τρόφιμο πιο εύπεπτο από τη μετουσίωση και την υδρόλυση των πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών
- Να αυξηθεί η διαθεσιμότητα των θρεπτικών ουσιών στον ανθρώπινο οργανισμό (Μπόσκου, 2005).

Για πολλά χρόνια το μαγείρεμα δεν αποτελούσε μόνο μια τυπική και απαραίτητη διαδικασία για την προετοιμασία του φαγητού αλλά και μία ευχάριστη ενασχόληση με ηθικές και κοινωνικές προεκτάσεις. Ήταν απαραίτητη προϋπόθεση μίας καλής φιλοξενίας, στοιχείο σεβασμού και αγάπης μεταξύ των μελών της οικογένειας, άρρηκτα συνδεδεμένο με την καθημερινή ζωή και μέσο ενίσχυσης των δεσμών μεταξύ των ανθρώπων.

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες έχουν παρατηρηθεί σημαντικές αλλαγές στον καθημερινό τρόπο ζωής. Διαδικασίες όπως το μαγείρεμα θεωρούνται πλέον πολυτέλεια αφού ο χρόνος είναι πια πολύ περιορισμένος. Η ανάγκη του σημερινού ανθρώπου για το «εύκολο» και το «γρήγορο» αντανακλάται και στο μαγείρεμα και αυτός είναι ένας από τους λόγους που μία από τις πιο δημοφιλείς μεθόδους προετοιμασίας του φαγητού είναι το τηγάνισμα.

Το τηγάνισμα ως μέθοδος μαγειρέματος χρησιμοποιούνταν ήδη από το 1600 π. Χ. στην αρχαία Αίγυπτο. Σε τοιχογραφίες απεικονίζονται εικόνες που δείχνουν ζυμάρι να τηγανίζεται σε έλαιο, κάτι που αποδεικνύει πως στην Ευρώπη και τη Βόρεια Αφρική χρησιμοποιούσαν καυτό λάδι για την προετοιμασία του φαγητού (Μπόσκου, 2003).

Το τηγάνισμα αποτελεί συνδυασμό δύο σημαντικών στοιχείων: είναι μία γρήγορη και εύκολη διαδικασία ενώ ταυτόχρονα προσδίδει στο τρόφιμο ευχάριστα οργανοληπτικά

χαρακτηριστικά, όπως ελκυστικό χρώμα και άρωμα μέσω του σχηματισμού αρωματικών ενώσεων και τραγανή υφή με την δημιουργία κρούστας.

Κατά την διαδικασία του τηγανίσματος το τρόφιμο βυθίζεται και μαγειρεύεται σε θερμό λάδι οπότε και πραγματοποιείται ανταλλαγή θερμότητας και μάζας με αποτέλεσμα να δημιουργούνται διάφορες πολύπλοκες αντιδράσεις. Ως μέσο μεταφοράς θερμότητας, από το τηγάνι ή τη φριτέζα στο τρόφιμο, χρησιμοποιούνται οι λιπαρές ύλες, που έχουν υψηλό σημείο ζέσης και μπορούν να θερμανθούν σχεδόν μέχρι το σημείο αυτό χωρίς σημαντικές διασπάσεις (Δημόπουλος, Ανδρικόπουλος, 1996). Το ποσοστό ελαίου που απορροφάται από το τρόφιμο εξαρτάται από τον τύπο του τροφίμου και το μέσο που χρησιμοποιείται για το τηγάνισμα και κυμαίνεται από 4% του ολικού βάρους του τροφίμου έως 14% (Μπόσκου, 2003).

Το τηγάνισμα είναι μία διαδικασία αφυδάτωσης με 3 χαρακτηριστικά:

I. Υψηλή θερμοκρασία του ελαίου (160-180 °C) για γρήγορη μεταφορά θερμότητας που επιταχύνει τον χρόνο μαγειρέματος
II. Θερμοκρασία στο εσωτερικό του προϊόντος μικρότερη των 100 °C
III. Ελάχιστη διύλιση των υδατοδιαλυτών ενώσεων από το τρόφιμο στο έλαιο λόγω απουσίας νερού (Saguy, 2003).

2.2 Μέθοδοι τηγανίσματος

Υπάρχουν δύο βασικές μέθοδοι τηγανίσματος:

A) Τηγάνισμα σε τηγάνι (Pan-frying, Shallow frying).

Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από τη μικρή ποσότητα ελαίου το οποίο χρησιμοποιείται για το τηγάνισμα του τροφίμου. Το έλαιο βρίσκεται σε ποσότητα τέτοια ώστε το τρόφιμο να τηγανίζεται από την μία πλευρά, αφού είναι καλυμμένο κατά το ήμισυ μέσα στο έλαιο και η στάθμη του ελαίου δεν ξεπερνά το ύψος του τροφίμου. Η θερμοκρασία σε αυτόν τον τύπο τηγανίσματος κυμαίνεται από 120 °C έως 180 °C και η μετάδοση της θερμότητας στο τρόφιμο γίνεται με αγωγιμότητα από τα τοιχώματα του μεταλλικού περιέκτη, δηλαδή του τηγανιού. Πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η

μικρή ποσότητα ελαίου που απαιτείται καθώς και ο σύντομος χρόνος που χρειάζεται για να φτάσει το έλαιο στην επιθυμητή θερμοκρασία. Κύριο μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι λόγω της μικρής ποσότητας του ελαίου που χρησιμοποιείται είναι δύσκολο να παραμείνει η θερμοκρασία του σταθερή ενώ η μεγάλη ποσότητα υδρατμών που παράγεται σε συνδυασμό με τον αέρα με τον οποίο έρχεται σε επαφή μεγάλο τμήμα του τροφίμου, διεγείρουν μια σειρά αλληλοεξαρτώμενων αντιδράσεων(Chang et al,1978).

Β) Τηγάνισμα σε φριτέζα (Deep-frying).

Είναι μέθοδος που χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον στις βιομηχανίες τροφίμων και σε υπηρεσίες τροφοδοσίας, αλλά και σε οικιακό επίπεδο. Σε αυτή τη μέθοδο το τρόφιμο βρίσκεται πλήρως καλυμμένο μέσα σε μεγάλη ποσότητα ελαίου, έτσι δεν έρχεται ιδιαίτερα σε επαφή με τον αέρα και κατά συνέπεια το τρόφιμο απορροφά μόνο ένα μικρό μέρος του ελαίου (McSavage et al, 2001). Η θερμοκρασία τηγανίσματος σε φριτέζα κυμαίνεται από 140 °C έως 220 °C (Μπόσκου, 2005).Εδώ η μεταφορά της θερμότητας στο τρόφιμο γίνεται με επαγωγή ενώ στο εσωτερικό του τροφίμου με αγωγιμότητα. Είναι σημαντικό, το έλαιο να φτάσει σε υψηλή θερμοκρασία για να προστεθεί στη φριτέζα το τρόφιμο και να τηγανιστεί σωστά έτσι ώστε το τελικό προϊόν να μην γίνει ιδιαίτερα λιπαρό. Αυτό συμβαίνει γιατί η υγρασία που περιέχει το τρόφιμο αποβάλλεται σταδιακά με την μορφή υδρατμών, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας, και έτσι δεν αφήνει το έλαιο να εισχωρήσει μέσα στο τρόφιμο. Πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι το γρήγορο και ομοιόμορφο τηγάνισμα του τροφίμου ενώ το έλαιο που περισσεύει μπορεί να χρησιμοποιηθεί ξανά. Μειονέκτημα αποτελεί η παραγωγή μεγάλης ποσότητας υποβαθμισμένου ελαίου το οποίο θα πρέπει να διατεθεί με ορθολογικό τρόπο (ως πρόσθετα σε ζωοτροφές ή μετά από ειδική επεξεργασία, ως βιοκαύσιμο). Επίσης πολλά μείγματα λιπαρών ουσιών που χρησιμοποιούνται στο βαθύ τηγάνισμα περιέχουν επιβλαβής ουσίες όπως τα *trans* λιπαρά, ενώ λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που παρατηρούνται υπάρχει κίνδυνος ατυχημάτων.

Συγκρίνοντας τις δύο παραπάνω μεθόδους βρέθηκε ότι, κατά τη διαδικασία του ρηχού τηγανίσματος καταστρέφονται γρηγορότερα τα αντιοξειδωτικά και τα άλλα μικροσυστατικά του ελαίου, σε σχέση με τη μέθοδο τηγανίσματος σε φριτέζα. Αυτό

συμβαίνει γιατί το τρόφιμο δε βρίσκεται πλήρως καλυμμένο στο έλαιο με αποτέλεσμα μέρος του τροφίμου να βρίσκεται εκτεθειμένο στον ατμοσφαιρικό αέρα γεγονός που επιταχύνει την διαδικασία οξείδωσης (Andrikopoulos et al., 2002).

2.3 Διαδικασία τηγανίσματος

Το τηγάνισμα χρησιμοποιείται ευρέως τόσο από τις βιομηχανίες τροφίμων όσο και από τους ίδιου τους καταναλωτές, παρά τις συνεχείς προτροπές από την επιστημονική κοινότητα και τα μέσα μαζικής ενημέρωσης για μείωση τις διαιτητικής πρόσληψης σε λιπαρά. Η διαδικασία του τηγανίσματος φαίνεται απλή, αποτελεί όμως μία από τις λιγότερο κατανοητές διαδικασίες στην προετοιμασία του φαγητού (Boskou,2003).

Τα τηγανητά τρόφιμα οφείλουν την δημοτικότητα τους στα μοναδικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, όπως το χρυσο-κάστανο χρώμα, το άρωμα και η κριτσανιστή υφή, η εμφάνιση των οποίων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως το α) μέσο τηγανίσματος, β) η θερμική αγωγιμότητα του τροφίμου, γ) η σωστή διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του ελαίου και του τροφίμου, δ) ο βαθμός αφυδάτωσης της επιφάνειας του τροφίμου και ε) το επίπεδο απορρόφησης του ελαίου και αλληλεπίδρασης του με το τρόφιμο (Blumenthal,1988).

Ένας από τους λόγους που το τηγάνισμα θεωρείται πιο αποτελεσματική μέθοδος προετοιμασίας του φαγητού είναι το γεγονός ότι το τρόφιμο έρχεται σε άμεση επαφή με το έλαιο, το οποίο είναι το μέσο μεταφοράς της θερμότητας από την συσκευή τηγανίσματος και έτσι ο χρόνος μαγειρέματος είναι πολύ πιο σύντομος σε σχέση με άλλες μεθόδους. Η αντοχή σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες, η θερμική αγωγιμότητα και το σημείο τήξης είναι κάποιες από τις ιδιότητες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τόσο για το έλαιο όσο και για το ίδιο το τρόφιμο.

Κατά τη διαδικασία του τηγανίσματος παρατηρείται ανταλλαγή θερμότητας (από το καυτό έλαιο στο κρύο τρόφιμο) και μάζας, με την απορρόφηση του ελαίου από το τρόφιμο και την μεταφορά υγρασίας από το τρόφιμο στο έλαιο (Moreira, 2002). Η μεταφορά θερμότητας γίνεται από το υδρόφοβο μέσο (έλαιο) στο υδρόφιλο (φαγητό) (Stier, 2000).

Με τη μεταφορά θερμότητας στο τρόφιμο λαμβάνουν χώρα τα εξής: α) η υγρασία που περιέχεται στο εξωτερικό κυρίως μέρος του τροφίμου μετατρέπεται σε υδρατμούς, β) με την προσθήκη του τροφίμου στο καυτό λάδι, η θερμοκρασία του ελαίου αρχικά μειώνεται μέχρις ότου το τρόφιμο να φτάσει την θερμοκρασία των 100 °C περίπου γ) λόγω των υψηλών θερμοκρασιών προκαλούνται διάφορες αντιδράσεις μεταξύ των

συστατικών του τροφίμου και δ) παρατηρείται απώλεια υγρασίας και ταυτόχρονα απορρόφηση ελαίου στο εξωτερικό του τροφίμου δίνοντας του έτσι την επιθυμητή υφή και γεύση (Blumenthal,1988). Η υγρασία που περιέχεται στο τρόφιμο, κυρίως από την εξωτερική επιφάνεια, μετατρέπεται σε υδρατμούς καθώς έρχεται σε επαφή με το καυτό λάδι αποτρέποντας έτσι το τρόφιμο να φτάσει σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και κατά συνέπεια να καεί. Σε αυτό το σημείο το τρόφιμο εμφανίζει δυο διακριτές περιοχές: α) την αφυδατωμένη επιφάνεια όπου πραγματοποιούνται οι περισσότερες αλλαγές και β) το εσωτερικό (Dobarganes et al, 2000). Λόγω της εξάτμισης του νερού σχηματίζονται πόροι στην εξωτερική επιφάνεια του τροφίμου οι οποίοι επιτρέπουν στο έλαιο να διαπεράσει το κενό που δημιουργείται ενώ ταυτόχρονα ο ατμός που αποβάλλεται εμποδίζει το έλαιο να εισχωρήσει στο εσωτερικό σε μεγάλες ποσότητες και έτσι προκύπτει ένα όχι πολύ λιπαρό τελικό προϊόν. Το ποσοστό υγρασίας που θα απομακρυνθεί εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το μέγεθος των τεμαχίων του τροφίμου που τηγανίζεται αφού τα μικρά τεμάχια αποτελούνται από μεγαλύτερη επιφάνεια σε σχέση με το βάρος τους και έτσι η διείσδυση της θερμότητας είναι γρηγορότερη. Το ίδιο ισχύει και για την απορρόφηση του ελαίου αφού το έλαιο παίρνει κατά κάποιο τρόπο την θέση του νερού στο τρόφιμο και έτσι η απορρόφηση του είναι επίσης πιο γρήγορη στα μικρότερα κομμάτια. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι η διείσδυση του ελαίου στο μεγαλύτερο ποσοστό γίνεται στο τέλος της διαδικασίας και δεν συμβαίνει ταυτόχρονα με την απομάκρυνση της υγρασίας (Gertz, 2004). Το ποσοστό του ελαίου που μπορεί να απορροφηθεί από το τρόφιμο κυμαίνεται στο 8-25% (Nurhan Dunford, FAPC), εξαρτάται όμως πολλούς παράγοντες όπως: η ποιότητα του ελαίου που χρησιμοποιείται, η θερμοκρασία στην οποία γίνεται το τηγάνισμα και η διάρκεια του, το σχήμα και η σύσταση του τροφίμου (υγρασία, λιπαρά, πρωτεΐνες), το πορώδες του τροφίμου και οι διάφορες επεξεργασίες στις οποίες μπορεί να έχει υποβληθεί το τρόφιμο πριν το τηγάνισμα (π.χ. ξεφλούδισμα, ξήρανση) (Kita & Lisinska,2005). Μεγαλύτερη απορρόφηση ελαίου παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες μαγειρέματος ή σε υπερφόρτωση της συσκευής τηγανίσματος. Συγκριτική μελέτη αναφορικά με την απορρόφηση ελαίου μεταξύ τροφίμων φυτικής και ζωικής προέλευσης έδειξε ότι πρώτα απορροφούν περισσότερο λίπος (Makinson et al., 1987).

Πίνακας 1.1: % απορρόφηση ελαίου από διάφορα τρόφιμα κατά το τηγάνισμα

ΕΙΔΟΣ ΤΗΓΑΝΙΤΟΥ ΤΡΟΦΙΜΟΥ	% ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΕΛΑΙΟΥ
ΠΑΤΑΤΕΣ/ ΠΑΤΑΤΑΚΙΑ	15- 36
ΝΤΟΝΑΤΣ	18- 30
ΨΩΜΙ ΣΕ ΦΕΤΕΣ	35- 50
ΚΟΤΟΠΟΥΛΟ	10- 30
ΨΑΡΙ	20- 42
ΧΟΙΡΙΝΟ	

Χρονικό σημείο λήξης του τηγανίσματος

Για να προσδιοριστεί το χρονικό σημείο λήξης του τηγανίσματος θα πρέπει να ληφθούν υπόψη δύο στοιχεία:

α) ο σχηματισμός ελκυστικής και χαρακτηριστικής καστανής επιφάνειας, κρούστας, ωραίου αρώματος και

β) ένας ορισμένος «εσωτερικός» βαθμός μαγειρέματος που απεικονίζεται από το εσωτερικό χρώμα, τη γεύση και τη σύσταση των τροφίμων, π.χ. τρυφερή σύσταση στις πατάτες (Bognar,1998).

Προκειμένου να παραχθεί ένα τελικό προϊόν καλής ποιότητας, είναι σημαντικό να γίνεται το τηγάνισμα στην κατάλληλη θερμοκρασία ούτως ώστε το τρόφιμο να έχει την επιθυμητή εξωτερική εμφάνιση και να είναι ταυτόχρονα επαρκώς μαγειρεμένο εσωτερικά. Με χαμηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος απαιτείται περισσότερος χρόνος για να ολοκληρωθεί η διαδικασία μαγειρέματος, ενώ αυξάνεται η απορρόφηση ελαίου από το τρόφιμο, με αποτέλεσμα ένα λιπαρό τελικό προϊόν. Από την άλλη πλευρά, με υψηλότερες του ιδανικού θερμοκρασίες το τρόφιμο μπορεί να έχει αποκτήσει τα επιθυμητά εξωτερικά χαρακτηριστικά, αλλά να είναι άψητο στο εσωτερικό. Σύμφωνα με τον A.Bognar, πέντε είναι τα στάδια ολοκλήρωσης της διαδικασίας του τηγανίσματος:

Τελικό προϊόν

Στο τελικό προϊόν του τηγανίσματος διακρίνονται τρεις περιοχές: το εξωτερικό στρώμα (επίστρωμα), το ενδιάμεσο στρώμα (μεσόστρωμα) και η εσωτερική περιοχή (πυρήνας). Στο εξωτερικό στρώμα το οποίο έρχεται σε άμεση επαφή με το έλαιο παρατηρούνται τα επιθυμητά χαρακτηριστικά όπως το χρυσο- καστανό χρώμα και η κρούστα, στο επίστρωμα στο οποίο έχει απορροφηθεί μικρή ποσότητα ελαίου διακρίνεται ένα πιο απαλό χρώμα και μία σχετικά τραγανιστή υφή ενώ ο πυρήνας θα πρέπει να είναι αρκετά μαλακός και να έχει μαγειρευτεί επαρκώς προς καταστροφή τυχών παθογόνων μικροοργανισμών (McSavage, 2001).

Τα χαρακτηριστικά που θα αποκτήσει το τηγανισμένο τρόφιμο εξαρτώνται από τα συστατικά του και κυρίως από το έλαιο που χρησιμοποιείται, δηλαδή από την σύστασή του σε λιπαρά, την αρχική του κατάσταση και την παρουσία προοξειδωτικών και αντιοξειδωτικών ουσιών (Μπόσκου, 2003). Η γεύση που αποκτούν τα τηγανιτά τρόφιμα οφείλεται κυρίως στα πτητικά προϊόντα οξείδωσης του λινελαϊκού οξέος όπως είναι οι διενάλες, αλκανάλες, λακτόνες, υδρογονάνθρακες και διάφορες κυκλικές ενώσεις. Ουσίες όπως η 2,4-δεκαδιενάλη και 2-επτανάλη συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στο ιδιαίτερο άρωμα που αποκτούν τα τρόφιμα μετά το τηγάνισμα.

Το τηγανισμένο έλαιο που περιέχεται στο τελικό προϊόν γίνεται αυτόματα και μέρος της διατροφής του ανθρώπου. Το ποσοστό που θα απορροφηθεί από το τρόφιμο εξαρτάται από το είδος του τροφίμου, το ίδιο το έλαιο και τη συχνότητα κατανάλωσης τηγανιτών προϊόντων και απαντάται σε διάφορα ποσοστά ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται (τηγάνι ή φριτέζα) (Adrikopoulos et al, 2002).

Όσον αφορά τα επίπεδα της υγρασίας, στο τηγανισμένο τρόφιμο αυτά μπορεί να κυμανθούν από 0% (κυρίως στο περίβλημα του τροφίμου όπου σχηματίζεται η κρούστα) έως και σχεδόν το αρχικό ποσοστό (στον πυρήνα), σε τρόφιμα όπως η πατάτα ενώ σε κάποιες περιπτώσεις, π.χ. πατατάκια το ποσοστό υγρασίες στο σύνολο του τροφίμου (εξωτερικό στρώμα και πυρήνας) δεν υπερβαίνει το 3% (Vitrac O, 2000).

2.4 Φυσικές και χημικές μεταβολές

2.4.1. Φυσικές μεταβολές

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το τηγάνισμα είναι μία διαδικασία κατά την οποία πραγματοποιείται μεταφορά θερμότητας και μάζας η οποία επηρεάζεται από το σχήμα και το μέγεθος του τροφίμου, από τη θερμοκρασία τηγανίσματος και από τις φυσικές ιδιότητες τόσο του τροφίμου όσο και του ελαίου (Moreira, 1995). Παρά το γεγονός ότι υπάρχουν εξειδικευμένες μέθοδοι για τον ποσοτικό προσδιορισμό των προϊόντων αποικοδόμησης του ελαίου, κάποιες από τις ποιοτικές μεταβολές στις οποίες υπόκειται το έλαιο κάτω από συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας μπορούν να γίνουν αντιληπτές οπτικά. Οι μεταβολές αυτές είναι κυρίως ο υπερβολικός αφρισμός του ελαίου (που παρατηρείται όταν το έλαιο έχει υποστεί πολυμερισμό) (Freeman, 1973), το σκούρο χρώμα, η αυξημένη λιπαρή υφή και η μείωση του σημείου καπνού του ελαίου (εξαρτάται από τα περιεχόμενα λιπαρά οξέα) (Warner, 1999).

Πίνακας 2.3: Φυσικές και χημικές μεταβολές κατά το τηγάνισμα (Warner, 2002).

Φυσικές μεταβολές
αύξηση λιπαρότητας, χρώματος και αφρισμού
μείωση του σημείου καπνού
Χημικές μεταβολές
αύξηση ελεύθερων λιπαρών οξέων, καρβονυλικών ενώσεων, υψηλού μοριακού βάρους προϊόντων
μείωση ακορεστότητας, ποιότητας γεύσης, διατροφικής αξίας (απαραίτητα λιπαρά οξέα)

2.4.2. Χημικές μεταβολές

Κατά τη διαδικασία του τηγανίσματος τα έλαια είναι διαρκώς εκτεθειμένα σε υψηλές θερμοκρασίες με την παρουσία αέρα και υγρασίας. Κάτω από αυτές τις συνθήκες λαμβάνουν χώρα πολλές αντιδράσεις όπως οξείδωση, πολυμερισμός, υδρόλυση (Μπόσκου, 1997). Τα προϊόντα που σχηματίζονται με αυτές τις αντιδράσεις μπορεί να είναι πτητικά και μη πτητικά, μονομερή ή πολυμερή (Warner,1999).

Οξείδωση

Η οξείδωση των ελαίων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως:

- Οξυγόνο: για να λάβει χώρα η οξείδωση απαιτείται οξυγόνο. Το οξυγόνο έρχεται σε επαφή με τις λιπαρές ύλες είτε στη διαχωριστική επιφάνεια αέρα - λιπαρών υλών, είτε στο εσωτερικό των λιπαρών υλών που είναι διαλυμένο. Όσο μεγαλύτερη είναι η επαφή (σε χρόνο και επιφάνεια) του οξυγόνου με τις λιπαρές ύλες, τόσο πιο εύκολα οξειδώνεται αυτές.
- Θερμοκρασία: η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά την ταχύτητα της οξείδωσης. Υψηλή θερμοκρασία στο χώρο αποθήκευσης των λιπαρών υλών επιταχύνει την οξείδωση. Πειράματα που έγιναν με καθαρούς μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων διάφορων λιπαρών υλών, έδειξαν ότι για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 12^{o}C περίπου μεταξύ 15-75^{o}C, ο ρυθμός οξείδωσης διπλασιαζόταν. Η αποθήκευση των λιπαρών υλών σε θερμοκρασία 10-15^{o}C θεωρείται ιδανική, γιατί περιορίζει την οξείδωση χωρίς να οδηγεί σε θόλωμα. Το θόλωμα παρατηρείται, κατά την αποθήκευση, σε χαμηλές θερμοκρασίες και οφείλεται στην παρουσία κορεσμένων τριγλυκεριδίων στις λιπαρές ύλες οι οποίες κρυσταλλώνουν.
- Μέταλλα: τα μέταλλα, κυρίως ο σίδηρος και ο χαλκός, ενεργούν σαν καταλύτες στην οξειδωτική υποβάθμιση των λιπαρών υλών. Στις αντιδράσεις, στις οποίες παίρνουν μέρος, τα μέταλλα απλώς αλλάζουν σθένος (ανάγονται και οξειδώνονται) και συνεχίζουν την καταλυτική τους δράση. Ο χαλκός δημιουργεί το σοβαρότερο πρόβλημα, ενώ αντίθετα ο σίδηρος, στην ίδια αναλογία, δημιουργεί μικρότερο πρόβλημα γιατί είναι λιγότερο δραστικός και παρουσιάζει μικρότερη διαλυτότητα.
- Ελεύθερα λιπαρά οξέα: η οξειδωτική τάγγιση των λιπαρών υλών επιταχύνεται και από την παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων ακόμη και σε συγκέντρωση 0.5%. Τα λιπαρά οξέα, σε ελεύθερη μορφή, υποβοηθούν την οξείδωση δια μέσου ενός καταλυτικού μηχανισμού, όπου η καρβοξυλική ομάδα των ελεύθερων λιπαρών οξέων καταλύει το σχηματισμό ελεύθερων ριζών υποβοηθώντας στη διάσπαση των υπεροξειδίων.
- Φως, χρωστικές: επιταχύνουν την οξείδωση δια μέσου του μηχανισμού της φωτοοξείδωσης (FoodToday).

Συγκεκριμένα, κατά το τηγάνισμα το οξυγόνο έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του καυτού ελαίου κατά την διάρκεια του τηγανίσματος και ενεργοποιεί μία σειρά αντιδράσεων σχηματισμού ελεύθερων ριζών, υδροϋπεροξειδίων και συζευγμένων διενοϊκών οξέων. Οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της οξείδωσης συνεισφέρουν στη δημιουργία πτητικών και μη πτητικών προϊόντων

αποσύνθεσης. Ο μηχανισμός οξείδωσης στο τηγανισμένο λάδι είναι ίδιος με αυτόν στους 25°C με τη μόνη διαφορά ότι τα ασταθή κύρια προϊόντα οξείδωσης (υδροϋπεροξείδια) διασπώνται ταχύτερα σε δευτερεύοντα οξειδωμένα προϊόντα στις θερμοκρασίες τηγανίσματος (~190°C) (Warner, 1999). Τα δευτερεύοντα προϊόντα είναι αυτά που συνεισφέρουν στη δημιουργία του αρώματος και της γεύσης των τηγανητών τροφίμων (Neff E. 2000, Warner 2001).Όταν τα προϊόντα αυτά είναι ακόρεστα όπως π.χ. η 2,4-δεκαδιενάλη τότε τα χαρακτηριστικά (γεύση και άρωμα) που προσδίδουν στα τρόφιμα είναι ευχάριστα για τον καταναλωτή. Αντίθετα αν είναι κορεσμένα, όπως π.χ. οι κορεσμένες αλδεϋδες εξανάλη και επτανάλη τότε προκύπτουν δυσάρεστα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (Warner, 2002).

Υδρόλυση

Καθώς το τρόφιμο προστίθεται μέσα στο καυτό έλαιο , ο ατμοσφαιρικός αέρας και το νερό προκαλούν μία σειρά αλληλένδετων αντιδράσεων. Το νερό και οι υδρατμοί υδρολύουν τα τριγλυκερίδια του ελαίου τα οποία στη συνέχεια παράγουν μόνο- και διγλυκερίδια και τελικά έχουμε το σχηματισμό ελεύθερων λιπαρών οξέων και γλυκερόλης:

$$C_3H_5(OOCR)_3 + H_2O \longrightarrow C_3H_5(OH)_3 + 3HOOCR$$

Η γλυκερόλη εξατμίζεται μερικώς στους 150 °C και άνω (Pokorny, 1989). Ο βαθμός υδρόλυσης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως: τη θερμοκρασία του ελαίου, την επιφάνεια επαφής του ελαίου, την υδατική φάση και το ποσοστό νερού και υδρατμών επειδή το νερό υδρολύεται πιο γρήγορα από τον ατμό. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και τα χαμηλού μοριακού βάρους προϊόντα τα οποία προκύπτουν από την οξείδωση του λίπους, με την παρουσία των υδρατμών κατά το τηγάνισμα, επιταχύνουν την υδρόλυση (Pokorny, 1989). Τα προϊόντα της υδρόλυσης, όπως και όλα τα προϊόντα αποσύνθεσης, μειώνουν τη σταθερότητα των τηγανισμένων ελαίων και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέτρο του χρόνου ζωής του ελαίου που τηγανίζεται π.χ. ελευθέρα λιπαρά οξέα (Warner, 2000).

Πολυμερισμός

Με το τηγάνισμα πραγματοποιείται πολυμερισμός του λίπους. Ο πολυμερισμός μπορεί να επηρεάσει και την βαθμό λιπαρότητας του τηγανητού τροφίμου (αυξημένη

λιπαρότητα η οποία οδηγεί σε αυξημένη απορρόφηση ελαίου) (Thompson, 1967).Πολλές διαφορετικές αντιδράσεις προκαλούνται κατά τον πολυμερισμό οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό συστατικών υψηλού μοριακού βάρους και πολικότητας. Πολυμερή μπορούν να σχηματιστούν από ελεύθερες ρίζες ή τριγλυκερίδια από την αντίδραση Diels-Alder. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των πολυμερών προϊόντων στο τηγανισμένο έλαιο, παρατηρείται αύξηση και στο ιξώδες του ελαίου (Warner, 1999).

2.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την υποβάθμιση του ελαίου

Η κατανόηση της θερμικής υποβάθμισης του τηγανισμένου ελαίου είναι μία δύσκολη υπόθεση γιατί επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως η ακορεστότητα των λιπαρών οξέων, η θερμοκρασία του ελαίου, η απορρόφηση οξυγόνου, η συγκέντρωση του ελαίου σε μέταλλα και η φύση του τροφίμου (Arroyo et al, 1992).Ο έλεγχος αυτών των παραγόντων μπορεί να ελέγξει ή και να αναστείλει την υποβάθμιση του ελαίου (Warner,K. 2002).

Πίνακας 1.4: Παράγοντες που επηρεάζουν την υποβάθμιση του τηγανισμένου ελαίου (Warner,K. 2002).

	Έλαιο/ τρόφιμο/πρόσθετα		Διαδικασία
	Ακορεστότητα λιπαρών οξέων		Θερμοκρασία ελαίου
	Είδος ελαίου		Διάρκεια τηγανίσματος
	Είδος τροφίμου		Αερισμός/ απορρόφηση οξυγόνου
	Μέταλλα στο έλαιο/ τρόφιμο		Εξοπλισμός τηγανίσματος
	Αρχική ποιότητα ελαίου		Συνεχής ή διακεκομμένη θέρμανση
	Προϊόντα αποσύνθεσης στο έλαιο		Συχνότητα τηγανίσματος
	Αντιοξειδωτικά		Μεταφορά θερμότητας
	Αντιαφριστικά πρόσθετα		Φιλτράρισμα ελαίου/ καθαρισμός εξοπλισμού

Η χρήση νωπού ελαίου καλής ποιότητας, χαμηλής περιεκτικότητας σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα και χαμηλής συγκέντρωσης καταλυτικών μετάλλων

επιβραδύνει την υποβάθμιση του κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος. Τα αντιοξειδωτικά και τα αντιαφριστικά πρόσθετα βοηθούν στην διατήρηση της καλής ποιότητας του ελαίου (Gordon,M and Kourimska,L. 1995).

Το είδος το τροφίμου που τηγανίζεται επηρεάζει το αποτέλεσμα την υποβάθμισης του ελαίου καθώς από το περιεχόμενο λίπος του κάθε τροφίμου απελευθερώνονται λιπαρά οξέα η συγκέντρωση των οποίων αυξάνεται με το συνεχές τηγάνισμα, π.χ. τα λιπαρά που περιέχονται στο ψάρι μεταβάλλουν τη σύσταση των λιπαρών οξέων στο έλαιο με αποτέλεσμα να μειώνεται η σταθερότητα του. Ακόμα και τρόφιμα όπως η πατάτα μειώνουν τη σταθερότητα του τηγανισμένου ελαίου λόγω του αυξημένου αερισμού που δημιουργείται καθώς το τρόφιμο προστίθεται στο καυτό λάδι. Τα υπολείμματα των τροφίμων που συσσωρεύονται στο τηγανισμένο έλαιο συμβάλλουν και αυτά στην υποβάθμιση του γι'αυτό το φιλτράρισμα του ελαίου με το οποίο απομακρύνονται τα υπολείμματα αυτά μαζί με κάποια προϊόντα οξείδωσης μπορεί να επιτείνουν τον χρόνο ζωής του ελαίου(Warner,k. 2002).

2.6 Μέθοδοι ελέγχου ποιότητας του τηγανισμένου ελαίου

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό της επίδρασης της θέρμανσης στο έλαιο κατά το τηγάνισμα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει απλές μεθόδους οι οποίες βασίζονται στην μέτρηση φυσικών και χημικών σταθερών με απλές τεχνικές. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει πολύπλοκες μεθόδους που βασίζονται σε τεχνικές χρωματογραφίας υγρής, αέριας ή υγρής υψηλής πίεσης (Μπόσκου, 2003).

2.6.1Φυσικές μέθοδοι

- ✓ <u>Χρώμα:</u> κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος το χρώμα του ελαίου σκουραίνει(Μπόσκου, 2003). Το χρώμα που αποκτά το έλαιο επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως το είδος και η ποσότητα του τροφίμου που τηγανίζεται (Krishnamurthy, 1982).Τα συστατικά των τροφίμων (υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λίπη, ιχνοστοιχεία και φωσφορικές ενώσεις) μπορούν να αντιδράσουν με το έλαιο και τα προϊόντα αποδόμησης του, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται έγχρωμες ενώσεις όπως τα προϊόντα αμαύρωσης Maillard (Takeoka et al. 1997).Το χρώμα ως δείκτης ποιότητας επαρκεί για τον προσδιορισμό της αποδοχής ή απόρριψης ενός χρησιμοποιούμενου ελαίου (Qing Xu,2003)

- ✓ Ιξώδες: ο προσδιορισμός του ιξώδους ενός τηγανισμένου ελαίου βοηθά στην εκτίμηση του οξειδωτικού πολυμερισμού που υφίσταται το έλαιο κατά το τηγάνισμα. Αύξηση των πολυμερών προκαλεί αύξηση του ιξώδους. Επηρεάζεται από το μήκος των ανθρακικών αλυσίδων των τριγλυκεριδίων και το βαθμό ακορεστότητας τους. Η μέτρηση επηρεάζεται από το νερό, τα άλατα και άλλες ουσίες που διυλίζονται έξω από τα τηγανισμένα τρόφιμα ενώ απαιτείται κάποιο σημείο αναφοράς (Gertz, 2000)..
- ✓ Σημείο καπνού: είναι η θερμοκρασία στην οποία τα προϊόντα αποσύνθεσης αναπτύσσονται σε τέτοια ποσότητα ώστε να είναι ορατά (Μπόσκου, 1997). Σύμφωνα με τους κανονισμούς αρκετών χωρών το σημείο καπνού θα πρέπει να είναι πάνω από 170°C. Δεν υπάρχει αντικειμενικότητα στη μέθοδο γιατί εξαρτάται από την ικανότητα του χειριστή τηγανίσματος να καθορίσει τη θερμοκρασία καπνού (Paul and Mittal, 1997).
- ✓ Δείκτης διάθλασης: είναι η αναλογία της ταχύτητας του φωτός σε ένα καθορισμένο μήκος κύματος στο κενό, προς την ταχύτητα του στο έλαιο. Αυξάνεται με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας των λιπαρών οξέων και του αριθμού των διπλών δεσμών. Συνηθισμένη έκφραση του δείκτη διάθλασης είναι το ο αριθμός βουτυροδιαθλασιμέτρου (Μπόσκου, 1997). Χρειάζεται ακριβή έλεγχο της θερμοκρασίας (Gray, 1978).

- ✓ Ύψος αφρού: ο αφρισμός οφείλεται στο ιξώδες, σε γαλακτοματοποιητές και σταθεροποιητές που σχηματίζονται από το έλαιο και το τρόφιμο κατά το τηγάνισμα (Μπόσκου, 2003). Ο αφρός του ελαίου που έχει αποσυντεθεί παρουσιάζει συμπύκνωση και σταθερότητα καθ'όλη τη διάρκεια του τηγανίσματος. Η μέθοδος αυτή μπορεί να γίνει εύκολα αντιληπτή, δεν είναι όμως αρκετά ακριβής αφού το έλαιο έχει υποστεί ήδη κάποιο βαθμό αποσύνθεσης πριν το σημείο όπου εμφανίζεται ο αφρισμός (Chang et al., 1978).
- ✓ Απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας: αποτελεί εκτίμηση της αποσύνθεσης του ελαίου, της παρουσίας συζυγών διπλών δεσμών, στη δομή των λιπαρών οξέων και στην επακόλουθη οξείδωση του (Llorca, 2003). Η απορρόφηση αυξάνεται αναλογικά με την προσλαμβανόμενη ποσότητα οξυγόνου και το σχηματισμό υπεροξειδίων στα αρχικά

στάδια της οξείδωσης (μέτρηση ειδικής σταθεράς K_{232} στο ελαιόλαδο). Παρατηρείται έλλειψη ευαισθησίας (Gray, 1978).

- ✓ Υπέρυθρη φασματοσκοπία: συμβάλλει στην αναγνώριση ασυνήθιστων λειτουργικών ομάδων και trans διπλών δεσμών στο έλαιο. Τα λίπη είναι σύνθετες ενώσεις και επομένως η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη μόνο ως ποιοτικός δείκτης. Καλός ποιοτικός δείκτης ειδικά στα πρώτα στάδια του σχηματισμού υπεροξειδίων (Gray, 1978).
- ✓ Διηλεκτρική σταθερά: θεωρείται η πλέον κατάλληλη μέθοδος για τον ποιοτικό έλεγχο των ελαίων (Fritsch et al., 1979). Καθώς το έλαιο αποσυντίθεται κατά το τηγάνισμα, αυξάνεται ο αριθμός των πολικών μορίων, αυξάνοντας έτσι τη διηλεκτρική σταθερά (White, 1991). Όργανο μέτρησης αποτελεί το αισθητήριο όργανο εδώδιμων ελαίων «Food Oil Sensor»(Northern Technologies International).

2.6.2 Χημικές μέθοδοι

- ✓ Ελεύθερα λιπαρά οξέα (ΕΛΟ): η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως στις βιομηχανίες. Κατά το τηγάνισμα παρατηρείται σχηματισμός ελεύθερων λιπαρών οξέων μέσω της οξειδωτικής αποσύνθεσης και υδρόλυσης του ελαίου. Ως μέθοδος ελέγχου της ποιότητας των τηγανισμένων ελαίων δεν είναι αρκετά αξιόπιστη αφού κατά τον προσδιορισμό των ελεύθερων λιπαρών οξέων δεν λαμβάνονται υπόψη τα αρχικά επίπεδα πρίν την θέρμανση του ελαίου (Fritsch, 1981). Επιπλέον το περιεχόμενο του ελαίου σε ελεύθερα λιπαρά οξέα επηρεάζεται από τη συγκέντρωση των πτητικών προϊόντων της οξείδωσης του, κάτι που δεν συνυπολογίζεται στο τελικό αποτέλεσμα (Innawong et al., 2004).
- ✓ Αριθμός Ιωδίου (Iodine Value-IV): καλείται το % ποσοστό αλογόνου υπολογισμένο σε ιώδιο, που μπορεί να απορροφηθεί από το έλαιο κάτω από ειδικές συνθήκες. Αποτελεί μέτρο του ακόρεστου χαρακτήρα ενός ελαίου (Μπόσκου, 1997). Με την προσθήκη ιωδίου γίνεται κορεσμός των διπλών δεσμών και έτσι υπολογίζεται ο βαθμός ακορεστότητας. Δεν είναι αρκετά αξιόπιστη μέθοδος για την εκτίμηση της υποβάθμισης του ελαίου και της ολικής ποιότητας του (Paul and Mittal, 1997).
- ✓ Αριθμός υπεροξειδίου (Peroxide Value- PV): προσδιορίζει ένα από τα κύρια προϊόντα της οξείδωσης των ελαίων, τα υπεροξείδια (Gray, 1978). Μπορεί να μην δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα όταν χρησιμοποιείται σε έλαιο κατά την διάρκεια του τηγανίσματος, αφού κατά την θέρμανση τα υπεροξείδια του ελαίου καταστρέφονται. Η

μέθοδος θα πρέπει εκτελείται μετά την επακόλουθη ψύξη, την δειγματοληψία και την αποθήκευση του ελαίου (Pantzaris, 1999).

- ✓ Αριθμός Ανισιδίνης (Anisidine Value- AnV): εκφράζει την απορρόφηση ελαίου το οποίο αντιδρά με την p-ανισιδίνη υπο καθορισμένες συνθήκες. Η τιμή ανισιδίνης είναι μέτρο της παραγωγής αλδεϋδων κατά την οξείδωση των ελαίων (IUPAC, 2001). Καθορίζεται ως 100 φορές η τιμή απορρόφησης ενός διαλύματος που προκύπτει από την αντίδραση 1 γραμμαρίου ελαίου σε 100 ml ενός δείγματος διαλύτη και p-ανισιδίνης. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι τα ενεργά αλδεϋδικά προϊόντα μπορούν να πάρουν μέρος στη διαδικασία πολυμερισμού (Bessler, 1983).
- ✓ Αριθμός Ολικής Οξείδωσης (Totox Value-TV): ορίζεται ως 2 x PV + AnV και θεωρείται χρήσιμος δείκτης αφού συνδυάζει στοιχεία από το ακατέργαστο έλαιο, την AnV με την παρούσα κατάσταση και PV (Rossel, 1989). Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι η PV κάτω από τις συνθήκες τηγανίσματος δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική (Pantzaris, 1999)
- ✓ Αριθμός Καρβονυλίου: είναι η μέτρηση των καρβονυλικών ενώσεων που σχηματίζονται κατά την αποσύνθεση των υπεροξειδίων (Gray, 1978). Η τιμή του αυξάνει όσο το έλαιο αποσυντίθεται. Θεωρείται λιγότερο σημαντική μέθοδος γιατί μετρά μονό μέρος των ολικών προϊόντων της οξειδωτικής υποβάθμισης (Paul and Mittal, 1997).
- ✓ Αριθμός Σαπωνοποίησης: είναι ο αριθμός των mg καυστικού καλίου που απαιτούνται για την πλήρη σαπωνοποίηση 1g ελαίου. Τα συνηθισμένα φυτικά έλαια έχουν αριθμό σαπωνοποίησης ~170 (Μπόσκου, 1997). Χαρακτηρίζεται ως ανεπαρκής μέθοδος καθώς δεν αντιπροσωπεύει την ολική αποσύνθεση του ελαίου (Paul and Mittal, 1997).
- ✓ Ολικά Πολικά Συστατικά (Total Polar Materials, TPM): θεωρείται ως ένας από τους καλύτερους δείκτες ποιότητας των τηγανισμένων ελαίων αφού αντιπροσωπεύει την ολική μεταβολή του ελαίου (Blumenthal, 1988). Στα ολικά πολικά συστατικά περιλαμβάνονται οι στερόλες, οι τοκοφερόλες, τα μονο- και διγλυκερίδια, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και άλλα λιποδιαλυτά συστατικά (Melton et al., 2001). Η μέθοδος για τον προσδιορισμό των πολικών συστατικών βασίζεται στο διαχωρισμό των ελαίων που τηγανίστηκαν, μέσω χρωματογραφίας στήλης, σε πολικές και μη-πολικές ενώσεις και στον καθορισμό των πολικών ενώσεων, μέσω του υπολογισμού της διαφοράς βάρους μεταξύ του ποσού του δείγματος που προστίθεται στη στήλη και του μη-πολικού κλάσματος που εκλούεται (IUPAC, 1992).Τα όρια απόρριψης των TPM ποικίλλουν από χώρα σε χώρα και είναι 23-29% (Andrikopoulos et al., 2002). Τα επίπεδα των TPM σχετίζονται με την συγκέντρωση του λινελαϊκού οξέος (Takeoka, 1997) και εξαρτώνται από την σύσταση του ελαίου (Lumley, 1988). Μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι μερικά

έλαια όταν είναι φρέσκα έχουν έμφυτα υψηλότερα επίπεδα πολικών ενώσεων τα οποία διαφέρουν από τα επιζήμια προϊόντα που σχηματίζονται κατά την χρήση του ελαίου (Pantzaris, 1999).

- ✓ Πολυμερισμένα Τριγλυκερίδια (Polyymerised Triglycerids, PTG): αποτελούν σημαντικό κλάσμα των πολικών ενώσεων για έναν αξιόπιστο έλεγχο των μεταβολών που συμβαίνουν στο έλαιο κατά το τηγάνισμα (Μπόσκου, 2003). Τα φρέσκα έλαια περιέχουν πολυμερή 0,5 % , ποσοστό που μπορεί να φτάσει το 30 ή το 40 % μετά από συνεχή χρήση του ελαίου (Peled, 1975). Για την ανάλυση των πολυμερισμένων τριγλυκεριδίων χρησιμοποιείται η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης μοριακού αποκλεισμού με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (White and Wang, 1986; Dobarganes et al., 1985; Hopia et al., 1992; Dobarganes and Marquez-Ruiz, 1993). Σε πρόσφατες μελέτες το όριο απόρριψης του ελαίου έχει οριστεί σε 12% περιεκτικότητα σε πολυμερισμένα τριγλυκερίδια (Andrikopoulos et al., 2002).

2.7 Προϊόντα αποσύνθεσης

Κατά διάρκεια του τηγανίσματος το έλαιο υποβαθμίζεται σχηματίζοντας πτητικά και μη πτητικά προϊόντα αποσύνθεσης. Τα τρόφιμα που τηγανίζονται σε υποβαθμισμένα έλαια μπορεί να περιέχουν ένα σημαντικό ποσοστό τέτοιων προϊόντων είναι πιθανό να προκαλέσουν δυσμενείς επιδράσεις στην ασφάλεια, γεύση, χρώμα και σύσταση του τηγανιτού τροφίμου (Warner, 1999). Κατά τη θέρμανση του ελαίου σχηματίζονται ενώσεις χωρίς διατροφική αξία όπως αναστολείς ενζύμων, καταστροφείς βιταμινών, προϊόντα οξείδωσης λιπών ακόμα και ενώσεις μεταλλαξιογόνες (Clark and Serbia, 1991).

Τα πτητικά προϊόντα οξείδωσης έχουν μικρότερο μοριακό βάρος από το έλαιο και διαφεύγουν από τη συσκευή τηγανίσματος στο περιβάλλον ενώ μέρος αυτών παραμένουν και συμβάλλουν στο άρωμα του τροφίμου. Τα μη πτητικά συστατικά της οξείδωσης μαζί με προϊόντα πολυμερισμού του ελαίου επικάθονται στις πλευρές και στον πυθμένα της συσκευής τηγανίσματος συμβάλλουν στο σχηματισμό αφρού (Μπόσκου, 1997) ενώ επηρεάζουν και τις φυσικές ιδιότητες του ελαίου (Gertz, 2000). Επίσης τα προϊόντα πολυμερισμού που σχηματίζονται έχουν μεγάλο μοριακό βάρος, μεταβάλλουν το ιξώδες του ελαίου, γεγονός που μειώνει τη μεταφορά θερμότητας στο τρόφιμο και κατά συνέπεια ποσότητα ελαίου εγκλωβίζεται στο τρόφιμο (Μπόσκου, 1997).

Διάφορες ενώσεις που περιέχονται στο υποβαθμισμένο έλαιο μπορούν να προκαλέσουν τοξικά φαινόμενα. Τέτοιες ενώσεις είναι:

2.7.1 Υδροϋπεροξείδια

Σχηματίζονται κατά το πρώτο στάδιο της οξείδωσης του ελαίου. Είναι ασταθή στις υψηλές θερμοκρασίες κατά το τηγάνισμα, ενώ δημιουργούνται ξανά όταν το έλαιο αφεθεί να κρυώσει και κατά την αποθήκευση των τηγανιτών τροφίμων (Billek, 2000). Τα λιπιδικά υπεροξείδια μπορούν να ενεργοποιήσουν ή να απενεργοποιήσουν συγκεκριμένα ένζυμα (Sanders, 1988). Απορροφώνται σε πολύ μικρό ποσοστό από τον ανθρώπινο οργανισμό αλλά υδρολύονται από τις λιπάσες με τον ίδιο ρυθμό που υδρολύονται και τα αρχικά τριγλυκερίδια. Τα υδροϋπεροξείδια χαμηλού μοριακού βάρους είναι σχετικά αβλαβή όταν προσλαμβάνονται μέσω της τροφής, παρουσιάζουν όμως μεγάλη τοξικότητα όταν χορηγούνται ενδοφλέβια. Μέσω της τροφής μετατρέπονται και απορροφώνται στον γαστρεντερικό σωλήνα σαν υδρόξυ-οξέα (Billek, 2000).

2.7.2 Υδροξυοξέα

Είναι δευτερεύοντα παραπροϊόντα της οξείδωσης των ελαίων και είναι τα κυρίως υπεύθυνα για τις οξείες βιολογικές συνέπειες. Στον ανθρώπινο οργανισμό, ο σχηματισμός λιπαρών οξέων που φέρουν ομάδες υδροξυλίου από τα υδροϋπεροξείδια των λιπαρών οξέων, προκαλεί διάρροια (Alexander, 1986).

2.7.3 Καρβονυλικές ενώσεις

Αποτελούν και αυτά δευτερεύοντα παραπροϊόντα οξείδωσης από την αποσύνθεση των υδροϋπεροξειδίων (Gray, 1978). Παρουσιάζουν ασθενή μεταλλαξιογόνο δράση (Takeoka, 1996).

2.7.4 Κυκλικά μονομερή

Σχηματίζονται κατά την θέρμανση των φυτικών ελαίων σε θερμοκρασία 200°C και άνω από το λινελαϊκό και λινολενικό οξύ (Christie and Dobson, 2000). Ο σχηματισμός τους είναι ανάλογος του βαθμού ακορεστότητας του ελαίου και τον χρόνο τηγανίσματος σε υψηλές θερμοκρασίες (Paul and Mittal, 1997). Μεταβολίζονται και απορροφώνται από τον εντερικό σωλήνα (Paul and Mittal, 1997).

2.7.5 Διμερή και πολυμερή

Σχηματίζονται κατά τον πολυμερισμό των ακόρεστων τριγλυκεριδίων στις θερμοκρασίες τηγανίσματος. Τα διμερή δεν δημιουργούν τοξικότητα, ενώ τα πολυμερή παρουσιάζουν φτωχή πέψη, μπορούν να αντιδράσουν με το εντερικό περιεχόμενο και να επηρεάσουν την απορρόφηση των λιποδιαλυτών βιταμινών (Sanders, 1989).

2.7.6 Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Πρόκειται για απλές ενώσεις άνθρακα και υδρογόνου που παίρνουν μια από τις πιο επικίνδυνες μορφές τους σχηματίζοντας συμπυκνωμένους βενζολικούς δακτυλίους. Κύριος εκπρόσωπός τους θεωρείται το βενζο(a)πυρένιο, που έχει μελετηθεί και αναλυθεί περισσότερο και συχνά έχει καταδειχθεί σαν καρκινογόνο. Η σημαντικότερη πρόσληψη ΠΑΥ από τον άνθρωπο φάνηκε ότι προέρχεται κυρίως από τα τρόφιμα. Κύρια πηγή πρόσληψης ΠΑΥ αποτελούν τα λίπη κα τα έλαια με δεύτερα στη σειρά τα δημητριακά προγεύματος ενώ και τα λαχανικά μαζί με τα αποξηραμένα φρούτα κατέχουν μια υψηλή θέση. Η ποσότητα τους μειώνεται κατά το τηγάνισμα (Sanders,1989).

2.7.7 Οξειδωμένες στερόλες

οι οξειδωμένες στερόλες, και ειδικότερα η οξειδωμένη χοληστερόλη, μπορούν να εκδηλώσουν ορμονική δράση (Sanders, 1989). Επιδεικνύουν κυτταροτοξικότητα στα λεία μυϊκά κύτταρα, στους ινοβλάστες και στα ενδοθηλιακά κύτταρα, ενώ μεταβάλλουν τη ρευστότητα και διαπερατότητα των μεμβρανών και παρεμβαίνουν στη ρύθμιση της ενδοκυττάριας συγκέντρωσης ασβεστίου (O'Sullivan et al., 2003).

2.7.8 Ακρυλαμίδιο

Είναι μία νευροτοξική χημική ένωση (CH_2=CHCONH_2) η οποία θεωρείται ύποπτη για πρόκληση καρκίνου στον άνθρωπο. Τα επίπεδα του ακρυλαμιδίου μειώνονται κατά 50 έως 55% όταν προηγηθεί άτμιση ή βρασμός του τροφίμου πρίν το τηγάνισμα, ενώ αυξάνονται μέχρι και 10 φορές όταν η θερμοκρασία είναι υψηλότερη των 175°C (Bergmark E., 1997). Το ακρυλαμίδιο φαίνεται να είναι παραπροϊόν της αντίδρασης Maillard, η οποία είναι υπεύθυνη για την δημιουργία της κρούστας και του χρυσού χρώματος στα τηγανιτά τρόφιμα. Η αντίδραση αυτή συμβαίνει κατά το ψήσιμο ή το τηγάνισμα, όταν υπάρχει ο σωστός συνδυασμός υδατανθράκων, λιπιδίων και πρωτεϊνών στα τρόφιμα (Tareke et al., 2000).

2.7.9 *Trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλη

Η οξειδωτική αποσύνθεση των πολυακόρεστων τριγλυκεριδίων οδηγεί στο σχηματισμό ενός μίγματος αλδεϋδών. Οι πολυακόρεστες αυτές αλδεϋδες είναι δραστικά προϊόντα για τα οποία έχει τεκμηριωθεί ότι εμφανίζουν διάφορες κυτταροτοξικές και γονιδιοτοξικές επιδράσεις (Uchida, 1999). Αρκετές α,β-ακόρεστες αλδεϋδες είναι γνώστο ότι αντιδρούν με κυτταρικές πρωτεΐνες και ένζυμα (Witz, 1989), όπως επίσης και με γενετικό υλικό (DNA) και ένζυμα όπως η DNA πολυμεράση κ.ά.(Waura et al., 1986). Με τις αντιδράσεις αυτές σχηματίζονται DNA παράγωγα τα οποία μπορεί να οδηγήσουν σε μετάλλαξη, κατά το στάδιο αντιγραφής του DNA, και κατά συνέπεια στην ανάπτυξη καρκίνου.

Η *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλη σχηματίζεται από την οξείδωση δυο πολυακόρεστων λιπαρων οξέων (PUFA), του λινελαϊκού και του αραχιδονικού οξέος και τα επίπεδα της παρέχονται, εξ'ολοκλήρου, μέσω της πρόσληψης λίπους. Έχει βρεθεί ότι εμποδίζει την κυτταρική ανάπτυξη, μεταβάλλει τα επίπεδα γλουταθειόνης και εμπλέκεται στη διάσπαση του DNA (Loureiro et al., 2000). Εμπλέκεται επίσης στην διαδικασία αθηρογένεσης παρόλο που δεν αποτελεί κύριο οξειδωτικό προϊόν της LDL. Πειράματα που διεξήχθησαν, χρησιμοποιώντας ανθρώπινα αγγειακά λεία μυϊκά κύτταρα, τα οποία επωάστηκαν με *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλη, έδειξαν ότι ή έκθεση σε αυτή την αλδεϋδη για 24 ώρες σε συγκέντρωση 50μM, προκάλεσε κυτταρικό θάνατο.

Ορισμένα μεσαίας πολικότητας παραπροϊόντα του τηγανίσματος (Medium Polarity Materials, MPM) παράγονται κατά το οικιακό βαθύ τηγάνισμα, σε φριτέζα, πατατών σε εδώδιμα φυτικά έλαια. Κύριο συστατικό τους η *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλη. Λαμβάνοντας υπόψη τις συνηθισμένες παρακτικές τηγανίσματος, *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλη έχει τις περισσότερες πιθανότητες να σχηματιστεί στο ηλιέλαιο, μετα από τηγάνισμα της πατάτας σε φριτέζα. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα πειραματικών δοκιμασιών περιεκτικότητας *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης που διεξήχθησαν από τους (Andrikopoulos et al., 2004) σε έλαια τηγανίσματος από εστιατόρια, με τα αποτελέσματα κατά το οικιακό τηγάνισμα (8 διαδοχικά τηγανίσματα σε ηλιέλαιο), βρέθηκε ότι η πιθανότητα κατανάλωσης μιας ποσότητας αυτής της αλδεϋδης είναι μεγαλύτερη κατά περίπου 1/3 στο τρόφιμο που παρασκευάστηκε στο εστιατόριο (Andrikopoulos et al., 2004).Η χαρακτηριστική μυρωδιά της «τηγανίλας» οφείλεται σε αυτό το παραπροϊόν του τηγανίσματος . Στη συστηματική εισπνοή αυτής της ουσίας οφείλεται ο καρκίνος των

μαγείρων στα κινεζικά εστιατόρια, όπου σερβίρονται πολλά τηγανητά πιάτα (FoodToday). Επίσης η κατανάλωση τηγανισμένων πατατών οι οποίες τηγανίστηκαν μόνο μια φορά σε φριτέζα, αποδείχτηκε χαμηλότερου κινδύνου από την κατανάλωση μετά από διαδονικά τηγανίσματα. Αυτό υποδηλώνει ότι τα MPM ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις επηρεάζουν την LDL και η επίδραση τους εξαρτάται από το είδος του ελαίου, το μέσο τηγανίσματος και το βαθμό αποσύνθεσης του ελαίου. Τα πολυακόρεστα έλαια προάγουν την παραγωγή MPM σε μεγαλύτερο βαθμό απ' ότι τα μονοακόρεστα έλαια, γι' αυτό και το παραγόμενο κλάσμα MPM από το τηγάνισμα σε μίγμα φυτικών ελαίων κατά την διάρκεια 8 διαδοχικών τηγανισμάτων ήταν μεγαλύτερο απ' αυτό στο ηλιέλαιο (Kaliora et al., 2003). Ο σχηματισμός *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης βρέθηκε να έχει μεγαλύτερη συσχέτιση με φυτικά έλαια υψηλής ακορεστότητας (Andrikopoulos et al., 2004).

Κεφάλαιο 3

Αντιοξειδωτικά

3.1 Αντιοξειδωτικά κατά των ελευθέρων ριζών

Η εποχή μας χαρακτηρίζεται από πληθώρα επιβαρυντικών για την υγεία παραγόντων, οι οποίοι είναι στενά συνδεδεμένοι με πολλές από τις καθημερινές μας δραστηριότητες. Η ατμοσφαιρική ρύπανση, η ηλιακή ακτινοβολία, το στρες και το κάπνισμα αποτελούν μερικούς από τους σημαντικότερους παράγοντες κινδύνου, οι οποίοι ευθύνονται για ένα σημαντικό ποσοστό νοσημάτων στις σύγχρονες κοινωνίες. Η πλειονότητα των ελευθέρων ριζών παράγεται από τον ίδιο τον οργανισμό μας, όταν:

- Υπάρχει αυξημένη ανάγκη για αποτοξίνωση (π.χ. υπερβολική έκθεση οργανισμού σε τοξικές ουσίες).
- Υπάρχει αυξημένη παραγωγή ενέργειας (υπερβολική κατανάλωση θερμίδων και ιδιαίτερα λίπους και «κενών» θερμίδων).
- Υπάρχει παρατεταμένη ανοσολογική απάντηση.
- Υπάρχει αυξημένη παραγωγή στεροειδών (π.χ. σε καταστάσεις στρες – όπως η έντονη φυσική δραστηριότητα -, εφηβεία, διαταραχές εμμήνου ρύσεως κ.ά.).
- Μετά από έκθεση οργανισμού σε μολυσματικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες (π.χ. καπνός τσιγάρου, ρύποι που μολύνουν την ατμόσφαιρα).
- Κατά την έκθεση σε ακτινοβολία (π.χ. υπεριώδη ακτινοβολία UV).
- Κατά την αυτοοξείδωση διαφόρων χημικών ουσιών και βιομορίων (π.χ. πολυακόρεστα λιπαρά οξέα).
- Κατά τη λιπιδική υπεροξείδωση, δηλ. επίδραση ελευθέρων ριζών επί των λιπιδίων που υπάρχουν στις μεμβράνες των κυττάρων, και ιδιαίτερα των πολυακόρεστων, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υπεροξειδίων.
- Σε αυξημένη κατανάλωση αλκοόλ.

Οι παραπάνω παράγοντες αποτελούν φορείς και δότες ελεύθερων ριζών στον οργανισμό. Οι ελεύθερες ρίζες είναι προϊόντα του φυσιολογικού μεταβολισμού. Απελευθερώνονται φυσιολογικά στον ανθρώπινο οργανισμό από τα μιτοχόνδρια. Στα κυτταρικά αυτά οργανίδια λαμβάνει χώρα η οξείδωση των τροφών (η μετατροπή δηλαδή της τροφής σε ενέργεια). Οι ελεύθερες ρίζες οξυγόνου παράγονται, ως υποπροϊόντα, κατά τη διάρκεια παραγωγής ενέργειας με τη χρησιμοποίηση οξυγόνου. Οι ελεύθερες

ρίζες είναι μόρια με ένα ασύζευκτο, ηλεκτρόνιο. Για να εξισορροπήσουν τη δομή τους, αποσπούν ηλεκτρόνια από γειτονικά μόρια, μετατρέποντας τα μόρια αυτά σε ελεύθερες ρίζες, με αποτέλεσμα να ξεκινούν μια καταστρεπτικά ενεργή αλυσίδα και να προκαλούν έτσι βλάβη σε μεγάλης σημασίας κυτταρικές δομές (πρωτεΐνες, κυτταρική μεμβράνη, DNA). Όταν μια ελεύθερη ρίζα προσβάλει ένα κύτταρο, εισέρχεται στις μεταβολικές οδούς και είναι πολύ πιθανό να προκαλέσει ανεπανόρθωτη βλάβη.
Στο σώμα μας υπάρχουν ελεύθερες ρίζες, οι οποίες υπό φυσιολογικές συνθήκες εξουδετερώνονται από τους αμυντικούς μας μηχανισμούς. Σε περίπτωση που η παραγωγή ελευθέρων ριζών υπερβεί την προστατευτική ικανότητα του αντιοξειδωτικού συστήματος του οργανισμού, φαινόμενο το οποίο ονομάζεται οξειδωτική καταστροφή ή αλλιώς «οξειδωτικό στρες», τότε θα προκύψουν μη ανατρέψιμες βλάβες της κυτταρικής δομής και της λειτουργίας του κυττάρου ενώ σε επίπεδο οργάνου θα προκύψει οργανική ανεπάρκεια. Η επίδραση των ελευθέρων ριζών στα βιολογικά συστήματα του κυττάρου είναι καταστροφική και συνίσταται, κυρίως στην υπεροξείδωση των λιπών (ιδιαίτερα των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων) και των πρωτεϊνών, αλλά και του κυτταρικού DNA, με αποτέλεσμα την καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών και την απενεργοποίηση των πρωτεϊνικών ενζύμων του κυττάρου. Τελικό αποτέλεσμα της επίδρασης αυτής είναι ο θάνατος και η αποσύνθεση του κυττάρου και συνεπώς πιθανή ανάπτυξη ασθενειών.

Τα τελευταία χρόνια έχει επιστημονικά αποδειχθεί ότι υπάρχει ισχυρή συσχέτιση ανάμεσα στις ελεύθερες ρίζες (οξειδωτικό στρες) και την εμφάνιση διαφόρων μορφών καρκίνου, καρδιαγγειακών νοσημάτων, δερματικών παθήσεων και πρόωρης γήρανσης του δέρματος και γενικά διαταραχών με μεγάλη συχνότητα στους σύγχρονους πληθυσμούς.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1.1. Ασθένειες που συνδέονται με την αυξημένη συγκέντρωση ελευθέρων ριζών

Παχυσαρκία	Ρευματοπάθειες
Αρτηριοσκλήρυνση	Αυτοάνοσα νοσήματα
Χρόνια πολυαρθρίτιδα	Τοξικώσεις από μέταλλα
Ελκώδης κολίτιδα	Πρόωρη γήρανση
Φλεγμονές	Νόσος Parkinson
Δερματικές παθήσεις	Νόσος Alzheimer
Ισχαιμία	Σκλήρυνση κατά πλάκας
Καταρράκτης	Παγκρεατίτιδα
Καρκίνος	

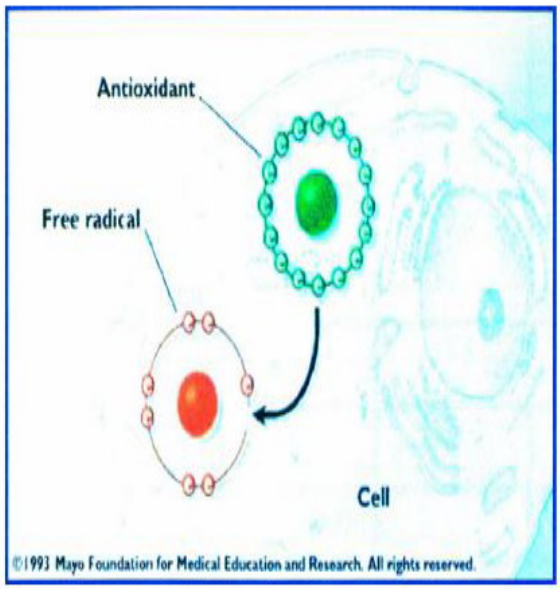
Με βάση τα παραπάνω καθίσταται αναγκαία η προστασία του οργανισμού από την καταστρεπτική δράση των ελεύθερων ριζών. Η προστασία αυτή επιτυγχάνεται αφενός με την αποφυγή της έκθεσης σε μολυσματικούς παράγοντες, αφετέρου με τη δράση των αμυντικών μηχανισμών του οργανισμού. Με δεδομένο όμως το γεγονός ότι για το σύγχρονο άνθρωπο η έκθεση σε πολλούς από τους παραπάνω παράγοντες, όπως ο καπνός, το νέφος, το αυξημένο στρες της καθημερινότητας κ.ά., είναι ένα αναπόφευκτο στοιχείο της καθημερινότητάς του, η θωράκισή του με συστήματα που έχουν την ικανότητα να εξουδετερώνουν τις ελεύθερες ρίζες αποκτά ιδιαίτερη σημασία. Ο οργανισμός μας είναι εφοδιασμένος με αντιοξειδωτικά συστήματα από τη φύση του για να αμύνεται στη δράση των ελευθέρων ριζών και ενεργών παραγώγων οξυγόνου:

1. Ένζυμα
- Υπεροξειδική δισμουτάση -SOD
- Υπεροξειδάση της γλουταθειόνης
- Κατάλαση

2. Διαιτητικά αντιοξειδωτικά
- Βιταμίνη C
- Σελήνιο (Se)
- Βιταμίνη E
- Καροτενοειδή, φλαβονοειδή

3. Ενδογενή αντιοξειδωτικά μόρια

4. Γλουταθειόνη, συνένζυμο Q10, λιποϊκό οξύ κ.ά.



Οι ουσίες αυτές δρουν δεσμεύοντας και εξουδετερώνοντας τις ελεύθερες ρίζες, μετατρέποντας τες κατά αυτό τον τρόπο σε μη τοξικές. Οι αντιοξειδωτικοί αυτοί μηχανισμοί υπάρχουν φυσιολογικά στον οργανισμό. Η έκθεση όμως σε πολλούς φορείς ελεύθερων ριζών αυξάνει την ανάγκη για άμεση εξουδετέρωσή τους, με αποτέλεσμα να αυξάνονται και οι απαιτήσεις για αντιοξειδωτική δράση και να εξαντλούνται τα αποθέματα των ενδογενών αντιοξειδωτικών. Κατά συνέπεια, απαιτείται αύξηση της κατανάλωσης τροφών που περιέχουν τις ουσίες αυτές, ιδιαίτερα δε από άτομα υψηλού κινδύνου, όπως οι καπνιστές, όσοι καταναλώνουν υπερβολικές ποσότητες αλκοόλ, οι εργαζόμενοι σε βιομηχανίες χημικών προϊόντων κ.λπ. Στόχος είναι η διαμόρφωση

ικανοποιητικών επιπέδων στον οργανισμό, ώστε αυτός να είναι ανά πάσα στιγμή σε θέση να αντιμετωπίσει τις διάφορες καταστάσεις οξειδωτικού στρες.

3.2 Αντιοξειδωτικά στα τρόφιμα

Ως αντιοξειδωτικά ορίζονται οι ουσίες που μπορούν να παρεμποδίσουν τις αντιδράσεις των ελεύθερων ριζών, προστατεύοντας έτσι τον οργανισμό από την επιβλαβή δράση τους (Krause's, 11th edition). Τα αντιοξειδωτικά χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα τροφίμων για να επιβραδύνουν την οξείδωση και να καταστήσουν τα τρόφιμα βρώσιμα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Οι αντιοξειδωτικές ενώσεις χρησιμοποιούνται για την συντήρηση και προστασία των τροφίμων από την τάγγιση και τον αποχρωματισμό που συμβαίνουν κατά την οξείδωση. Ωστόσο δεν αντιστρέφουν την οξείδωση των ήδη ταγγισμένων ελαίων, δηλαδή την υδρόλυση των λιπών προς ελεύθερα λιπαρά οξέα με τη δράση των λιπολυτικών ενζύμων (Μπόσκου, 1997).

Ένα αντιοξειδωτικό πρέπει να συνδυάζει τις εξής ιδιότητες:

- ✓ Να είναι αποτελεσματικό σε πολύ μικρή περιεκτικότητα
- ✓ Να μην έχει καμία βλαβερή επίδραση στην υγεία του ανθρώπου
- ✓ Να μην προσδίδει στο τρόφιμο δυσάρεστη οσμή και γεύση
- ✓ Να είναι, έστω και ελάχιστα, λιποδιαλυτό
- ✓ Να είναι όσο γίνεται σταθερό στα διάφορα στάδια επεξεργασίας του τροφίμου (Μπόσκου, 1997)

Τα αντιοξειδωτικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες

3.2.1 <u>Πρωτοταγή αντιοξειδωτικά</u>

Τα πρωτοταγή αντιοξειδωτικά διακόπτουν τις αντιδράσεις διάδοσης, παρέχοντας άτομα υδρογόνου στις ελεύθερες ρίζες. Σε αυτά ανήκουν οι φαινολικές ενώσεις όπως το BHT (βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο), BHA (βουτυλιωμένη υδροξυανισόλη), TBHQ (τριτ-βουτυλο-υδροκινόνη), PG (προπυλικός εστέρας γαλλικού οξέος), οι φαινόλες, οι τοκοφερόλες, το καφεϊκό οξύ, η καρνασόλη, το ροσμαρινικό οξύ κ.α. Οι τοκοφερόλες ανήκουν στα φυσικά αντιοξειδωτικά. Δρουν ως βιολογικά αντιοξειδωτικά στα φυτά και στους ζωϊκούς ιστούς, προστατεύοντας τα συστήματα αυτά από την οξείδωση. Μέρος των τοκοφερολών χάνεται στα διάφορα στάδια επεξεργασίας των ελαίων, ενώ το υπόλοιπο συμβάλλει στην αύξηση του ορίου συντήρησης του εξευγενισμένου ελαίου. Τα φαινολικά αντιοξειδωτικά δρουν μέσω του μηχανισμού των ελεύθερων ριζών. Αντιδρούν με αυτές και σχηματίζουν ενώσεις που δεν έχουν την τάση να δίνουν νέες ελεύθερες ρίζες. Η δράση των φαινολικών αντιοξειδωτικών αυξάνεται όταν

χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό, φαινόμενο που καλείται «συνέργεια» ή «συνεργισμός» ή «συνεργιστική δράση» (Μπόσκου, 1997).

3.2.2 Δευτεροταγή αντιοξειδωτικά

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν κάποιες ομάδες αντιοξειδωτικών με διαφορετικές ιδιότητες:

α) Δεσμευτές μετάλλου: δεσμεύουν μέταλλα τα οποία με μεταφορά ηλεκτρονίων δημιουργούν ελεύθερες ρίζες. Τέτοιες ενώσεις είναι τα οξέα ή παράγωγα τους που σχηματίζουν χηλικές ενώσεις, όπως το EDTA, το κιτρικό οξύ και το φωσφορικό οξύ, άλατα κ.ά.

β) Δεσμευτές οξυγόνου: αντιδρούν με το οξυγόνο και ελαττώνουν τη συγκέντρωσή του σε ένα κλειστό σύστημα. Τέτοιες ενώσεις είναι το ασκορβικό οξύ και οι εστέρες του.

γ) Αναγωγικά: αναγεννούν φαινόλες και εμφανίζουν το φαινόμενο του συνεργισμού. Το ασκορβικό οξύ, με τη μορφή εστέρων με λιπαρά οξέα (για να είναι λιποδιαλυτό), πιστεύεται ότι αναγεννά τα φαινολικά αντιοξειδωτικά, παρέχοντας υδρογόνο στις φαινοξυ-ρίζες και έτσι έχει μια έμμεση δράση ως αντιοξειδωτικό. Ως αναγωγικό το ασκορβικό οξύ μεταφέρει άτομα υδρογόνου στις κινόνες, που σχηματίζονται στην ενζυμική αμαύρωση των φαινολικών ουσιών και αυτό παρέχει μια προστασία στις πρόσφατα κομμένες επιφάνειες των φρούτων και λαχανικών.

δ) Αποσβέστες διηγερμένου οξυγόνου: απενεργοποιούν το μονήρες οξυγόνο. Τέτοιες ενώσεις είναι οι τοκοφερόλες και το β-καροτένιο.

ε) Ένζυμα που λειτουργούν ως αντιοξειδωτικά: απομακρύνουν ενεργά είδη οξυγόνου. Τέτοια ένζυμα είναι η δισμουτάση σουπεροξειδίου, η υπεροξειδάση γλουταθειόνης, η οξειδάση της γλυκόζης και η καταλάση.

στ) Η μεθυλοσιλικόνη και οι στερόλες με αιθυλιδενική πλευρική αλυσίδα:(όπως το πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο) εμποδίζουν τον οξειδωτικό πολυμερισμό σε θερμαινόμενα έλαια.

ζ) Αντιοξειδωτικά με πολλαπλή ή μη πλήρως γνωστή δράση όπως φωσφολιπίδια και προϊόντα των αντιδράσεων Maillard (Μπόσκου, 1997).

Υπάρχουν πολλά τρόφιμα που περιέχουν αντιοξειδωτικές ουσίες, τα κυριότερα εκ των οποίων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πηγές αντιοξειδωτικών	
Βιταμίνη Α	Αυγό, βούτυρο, γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα, συκώτι, ιχθυέλαια

Βιταμίνη C	Φρούτα, κυρίως εσπεριδοειδή, (πορτοκάλια, μανταρίνια), φραγκοστάφυλα, φράουλες, ακτινίδια, κεράσια, μούρα, πεπόνι, ντομάτα, λάχανο, πράσινη πιπεριά, πράσινα φυλλώδη λαχανικά (μαρούλι, σπανάκι), σταυρανθή (μπρόκολο, κουνουπίδι, λαχανάκια Βρυξελλών)
Β-καροτένιο	Φρούτα κυρίως εσπεριδοειδή, (πορτοκάλια, μανταρίνια), λαχανικά πράσινου, κίτρινου και πορτοκαλί χρώματος, ντομάτες, και επίσης (σε μικρότερες ποσότητες) βερίκοκα, γλυκοπατάτες , καρπούζι, κολοκύθα
Βιταμίνη Ε	Φυτικά έλαια,(ηλιέλαιο,αραβοσιτέλαιο,βαμβακέλαιο), και κυρίως ελαιόλαδο, δημητριακά ανεπεξέργαστα, σόγια, αμύγδαλα, καρύδια, φουντούκια, λαχανικά σκούρα πράσινα, λαχανικά φυλλώδη, φύτρα σταριού, αυγά
Σελήνιο	Κρέας, συκώτι, θαλασσινά, αβοκάντο, ελιές, ξηροί καρποί, δημητριακά, σπόροι, φρούτα και λαχανικά που φυτρώνουν στο έδαφος
Φλαβονοειδή	Αρακάς, βατόμουρα, εσπεριδοειδή, κόκκινο κρασί, κουμ κουάτ, κρεμμύδια, μέλι, μήλα, μπρόκολο, πικρή σοκολάτα, σόγια, σταφύλια, τσάι πράσινο και μαύρο, φασολάκια πράσινα και επίσης στους ανθούς λαχανικών και λουλουδιών και στα φύκια
Ψευδάργυρος	Δημητριακά, συκώτι, όσπρια, θαλασσινά, σπόροι σιταριού, μαγιά μπύρας, αυγά
Ανθοκυανίνες	Γογγύλια, κάρδαμο, κεράσια, κουνουπίδι, κραμβολάχανο, λάχανο κατσαρό, μούρα, μπρόκολο, μύρτιλλα, σπαράγγια, σταφύλια, φράουλες
Ελλαγικό οξύ	Βατόμουρα, κεράσια, σταφύλια, φράουλες
Λυκοπένιο	Ντομάτες (φρέσκες, λιαστές και επεξεργασμένα προϊόντα ντομάτας) και επίσης (λιγότερο) γκρέιπφρουτ, καρπούζι και πιπεριές
Φαινόλες	Ελαιόλαδο, ελιές, εσπεριδοειδή, κακάο, κρασί, λιναρόσπορος, μπρόκολο, σκόρδο, σοκολάτα πικρή, τσάι πράσινο.
Συνένζυμο Q10	Σαρδέλα, σκουμπρί, σόγια

3.3 Αντιοξειδωτικά και ανθρώπινος οργανισμός

Το ανθρώπινο σώμα παράγει ελεύθερες ρίζες οι οποίες προκαλούν οξείδωση στα κύτταρα. Μπορούν να καταστήσουν το σώμα ευάλωτο στην προχωρημένη γήρανση, τον καρκίνο, την καρδιαγγειακή πάθηση και τις εκφυλιστικές ασθένειες, όπως την αρθρίτιδα. Παρόλο που το ανθρώπινο σώμα έχει έναν φυσικό αντιοξειδωτικό μηχανισμό που το προστατεύει από την καταστροφή των κυττάρων, ορισμένοι περιβαλλοντικοί παράγοντες, όπως ο καπνός των τσιγάρων, το καυσαέριο, η ακτινοβολία του ηλιακού φωτός, ορισμένα φάρμακα και το άγχος, μπορούν να αυξήσουν τις ελεύθερες ρίζες.

Τα αντιοξειδωτικά έχουν μελετηθεί εκτενέστατα από διάφορους ερευνητές εξ' αιτίας της πιθανής τους επίδρασης στην καταπολέμηση χρόνιων και εκφυλιστικών νοσημάτων όπως καρκίνος, καρδιαγγειακές ασθένειες και γήρανση, επιδημιολογικές μελέτες έχουν δώσει αποδείξεις για μια αμφίδρομη σχέση ανάμεσα σε διατροφές πλούσιες σε φρούτα και λαχανικά και στις παραπάνω ασθένειες. Η παραπάνω ιδιότητα των αντιοξειδωτικών ενδέχεται να συνδέεται με τα συστατικά εκείνα των τροφίμων με αντιοξειδωτική δράση. Η ικανότητα των αντιοξειδωτικών να απομακρύνουν τις ελεύθερες ρίζες από τον ανθρώπινο οργανισμό και επομένως να μειώνουν την καταστροφή των μοριακών κυττάρων, όπως των λιπιδίων και του DNA, πιθανολογείται ότι αποτελεί έναν από τους βασικότερους προστατευτικούς μηχανισμούς. Επιπλέον, θεωρείται ότι η παραπάνω προστατευτική λειτουργία οφείλεται στην συνεργιστική δράση των διαφόρων συστατικών των τροφίμων και όχι απλά και μόνο σ' ένα συστατικό. Έχουν ανακαλυφθεί πολλές ουσίες οι οποίες, είτε περιέχονται σαν κανονικά συστατικά στα τρόφιμα είτε προστίθενται κατά την παρασκευή των τροφίμων και δρουν ως αντιοξειδωτικά, παρεμποδίζοντας την οξείδωση. Οι επιστήμονες έχουν πραγματοποιήσει μελέτες, ιδιαίτερα για τις βιταμίνες Ε και C, β-καροτένιο για να ανακαλύψουν ποιο ρόλο διαδραματίζουν στην προστασία του ανθρώπινου οργανισμού.

Ο ρόλος των αντιοξειδωτικών είναι να:

- Προστατεύουν τις κυτταρικές μεμβράνες.
- Δρουν καρδιοπροστατευτικά: Αυξάνουν την ανθεκτικότητα των αγγείων, περιορίζουν τους φλεγμονώδεις παράγοντες, αποτρέπουν την οξείδωση της LDL χοληστερόλης και συμβάλλουν στον έλεγχο των επιπέδων της αρτηριακής πίεσης και της ομοκυστεϊνης.

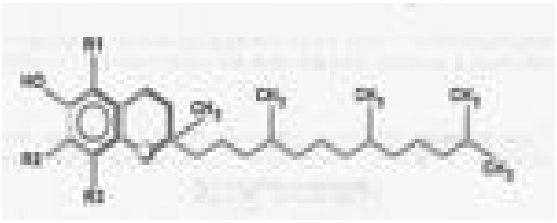
- Ασκούν αντικαρκινική δράση : Μπλοκάρουν ή εμποδίζουν την προσκόλληση επικίνδυνων ενζύμων στους ιστούς, αδρανοποιούν καρκινογόνες ουσίες που προκαλούν μεταλλάξεις σε υγιή κύτταρα κι επιβραδύνουν τους μηχανισμούς καρκινογένεσης.
- Βελτιώνουν τις πνευματικές ικανότητες και τη ψυχική διάθεση, προστατεύοντας τους νευροδιαβιβαστές από τη οξείδωση και βελτιώνοντας την εγκεφαλική μικροκυκλοφορία.
- Διατηρούν το δέρμα ελαστικό και το προφυλάσσουν από την πρόωρη γήρανση, περιορίζοντας τη διάσπαση του κολλαγόνου.
- Προστατεύουν οστά και αρθρώσεις, περιορίζοντας οιδήματα, φλεγμονές και εκφυλιστικές αλλοιώσεις.
- Βελτιώνουν τη λειτουργική κατάσταση του αμφιβληστροειδούς χιτώνα των ματιών και ενισχύουν την όραση.
- Δρουν αντιαλλεργικά σε μεγάλο φάσμα αλλεργιών.
- Διαφυλάσσουν τα αποθέματα άλλων απαραίτητων θρεπτικών ουσιών στον οργανισμό, αποτρέπουν την καταστροφή τους και, σε ορισμένες περιπτώσεις, ενισχύουν τη δράση τους(FoodToday).

3.4 Βιταμίνη Ε

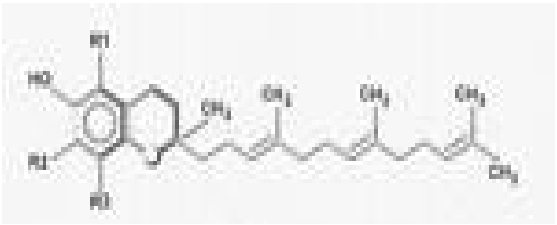
Πρόκειται για σύμπλεγμα βιταμινών, το οποίο αποτελείται από τις τοκοφερόλες και τα συγγενικά αλλά πολύ λιγότερο δραστικά ανάλογα τις τοκοτριενόλες (Krause's, 11th edition).Έχουν αναγνωριστεί οκτώ δραστικές ενώσεις, τέσσερις τοκοφερόλες (η α-, β-, γ-, και δ-τοκοφερόλη) και τέσσερις τοκοτριενόλες (η α-, β-, γ-, και δ-τοκοτριενόλη) οι οποίες διαφέρουν στον αριθμό και τη θέση ομάδων μεθυλίου (CH3) γύρω από το δακτύλιο (Χίου Α.,2003). Η βιταμίνη Ε αποτελεί σημαντικό συστατικό για τον ανθρώπινο οργανισμό προστατεύοντας τα κύτταρα από τις επιδράσεις των ελεύθερων ριζών οι οποίες μπορούν να δημιουργήσουν βλάβες στα κύτταρα και να οδηγήσουν σε καρδιαγγειακές παθήσεις ή καρκίνο (οι ελεύθερες ρίζες αποτελούν παραπροϊόντα του μεταβολισμού αλλά ο σχηματισμός τους σχετίζεται και με άλλους παράγοντες όπως οι συνθήκες περιβάλλοντος και το κάπνισμα).Επίσης η βιταμίνη Ε προστατεύει τα ερυθρά αιμοσφαίρια από την πρόωρη ωρίμανση και τον πνευμονικό ιστό από την μόλυνση της ατμόσφαιρας, ενώ θεωρείται απαραίτητο συστατικό για την κυτταρική αναπνοή. Προλαμβάνει και διαλύει τους θρόμβους, ενισχύει το ανοσοποιητικό σύστημα, μειώνει την κόπωση και επιταχύνει την επούλωση των πληγών. Τέλος η βιταμίνη Ε προστατεύει τα αγγεία από την αρτηριοσκλήρυνση,

συμβάλλει στην μείωση της πίεσης και του κινδύνου εμφάνισης στεφανιαίας νόσου (Traber MG, 1999). Έλλειψή της μπορεί να προκαλέσει θραύση των ερυθρών αιμοσφαιρίων , προβλήματα αναπαραγωγής στα θηλαστικά, ασυνήθιστα αποθέματα λίπους στους μύες, εκφυλιστικές αλλαγές στην καρδιά, ξήρανση του δέρματος. Υπερβιταμίνωση δεν προκαλεί σοβαρά προβλήματα.

Σχήμα 3.4.1:τοκοφερόλη



Σχήμα 3.4.2: τοκοτριενόλη



	R1	R2	R3
α-τοκοφερόλη α-τοκοτριενόλη	CH_3	CH_3	CH_3
β-τοκοφερόλη β-τοκοτριενόλη	CH_3	H	CH_3
γ-τοκοφερόλη γ-τοκοτριενόλη	H	CH_3	CH_3
δ-τοκοφερόλη δ-τοκοτριενόλη	H	H	CH_3

3.5 Πολυφαινολικές ενώσεις

Οι πολυφαινόλες (polyphenols, PP) αποτελούν μια μεγάλη ομάδα ενώσεων με ένα ή περισσότερα υδροξύλια απ' ευθείας συνδεδεμένα σε έναν ή περισσότερους αρωματικούς ή και ετεροκυκλικούς δακτυλίους. Αποτελούν μια από τις πιο πολυπληθείς και ποικιλόμορφες, από άποψη δομής, κατηγορίες ενώσεων του φυτικού βασιλείου. Σήμερα είναι γνωστές περισσότερες από 8000 πολυφαινόλες, η δομή των οποίων ποικίλει από απλή (φαινολικά οξέα) έως εξαιρετικά πολύπλοκη (ταννίνες). Οι πολυφαινολικές ενώσεις κατατάσσονται βάσει Harborne σε 10 κύριες τάξεις: οι απλές φαινόλες (τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη), οι βενζοκινόνες, τα φαινολικά οξέα (γαλλικό, συριγγικό, βανιλλικό), οι ακετοφαινόνες και τα φαινυλοξικά οξέα τα οποία είναι λιγότερο συχνά στα φυτά, τα φαινυλοπροπανοεϊδή, τα υδροξυκιναμμωμικά οξέα (φερουλικό,

καφεϊκό, σιναπικό, κουμαρικό), οι κουμαρίνες και ισοκουμαρίνες, οι χρωμόνες, οι ναφθοκινόνες, οι ξανθόνες, τα στιλβένια, οι ανθρακινόνες, τα φλαβονοειδή και τέλος, οι λιγνάνες, νεολιγνάνες και λιγνίνες (Χίου, 2006).

Σημαντικότερη κατηγορία πολυφαινολικών ενώσεων αποτελεί εκείνη των φλαβονοειδών, η οποία διακρίνεται σε 13 υποκατηγορίες, με συνόλικά περισσότερα από 5000 μέλη. Φλαβονοειδής ενώσεις είναι οι χαλκόνες, οι διϋδροχαλκόνες, οι χρυσόνες, οι φλαβόνες, οι φλαβονόλες, οι διϋδροφλαβονόλες, οι φλαβονόνες, οι φλαβανόλες, οι φλαβανοδιόλες, οι ανθοκυανιδίνες, τα ισοφλαβονοειδή, τα διφλαβονοειδή και τέλος, οι προανθοκυανιδίνες ή συμπυκνωμένες ταννίνες (Χίου, 2006).

Οι πολυφαινόλες είναι ιδιαίτερα διαδεδομένες στα φυτικά τρόφιμα (φρούτα, λαχανικά, φυτικά έλαια κ.ά.) και στα ποτά (κρασί, μπύρα, τσάι, κακάο κ.ά.) και εν μέρει είναι υπεύθυνες για τις λειτουργικές τους ιδιότητες και την υψηλή βιολογική τους αξία. Η στυφή και πικρή γεύση των τροφίμων και των ποτών εξαρτάται από την περιεκτικότητα τους σε πολυφαινόλες. Ο βαθμός ωρίμανσης, η ποικιλία, η επεξεργασία, η αποθήκευση καθως και οι περιβαλλοντικές συνθήκες και οι γενετικοί παράγοντες επηρεάζουν την παρουσία των πολυφαινολών στα φυτικά τρόφιμα (Χίου, 2006).

3.6 Πολυφαινόλες και ανθρώπινος οργανισμός

Η προστατευτική δράση των πολυφαινολών, κυρίως όσων έχουν ορθοδιφαινολική, κατεχολική δομή στο μόριο τους, αποδίδεται στην αντιοξειδωτική τους δράση ως «δεσμευτές» ελευθέρων ριζών ή ως αποδομητές αλυσιδωτών οξειδωτικών αντιδράσεων. Η αντιοξειδωτική τους δράση εκδηλώνεται με την προστασία της LDL από οξείδωση και κατά συνέπεια μείωση της αποτιθέμενης χοληστερόλης στους ιστούς, αλλά και με δράση έναντι των οξειδωτικών παραγόντων του επιθηλιακού ιστού, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι πιθανότητες σχηματισμού αθηρωματικής πλάκας (Χίου, 2006).

Η δράση των πολυφαινολών γίνεται με τους εξής τρόπους:

- Αντιδρούν με τις ελεύθερες ρίζες που παράγονται στον οργανισμό και τις εξουδετερώνουν. Μέσω αυτής της πορείας καθίστανται οι ίδιες ελεύθερες ρίζες, οι οποίες είναι όμως είναι πολύ σταθερές ακριβώς λόγω της πολυφαινολικής δομής, η οποία μέσω συντονισμού σταθεροποιείται σημαντικά.

- Δρουν ως δεσμευτές μεταλλικών ιόντων, τα οποία πολύ συχνά ευθύνονται για την δημιουργία των ελευθέρων ριζών. Αυτό γίνεται μέσω της οξείδωσης ενός χηλικού συμπλόκου με το μεταλλικό ιόν.
- Αναγεννούν ένα σημαντικό αντιοξειδωτικό του οργανισμού, τη βιταμίνη Ε (Χίου, 2006)

Οι πολυφαινόλες είναι αντιοξειδωτικά που λαμβάνονται σε μεγάλο ποσοστό μέσω της διατροφής. Πειραματικές μελέτες σε ζώα και καλλιέργειες ανθρωπίνων κυττάρων υποστηρίζουν το ρόλο των πολυφαινολών στην πρόληψη καρδιαγγειακών ασθενειών, διαφόρων μορφών καρκίνου, εκφυλιστικών ασθενειών, διαβήτη και οστεοπόρωσης. Ωστόσο από αυτά τα αποτελέσματα δεν μπορεί να ειπωθεί με βεβαιότητα η επίδραση της πρόσληψης πολυφαινολών στην πρόληψη διαφόρων ασθενειών, καθώς η δόση που παρατηρείται στις έρευνες αυτές είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τη συνήθη πρόσληψη σε καθημερινή βάση (Scalbert, 2005).

Ο καρκίνος, μία από τις κυριότερες αιτίες θανάτου παγκοσμίως, φαίνεται να είναι μια ασθένεια που μπορεί να προληφθεί με συγκεκριμένο διαιτολόγιο. Έρευνες έχουν δείξει ότι οι πολυφαινόλες δρουν χημειο-προστατευτικά. Ωστόσο η τρέχουσα ημερήσια πρόσληψη πολυφαινολών φαίνεται να μην είναι αρκετή για την προστασία του οργανισμού από μεταλλάξεις (είτε ενδογενείς είτε εξωγενείς). Συνεπώς μια αύξηση στην πρόσληψη αποτελεί εναλλακτική προσέγγιση. Οι ερευνητικές προσπάθειες εντοπίζονται στον προσδιορισμό των βιολογικών μηχανισμών που σχετίζονται με τις προστατευτικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών (Fresco, 2006).

Κεφάλαιο 4

Εμπλουτισμός ελαίων

4.1 Φυσικά και χημικά αντιοξειδωτικά

Πολλοί ερευνητές έχουν προτείνει ότι τροποποιήσεις ή προσθήκη διαφόρων ενώσεων ή μιγμάτων στα έλαια τηγανίσματος μπορεί να δράσει προστατευτικά ενάντια σε θερμικές μεταβολές και αντιδράσεις οξείδωσης (Μπόσκου, 1997). Τα αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιούνται για τον εμπλουτισμό ελαίων τηγανίσματος διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τα συνθετικά και τα φυσικά αντιοξειδωτικά.

Πιο δραστικά αντιοξειδωτικά είναι εκείνα που παρασκευάζονται συνθετικά και χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα των τροφίμων. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν η βουτυλιωμένη υδροξυανιθόλη (BHA), το βουτυλιωμένου υδροξυτολουόλιο (BHT), η βουτυλιωμένη υδροξυκινόνη (TBHQ) και ο προπυλεστέρας του γαλλικού οξέος (PG). Πολλές φορές χρησιμοποιούνται δυο ή περισσότερα αντιοξειδωτικά σε συνδυασμό, με αποτέλεσμα να υπάρχει συνεργιστική δράση μεταξύ τους (Μπόσκου, 2003).

Αντιοξειδωτικά όπως τα BHT και BHA χάνονται κατά την εξάτμιση και τα επιθυμητά επίπεδα των αντιοξειδωτικών δεν διατηρούνται κατά το τηγάνισμα. Η προσθήκη TBHQ έχει βρεθεί ότι δρα αποτελεσματικά κατά το τηγάνισμα πατατών με έλαιο στο οποίο έχει προστεθεί το αντιοξειδωτικό σε συγκέντρωση 0,02%. Άλλες ουσίες οι οποίες έχουν μελετηθεί για την επίδραση τους στη σταθερότητα των ελαίων τηγανίσματος περιλαμβάνουν το έλαιο σιλικόνης και δευτερογενή αντιοξειδωτικά, όπως το κιτρικό οξύ, το EDTA, το τριγυκό οξύ, ο παλμιτικός εστέρας του ασκορβικού οξέος και πολυμερή αντιοξειδωτικά (Μπόσκου, 2003).

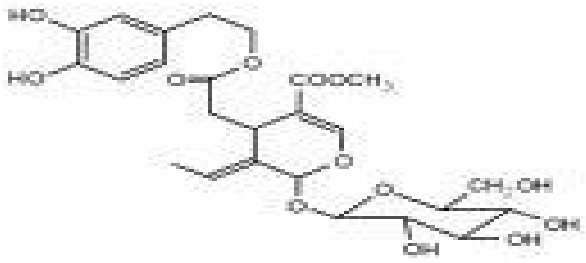
Τα συνθετικά χημικά συντηρητικά τροφίμων χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην εποχή μας εξαιτίας των άριστων αντιμικροβιακών, αντιοξειδωτικών και λοιπών ιδιοτήτων τους με αμφισβητούμενες ωστόσο και αμφίβολες επιπτώσεις στην υγεία του καταναλωτή, κυρίως μακροπρόθεσμά. Τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες για την αντικατάσταση των συνθετικών με φυσικά αντιοξειδωτικά λόγω των επιστημονικών ευρημάτων που συσχετίζουν δραστικά συστατικά της διατροφής με μηχανισμούς ελευθέρων ριζών στο ανθρώπινο σώμα (Μπόσκου, 2003).

Πηγές φυσικών αντιοξειδωτικών είναι τα καρυκεύματα, τα βότανα, τα τσάγια, τα έλαια, οι σπόροι, τα δημητριακά, το κέλυφος της καρύδας, τα σιτηρά, τα φρούτα και τα λαχανικά. Οι ερευνητές έχουν επικεντρώσει την προσοχή τους στο ασκορβικό οξύ, τις τοκοφερόλες και τα καροτενοειδή όπως επίσης και στα φυσικά εκχυλίσματα που περιέχουν συγκεκριμένες τάξεις αντιοξειδωτικών, όπως φλαβονοειδή (κερκετίνη, μυρισετίνη), κατεχίνες ή φαινόλες (καρνοσόλη, ροσμανόλη) και φαινολικά οξέα (καρνοσικό οξύ, ροσμαρινικό οξύ). Ο παλμιτικός εστέρας του ασκορβικού οξέος θεωρείται φυσικό αντιοξειδωτικό, γιατί η υδρόλυση του στον ανθρώπινο οργανισμό οδηγεί στο σχηματισμό ασκορβικού και παλμιτικού οξέος. Ανάμεσα στα βότανα της οικογένειας Lamiaceae, το δεντρολίβανο είναι αυτό που έχει μελετηθεί εκτενέστερα και τα εκχυλίσματα του είναι τα πρώτα που χαρακτηριστήκαν ως φυσικά αντιοξειδωτικά. Η ρίγανη, η οποία ανήκει στην ίδια οικογένεια, έχει κερδίσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών σαν ένα πιθανό αντιοξειδωτικό (Yanishlieva et al, 2001).

Στα φύλλα ελιάς όπως και στον καρπό και στο λάδι, περιέχονται αρκετές φαινόλες και παράγωγα τους. Η ολευρωπαΐνη και η υδροξυτυροσόλη θεωρούνται οι σημαντικότερες από τις φαινολικές ενώσεις. Η ολευρωπαΐνη υπάρχει και στον καρπό της ελιάς, είναι το πικρό συστατικό που απομακρύνεται με την επεξεργασία του ελαιοκάρπου για την παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς. Οι ουσίες αυτές θεωρούνται υπεύθυνες για την αντοχή του δέντρου κατά των βλαβών από έντομα και βακτήρια. Το συνολικό εκχύλισμα της ελιάς ωστόσο εμφανίζει μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα από τα δύο αυτά συστατικά (Le Tytour, 1992).

Η ολευρωπαΐνη είναι ένας σεκοϊριδοειδης γλυκοζίτης χαρακτηριστικός των Ολεασών (Oleaceae) και αποτελεί το κύριο πολυφαινολικό συστατικό της ελιάς (Olea europaea), από την οποία πήρε και το όνομα του. Πρόκειται για μια λευκοκίτρινη υγροσκοπική ουσία, με σημείο τήξης τους 89-90° C και είναι διαλυτή σε νερό, μεθανόλη και οξικό αιθυλεστέρα. Η περιεκτικότητα σε ελαιοευρωπαΐνη είναι μεγαλύτερη στους ανώριμους καρπούς. Κατά την επεξεργασία του ελαιόλαδου μέρος της υδρολύεται και παράγονται έτσι διάφορες ενώσεις που προσδίδουν στο ελαιόλαδο τις εκλεκτές οργανοληπτικές του ιδιότητες και την πικρή του γεύση. Επίσης οι πολυφαινόλες και ο ακόρεστος υδρογονάνθρακας σκουαλένιο παίζουν σημαντικό ρόλο στον περιορισμό της οξείδωσης των λιπαρών οξέων του ελαιολάδου (Βεκιάρη ΣΑ, 2001).

Σχήμα 4.1.1: Δομή ελαιοευρωπαϊνης



4.2 Αύξηση της σταθερότητας των ελαίων τηγανίσματος με φυσικά αντιοξειδωτικά

Γενικότερα ισχύει ο κανόνας ότι όσο υψηλότερος είναι ο βαθμός ακορεστότητας ενός ελαίου, τόσο πιο ευαίσθητο είναι το έλαιο σε αντιδράσεις οξείδωσης (Yanishlieva et al, 2001). Τα λιγότερο σταθερά έλαια υδρογονώνονται με σκοπό την βελτίωση της οξειδωτικής τους σταθερότητας κατά το τηγάνισμα. Ωστόσο η υδρογόνωση οδηγεί στο σχηματισμό σημαντικών ποσοτήτων ανεπιθύμητων trans ισομερών και ισομερών θέσης λιπαρών οξέων. Η σταθερότητα των ελαίων τηγανίσματος μπορεί να αυξηθεί με προσεκτική ανάμειξη πολυακόρεστων ελαίων με περισσότερο κορεσμένα έλαια. Ο φυσικός τρόπος βελτίωσης της οξειδωτικής σταθερότητας των ελαίων τηγανίσματος είναι η προσθήκη φυσικών αντιοξειδωτικών συστατικών και πρόδρομων ενώσεων, που εντοπίζονται στο φυτικό βασίλειο (Kochbar, 2000).

Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε, μελετήθηκε η επίδραση των τοκοφερολών στην οξειδωτική σταθερότητα φυτικών ελαίων στα οποία προστέθηκαν πρότυπα α-, β-, γ-, και δ-τοκοφερολών. Τα έλαια υποβλήθηκαν σε επιταχυνόμενη αυτοοξείδωση, θερμικά στους 60° C στο σκοτάδι και σε επιταχυνόμενη φωτοοξείδωση σε πυκνότητα φωτός 75001x στους 30°C. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη τοκοφερολών βελτίωσε την σταθερότητα στο φώς των ελαίων που πήραν μέρος στην έρευνα (σογιέλαιο, ηλιέλαιο)(Warner, 2005).

Τα φύλλα τσαγιού περιέχουν αντιοξειδωτικά που μπορούν να προστεθούν σε τρόφιμα. Μελέτη έδειξε ότι η προσθήκη μεθανολικού εκχυλίσματος φύλλων τσαγιού σε έλαιο, αύξησε τη σταθερότητα του βαμβακέλαιου κατά την θέρμανση του στους 60°C και κατά το τηγάνισμα πατάτας στους 180°C (Zandi & Gordon, 1999).

Άλλη μελέτη σχετικά με την επίδραση της προσθήκης ρίγανης στην οξειδωτική σταθερότητα βαμβακέλαιου κατά το τηγάνισμα πατατών, έδειξε ότι τόσο η ρίγανη όσο και το εκχύλισμα της μείωσαν τα ποσοστά συγκέντρωσης των πολικών ενώσεων, των πολυμερισμένων τριγλυκεριδίων και των διμερών τριγλυκεριδίων (Houhoula, orepoulou & Tzia, 2003). Σε προγενέστερη επίσης έρευνα,βρέθηκε ότι ο εμπλουτισμός φοινικέλαιου με εκχύλισμα ρίγανης, αύξησε την οξειδωτική σταθερότητα του κατά το τηγάνισμα πατατών (Lolos, Oreopoulou & Tzia, 1999).

Οι Gordon και Kourimska (1995) μελέτησαν τις αλλαγές στην περιεκτικότητα τοκοφερολών ενός ελαίου που χρησιμοποιήθηκε για βαθύ τηγάνισμα πατατών, και διαπίστωσαν ότι η α-τοκοφερόλη χάνεται πολύ γρηγορότερα από την β-, γ- και δ-τοκοφερόλη. Επίσης διαπίστωσαν ότι ο εμπλουτισμός του ελαίου με εκχύλισμα δεντρολίβανου προκάλεσε μια χαρακτηριστική μείωση του ποσοστού απώλειας των τοκοφερολών.

Οι Shyamala et al πρόσθεσαν αιθανολικά εκχυλίσματα φυλλωδών λαχανικών (λάχανο, κόλιανδρο, hongone και σπανάκι), σε ραφιναρισμένο ελαιόλαδο και φουντουκέλαιο. Τα έλαια θερμάνθηκαν σε θερμοκρασίες τηγανίσματος και αποθηκεύτηκαν για τέσσερις εβδομάδες. Στο τέλος, εκτιμήθηκε η τιμή υπεροξειδίου η οποία δείχνει την οξειδωτική κατάσταση των ελαίων. Βρέθηκε ότι τα φυλλώδη, γενικά, λαχανικά επέδειξαν καλή αντιοξειδωτική δράση και τα εκχυλίσματα τους παρείχαν προστατευτική επίδραση στο σχηματισμό υπεροξειδίου κατά την αποθήκευση των τηγανισμένων ελαίων (Shyamala et al, 2005)

Πρόσφατη έρευνα έδειξε ότι, έλαια πλούσια σε πολυφαινόλες και κυρίως σε ελαιοευρωπαϊνη, μπορούν να παραχθούν με την προσθήκη εκχυλίσματος φύλλων ελιάς. Ο εμπλουτισμός έγινε έτσι, ώστε τα έλαια να περιέχουν 200mg/kg πολυφαινόλες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, μετά την προσθήκη του εκχυλίσματος των φύλλων ελιάς, η αντιοξειδωτική ικανότητα και σταθερότητα όλων των ελαίων βελτιώθηκε (Salta, Mylona, Chiou et al, 2007).

ΜΕΡΟΣ Β'

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 5

Πειραματικό μέρος

5.1 Παρασκευή εκχυλίσματος φύλλων ελιάς

Η απομόνωση των πολυφαινολών έγινε σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται από τον Gariboldi το 1986 με μικρές τροποποιήσεις. Τα φύλλα ελιάς (50g) εμβαπτίστηκαν σε μεθανόλη (250mL) και παρέμειναν για τρείς ημέρες, στο σκοτάδι, υπό θερμοκρασία δωματίου. Το εκχύλισμα διαχωρίστηκε με διήθηση και ο διαλύτης απομακρύνθηκε υπό ελαττωμένη πίεση. Το υπόλειμμα διαλύθηκε σε 50mL ακετόνης-νερού (1:1), εκλύθηκε με εξάνιο (50mL, τέσσερις φορές), χλωροφόρμιο (50mL, τέσσερις φορές) και εκχυλίστηκε με οξικό αιθυλεστέρα (50mL, τέσσερις φορές). Το υπόλειμμα που παρέμεινε μετα την εξάτμιση του διαλύτη περιείχε κυρίως πολυφαινόλες και φυλάχθηκε στους 4°C.

5.2 Παρασκευή εμπλουτισμένων ελαίων

Τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη (ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, σογιέλαιο) εμπλουτίστηκαν με μια κατάλληλη ποσότητα εκχυλίσματος φύλλων ελιάς που αντιστοιχούσε σε περίπου 200 mg ολικών πολυφαινολών (προσδιορισμένη με βάση τη μέθοδο Folin-Ciocalteau) ανά kg ελαίου. Η συγκέντρωση αυτή των ολικών πολυφαινολών επιλέχθηκε προκειμένου να βρίσκεται σε συμφωνία με τη μέγιστη επιτρεπόμενη προστιθέμενη συγκέντρωση συνθετικών αντιοξειδωτικών σε έλαια. Κατάλληλη ποσότητα ξηρού εκχυλίσματος (1,45 g) αναδιαλύθηκε σε 1,2-προπανοδιόλη (1,5 mL) και ακολούθως προστέθηκε σταδιακά το έλαιο (2.200 g). Για την ομογενοποίηση του μίγματος χρησιμοποιήθηκε ανάδευση σε vortex, θέρμανση και λουτρό υπερήχων.

Η 1,2 προπανοδιόλη προστέθηκε για να ομογενοποιήσει το μίγμα.

5.3 Τηγάνισμα τροφίμων

Βαθύ τηγάνισμα (τηγάνισμα σε φριτέζα)

<u>Υλικά</u>

Νωπές πατάτες Αχαΐας.

Έλαια που χρησιμοποιήθηκαν:

1) Ελαιόλαδο, εμπορικά διαθέσιμο
2) Ηλιέλαιο, εμπορικά διαθέσιμο
3) Σογιέλαιο, εμπορικά διαθέσιμο
4) Ελαιόλαδο εμπλουτισμένο με πολυφαινόλες από εκχύλισμα φύλλων ελιάς
5) Ηλιέλαιο εμπλουτισμένο με πολυφαινόλες από εκχύλισμα φύλλων ελιάς
6) Σογιέλαιο εμπλουτισμένο με πολυφαινόλες από εκχύλισμα φύλλων ελιάς

Όργανα

Φριτέζα Kenwood (Havant, UK) model DF SSO, PK OOS/WGR

Ζυγός ακριβείας: ANALYTICAL Standard Model AS1120 (Serial No 19750) της εταιρείας OHAUS.

Μέθοδος:

Περίπου 2 L (2200g) ελαίου τοποθετήθηκαν σε φριτέζα οικιακού τηγανίσματος και θερμάνθηκαν στους 170°C σύμφωνα με την ένδειξη του θερμοστάτη που ελέγχεται με τη χρήση υδραργυρικού θερμομέτρου. Έγιναν οκτώ διαδοχικά τηγανίσματα με το ίδιο έλαιο. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για 6 διαφορετικά έλαια: ελαιόλαδο εμπορικό (ελαιόλαδο αναφοράς) και εμπλουτισμένο ελαιόλαδο, ηλιέλαιο εμπορικό (αναφοράς) και ηλιέλαιο εμπλουτισμένο, σογιέλαιο εμπορικό (αναφοράς) και σογιέλαιο εμπλουτισμένο. Οι πατάτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν νωπές, καθαρίστηκαν, πλύθηκαν και κόπηκαν αμέσως πριν από κάθε τηγάνισμα. Με χάρακα μετρήθηκαν δειγματοληπτικά οι διαστάσεις τους. Σε κάθε τηγάνισμα τοποθετήθηκαν 400±1 g πατάτες. Η διάρκεια του τηγανίσματος ήταν 11 λεπτά και μετά την ολοκλήρωση του τηγανίσματος οι πατάτες παρέμειναν στο δικτυωτό καλάθι της φριτέζας για 4 λεπτά, προς απομάκρυνση, κατά τον δυνατόν του επιφανειακού ελαίου.

Πίνακας 5.1: Ενδεικτικές διαστάσεις κομμένων πατατών

Πατάτα	Μήκος (cm)	Πλάτος (cm)	Ύψος (cm)
1	11,5	1,2	1
2	10,3	1,6	0,9
3	6,6	1,4	1,1
4	7,3	1,6	1,5
5	8,7	1,5	1,3
6	9,5	1,1	1
7	10,5	1,3	0,8
8	7.9	1,7	1,2
9	8,9	1,6	1,5
Μέση Τιμή	9±	1,4±	1,1±

5.4 Δείγματα και συντήρηση δειγμάτων

Υλικα

Σακουλάκια για αποθήκευση τηγανισμένης πατάτας

Δοκιμαστικοί σωλήνες με βιδωτό πώμα για συλλογή δειγμάτων ελαίου τηγανίσματος

Μεμβράνη για αεροστεγές κλείσιμο (parafilm)

Μέθοδος

Τα τηγανισμένα δείγματα πατάτας, τα οποία τηγανίστηκαν σε φριτέζα (48 συνολικά δείγματα) τοποθετήθηκαν σε σακουλάκια κατάψυξης και κλείστηκαν αεροστεγώς. Αφού διεκπεραιώθηκαν τα βήματα αυτά, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη, στους -40° C. Τα δείγματα ελαίου αποθηκεύτηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες με βιδωτό πώμα, κλείστηκαν με parafilm και τοποθετήθηκαν στο ψυγείο. Στο ψυγείο επίσης τοποθετήθηκαν και τα φρέσκα δείγματα ελαίου, που χρησιμοποιήθηκε κατά το τηγάνισμα. Πριν χρησιμοποιηθούν για τις αναλύσεις αποψύχονταν και ομογενοποιούνταν με ανακίνηση (Vortex).

5.5 Προσδιορισμός *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης

Όργανα-αντιδραστήρια

Ζυγός ακριβείας, Διάλυμα $CHCl_3/CH_3OH$ χρωματογραφικής καθαρότητας

Πιπέτες

Προετοιμασία δείγματος

Παρασκευάστηκε διάλυμα ελαίου 10% κ.ο. Ζυγίστηκαν με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων περίπου 0,09g ελαίου και προστέθηκαν 0,9 mL $CHCl_3/CH_3OH$ 1:1. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε vials και διατηρήθηκαν στην κατάψυξη μέχρι την ανάλυση με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC).

5.6. Πρότυπη καμπύλη αναφοράς της *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης

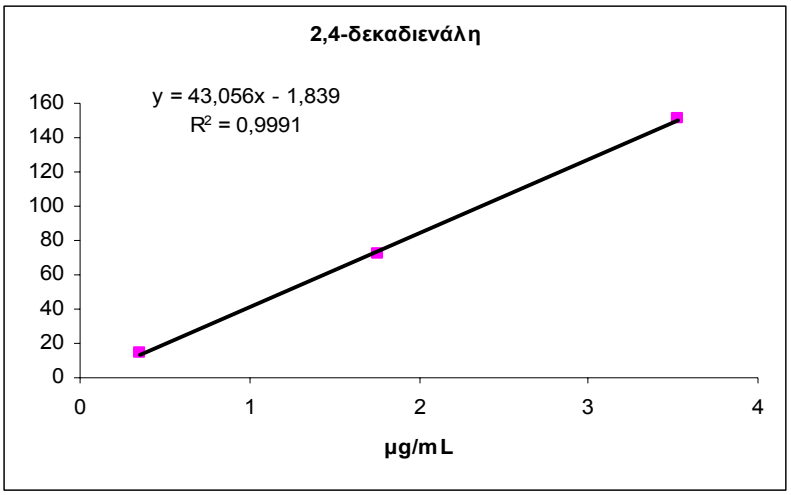
Όργανα- Αντιδραστήρια

$CHCl_3/CH_3OH$ χρωματογραφικής καθαρότητας

Πρότυπη ουσία *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης

Αναλυτική πορεία

Ζυγίστηκαν με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων 5 mg *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης σε αναλυτικό ζυγό. Προστέθηκε μεθανόλη (5 mL), και ακολούθως παρασκευάστηκε διάλυμα εργασίας συγκέντρωσης 70,5 μg/mL. Η πρότυπη καμπύλη έγινε με χρήση 5 διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων τα οποία παρασκευάστηκαν με διαδοχικές αραιώσεις από το αρχικό διάλυμα. Το πρότυπο δεκαδιενάλης που χρησιμοποιήθηκε ήταν καθαρότητας 85% και η καθαρότητα αυτή ελήφθη υπόψη στους υπολογισμούς. Τα πρότυπα αναλύθηκαν με HPLC.



5.7.Προσδιορισμός *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης στα τηγανισμένα έλαια, με χρωματογραφία στήλης υψηλής απόδοσης (HPLC).

Μέθοδος ανάλυσης HPLC: Χρωματογραφία HPLC αναστρόφου φάσεως με βαθμιδωτή έκλουση

Όργανο: HP1050, αντλία 4 καναλιών

Στήλη: C18 Nucleosil 100 (5μm) (125x 4,6mm)

Ανιχνευτής: UV-Vis (280,214,295,254 nm)

Ροή διαλυτών: 1mL/min

Όγκος ένεσης 50 μL

Πρόγραμμα βαθμιδωτής έκλουσης

Χρόνος (min)	% A	% B	% C	% D
0	70	17,5	12,5	0
17,5	0	58,3	41,7	0
30	0	58,3	41,7	0
37,5	0	40,8	29,2	30
40	0	58,3	41,7	0
50	70	17,5	12,5	0

A = υδατικό διάλυμα ορθοφωσφορικού οξέος με pH=3,

B = CH_3CN,

C = CH_3OH,

D = CH_3CH (OH) CH3

Κεφάλαιο 6

Αποτελέσματα- Συζήτηση

6.1 Υπολογισμός του ελαίου που απορροφήθηκε κατά το τηγάνισμα

Το έλαιο τηγανίσματος ζυγίστηκε συνολικά 2 φορές. Η πρώτη ζύγιση έγινε στην αρχή της διαδικασίας του τηγανίσματος, ενώ η δεύτερη μετά και από τα οχτώ διαδοχικά τηγανίσματα. Τα στοιχεία που προκύπτουν παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6.1.1: Βάρος ελαίου πριν και μετά τα τηγανίσματα

Είδος ελαίου	Βάρος ελαίου πριν (g)	Βάρος ελαίου μετά (g)
Ελαιόλαδο αναφοράς	2204,4	2067,6
Ηλιέλαιο αναφοράς	2200,6	2081,4
Σογιέλαιο αναφοράς	2205,8	2143,5
Ελαιόλαδο εμπλουτισμένο	2119,7	2025,5
Ηλιέλαιο εμπλουτισμένο	2067,6	1965,9
Σογιέλαιο εμπλουτισμένο	2066,9	1944,9

Μετά από κάθε τηγάνισμα έγινε δειγματοληψία 20 mL (18 g) από το σύνολο του ελαίου. Για τον υπολογισμό του απορροφηθέντος ελαίου ελήφθη υπόψη η ποσότητα του τηγανισμένου ελαίου που απομακρύνθηκε λόγω της δειγματοληψίας, η οποία για το σύνολο των τηγανισμάτων στο κάθε έλαιο είναι 160 mL (144g). Στους πίνακες που ακολουθούν παρατίθενται τα δεδομένα που αφορούν στα βάρη των πατατών που ζυγίστηκαν πριν και μετά το τηγάνισμα στα έλαια αναφοράς και στα εμπλουτισμένα έλαια.

6.2 Βάρη πατατών πριν και μετά το τηγάνισμα

Πίνακας 6.2.1 Βάρος πατάτας πριν και μετά τα τηγανίσματα σε έλαια αναφοράς

Τηγάνισμα σε :	Ελαιόλαδο αναφοράς		Ηλιέλαιο αναφοράς		Σογιέλαιο αναφοράς	
Αριθμός τηγανίσματος	Βάρος πατάτας (πριν) (g)	Βάρος πατάτας (μετά) (g)	Βάρος πατάτας (πριν) (g)	Βάρος πατάτας (μετά) (g)	Βάρος πατάτας (πριν) (g)	Βάρος πατάτας (μετά) (g)
1	399,1	219,5	400,6	224,7	400,9	233,7
2	403,7	214,7	400,0	224,5	400,0	226,6
3	399,6	222,9	399,9	221,4	400,1	232,3
4	399,9	210,2	400,0	218,5	400,8	232,6
5	399,6	228,3	400,3	224,8	400,5	227,0
6	400,4	239,6	400,2	223,8	400,6	228,1
7	399,9	222,5	400,4	223,0	400,0	222,6
8	399,5	222,7	400,0	228,2	400,0	230,3

Πίνακας 6.2.2: Βάρος πατάτας πριν και μετά τα τηγανίσματα σε εμπλουτισμένα έλαια

Τηγάνισμα σε :	Ελαιόλαδο enriched		Ηλιέλαιο enriched		Σογιέλαιο enriched	
Αριθμός τηγανίσματος	Βάρος πατάτας (πριν) (g)	Βάρος πατάτας (μετά) (g)	Βάρος πατάτας (πριν) (g)	Βάρος πατάτας (μετά) (g)	Βάρος πατάτας (πριν) (g)	Βάρος πατάτας (μετά) (g)
1	400,2	226,5	400,0	236,3	400,0	214,9
2	400,5	229,1	400,2	243,7	400,2	236,0
3	400,0	229,5	399,9	241,1	400,1	235,7
4	400,1	215,4	400,0	240,0	400,1	240,3
5	400,1	222,1	400,0	246,5	400,1	225,4
6	400,3	221,3	400,1	246,2	400,0	231,9
7	400,4	224,1	400,1	242,8	400,1	244,0
8	400,5	218,1	400,3	239,2	400,0	236,2

Για τον προσδιορισμό του ποσοστού ελαίου που απορροφήθηκε κατά μέσο όρο κατά τα 8 διαδοχικά τηγανίσματα σε κάθε έλαιο, ακολουθήθηκαν οι παρακάτω υπολογισμοί:

(Βάρος ελαίου πριν το τηγάνισμα- Βάρος ελαίου στον τέλος και των οχτώ τηγανισμάτων) + 144 x 100

8 (αριθμός τηγανισμάτων)

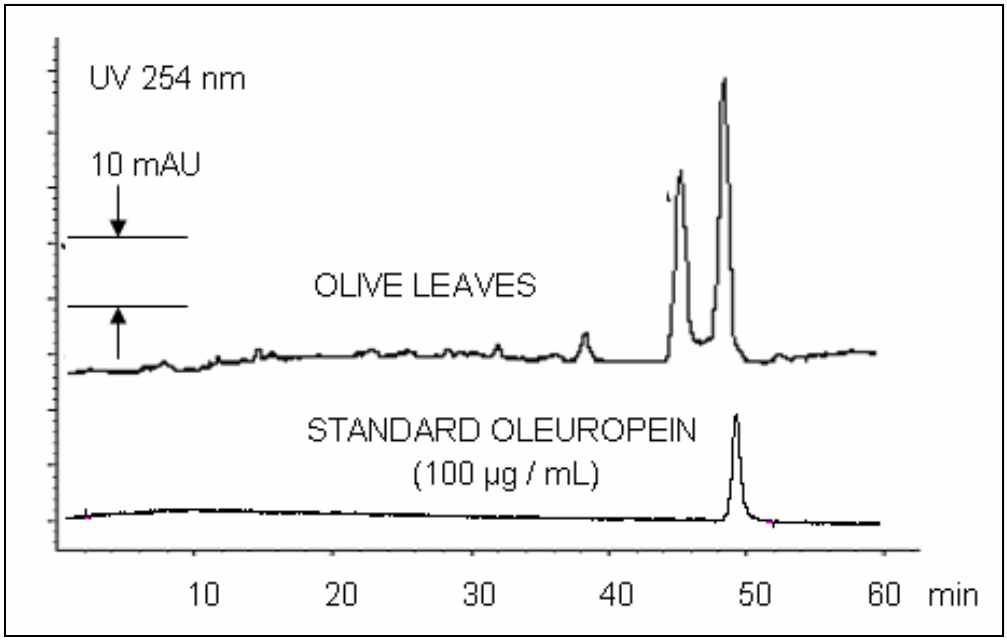
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2.3. Μέσος όρος % απορροφηθέντος ελαίου κατά το τηγάνισμα για κάθε έλαιο

ΕΛΑΙΟ	% ΑΠΟΡΡΟΦΗΘΕΝ ΕΛΑΙΟ (κατά μέσο όρο)
Ελαιόλαδο αναφοράς	14,3
Ηλιέλαιο αναφοράς	13,7
Σογιέλαιο αναφοράς	11,8
Ελαιόλαδο εμπλουτισμένο	12,9
Ηλιέλαιο εμπλουτισμένο	13,1
Σογιέλαιο εμπλουτισμένο	13,8

6.3 Πολυφαινόλες από εκχύλισμα ελιάς

Οι πολυφαινόλες ταυτοποιήθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν σε εκχύλισμα φύλλων ελιάς. Από αυτές, κύρια είναι η ολευρωπαΐνη η οποία αποτελούσε το 95% περίπου του συνολικού ποσοστού των ταυτοποιημένων πολυφαινολών. Η παρουσία πολυφαινολών προφανώς επιβράδυνε τον ρυθμό οξείδωσης του ελαίου και λειτούργησε ως ασπίδα προστασίας του ελαίου στις υψηλές θερμοκρασίες. Μελέτες in vitro έχουν δείξει ότι η ολευρωπαΐνη παρουσιάζει αντικαρκινογόνο δράση και μειώνει την παραγωγή φλεγμονωδών μεσολαβητών. Κατά συνέπεια, ο εμπλουτισμός ελαίων με εκχύλισμα ολευρωπαΐνης μπορεί να επεκτείνει το χρόνο ζωής του ελαίου, μέσω της αντιοξειδωτικής της ικανότητας και να αυξήσει παράλληλα την διατροφική του αξία.

Σχήμα 6.3.1 Τυπικό χρωματογράφημα από την ανάλυση εκχυλίσματος φύλλων ελιάς



6.4 Προσδιορισμός της περιεχόμενης *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης στα έλαια τηγανίσματος

Οι παρακάτω πίνακες παρουσιάζουν τις συγκεντρώσεις της *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης των ελαίων τηγανίσματος, οι οποίες προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC). Η ποσοτικοποίηση πραγματοποιήθηκε με βάση πρότυπη καμπύλη αναφοράς. Οι τιμές εκφράζονται σε µg δεκαδιενάλης ανά g ελαίου.

Πινακας 6.4.1: Συγκέντρωση της *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης στα μη εμπλουτισμένα έλαια

Trans,trans-2,4-δεκαδιενάλη			
Αριθμός τηγανίσματος	Ελαιόλαδο αναφοράς (µg/g ελαίου)	Ηλιέλαιο αναφοράς (µg/g ελαίου)	Σογιέλαιο αναφοράς (µg/g ελαίου)
0	0,3	3,3	0,1
1	7,3	6,4	0,4
2	10,9	5,9	1,3
3	12,3	12,5	2,0
4	14,2	13,9	3,3
5	16,2	17,8	6,9
6	14,7	25,1	9,4
7	15,8	23,3	11,8

Πίνακας 6.4.2: Συγκέντρωση της trans,trans-2,4-δεκαδιενάλης στα εμπλουτισμένα έλαια

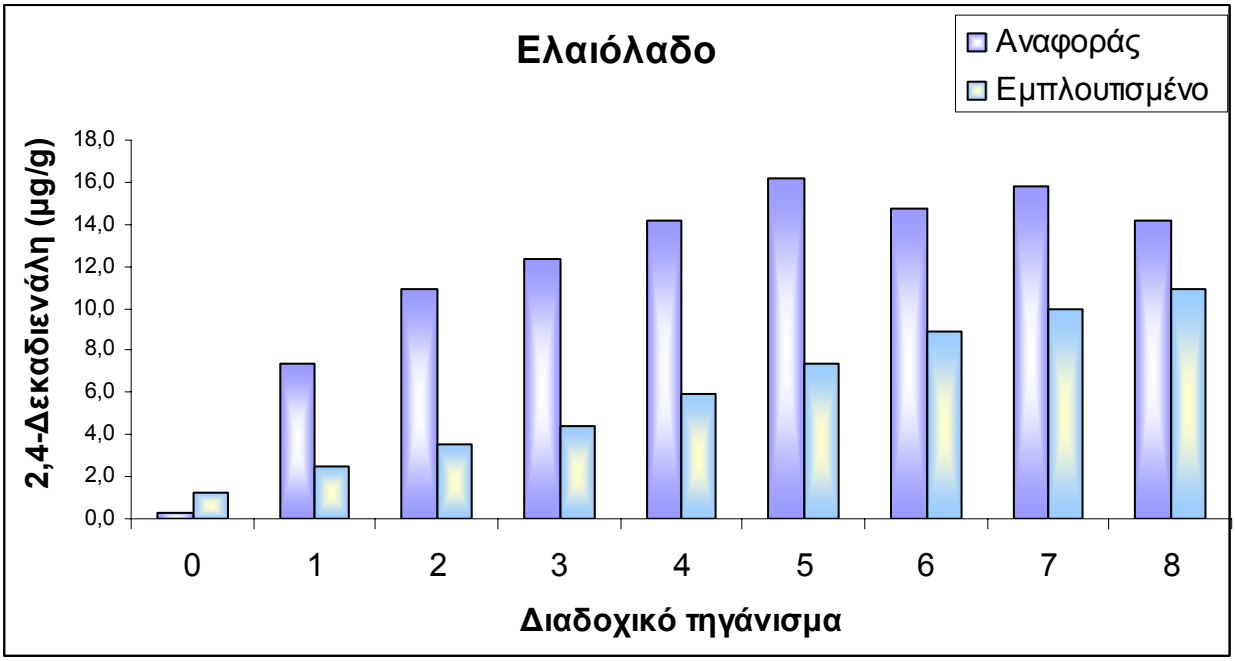
Trans,trans-2,4-δεκαδιενάλη			
Αριθμός τηγανίσματος	Ελαιόλαδο εμπλουτισμένο (μg/g ελαίου)	Ηλιέλαιο εμπλουτισμένο (μg/g ελαίου)	Σογιέλαιο εμπλουτισμένο (μg/g ελαίου)
0	1,3	2,7	0,7
1	2,5	2,8	1,3
2	3,5	2,7	1,7
3	4,4	2,5	2,5
4	5,9	2,5	3,4
5	7,4	2,4	5,7
6	8,9	2,3	7,8
7	9,9	2,4	9,0
8	10,9	2,3	10,9

Κατά τα διαδοχικά τηγανίσματα παρατηρείται αύξηση στην συγκέντρωση *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης. Συγκεκριμένα στα μη εμπλουτισμένα έλαια οι μεγαλύτερες ποσότητες *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης απαντώνται στο ηλιέλαιο με τιμές που φτάνουν έως και τα 32,2 μg ανά g ελαίου, τιμή η οποία εμφανίζεται στο $8^{ο}$ τηγάνισμα, ενώ οι χαμηλότερες τιμές παρουσιάζει το σογιέλαιο με μέγιστη τιμή 14,6 μg/g στο $8^{ο}$ τηγάνισμα και ελάχιστη τα 0,1 μg/g στο $1^{ο}$. Για το μη εμπλουτισμένο ελαιόλαδο, η μέγιστη τιμή της *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης συναντάται στο $5^{ο}$ τηγάνισμα και φτάνει τα 16,2μg/g.

Στα εμπλουτισμένα ,ωστόσο, έλαια η παρουσία της αλδεϋδης είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τα μη εμπλουτισμένα. Και εδώ τις μικρότερες ποσότητες τις συναντάμε στο εμπλουτισμένο σογιέλαιο με ελάχιστη την τιμή στο $1^{ο}$ τηγάνισμα, 0,7 μg/g και μέγιστη 10,9 μg/g στο $8^{ο}$ τηγάνισμα το εμπλουτισμένο ηλιέλαιο παρουσιάζει πολύ στενό εύρος τιμών από 2,3-2,8 μg/g.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται συνολικά οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις της *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης κατά την διάρκεια των διαδοχικών τηγανισμάτων, στα δείγματα των εμπλουτισμένων και μη εμπλουτισμένων ελαίων.

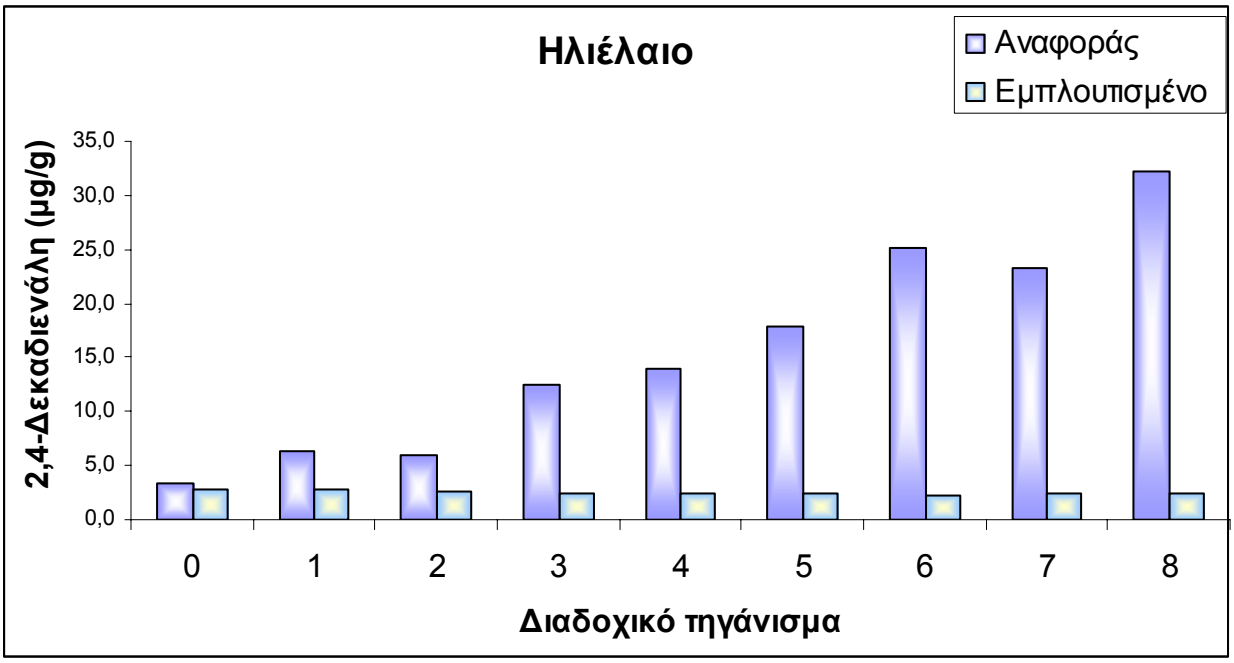
Σχήμα 6.4.1 :Συγκέντρωση *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης (μg/g) στο εμπλουτισμένο και μη εμπλουτισμένο ελαιόλαδο



Όπως παρατηρείται από το παραπάνω διάγραμμα στα εμπλουτισμένα σε όλες τις περιπτώσεις η συγκέντρωση της *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης είναι μικρότερη από αυτών στα μη εμπλουτισμένα. Οι μεγαλύτερες διαφορές συγκέντρωσης παρατηρούνται στα τηγανίσματα 1-5 κάτι το οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί πιθανόν στην παρουσία των προστιθέμενων αντιοξειδωτικών (εμπλουτισμός). Κατά την πρόοδο των τηγανισμάτων, καθώς επέρχεται απώλεια αντιοξειδωτικών η διαφορά συγκεντρώσεων *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης μεταξύ μη εμπλουτισμένων και εμπλουτισμένων ελαίων μειώνεται.

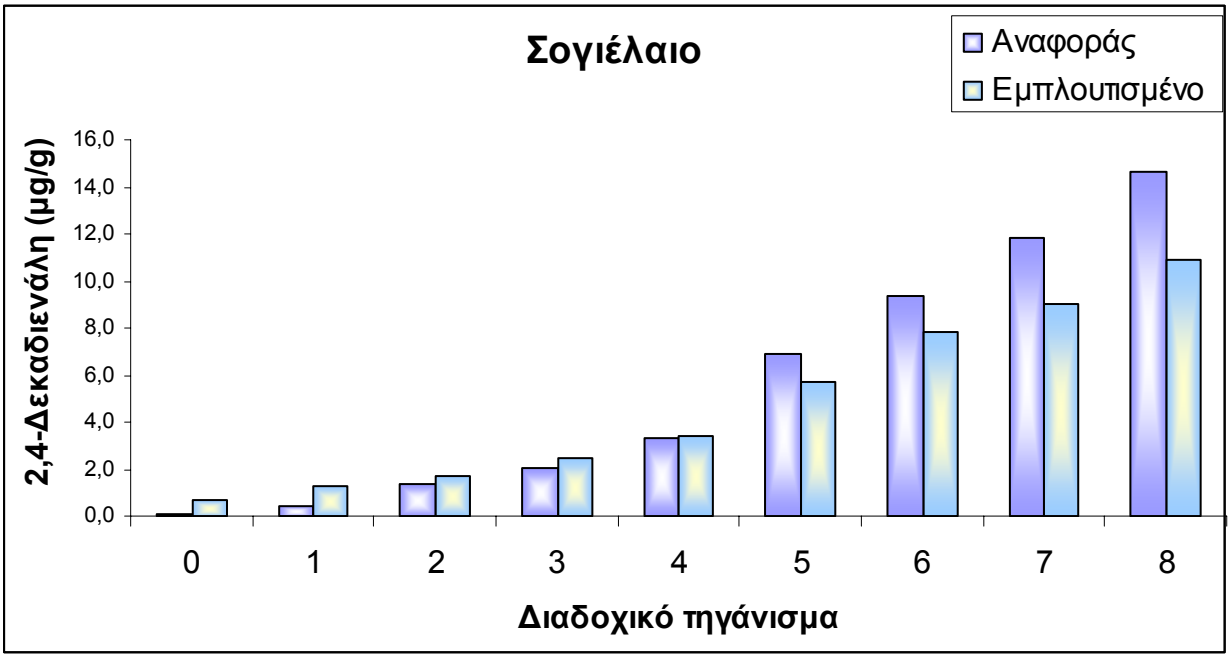
Επιπλέον μετά το 5° τηγάνισμα στα έλαια αναφοράς παρατηρείται ένα πλατό. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η παραγωγή της *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης ανταγωνίζεται την αποσύνθεσή της, οπότε τα επίπεδα της συγκέντρωσης της αλδεϋδης παραμένουν σταθερά.

Σχήμα 6.4.2: Συγκέντρωση *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης (μg/g) στο ηλιέλαιο αναφοράς και στο εμπλουτισμένο ηλιέλαιο



Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι υπάρχει μια αύξηση στη συγκέντρωση της *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης στο ηλιέλαιο αναφοράς σε σχέση με το εμπλουτισμένο. Το εμπλουτισμένο παρουσιάζει μια μειωμένη συγκέντρωση της *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης προφανώς λόγω των προστιθέμενων αντιοξειδωτικών.

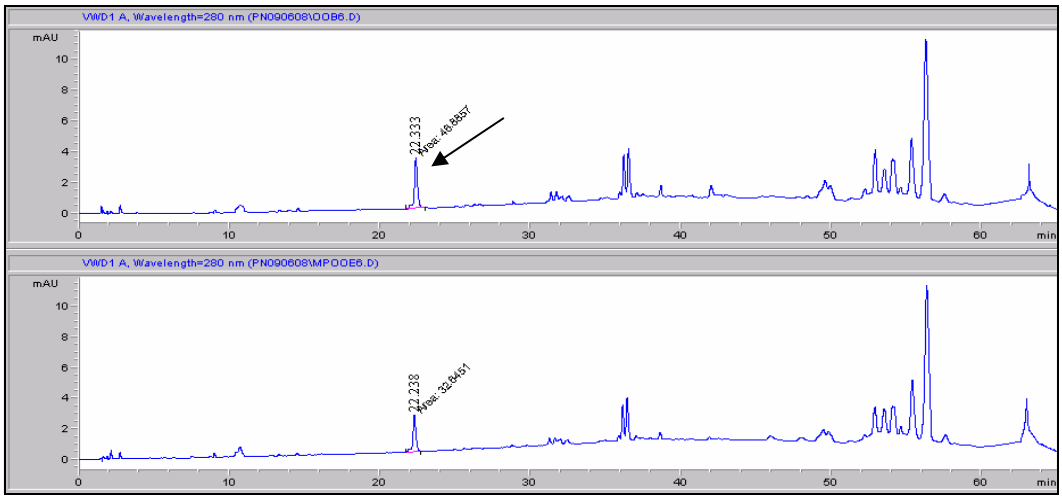
Σχήμα 6.4.3: Συγκέντρωση *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης (μg/g) στο εμπλουτισμένο σογιέλαιο και στο σογιέλαιο αναφοράς



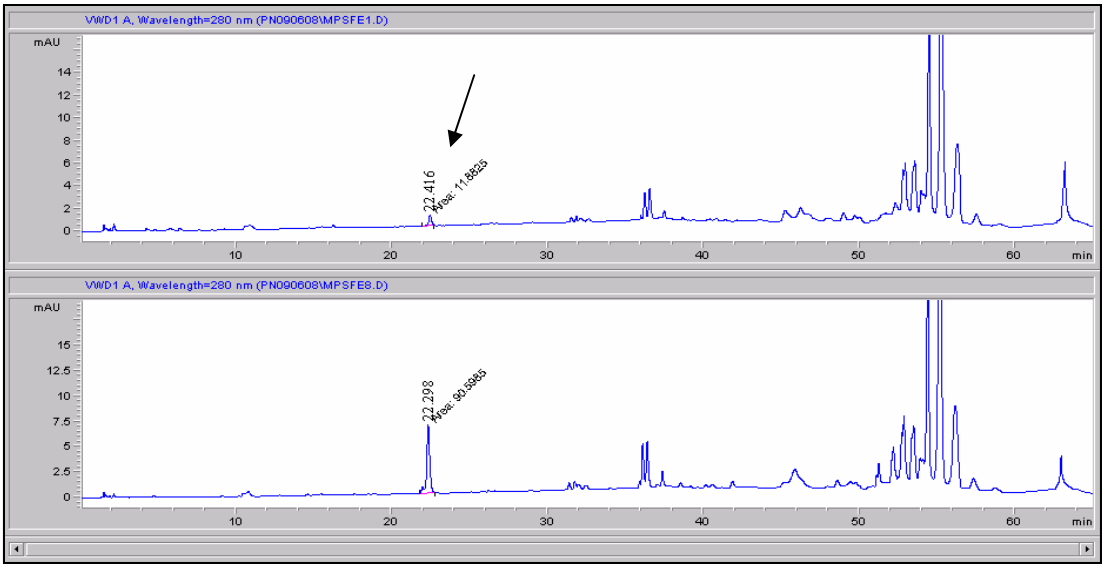
Μετά το 5° τηγάνισμα, οι συγκεντρώσεις *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης στο έλαιο αναφοράς είναι μεγαλύτερες από εκείνες στο εμπλουτισμένο.

Οι διαφορές που παρουσιάζονται στις συγκεντρώσεις της αλδεϋδης μεταξύ εμπλουτισμένων και μη ελαίων, οφείλονται στην παρουσία πολυφαινολών στα εμπλουτισμένα έλαια.

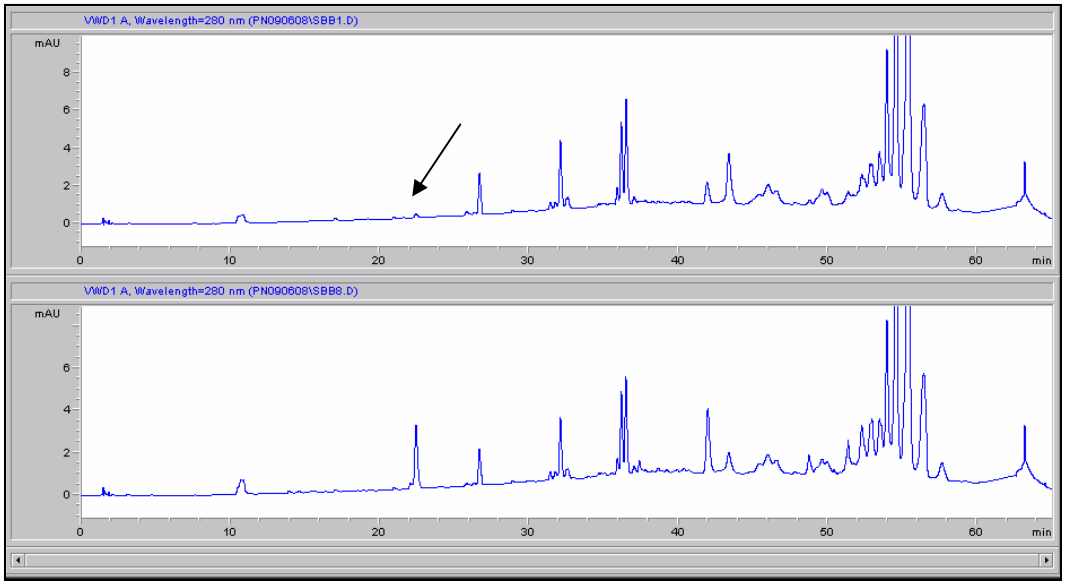
Σχήμα 6.5: Χρωματογραφήματα ελαίων που ελήφθησαν μετά το 6^{o} τηγάνισμα μη εμπλουτισμένου και εμπλουτισμένου ελαιολάδου αντίστοιχα



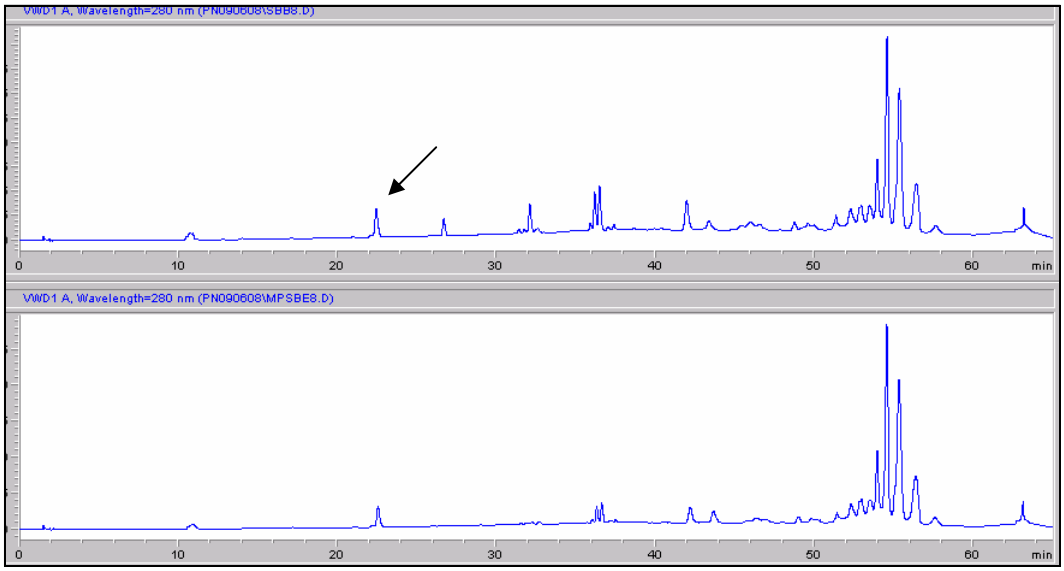
Σχήμα 6.6: Χρωματογραφήματα εμπλουτισμένου ηλιελαίου μετά το 1^{o} και 8^{o} τηγάνισμα αντίστοιχα



Σχήμα 6.7: Χρωματογραφήματα μη εμπλουτισμένου σογιέλαιου μετά το 1^{ο} και 8^{ο} τηγάνισμα αντίστοιχα



Σχήμα 6.8.: Χρωματογραφήματα μετά το 8^{ο} τηγάνισμα σογιέλαιου αναφοράς και εμπλουτισμένου σογιέλαιου αντίστοιχα



Συμπεράσματα

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα μπορούμε να συμπεράνουμε πως η παρουσία εκχυλίσματος φύλλων ελιάς στα έλαια τηγανίσματος οδήγησε σε μειωμένη συγκέντρωση *trans,trans*-2.4-δεκαδιενάλης. Με εξαίρεση την περίπτωση του εμπλουτισμένου ηλιελαίου και μη εμπλουτισμένου ελαιολάδου η συγκέντρωση της *trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλης αυξάνεται διαδοχικά από το 1ο στο 8ο τηγάνισμα. Η συγκέντρωση της *trans,trans*-2.4-δεκαδιενάλης στο έλαιο εξαρτάται από το είδος του ελαίου.

Η *trans,trans*-2.4-δεκαδιενάλη εμφανίζει τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις της στο εμπλουτισμένο ηλιέλαιο και τις υψηλότερες στο μη εμπλουτισμένο ηλιέλαιο. Έτσι ο εμπλουτισμός ελαίων τηγανίσματος με αντιοξειδωτικά από φυσικές πηγές φαίνεται να επιδρά ευνοϊκά στο έλαιο μειώνοντας τα επίπεδα παραπροϊόντων τηγανίσματος (*trans,trans*-2,4-δεκαδιενάλη) που παράγονται.

БІБЛІОГРАФІЯ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Andrikopoulos , N.K., Chiou, A., Mylona, A., Boskou, G., Dedoussis, G.V.Z., (2004). Monitoring of 2,4-decadienal in oils and fats used for frying in restaurants in Athens, Greece. European Journal Lipid Science Technology., 106: 671-679.

Andrikopoulos , N.K., Kalogeropoulos N., Falirea A., Barbagianni M.N., (2002). Performance of virgin olive oil and vegetable shortening during domestic deep-frying and pan-frying of potatoes. International Journal of Food Science and Technology, 37:177-190

Andrikopoulos N.K., Tzamtzis V.A., Giannopoulos G.A., Kalantzopoulos G.K., Demopoulos C.A. Deterioration of some vegetable oils during heating or frying of several foods. Rev Fr Corps Gras (1989); 36:127-129.

Alarcón de la Lastra, C., Barranco, M. D., Motilva, V., Herreriás, J. M. (2001). Mediterranean diet and health : Biological importance of olive oil.

Alexander,J.C., (1986). Heated and oxidized fats. In Dietary Fat and Cancer IP, C.,D.F. Burt, A.E. Rogers and C. Mettlin, Ends: Alan R.Liss., New York. pp. 185-209.

Bergmark E., Hemoglobin adducts of acrylamide and acrylonitrile in laboratory workers, smokers and nonsmokers. Chem Res Toxicol 1997; 10:78-84.

Bessler, T. R. & Orthoefer, F. T. (1983). Providing lubricity in food fat systems. Journal of American Oil Chemists' Society, 60: 1765-1768.

Billek, G., (2000). Health aspects of thermoxidized oils and fats. European Journal of Lipid Science and Technology, 102: 587-593.

Blumenthal, M. M., (1991). A new look at the chemistry and physics of deep fat frying. Food Technology, 45: 68-71, 94.

Blumenthal, M. M., Understading Frying. 2nd Edition

Bognar, A., (1998). Comparative study of frying to other cooking techniques influence on the nutritive value, Grasas Aceìtes, 49(3,4), 250-260.

Boskou, D., (1997). Food Chemistry. Gartaganis Publications, Thessaloniki, Greece.

Boskou, D., (2003). Frying fats In: Chemical and functional properties of food lipids. Eds: Kolakowska A., Sikorski Z. E., CRC Press.

Chang , S.S., Peterson R.J., Tang Ho C., (1978). Chemical reactions involved in deep-fat frying of foods. Journal of American Oil Chemists Society 55(10): 718-727).

Christie, W.W., and Dobson G., (2000). Formation of cyclic fatty acids during the frying process. European Journal of Lipid Science Technology 102: 515-520.

Clark, W.L. and Serbia, G.W., (1991). Safety aspects of frying fats and oils. Food Technology, 45: 84-89.

Dobarganes C., Márquez-Ruiz, G., (1993). Size exclusion chromatography in the analysis of lipids. In Advances in Lipid Methology – Two; Christie, W.W., Ed. :The Oily Press Ltd: Dundee, Scotland; pp113-137.

Dobarganes C., Márquez-Ruiz, G., Velasco J., (2000). Interactions between fat and food during deep-frying. European Journal of Lipid Science and Technology, 102: 521-528.

Ferrara L.,A, Raimond, A.S., d' Episcopo L., Guida L.,Dello Russo A.,Marotta T. Olive oil and reduced need for antihypertensive medications. Arch. Intern. Med. 2000, 160(6):837-842.

Fresco p., Borges F., Diniz C., Marquės M.P., (2006). New insights on the anticancer properties of dietary polyphenols. Med. Res. Rev.

Fritsch, C.W., (1981). Measurement of frying fat deterioration. Journal American Oil Chemists Society, 58:272-274.

German Society for Fat Science (DGF): 3rd International Symposium on Deep-fat Frying- optimal Operation. March 2000, Haagens 2000. European Lipid Science Technology, 102,594.

Gertz, C., Klostermann, S., Kochhar, S.P., (2000). Testing and comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature. European Journal of Lipid Science Technology 102:543-551.

Gordon, M.H., & Kourimska, L., (1995). Effect of antioxidants on losses of tocopherols during deep-fat frying. Food Chemistry 52(2).

Gray, J.I., (1978). Measurement of lipid oxidation, a review. Journal of American Oil Chemists Society, 55:539-546.

Guinda, A., Dobarganes, M.C., Ruiz-Mendez, M.V., Mancha, M. Chemical and Physical properties of a sunflower oil with high levels of oleic and palmitic acids. European Journal of Lipid Science Technology 2003; 105:130-137.

Gunstone,F.D.,The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses 2004.

Hopia,A.I., Pilronen,V.I., Koivostoinen,P.E., Hyvonen, L.E.T., (1992). Analysis of lipid classes by solid-phase extraction and high-performance size-exclusion chromatography, Journal of American Oil Chemists Society, 69:772-776.

Houhoula, D.P., Oreopoulou, V. & Tzia, C., (2003). Antioxidant efficiency of oregano during frying and storage of potato chips. Journal of the Science of Food and Agricalture, 83: 1499-1503.

Innawong, B., Mallikarjunan, P., Marcy, J..E., (2004). The determination of frying oil quality using a chemosensory system Lebe nsm,- wiss_u.- Technol. 37:35-41

IUPAC, (1992) International Union of Pure and Applied Chemistry- Standard Methods for the analysis of Oils, Fats and Derivatives, IUPAC standard method 2501: Determination of Peroxide Value, 7th edition, Pergamon, Oxford (UK).

IUPAC, (2001)International Union of Pure and Applied Chemistry and the environment division commission on oils, fats and derivatives 73:685-744.

Kelly, G.S., Squalene and its potential clinical uses (Review). Altern. Med. Rev. 1999, 4:29-36

Kiritsakis, A., (1991). Olive oil.A book. American Oil Chemists Society Campain. Illinois.

Kita & Lisinska (2005). The influence of oil fuse and frying temperatures on the texture and oil content of French Fries,Journal of the Science of Food and Agriculture.

Kochhar, S.P., (2000). Stabilization of frying oils with natural antioxidative components. European Journal of Lipid Science and Technology 102:552-559.

Krause's, L. Kathleen Mahan, Sylvia Escott-Stamp. Sounders, 11th edition, Elsevier, 2004.

Krishnamurthy, (1982). Cooking oils, Salad Oils and Salad dressings, Chapter nr.5 In: Bayley's Industrial Oil and Fat Products ed: Daniel Swern, Wiley-Interscience Publication.

Le Tutour B and Guedon D (1992). Antioxidative activities of Olea Europaea leaves and related phenolic compounds. Phytochemistry.

Llorca,E., Hemanda,I., Perez-Munuera,I.,Quiles,A., Fiszman,S.M., Lluch, M.A.,(2008). Effect of batter formulation on lipid uptake during frying and lipid fraction of frozen battered squid. Eur. Food Res. Technol. 216:297-302.

Lolos M., Oreopoulou, V.& Tzia, C., (1999). Oxidative stability of potato chips: Effect of frying oil type, temperature and antioxidants, Journal of the Science of Food and Agriculture, 79,1524-1528.

Loureiro, A.P.M., Di Mascio, P., Gomes, O.F., Medeiros, M.H.G., (2000). Trans, trans-2,4-decadienal induced 1,N^2-etheno-2-deoxygyanosine adduct formation. Chem. Res. Toxicol.

Lumley, I.D., (1988). Polar compounds in heated oils. In Frying of Food: Principles Changes, New Approaches; Vorela G., Bender, A.E., Morton, I.D., Eds.; Ellis Horwood Ltd: Chichester, England and VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, Germany, pp 166-173

Math,R.G., Velu,V.,Nagender,A.,Rao,D.G., (2004). Effect of frying conditions on moisture, fat and density of papad. Journal of Food Engineering, 64:429-434.

Mc Savage, J., Trevisan, S., 2001.The use and abuse of frying oil, Food Serv. Technol. 1:85-92.

Meydani, S.N., Lichtenstein, A.H., White, P.J., Goodnight, S.H., Elson, C.E., Woods, M.,Gorbach, S.L., Schaefer, E.J., Food use and health effects of soybean and sunflower oils. J. Am. Coll. Nutr. 1991; 10(5):406-428.

Moreira, R., Palau,J., Sun X., (1995). Simultaneous heat and mass transfer during the deep fat frying at tortilla chips, J. Food Proc. Eng., 18:307.

O' Sullivan, A.J., O' Callaghan, Y.C., Woods, J.A., O' Brien, N.M., (2003). Toxicity of Cholesterol Oxidation Products to Caco-2 and Hep 2 cells:Modulatory Effects of α and γ Tocopherol. Journal of Applied Toxicology 23:191-197.

Pantzaris,T.P., (1999). Palm oil in frying.In: Frying of Food.Eds: Boskou,D., Elmadfa,I., CRC Press.

Paul,S., and Mittal,G.S., (1997). Regulating the use of degraded oil/fat in deep/oil food frying, Critical Reviews in Food Science and Nutrition.

Peled,M., Gutfinger,T. & Letan,A., (1975). Effect of water and BHT on stability of cottonseed oil during frying, Journal of Science and Food Agriculture, 26:1655-1666.

Pokorny,J., (1989) In Flavor Chemistry of Lipid Food, ed:D.B. Min, and T.H. Smouse, American Oil Chemists Society, Champain, 113-115.

Rossel,J.B., (1989).Measurement of Rancidity, Chapter 2 In: Rancidity in Foods, Second Edition, Eds: J.,C. Allen and R.,J. Hamilton, Elsevier Applied Science London and New York.

Sanders, T.A.B (1989). Nutritional aspects of rancidity In Rancidity in foods.Second Edition. Eds: Allen, J.C., Hamilton, R.J., Elsevier Applied Science, New York.

Saguy,I.S., Dana, D.(2003). Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects, Journal of Food Engineering 56:143-152.

Salta F., Mylona A., Chiou A., Boskou G., Andrikopoulos N., (2007). Oxidative stability of edible vegetable oils enriched in polyphenols with olive leaf extract, Food Science and Technology Intergrated

Scalbert, A., Manach, C.,Morand,C., Remesy,C., Jimenez,L., Dietary polyphenols and the prevention of diseases. Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 2005; 45(4):287-306.

Shyamala, B.N., Gupta, S., Lakshmi,A.J., Prakash,J., (2005). Leafy vegetables extracts-Antioxidant activity and effect on storage stability of heated oils. Innovative Food Science and Emerging Technologies 6(2):239-245.

Sonntag, N.O.V., (1979). Composition and characteristics of individual fats and oils In: Bailey's industrial oil nad fat products, Volume 1, 4th Edition, Ed: Swern D., John Willey and Sons, New York.

Stier F., Richard. Chemistry of frying and optimization of deep-fat fried food, An introductory review. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2000; 102:507-514.

Stier F., 2004. Tests to monitor quality of deep-frying fats and oils. European Journal of Lipid Science and Technology.

Takeoka,G.R., Full,G.H., & Dao,L.T., (1997). Effect of heating on the characteristics and chemical composition of selected frying oils and fats. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45:3244-3249.

Takeoka,G.R., Perrina,C., Buttery,R., (1996). Volatile Constituents of used frying oils. Journal of Agr. Food Chem. 44:654-660.

Tareke,E., Rydberg,P., Karlsson,P., Eriksson,J., Töruqvist,M., (2000). Analysis of acrylamide, a cooking carcinogen.Chemical Research Technology, 13:517-522.

Uchida,K.,(1999). Current status of acrolein as a lipid peroxidation products. Trends Cardiovascular Med.

Vitrac O., Trystram,G., Raoult-Wack, A.L. (2000). Deep fat frying of food: heat and mass transfer, transformation and reactions inside the frying material. European J. of Lipid Sci. and Technol. 102:529-538.

Vissioli,F., Bellomo,G., Galli,C., Low density lipoprotein oxidation is inhibited in vitro by olive oil constituents. Atherosclerosis 1995; 117:25-32.

Warner,K.,and Mounts,T.L., (1993).Frying Stability of Soybean and Canole Oil With Modified Fatty Acid Composition. Journal of Amer. Oil Chem. Soc., 70(10).

Warner,K.,(1998).Chemistry of frying fats in Food Lipids,edited by C.C.Akoh and D.B.Min,Marcel Dekter, New York.

Warner,K., Food Lipids: chemistry, nutrition and biotechnology, (2002).

Warner,K., (2005). Effects on the flavour and oxidative stability of stripped soybean and sunflower oils with added pure tocopherols.Journal Agr. Food Chem. 53/26:9906-9910.

White,P.J., (1991). Mthods for measuring changes in deep-fat frying oils. Food Technology, 45(2):75-80.

White,P.J., Wang,Y.C., (1986). A high performance size-exclusion chromatographic method for evaluating heated oils. Journal Amer. Oil Chem. Society, 63:914-920.

Witz,G., (1989). Biological interactions of alpha, beta-unsaturated aldehydes.Free R. Boil Med., 7:333-349.

Xu,X.Q.,(2003). A chromametric method for the rapid assessment of deep frying oil quality. Journal of the Science of food and Agriculture, 83:1293-1296.

Yanishlieva,N.V., Marinova,E.M.,(2001). Stabilization of edible oils with natural antioxidants. European Journal Lipid Science Technology 103:752-767.

Ανδρικόπουλος Ν.Κ. (1998). Χημεία και Τεχνολογία Τροφίμων (Τόμος 1).

Βεκιάρη,ΣΑ (2001).Οι πολυφαινόλες του ελαιολάδου και η σημασία τους στην ποιότητα του, Χημικά Χρονικά, Φεβρ. (2):45-48.

Κυριτσάκης, Α. (1988). Βιολογικές και άλλες ιδιότητες του ελαιολάδου.Agricultural Cooperative Editions, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα.

Ματάλα Λήδα-Αντωνία, Εισαγωγή στην επιστήμη της διατροφής, Σημειώσεις μαθήματος, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα 2001.

Μπαλατσούρας, Γ.Δ., Σύγχρονη ελαιοκομία [το ελαιόδεντρο-το ελαιόλαδο-η επιτραπέζια ελιά], Τόμος 2. Το ελαιόλαδο. Αφοί Φραγκούδη, Αθήνα 1997.

Μπόσκου, Δ. Σημειώσεις Οργάνωσης και Διαχείρισης Μονάδων Διατροφής. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο.

Μπόσκου,Δ. Χημεία Τροφίμων. Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη, 1997.

Χίου, Α., Φυσικοχημεία και Βιοχημεία Τροφίμων. Σημειώσεις Φροντιστηρίου, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα, 2006.

www.google.com

www.wikipedia.com

www.foodscience.com

www.foodtoday.gr

www.mednutrition.gr