

**ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ – ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ – ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

Βασιλική Καρπαθίου

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

**Διατροφική πρόσληψη πολυφαινολών και βιταμίνης Ε από φυτικά τρόφιμα τηγανισμένα σε
έλαια εμπλουτισμένα με αντιοξειδωτικά από φυτικές πηγές κατά το διαδοχικό τηγάνισμα
σε φριτέζα**

Επιβλέπουσα καθηγήτρια:
Αντωνία Χίου

Τριμελής επιτροπή:
Νικόλαος Ανδρικόπουλος, Καθηγητής
Νικόλαος Καλογερόπουλος, Επίκουρος Καθηγητής
Αντωνία Χίου, Λέκτορας

Αθήνα, 2007

Σκοπός της Πτυχιακής Μελέτη

Στις μέρες μας, παρά την εμμονή για μια λεπτή σιλουέτα καθώς και την κριτική που έχει δεχθεί, το τηγάνισμα συνεχίζει να αποτελεί έναν από τους πιο δημοφιλείς τρόπους μαγειρέματος. Αυτό γιατί αναγνωρίζεται από όλους ότι προσδίδει καλή γεύση και υφή στα τρόφιμα, ενώ παράλληλα είναι ιδιαίτερα γρήγορος, κάτι που συμβαδίζει με τους ρυθμούς της καθημερινότητάς μας. Ιδιαίτερα οι τηγανιτές πατάτες, είναι ένα τρόφιμο πολύ δημοφιλές σε πολλές χώρες και σε όλες τις ηλικιακές ομάδες.

Παρότι έχουν διεξαχθεί αρκετές έρευνες επικεντρωμένες κυρίως στη θερμική υποβάθμιση του ελαίου κατά το τηγάνισμα, το ενδιαφέρον πλέον στρέφεται προς τα θετικά της διατροφικής πρόσληψης των τηγανιτών τροφίμων, καθώς και σε τρόπους βελτίωσης της διαδικασίας τηγανίσματος. Συνθετικά και φυσικά αντιοξειδωτικά (με μια προτίμηση στα δεύτερα), επιστρατεύονται για τη δημιουργία ελαίων ανθεκτικότερων στη θερμική επεξεργασία, που μάλιστα θα προάγουν και την υγεία του καταναλωτή.

Θεωρήθηκε σκόπιμο λοιπόν, στην τρέχουσα μελέτη να εμπλουτιστεί ηλιέλαιο με πολυφαινόλες από εκχύλισμα φύλλων ελιάς και να χρησιμοποιηθεί σε 8 διαδοχικά οικιακά τηγανίσματα πατάτας σε φριτέζα. Σκοπός είναι α) να αξιολογηθεί το αποτέλεσμα του εμπλουτισμού, προσδιορίζοντας μέχρι ποιο τηγάνισμα διατηρούνται οι πολυφαινόλες στο έλαιο β) κατά πόσο μεταφέρονται πολυφαινόλες από το έλαιο στο τρόφιμο και μάλιστα μέχρι ποιο τηγάνισμα γ) η επίδραση του πολυφαινολικού περιεχομένου στη διατήρηση της βιταμίνης Ε δ) να γίνει μια διατροφική αξιολόγηση του τροφίμου που τηγανίστηκε με το εμπλουτισμένο έλαιο, όσον αφορά στο πολυφαινολικό περιεχόμενο και τέλος ε) να προταθεί ο αριθμός τηγανισμάτων που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα τέτοιο εμπλουτισμένο έλαιο.

Εδώ θα πρέπει να δικαιολογηθεί και η επιλογή του ηλιελαίου ως ενός ελαίου που χρησιμοποιείται ιδιαίτερα στο οικιακό τηγάνισμα, δίνοντας έμφαση στην προσπάθεια να εξασφαλιστούν οι συνθήκες συνθήκες του ελληνικού οικιακού τηγανίσματος. Η σκέψη ήταν να χρησιμοποιηθεί ένα έλαιο που προάγεται ως κατάλληλο για τηγάνισμα, το οποίο όμως θα υστερούσε στο πολυφαινολικό. Παράλληλα, επειδή, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του ηλιελαίου σε πολυακόρεστα λιπαρά, είναι ευάλωτο στις υψηλές θερμοκρασίες του τηγανίσματος, η σταθεροποίησή του με εμπλουτισμό αποτελεί ενδιαφέρουσα προοπτική.

Περίληψη

Το τηγάνισμα είναι μια από τις δημοφιλέστερες, γρηγορότερες και ευκολότερες μεθόδους παρασκευής φαγητού. Το ηλιέλαιο έχει προωθηθεί ως ένα «ελαφρύ» λάδι και χρησιμοποιείται συχνά στο οικιακό τηγάνισμα. Είναι πλούσιο σε βιταμίνη E, αλλά στερείται πολυφαινολικών συστατικών, τα οποία εμφανίζουν αντιοξειδωτική δράση. Η σημασία των αντιοξειδωτικών τόσο για την προστασία του ελαίου τηγανίσματος, όσο και για την ευεργετική τους επίδραση στην υγεία, έχει αποδειχθεί από σειρά ερευνητικών μελετών.

Στην παρούσα μελέτη έγινε εμπλουτισμός ηλιελαίου με εκχύλισμα από φύλλα ελιάς, πλούσιο σε ολεωρωπαΐνη και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε για οκτώ διαδοχικά τηγανίσματα πατατών, σε φριτέζα σε συνθήκες οικιακού τηγανίσματος. Οι πατάτες είναι ένα από τα δημοφιλέστερα τρόφιμα που καταναλώνονται τηγανισμένα. Για σύγκριση έγιναν επιπλέον τηγανίσματα με ηλιέλαιο αναφοράς, μη εμπλουτισμένο.

Στόχος της μελέτης αυτής ήταν να αξιολογηθεί μέχρι ποιο τηγάνισμα διατηρείται στο έλαιο η ολεωρωπαΐνη, κατά πόσο απορροφάται από το τρόφιμο και μέχρι ποιο τηγάνισμα καθώς και η επίδραση του προστιθέμενου πολυφαινολικού περιεχομένου στη διατήρηση της βιταμίνης E στο έλαιο στα διαδοχικά τηγανίσματα.

Η παραλαβή των πολυφαινολών τόσο από τα δείγματα του ελαίου, όσο και από αυτά των πατατών έγιναν με εκχύλιση με μεθανόλη. Ο προσδιορισμός της ολεωρωπαΐνης, καθώς και της βιταμίνης E έγιναν με χρωματογραφία HPLC.

Η περιεκτικότητα του εμπλουτισμένου ηλιελαίου σε ολεωρωπαΐνη μειώνεται με τα διαδοχικά τηγανίσματα. Ωστόσο, μετά το όγδοο τηγάνισμα (μετά από 88min θερμικής επεξεργασίας στους 170°C) παρατηρείται παρουσία ολεωρωπαΐνης.

Στις πατάτες που τηγανίστηκαν με το εμπλουτισμένο ηλιέλαιο, παρατηρείται εμπλουτισμός τους με την ολεωρωπαΐνη του ελαίου τηγανίσματος και για τα οκτώ διαδοχικά τηγανίσματα. Η περιεκτικότητά τους σε ολεωρωπαΐνη μειώνεται καθώς αυξάνεται ο αριθμός του τηγανίσματος με ρυθμό αντίστοιχο με αυτόν της μείωσης της ολεωρωπαΐνης στο έλαιο.

Η βιταμίνη E βρίσκεται σε υψηλότερη συγκέντρωση στο εμπλουτισμένο έλαιο σε σχέση με το έλαιο αναφοράς, στα δείγματα των διαδοχικών τηγανισμάτων κατά 16,2% κατά μέσο όρο. Η διαφορά αυτή στην κατακράτηση της βιταμίνης είναι εμφανής στην ανάλυση της α-, καθώς και της β- και γ- τοκοφερόλης, όχι όμως και της δ – τοκοφερόλης.

Abstract

Frying is one of the most popular, fastest and easiest methods of cooking. Sunflower oil has been promoted as a “light” oil and is often used in the domestic frying. It is rich in vitamin E, but it is deprived of polyphenol content, which have an antioxidant action. The role of antioxidants towards the prevention of oil decomposition and the protection and maintenance of human health has been documented by numerous research works.

In the present study sunflower oil was enriched with olive leaves extract, which is rich in oleuropein and was used for eight in succession deep – fryings of potatoes, in typical domestic frying conditions. Potatoes are used for the preparation of one of the most popular fried foods. For comparison, potatoes were also fried in blank sunflower oil under the same conditions.

The target of this study was to investigate the number of frying, up to which oleuropein maintains in the frying oil, the amount of oleuropein which is absorbed by the food in the successive fryings, as well as the effect of added phenols in the maintenance of vitamin E in the oil. The polyphenols were isolated from both the oils and potatoes by methanol extraction. The assessment of oleuropein and vitamin E was conducted by employing HPLC.

The content in oleuropein of the enriched oil decreases with the successive fryings. However, after the eighth frying (after 88min of thermal treatment in 170°C) 4% of the initial amount of oleuropein maintains in the frying oil.

All potatoes fried in the enriched sunflower oil, in the eight successive fryings were found to be enriched with oleuropein. Their content in oleuropein is decreased as the number of the frying is increased, in a rhythm equivalent of that of reduction of oleuropein concentration in the oil. Vitamin E was found to be of higher concentration in the enriched oil in comparison with the blank oil, in all samples of successive fryings (except the first one) at 16,2% on average. This difference in the detention of vitamin is obvious in the analysis of α - , as well as β - and γ -tocopherols, but not of δ – tocopherol.

Κεφάλαιο 1^ο

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΕΛΑΙΟ ΚΑΙ ΤΟ ΦΥΤΙΚΟ ΤΡΟΦΙΜΟ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΤΑ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑΤΑ

1.1 Η Πατάτα

α) Ιστορικά στοιχεία

Η πατάτα (*Solanum tuberosum*) ανήκει στην οικογένεια Solanaceae, άλλα μέλη της οποίας είναι οι τομάτες, τα τοματίνια, οι μελιτζάνες και οι πιπεριές. Το φαγώσιμο από τον άνθρωπο τμήμα του φυτού είναι ο βολβός. Υπάρχουν περίπου 100 διαφορετικά είδη εδώδιμων πατατών, τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το σχήμα, το χρώμα, το μέγεθος, το περιεχόμενο άμυλο και τη γεύση.

Το φυτό προέρχεται από την περιοχή των Άνδεων της Βόρειας Αμερικής. Οι ερευνητές υποστηρίζουν ότι η πατάτα καλλιεργούνταν από τους Ινδιάνους της περιοχής για 4000 με 7000 χρόνια περίπου. Η εισαγωγή της πατάτας έγινε από τους Ισπανούς θαλασσοπόρους του 16^{ου} αιώνα. Ο κύριος λόγος χρησιμοποίησής της ήταν η προστασία από το σκορβούτο στα καράβια, δεδομένου ότι είναι πλούσια σε βιταμίνη C. Ωστόσο δεν έγινε άμεσα ευρέως γνωστή, παρά τις προσπάθειες πολλών κυβερνήσεων να την προωθήσουν, καθ' ότι η καλλιέργειά της θεωρούταν σχετικά φτηνή. Ο κύριος λόγος της μη αποδοχής της πατάτας ήταν ότι τη θεωρούσαν δηλητηριώδη και μάλιστα υποστήριζαν ότι προκαλεί λέπρα. Επιπλέον κάποιοι την έβλεπαν με καχυποψία, καθώς δε γινόταν καμία αναφορά στη Βίβλο.

Η αύξηση της δημοτικότητας της πατάτας στην Ευρώπη οφείλεται σε δύο άτομα. Στις αρχές του 18^{ου} αιώνα ο αγρονόμος Parmentier κατέστρωσε ένα σχέδιο, σύμφωνα με το οποίο οι αγρότες μπορούσαν να κλέβουν πατάτες από τους Βασιλικούς Κήπους. Ακόμη ο ίδιος είναι υπεύθυνος για τη δημιουργία και την ευρεία αποδοχή του πουρέ, στον οποίο δε διακρίνονταν το ύποπτο λαχανικό. Ο Count Rumford, μέλος της Βρετανικής Επιστημονικής Ομάδας της Βασιλικής Κοινωνίας δημιούργησε μια παχύρρευστη σούπα από πατάτες και λαχανικά, την οποία οι Γερμανοί άρχισαν να καταναλώνουν ως ένα γευστικό και φτηνό γεύμα. (The World's healthiest food, <http://www.whfoods.com/genpage.php?tname=foodspice&dbid=48#descr>).

Σήμερα το κάποτε μη αποδεκτό αυτό τρόφιμο, είναι ένα από τα πλέον διαδεδομένα τρόφιμα ανά τον κόσμο και είτε είναι με μορφή πουρέ, ψητή, τηγανιτή, βραστή, στο φούρνο μικροκυμάτων, είτε με τη φλούδα είτε χωρίς, θεωρείται πάντα ένα εύκολο τρόφιμο ως κύριο συστατικό του γεύματος, ή ως συνοδευτικό.

β) Διατροφική αξία της πατάτας

Η ενεργειακή αξία της πατάτας είναι 133 θερμίδες / φλιτζάνι ψητής πατάτας. Είναι πλούσια σε υδατάνθρακες, με κυριότερη μορφή το άμυλο. Μικρό μέρος του αμύλου αυτού φαίνεται να παρουσιάζει παρόμοια πλεονεκτήματα με τις φυτικές ίνες (πχ προστατεύει ενάντια στον καρκίνο του εντέρου, βελτιώνει την ανοχή στη γλυκόζη, μειώνει τη χοληστερόλη του πλάσματος και τη συγκέντρωση των τριγλυκεριδίων, αυξάνει τον κορεσμό - Cummings et al. 1996; Hylla et al 1998; Raban et al. 1994)

Αποτελεί πολύ καλή πηγή βιταμίνης C (ένα φλιτζάνι περιέχει το 26% της ημερήσιας συνιστώμενης πρόσληψης) καλή πηγή βιταμίνης B6, (ένα φλιτζάνι περιέχει το 21% της ημερήσιας συνιστώμενης πρόσληψης) σιδήρου, χαλκού, μαγνησίου και φυτικών ινών. Ακόμη περιέχουν μια σειρά ενώσεων με αντιοξειδωτική δράση, όπως καροτενοειδή, καθώς επίσης και πρωτεΐνες όπως η πατατίνη, η οποία παρουσιάζει δράση εναντίον των ελευθέρων ριζών. (The World's healthiest food, <http://www.whfoods.com/genpage.php?tname=foodspice&dbid=48#descr>). Μελέτες έχουν δείξει ότι η πατάτα περιέχει παράγωγα καφεϊκού οξέος (χλωρογενικό οξύ) και ότι η βιοσύνθεσή τους εξαρτάται από εξωτερικούς παράγοντες, όπως το χτύπημα ή το γδάρσιμο. Αύξηση του χλωρογενικού παρατηρήθηκε μετά το χτύπημα και το κόψιμο της πατάτας (Tudela et al, 2002). Όσο για τη βιταμίνη E, αυτή εμφανίζεται αρκετά χαμηλότερη σε σχέση με αυτή των φύλλων, λόγω του ότι πρόκειται για βολβό που δεν έρχεται σε επαφή με το φως (Crowell EF, McGrath JM, Douches DS, 2007).

Πατάτα, ωμή, με τη φλούδα Θρεπτική αξία ανά 100 g			
Ενέργεια	80 kcal	Ριβοφλαβίνη (βιτ B2)	0,03 mg (2%)
Υδατάνθρακες	19 g	Νιασίνη (βιτ B3)	1,1 mg (7%)
Άμυλο	15 g	Βιταμίνη B6	0,25 mg (19%)
Διαιτητικές ίνες	2,2 g	Βιταμίνη C	20 mg (33%)
Λίπος	0,1 g	Ασβέστιο	12 mg (1%)
Πρωτεΐνες	2 g	Σίδηρος	1,8 mg (14%)
Νερό	75 g	Μαγνήσιο	23 mg (6%)
Θειαμίνη (βιτ. B1)	0,08 mg (6%)	Φόσφορος	57 mg (8%)
Νάτριο	6 mg (0%)	Κάλιο	421 mg (9%)
Τα ποσοστά είναι ανάλογα με τις συστάσεις των ΗΠΑ για ενήλικες			

Πηγή:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Potato>
Πίνακας 1.1.1: θρεπτική αξία της ωμής πατάτας με τη φλούδα

1.2 Ηλιέλαιο

α) Γενικά για τα έλαια

Τα έλαια αποτελούνται σε ποσοστό 95-99% από τριγλυκερίδια (Triglycerides, TG), που είναι μεικτοί εστέρες γλυκερόλης με ανώτερα λιπαρά οξέα. Τα λιπαρά οξέα έχουν αλυσίδα κυρίως με 14 έως 20 άτομα άνθρακα και μπορεί να είναι κορεσμένα ή ακόρεστα. Άλλα συστατικά είναι τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα οποία συνιστούν τη φυσική οξύτητα του ελαίου, σε ποσοστό συνήθως 0,5-5% (που σε ορισμένες περιπτώσεις φτάνει και μέχρι 8% ή και περισσότερο). Σε μικρότερη αναλογία του 1%, περιέχονται διάφορες φαινολικές ενώσεις και βιταμίνη E, που δρουν ως αντιοξειδωτικά, φωσφατίδια, φυτοστερόλες και ποικίλα ποσά βιταμίνης A και D. Επίσης τα διγλυκερίδια (Diglycerides, DG) και τα μονογλυκερίδια (Monoglycerides, MG), υπάρχουν συνήθως σε ποσοστό ανάλογο της οξύτητας. (Ανδρικόπουλος, 1999)

Το ηλιέλαιο ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των σπορελαίων, των ελαίων δηλαδή που λαμβάνονται με έκθλιψη ή με εκχύλιση των ελαιούχων καρπών και σπερμάτων διαφόρων φυτών και διατίθενται στην κατανάλωση μετά από κατάλληλη επεξεργασία εξευγενισμού. Πιο συγκεκριμένα το ηλιέλαιο είναι το έλαιο που λαμβάνεται (30-40%) με ψυχρή πίεση από τα σπέρματα του ηλιάνθου (*Helianthm annum*). Ως αποτέλεσμα προκύπτει διαυγές προϊόν, με ξανθοπό χρώμα και ελαφρά γλυκιά γεύση, πλούσιο σε πολυακόρεστα λιπαρά και ελεύθερο από τοξικές ουσίες (Ανδρικόπουλος, 1999). Το ηλιέλαιο είναι υγρό σε θερμοκρασία δωματίου και το ραφινρισμένο είναι διαυγές και έχει κεχριμπαρένιο χρώμα με ελαφριά οσμή ελαίου (wikipedia, sunfloweroil).

β) Λιπαρά οξέα ηλιελαίου

Στο ηλιέλαιο περιέχονται πολυακόρεστα και μονοακόρεστα λιπαρά οξέα, με χαμηλή περιεκτικότητα σε κορεσμένα (National Sunflower Association, <http://www.sunflowernsa.com/health/>). Συγκεκριμένα, περιέχονται υψηλά επίπεδα πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (69%), με αναλογία πολυακόρεστων προς κορεσμένα λιπαρά οξέα ίση με 6,4, 69% C18:2ω-6 και λιγότερο από 0,1% C18:3ω-3 (Meydani, 1991). Είναι πλούσιο σε λινελαϊκό οξύ -ένα από τα απαραίτητα λιπαρά οξέα για τον ανθρώπινο οργανισμό- σε τριγλυκεριδική μορφή, ενώ σύμφωνα με τη British Pharmacopoeia περιέχει παλμιτικό οξύ σε ποσοστό 4-9%, στεαρικό οξύ σε ποσοστό 1-7%, ελαϊκό οξύ 14-40% και λινελαϊκό σε ποσοστό 48-74%. Η λιπιδική σύσταση του ηλιελαίου, ωστόσο επηρεάζεται ισχυρά από γενετικούς και κλιματολογικούς παράγοντες.

Με βάση το λιπιδικό προφίλ του μπορούμε να διακρίνουμε τρεις τύπους ηλιελαίου: high

linoleic, high oleic και mid oleic. Το υψηλό σε λινελαϊκό οξύ ηλιέλαιο συνήθως περιέχει τουλάχιστον 69% λινελαϊκό, ενώ το υψηλό σε ελαϊκό οξύ ηλιέλαιο τουλάχιστον 82% ελαϊκό (wikipedia, sunfloweroil).

Σύσταση ηλιελαίου σε λιπαρά οξέα που προσδιορίστηκαν με GC εκφρασμένα σε ποσοστό των ολικών λιπαρών οξέων			
Λιπαρό οξύ	Ποσοστιαία αναλογία	Λιπαρό οξύ	Ποσοστιαία αναλογία
C12:0	nd - 0,1%	C18:3	nd - 0,3%
C14:0	nd - 0,2%	C20:0	0,1 - 0,5%
C16:0	5 - 7,6%	C20:1	nd - 0,3%
C16:1	nd - 0,3%	C20:2	nd
C17:0	nd - 0,2%	C22:0	0,3 - 1,5 %
C16:1	nd - 0,1%	C22:1	nd - 0,3%
C18:0	2,7 - 6,5%	C22:2	nd
C28:1	14 - 39,4%	C24:0	nd - 0,5%
C18:2	48,3 - 74%	C24:1	nd

Πηγή: Codex standard for named vegetable oils – Codex-stan 210 – (Amended 2003, 2005)

Πίνακας 1.2.1: Σύσταση ηλιελαίου σε λιπαρά οξέα

Βιταμίνη E

Το ηλιέλαιο είναι το πλουσιότερο φυτικό έλαιο σε α-τοκοφερόλη (Allen,1997, Davidson et al., 1996).

Επίπεδα τοκοφερολών και τοκοτριενολών στο ακατέργαστο ηλιέλαιο (mg/kg)	
α-τοκοφερόλη	403 - 935
β-τοκοφερόλη	nd - 45
γ-τοκοφερόλη	nd - 34
δ-τοκοφερόλη	nd - 7,0
α-τοκοτριενόλη	nd
γ-τοκοτριενόλη	nd
δ-τοκοτριενόλη	nd

Πηγή: Codex standard for named vegetable oils – Codex-stan 210 – (Amended 2003, 2005)

Πίνακας 1.2.2: Σύσταση ακατέργαστου ηλιελαίου σε τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες

Στερόλες

Το ηλιέλαιο περιέχει ποικιλία στερολών σε διάφορες συγκεντρώσεις, όπως φαίνεται και στον ακόλουθο πίνακα, όπου παρουσιάζονται οι στερόλες του ακατέργαστου ηλιελαίου σε ποσοστό των ολικών. Αξιοσημείωτη είναι η απουσία χοληστερόλης (<http://www.nutritiondata.com/facts>, sunflower oil).

σύσταση ακατέργαστου ηλιελαίου σε στερόλες, ως ποσοστό ολικών στερολών	
Στερόλη	Ποσοστιαία αναλογία
cholesterol	nd - 0,7%
Brassicasterol	nd - 0,2%
Campesterol	6,5 - 13,0%
Sigmasterol	6,0 - 13,0%
Beta - sitosterol	50 - 70%
Delta-5 avenasterol	nd - 6,9%
Delta-7stigmasterol	6,5 - 24%
Delta-7-avenasterol	3,0 - 7,5%
total sterols (mg/kg)	2400 - 5000

Πηγή: Codex standard for named vegetable oils – Codex-stan 210 – (Amended 2003, 2005)

Πίνακας 1.2.3: Σύσταση ακατέργαστου ηλιελαίου σε στερόλες

Λοιπά συστατικά

Το ηλιέλαιο περιέχει καροτενοειδή, κηρούς και λεκιθίνη. Οι πολυφαινόλες απουσιάζουν πλήρως από το ηλιέλαιο, σύμφωνα με τον Ferrara et al (2000). Το ακατέργαστο ηλιέλαιο περιέχει κάποια συστατικά ορισμένα από τα οποία είναι αδιάλυτα στο λάδι (υπολείμματα καρπού, υγρασία, κηρώδεις ουσίες), και άλλα διαλυτά (ελεύθερα λιπαρά οξέα, φωσφατίδια, κόμμεα, ίχνη μετάλλων, έγχρωμες ουσίες, κηρούς κ.α.), τα οποία το καθιστούν ακατάλληλο προς βρώση. Ορισμένα από τα παραπάνω συστατικά, όπως τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα φωφσολιπίδια και οι χρωστικές αντιδρούν με τα ίχνη μετάλλων προάγοντας την οξείδωση της λιπαρής ύλης. Τα συστατικά αυτά απομακρύνονται με τη διαδικασία του εξευγενισμού και έτσι το έλαιο καθίσταται εδώδιμο (Allen, 1997).

Συστατικά ηλιελαίου	Ποσότητα / 14 g (1Tbs)	Συστατικά ηλιελαίου	Ποσότητα / 14 g (1Tbs)
Ενέργεια	119 Kcal	18:01	7698 mg
Ολικά λιπαρά	13,5 g	undifferentated	7698 mg
Κορεσμένα λιπαρά	1,2 g	18:01 c	28,5 mg
		20:01	
		Πολυακόρεστα	
14:00	7,7 mg	λιπαρά	3,9 g
		18:02	
16:00	570 mg	undifferentiated	3905 mg
17:00	5,0 mg	18:02 n-6 c,c	3875 mg
18:00	481 mg	18:02 i	29,6 mg
20:00	40,1 mg	18:03	5 mg
22:00	113 mg	18:3 n-3 c,c,c	5 mg
Μονοακόρεστα	~	ολικά ω-3 λιπαρά	5,0 mg
18:01	7,7 g	ολικά ω-6 λιπαρά	39,05 mg

16:01 undifferentated	12,8 mg	α-τοκφερόλη	5,5 mg
16:01 c	12,8 mg	βιταμίνη Κ	0,7mcg
16:01 t	~	χοληστερόλη	0,0 mg

Πηγή: NutritionData.com Nutrition Facts Calorie Countet.url

Πίνακας 1.2.4: Σύσταση ηλιελαίου

Ιδιότητες - Χρήσεις - Εφαρμογές

Η παραγωγή εδωδιμου ηλιέλαιου από ακατέργαστο λάδι προερχόμενο από σπόρους του φυτού «*Helianthus annuus*» είναι ευρέως διαδεδομένη σε ολόκληρο τον κόσμο. Αυτό συμβαίνει τόσο για την χαμηλή τιμή του, όσο και για τη σημαντική διατροφική του αξία για τον άνθρωπο. Επίσης, το υψηλό σημείο καπνού, η ήπια γεύση του και η διαύγεια του, έχουν ως αποτέλεσμα την προτίμησή του για διάφορες χρήσεις (τηγάνισμα, αρτοποιία, σαλάτες, δημιουργία μαργαρίνης) (O'Brien, 2004).

Το ηλιέλαιο χρησιμοποιείται όπως τα περισσότερα σπορέλαια στην παρασκευή πολλών προϊόντων. Αυτό βέβαια γίνεται με την εφαρμογή και άλλων σταδίων επεξεργασίας όπως υδρογόνωση και διεστεροποίηση, για την παραγωγή μαγιονέζας, λαδιού για σαλάτα, λαδιού τηγανίσματος, μαγειρικών λιπών (μαργαρίνη, μιναρίνη) και αδρόκοκκου λίπους (vanaspati) το οποίο χρησιμοποιείται κατά βάση από Ινδούς (www.technichem.com, O'Brien, 2004).

Το ηλιέλαιο είναι πλούσιο σε βιταμίνη E, πλούσιο σε πολυακόρεστα λιπαρά και χαμηλό σε κορεσμένα και trans λιπαρά. Οπότε προσφέρεται για χρήση μαζικής εμβέλειας. Μια σειρά από γνωστές εταιρείες παραγωγής snack το έχουν υιοθετήσει ως πρώτη ύλη (Wikipedia).

Εκτός από τις εφαρμογές του ηλιελαίου στη μαγειρική και τη ζαχαροπλαστική, έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί και με άλλους τρόπους όπως για παράδειγμα ως καύσιμη ύλη, βοηθητική ουσία σε ελαιοχρώματα, συστατικό σε τροφές ζώων, σε καλλυντικά και άλλα (O'Brien, 2004).

Τα τελευταία χρόνια το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί προς το ελαιόλαδο, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς του σε κορεσμένα και trans λιπαρά καθώς και του χαμηλού πολυφαινολικού περιεχομένου του. Το ηλιέλαιο παρά τη χαμηλή του περιεκτικότητα σε κορεσμένα και trans λιπαρά, στερείται πολυφαινολών. Θα ήταν ενδιαφέρον, λοιπόν να μελετηθεί η συμπεριφορά ενός εμπλουτισμένου με εκχύλισμα φύλλων ελιάς ηλιελαίου σε διαδοχικά τηγανίσματα, όπως συνήθως χρησιμοποιείται σε οικιακή αλλά οπωσδήποτε και σε βιομηχανική κλίμακα.

ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

2.1 Τηγάνισμα

Το τηγάνισμα είναι μια από τις παλαιότερες μεθόδους παρασκευής τροφίμων. Βελτιώνει τα χαρακτηριστικά των τροφίμων με το σχηματισμό αρωματικών ενώσεων, ελκυστικού χρώματος και κρούστας.

Στο τηγάνισμα, αν και πανάρχαια διαδικασία μαγειρέματος, έχει δοθεί η πρέπουσα επιστημονική προσοχή μόλις τα τελευταία πενήντα χρόνια, έτσι ώστε να μελετηθεί ως ένα σύστημα, αποτελούμενο από το έλαιο, το φαγητό, τη συσκευή τηγανίσματος και την όλη διαδικασία γενικότερα. (Stier, 2000)

Τεχνολογικά ορίζεται ως η θερμική επεξεργασία του τροφίμου με απώτερο σκοπό:

- 1 να γίνει το φαγητό πιο ασφαλές προς βρώση, καθώς εξουδετερώνονται παθογόνοι μικροοργανισμοί και τοξίνες, υπεύθυνες για τροφογενείς ασθένειες
- 2 να παρεμποδιστεί η αλλοίωση του τροφίμου από μικροοργανισμούς
- 3 να διαμορφωθούν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τροφίμου σε εκείνα τα επιθυμητά του μαγειρεμένου φαγητού, όπως το χρώμα, το άρωμα και η υφή
- 4 να γίνει το φαγητό πιο εύπεπτο από τη μετουσίωση και υδρόλυση των δομικών πρωτεϊνών (κρέας, ψάρια) και των πολυσακχαριτών (λαχανικά) (Μπόσκου, 2005).

Υπάρχουν τρεις αναγνωρισμένοι τύποι τηγανίσματος:

- 1 τηγάνισμα σε τηγάνι (Pan-frying, Shallow frying)

Κατά το τηγάνισμα σε τηγάνι ή ρηχό τηγάνισμα, το τρόφιμο μαγειρεύεται σε έλαιο ή σε λίπος του οποίου η στάθμη δεν ξεπερνά το ύψος του τροφίμου. Ουσιαστικά, μέρος και ενίοτε το σύνολο του ελαίου απορροφάται από τα τρόφιμα κατά τη διάρκεια του μαγειρέματος (McSavage et al, 2001). Η μετάδοση της θερμότητας γίνεται με μεταφορά από το έλαιο ή το λίπος στο τρόφιμο. Η θερμοκρασία σε αυτόν τον τύπο τηγανίσματος κυμαίνεται από 120 έως 180° C. Σκοπός του ρηχού τηγανίσματος είναι να αποκτήσει το τρόφιμο εκείνα τα ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τηγανιτού, που οφείλονται κυρίως στην ομοιογενή θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία και την απορρόφηση του εδωδιμου ελαίου (Μπόσκου, 2005).

- 2 Οικιακό τηγάνισμα σε φριτέζα (Batch Deep-frying)

Η τεχνική του οικιακού τηγανίσματος σε φριτέζα περιλαμβάνει τη χρήση του μεγαλύτερου όγκου ελαίου, έτσι ώστε ο συνολικός όγκος του τροφίμου να είναι βυθισμένος στο έλαιο. Συνεπώς, μόνο ένα μικρό μέρος του ελαίου απορροφάται από το τρόφιμο (McSavage et al,

2001). Η μετάδοση της θερμότητας γίνεται με μεταφορά από το έλαιο ή το λίπος στο τρόφιμο και η θερμοκρασία του τηγανίσματος κυμαίνεται από 140 έως 220° C (Μπόσκου, 2005).

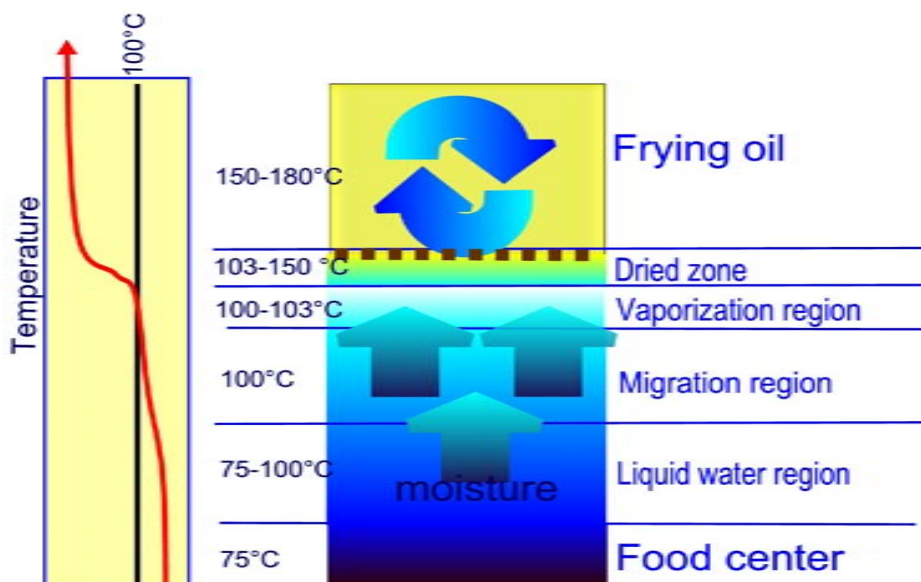
Το βαθύ τηγάνισμα είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος επεξεργασίας των ελαίων ή των λιπών υψηλής θερμοκρασίας. Η μέθοδος είναι τόσο διαδεδομένη καθ' ότι έχει ως αποτέλεσμα τρόφιμα με χαρακτηριστική και επιθυμητή γεύση, χρυσό – καφέ χρώμα και τραγανή υφή. Ενδεικτικό παράδειγμα είναι ότι στις Ηνωμένες Πολιτείες το 1994 χρησιμοποιήθηκαν περίπου 12 δισεκατομμύρια πάουντς ελαίων και λίπος για τηγάνισμα (USDA, 1995).

3 Συνεχές τηγάνισμα σε φριτέζα (Continuous Deep-frying)

Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την προσθήκη των τροφίμων στη συσκευή τηγανίσματος, στην οποία έχει προστεθεί πολύ μεγάλη ποσότητα ελαίου. Χρησιμοποιείται κυρίως σε μονάδες εστίασης και βιομηχανίες τροφίμων, μικρής ή μεγάλης κλίμακας (McSavage et al., 2001).

2.2 Ιστορία τηγανίσματος

Πολλοί πιστεύουν ότι το τηγάνισμα έχει τις ρίζες του στις αρχές του 1950, αν και στην πραγματικότητα πρόκειται για πολύ αρχαιότερη διαδικασία προετοιμασίας φαγητού. Έχει τις καταβολές του στην Κίνα, όπου συνήθιζαν να προμαγειρεύουν τα τρόφιμα πριν τα ψήσουν. Ωστόσο η διαμόρφωσή του στη μορφή που το γνωρίζουμε σήμερα, απαιτούσε την ανάπτυξη και μαζική παραγωγή βιομηχανικής και οικιακής ψύξης καθώς και την ανάπτυξη επιστημονικού πακεταρίσματος και της τεχνολογίας της έκθλιψης. Έτσι, η μαγειρική αυτή τέχνη, όπως χαρακτηρίστηκε 9 χρόνια πριν σε μια σύντομη διάλεξη για το τηγάνισμα στο Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνιας από τον Grob της Frymaster, μιας από τις μεγαλύτερες κατασκευαστικές εταιρείες σκευών τηγανίσματος, εξελίχθηκε σε επιστήμη (Stier, 2000).



Σχήμα

2.3.1: μεταφορά μάζας και θερμότητας κατά το τηγάνισμα *Πηγή:* Gertz, 2004, (<http://www.dgftt.de/material/hagen2004/kochhar.pdf>)

2.3 Διαδικασία τηγανίσματος

Τα μοντέλα τηγανίσματος μπορεί να είναι πολύ πολύπλοκα στην κατανόησή τους, καθώς εμπλέκονται σε αυτά ενεργειακές και θερμοδυναμικές παράμετροι, μεταφορά θερμότητας (από το έλαιο στο τρόφιμο), αλλά και μάζας (απορρόφηση ελαίου από το τρόφιμο και μεταφορά υγρασίας από το τρόφιμο στο περιβάλλον έλαιο), (Moreira, 2002), όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.3.1.

Για τη διαδικασία του τηγανίσματος είναι απαραίτητη η μεταφορά θερμότητας από το υδρόφοβο μέσο (το έλαιο) στο πιο υδρόφιλο μέσο (το φαγητό) (Stier, 2000). Ως αποτέλεσμα το τρόφιμο θερμαίνεται γρήγορα και καλύπτεται με ατμό, όταν το νερό της επιφάνειάς του αγγίζει το σημείο ζέσης του. Η θερμοκρασία του ελαίου μειώνεται και του τροφίμου αυξάνεται σταδιακά μέχρις ότου το περιεχόμενο νερό να φτάσει τους 100°C (Μπόσκου, 1997)

Παράλληλα το νερό του τροφίμου μετακινείται σταδιακά προς την επιφάνεια του τροφίμου (τα εξωτερικά στρώματα), με αποτέλεσμα να εμφανίζονται δύο διακριτές περιοχές: α) η αφυδατωμένη επιφάνεια, όπου λαμβάνουν μέρος οι περισσότερες αλλαγές και β) το εσωτερικό (Dobarganes et al, 2000). Έτσι μιλάμε για ένα μοντέλο αφυδάτωσης, ως αποτέλεσμα μεταφοράς της περίσσειας υγρασίας, καθώς και των διαλυμένων στο νερό συστατικών, στο περιβάλλον έλαιο. Τα συστατικά του τροφίμου που διηθούνται στο έλαιο έχουν ως αποτέλεσμα τη μετατροπή της σύστασης του ελαίου από σχεδόν καθαρά τριγλυκεριδική (>96%) σε μίγμα εκατοντάδων συστατικών. Η νέα αυτή σύσταση του ελαίου, σε συνδυασμό με την απορρόφηση

οξυγόνου που παρατηρείται κατά την επαφή του ελαίου με τον ατμοσφαιρικό αέρα οδηγούν στην υποβάθμιση του ελαίου (Stier, 2000).

Κάτι που δεν μπορεί να παραβλεφθεί είναι ότι κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος το φαγητό απορροφά έλαιο. Η απορρόφηση αυτή κυμαίνεται από 8 με 25%, ανάλογα με τις συνθήκες τηγανίσματος και το προϊόν που τηγανίζεται (Nurhan Dunford, FAPC). Αξιοσημείωτο είναι ότι η διείσδυση του ελαίου λαμβάνει χώρα κατά κύριο λόγο στο τέλος της διαδικασίας, καθώς επίσης κι ότι δε συμβαίνει ταυτόχρονα με την απομάκρυνση του νερού (Gertz, 2004)

Οι κύριοι παράμετροι που επηρεάζουν τη διαδικασία της αφυδάτωσης του τροφίμου και την απορρόφηση του ελαίου είναι θερμοκρασία και ο χρόνος τηγανίσματος. Γενικότερα ισχύει ο κανόνας ότι όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία τόσο χαμηλότερη είναι η απορρόφηση του ελαίου ενώ αντίθετα, χαμηλή θερμοκρασία μπορεί να οδηγήσει σε υπερβάλλουσα απορρόφηση ελαίου από την επιφάνεια του τροφίμου. (Dobarganes et al, 2000). Άλλοι παράμετροι είναι φυσικά το ίδιο το τρόφιμο (π.χ. σύσταση, δομή επιφάνειας, υγρασία, περιεκτικότητα σε λίπος, σχήμα, λόγος επιφάνειας προς βάρος και κατά πόσο έχει προτηγανιστεί ή όχι) (Fillon et al, 1998, Pinthus et al, 1995, Saguy et al, 1995), το χρησιμοποιούμενο έλαιο και η ποιότητά του. Η επίδραση της ποιότητας του ελαίου αποδίδεται στο σχηματισμό ενώσεων αποικοδόμησης, οι οποίες αυξάνουν

την πολικότητα του ελαίου τηγανίσματος (Alim, Morton, 1974).

% απορροφούμενο έλαιο από τηγανιτά τρόφιμα	
potato chips	34,6
corn chips	33,4
tortilla chips	26,2
doughnuts (plain)	22,9
onion rings	18,7
chicken breast-breaded	18,1
fish fillet-battered or breaded	12,9

Πηγή: Saguy & Dana, *J. Food Engin.* 56 (2003) 143-152

Πίνακας 2.3.1: % απορροφούμενο έλαιο από διάφορα τρόφιμα κατά το τηγάνισμα

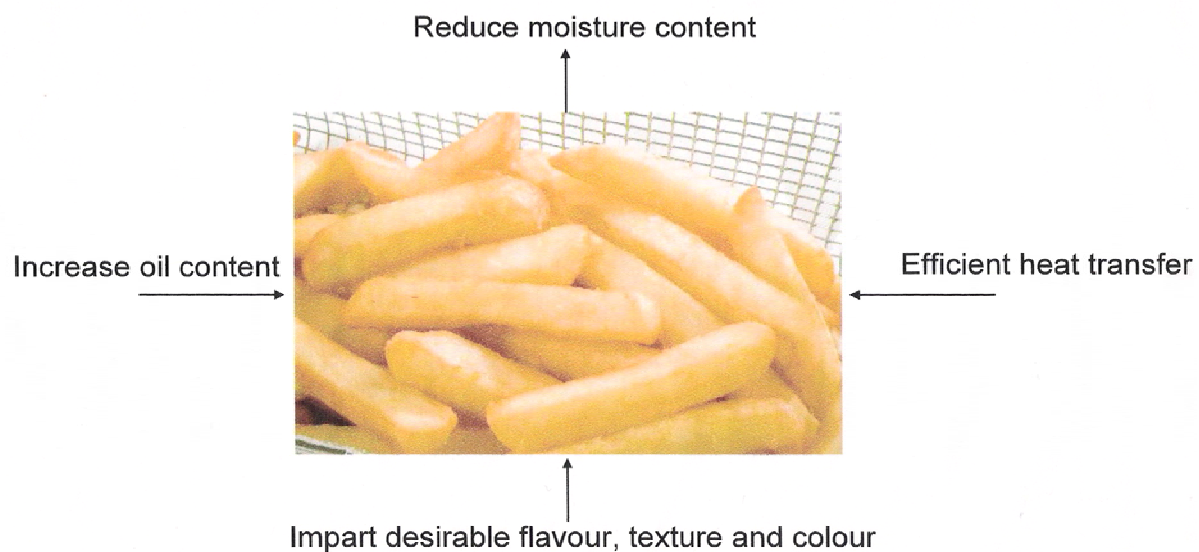
2.4 Σχετικά με τις τηγανιτές πατάτες...

Η διαδικασία κατά το τηγάνισμα των πατατών έχει ως εξής:

- Η πατάτα αρχίζει να θερμαίνεται από την εξωτερική επιφάνεια προς τα μέσα
- Το περιεχόμενο νερό αρχίζει να βράζει

- Αρχίζει να σχηματίζεται η εξωτερική κρούστα
- στο στάδιο αυτό δεν πραγματοποιείται απορρόφηση ελαίου από το τρόφιμο λόγω του φράγματος του ατμού
- το εσωτερικό θερμαίνεται και μαγειρεύεται στους $\sim 100^{\circ}\text{C}$ (Gertz, 2004)

Η απορρόφηση ελαίου από τις πατάτες κατά το τηγάνισμα έχει υπολογιστεί στο 6,1 – 12,8%, ανάλογα με το έλαιο και τη μέθοδο τηγανίσματος (Andrikopoulos et al., 2002)



Πηγή: Gertz, 2004

2.5 Μεταβολές κατά το τηγάνισμα

Κατά τη διαδικασία του τηγανίσματος, τα λάδια εκτίθενται συνεχώς ή διακεκομμένα σε υψηλές θερμοκρασίες με την παρουσία αέρα και υγρασίας. Κάτω από αυτές τις συνθήκες ευνοείται ο σχηματισμός διαφόρων πτητικών και μη προϊόντων θερμοοξειδωτικής αλλοίωσης. Ο σχηματισμός των πτητικών ενώσεων ευθύνεται για τις φυσικές αλλαγές των λαδιών καθώς και τις χημικές. (Δημητρόπουλος, 1996)

Αξιοσημείωτοι είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν το βαθμό υποβάθμισης του ελαίου και αυτοί είναι η φύση του ελαίου (γενικά κάτω από τις ίδιες συνθήκες, έλαια με υψηλότερα επίπεδα ακόρεστων λιπαρών οξέων υφίστανται μεγαλύτερες ποσοτικά αλλαγές στη σύσταση των τριγλυκεριδίων), η θερμοκρασία και ο χρόνος τηγανίσματος, η παρουσία αντιοξειδωτικών και οι συνθήκες τηγανίσματος (Τζαμτζής, 2000).

A) Φυσικές μεταβολές

Οι μεταβολές αυτές αφορούν στην αύξηση της αφρίζουσας υφής, της λιπαρότητας, στη σκούρινη του χρώματος, αλλοίωση της οσμής και της γεύσης, αύξηση του ιξώδους καθώς και στη μείωση του σημείου καπνού. (Warner, 1999)

B) Χημικές μεταβολές

Κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος πολλές χημικές αντιδράσεις, όπως υδρόλυση, οξείδωση και πολυμερισμός λαμβάνουν χώρα και τα έλαια αποσυντίθενται προς το σχηματισμό πτητικών και μη πτητικών μονομερών και πολυμερών ενώσεων. (Warner, 1999)

1) Υδρόλυση

Υδρολυτικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα καθώς το τρόφιμο τοποθετείται στο έλαιο, που βρίσκεται σε θερμοκρασία τηγανίσματος, λόγω της υγρασίας του τροφίμου. Ως αποτέλεσμα σχηματίζονται μονό-, δι- γλυκερίδια, ελεύθερα λιπαρά οξέα και γλυκερόλη, κάτι που τελικά οδηγεί στο σχηματισμό πτητικών ενώσεων και στην υποβάθμιση του σημείου καπνού (Dobarganes et al, 2000).

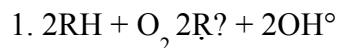
Η έκταση της υδρόλυσης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία του ελαίου, η επιφάνεια επαφής του ελαίου και του τροφίμου και το ποσοστό νερού και ατμού. Επιπλέον, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και τα χαμηλού μοριακού βάρους προϊόντα οξείδωσης, ενισχύουν την υδρόλυση με την παρουσία ατμού κατά το τηγάνισμα. Τα προϊόντα υδρόλυσης αυτά μειώνουν τη σταθερότητα του ελαίου, ενώ αποτελούν και δείκτες εκτίμησης της ποιότητας του ελαίου (Warner, 1999)

2) Οξείδωση

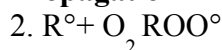
Κατά την επαφή του ελαίου με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ενεργοποιούνται μια σειρά από αντιδράσεις, που οδηγούν στο σχηματισμό ελευθέρων ριζών, υπεροξειδίων και συζευγμένων διενοϊκών οξέων, σαν αποτέλεσμα της απομάκρυνσης ατόμων υδρογόνου από τη θέση α, ως προς τον ακόρεστο διπλό δεσμό. Για το λόγο αυτό οι λιπαρές ύλες που περιέχουν ακόρεστα λιπαρά οξέα είναι περισσότερο ευαίσθητες στην οξείδωση. (Κυριτσάκη, Τσίγκου, Πολυμενόπουλος, 1985) Ο μηχανισμός οξείδωσης είναι παρόμοιος με αυτόν της αυτοοξείδωσης στους 25°C, ωστόσο, τα ασταθή πρωτογενή οξειδωμένα προϊόντα (υπεροξειδία) αποσυντίθενται περαιτέρω στους 190°C, σε δευτερογενή προϊόντα (αλδεύδες και κετόνες). Τα δευτερογενή αυτά προϊόντα είναι πτητικά και συνεισφέρουν σημαντικά στην οσμή του ελαίου και τη γεύση του τηγανισμένου τροφίμου (Warner, 1999) Η αυτοοξείδωση των ελαίων έχει τρία στάδια: την

έναρξη, τη διάδοση και τον τερματισμό. Η έναρξη οφείλεται στο σχηματισμό των πρώτων ελεύθερων ριζών, ενώ στη διάδοση κάθε σχηματιζόμενη ρίζα αντιδρά με ένα ουδέτερο μόριο και δίνει μια νέα ρίζα. Η νέα αυτή ρίζα αντιδρά με άλλο μόριο, μέχρι ότου όλες οι ελεύθερες ρίζες αντιδράσουν προς προϊόντα που δεν παρέχουν πλέον νέες ρίζες (τερματισμός) (βλ. σχήμα) (Μπόσκου, 200

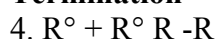
Initiation



Propagation



Termination



RH – unsaturated fatty acid in which the H is attached to a carbon adjacent to a double bond

R[•] - free radical formed in the reaction (alkyl radical)

ROO[•] – hydroperoxide radical

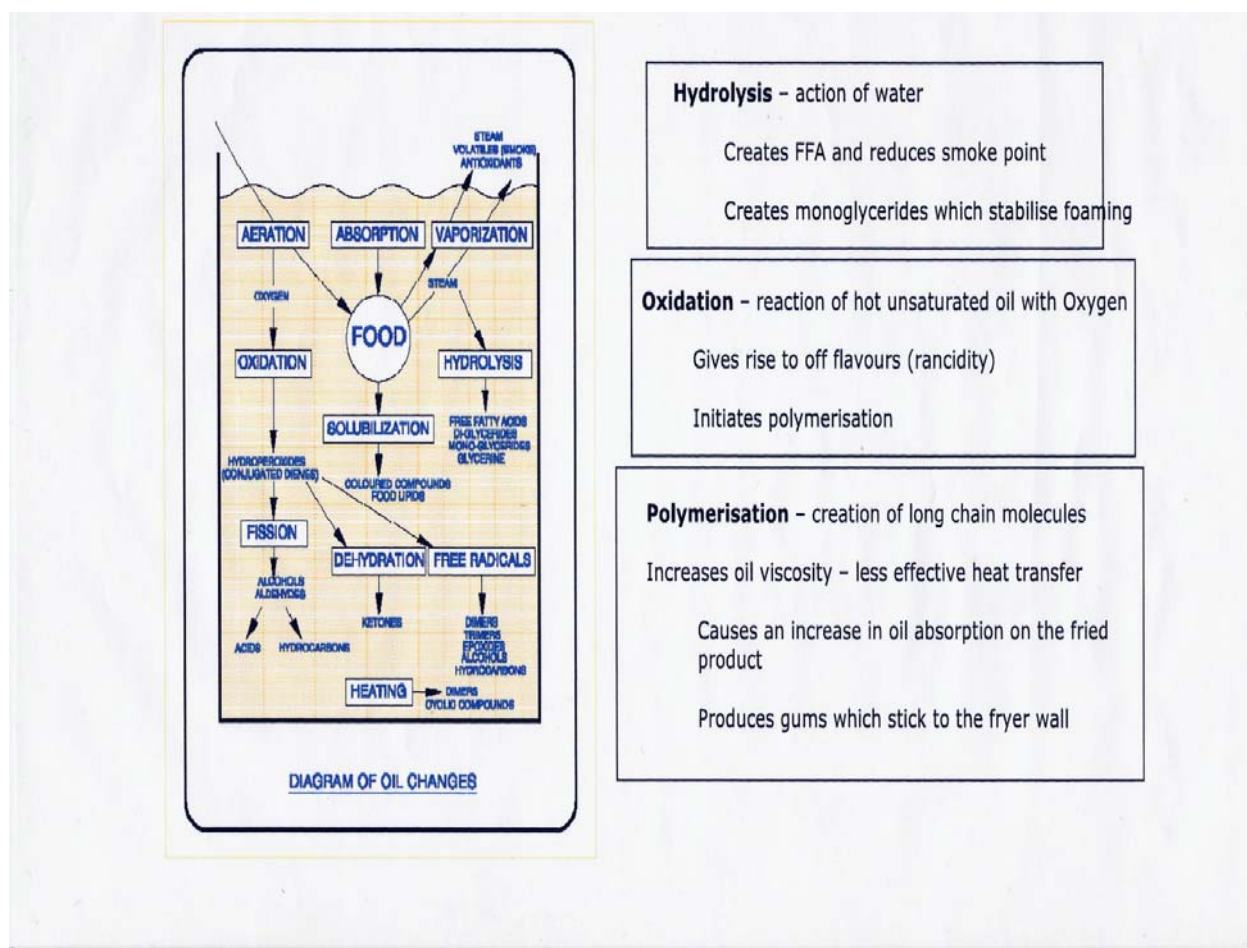
ROOH - hydroperoxides

Πηγή: Μπόσκου, 1997, Χημεία Τροφίμων

Σχήμα 2.5.1: μηχανισμός ελευθέρων ριζών

3) Πολυμερισμός

Η έκθεση μιας λιπαρής σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί πολυμερισμό των ακόρεστων οξέων, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενώσεων με μεγάλο μοριακό βάρος και πολικότητα (Μπόσκου, 2004). Τα πολυμερή μπορούν να σχηματιστούν από ελεύθερες ρίζες ή τριγλυκερίδια μέσω της αντίδρασης Diels-Alder. Ο πολυμερισμός είναι και υπεύθυνος για τη γλοιώδη υφή του ελαίου (Warner, 1999).



Σχήμα 2.5.1: υδρόλυση, οξείδωση και πολυμερισμός κατά το τηγάνισμα

Πηγή: Gertz, 2004

2.6 Επίδραση του τηγανίσματος σε συστατικά των ελαίων

α) λιπαρά οξέα

Όπως εξηγήθηκε και παραπάνω, κατά τις υδρολυτικές μεταβολές των ελαίων παράγονται ελεύθερα λιπαρά οξέα με την παρουσία της υγρασίας του τροφίμου ως τελικά προϊόντα της οξείδωσης (Fritsch, 1981). Ωστόσο, οι υδρολυτικές αντιδράσεις αυτές είναι μικρής σημασίας ή δεν λαμβάνουν καθόλου χώρα. Οι κυριότεροι μηχανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την υποβάθμιση των λιπαρών οξέων είναι ο πολυμερισμός και η οξείδωση (Gertz, 2004).

Ως προς τα απαραίτητα λιπαρά οξέα, λινελαϊκό και λινολενικό οξύ, έχει αποδειχθεί μία παράλληλη με τη δημιουργία παραπροϊόντων μείωση, η οποία εξαρτάται από το είδος του ελαίου ή του λίπους καθώς και από τις παραμέτρους του τηγανίσματος. Τόσο στο βαθύ τηγάνισμα όσο και στο ρηχό μετά από 10 διαδοχικά τηγανίσματα, βρέθηκαν μικρές αλλαγές στο λιπιδικό προφίλ, με πιο χαρακτηριστική αλλαγή τη μείωση του λινελαϊκού προς παραγωγή οκτανοϊκού οξέως (Andrikopoulos et al., 2001).

β) βιταμίνη E

Τα εδώδιμα φυτικά έλαια περιέχουν φυσικά αντιοξειδωτικά, όπως η βιταμίνη E, που εμποδίζουν την οξείδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Η βιταμίνη E αποτελείται από την α-, β-, γ- και δ τοκοφερόλη, με την α- τοκοφερόλη να εμφανίζει το 60% της δραστηριότητας της βιταμίνης, ακολουθούμενη από τις β-, γ- και δ- με δραστηριότητα περίπου 30%, 1,5% και 0,1% αντιστοίχως. (Chow Ching, 1985).

Η βιταμίνη E είναι ευαίσθητη στις υψηλές θερμοκρασίες και χάνεται σε κάποιο ποσοστό κατά το τηγάνισμα. Τα προϊόντα αποσύνθεσης της οξειδωμένης τοκοφερόλης είναι κυρίως πολυμερή, υδροξυ-ενώσεις και κινόνες (Μπόσκου, 2004). Ωστόσο, οι Simmone & Eitenmiller (1998) έδειξαν ότι η α-τοκοφερόλη κατά τη θέρμανση σπορέλαιων στους 185°C είναι πιο σταθερή σε σχέση με τα άλλα ομόλογα και τις τοκοτριενόλες. Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι τα τηγανιτά τρόφιμα αποτελούν καλή πηγή βιταμίνης E (Fillion & Henry, 1998) και ότι είναι αρκετά σταθερή θερμικά (Fergus Clydesdale, 1979). Εξάλλου η εναπομείνασα βιταμίνη E κατά τη διάρκεια 8 διαδοχικών τηγανισμάτων, χωρίς συμπλήρωση με φρέσκο λάδι ενδιάμεσα, κυμαίνεται μεταξύ 85 – 90 % (μετά το 1^ο τηγάνισμα) και μεταξύ 15 – 40 % (μετά το 8^ο τηγάνισμα), εκτός από τις β- και γ- τοκοφερόλες του ηλιελαίου, που μετά το 6^ο τηγάνισμα εξαφανίζονται. (Andrikopoulos et al, 2002). Συγκεκριμένα για το ηλιέλαιο η σταθερότητα των ομολόγων της βιταμίνης E ακολουθεί την εξής σειρά: α-τοκ>δ-τοκ>β-τοκ>γ-τοκοτριεν.

γ) πολυφαινόλες

Η αξιολόγηση της επίδρασης της θερμικής επεξεργασίας των ελαίων στις πολυφαινόλες είναι σχετικά δύσκολη, καθ' ότι εξαρτάται από το είδος και το φαινολικό περιεχόμενο του ελαίου. Οι ταννίνες έχουν αναγνωριστεί από διάφορες μελέτες ως καλά αντιστεκόμενες στη θερμική οξείδωση. Η Htyr-EDA παραμένει σταθερή (80%) ακόμα και μετά το 8^ο βαθύ τηγάνισμα πατατών, ενώ η Htyr και η Htyr-EA είχαν πέσει στο 30% της αρχικής συγκέντρωσης μετά το 3^ο τηγάνισμα και οι Tyr, Coum, Fer, Hom, Oleu και Cinn έφτασαν το 50% περίπου μετά το 4^ο ή 5^ο τηγάνισμα (Andrikopoulos et al, 2002 & Camona, 1996). Οι Carrasco – Pancorbo et al. (2007), αναφέρουν ότι η υδροξυτυροσώλη, το ελενολικό οξύ και η Άγλυκον ολεωρωπαΐνη, μειώνονται γρηγορότερα σε σχέση με άλλα φαινολικά συστατικά, ενώ η οξείκη υδροξυτυροσώλη, παρουσιάζουν αξιοσημείωτη αντίσταση στη θερμική επεξεργασία.

Κεφάλαιο 3^ο

ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

Ως αντιοξειδωτικά θεωρούνται οι ουσίες ικανές να καθυστερούν ή να παρεμποδίζουν την οξείδωση άλλων ουσιών, συνήθως παρεμποδίζοντας τις αντιδράσεις των ελευθέρων ριζών, προστατεύοντας έτσι τον οργανισμό από την επιβλαβή δράση τους (Kraus).

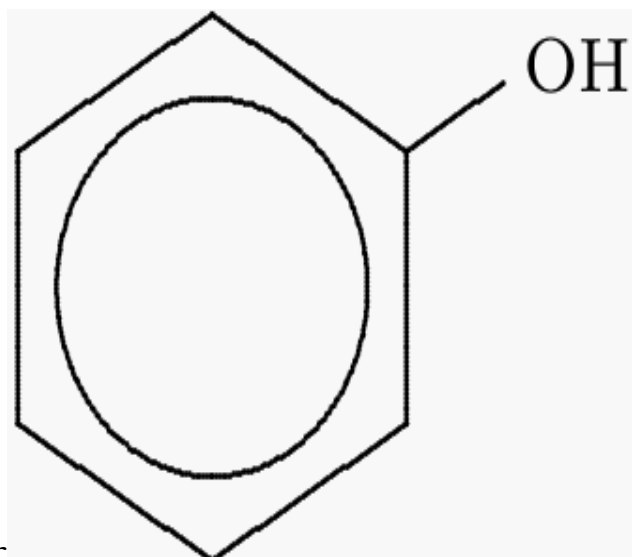
Ένα αντιοξειδωτικό πρέπει να συνδυάζει τις εξής ιδιότητες:

- Να είναι αποτελεσματικό σε πολύ μικρή περιεκτικότητα
- Να μην έχει καμιά επιβλαβή επίδραση στην υγεία του ανθρώπου
- Να μην προσδίδει στο τρόφιμο δυσάρεστη οσμή ή γεύση
- Να είναι έστω και ελάχιστα λιποδιαλυτό
- Να είναι γίνεται σταθερό στα διάφορα στάδια επεξεργασίας του τροφίμου (Μπόσκου, 2004)

Τα αντιοξειδωτικά προστίθενται είτε στα λίπη είτε στα τρόφιμα που περιέχουν λιπαρή ύλη για να επιβραδύνουν την οξείδωση και να καταστήσουν έτσι τα τρόφιμα εύληπτα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Στα αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα, ανήκουν , οι πολυφαινόλες, η βιταμίνη Ε καθώς και αναγωγικές ενώσεις όπως το θειώδες οξύ και τα άλατά του, το κιτρικό οξύ και το EDTA (Μπόσκου, 2004).

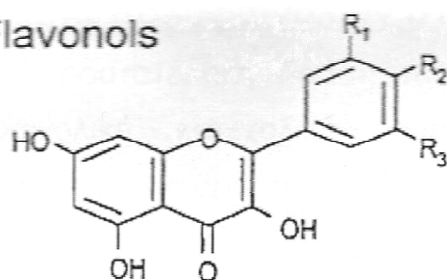
4.1 Πολυφαινόλες

Οι πολυφαινόλες αποτελούν μια μεγάλη ομάδα ενώσεων με ένα ή περισσότερα υδροξύλια απ' ευθείας συνδεδεμένα σε έναν ή περισσότερους αρωματικούς ή και ετεροκυκλικούς δακτυλίους. Η δομή των πολυφαινολών ποικίλει από πολύ απλή (φαινολικά οξέα) έως πολύ πολύπλοκη (ταννίνες). Οι πολυφαινολικές ενώσεις κατατάσσονται κατά Harborne σε 15 κύριες τάξεις: οι απλές φαινόλες (τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη), οι βενζοκινόνες, τα φαινολικά οξέα (γαλλικό, συριγγικό, βανιλικό), ακετοφαινόλες, τα υδροξυκιναμονικά 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, 2003)



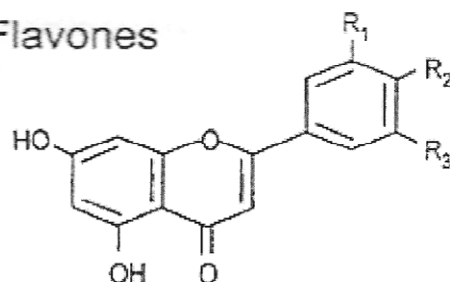
Σχήμα 4.1.1: δομή φαινόλης

Flavonols



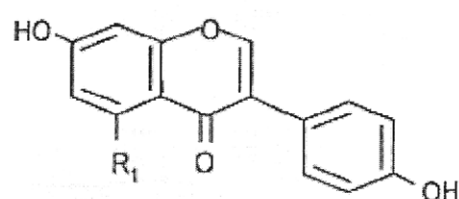
$R_2 = OH; R_1 = R_3 = H$: Kaempferol
 $R_1 = R_2 = OH; R_3 = H$: Quercetin
 $R_1 = R_2 = R_3 = OH$: Myricetin

Flavones



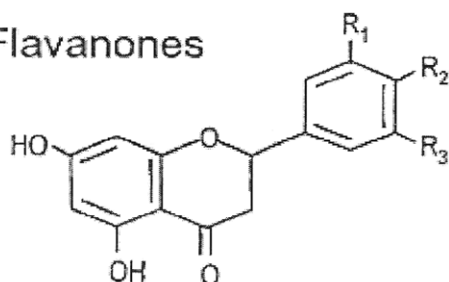
$R_1 = H; R_2 = OH$: Apigenin
 $R_1 = R_2 = OH$: Luteolin

Isoflavones



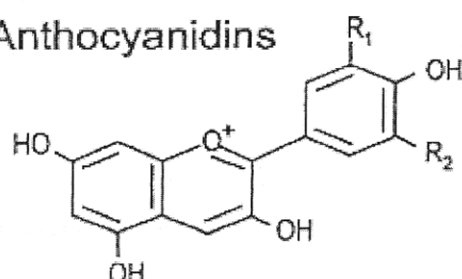
$R_1 = H$: Daidzein
 $R_1 = OH$: Genistein

Flavanones



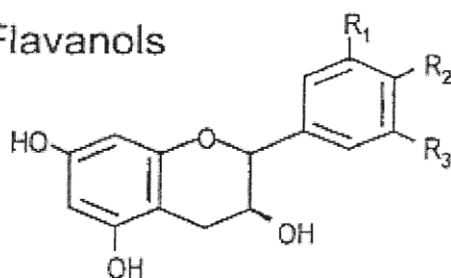
$R_1 = H; R_2 = OH$: Naringenin
 $R_1 = R_2 = OH$: Eriodictyol
 $R_1 = OH; R_2 = OCH_3$: Hesperetin

Anthocyanidins

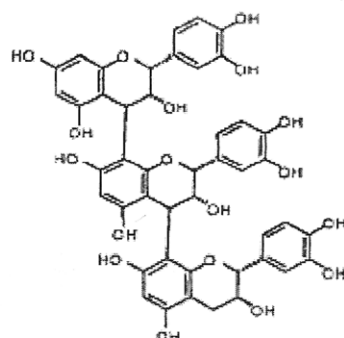


$R_1 = R_2 = H$: Pelargonidin
 $R_1 = OH; R_2 = H$: Cyanidin
 $R_1 = R_2 = OH$: Delphinidin
 $R_1 = OCH_3; R_2 = OH$: Petunidin
 $R_1 = R_2 = OCH_3$: Malvidin

Flavanols



$R_1 = R_2 = OH; R_3 = H$: Catechins
 $R_1 = R_2 = R_3 = OH$: Gallocatechin



Trimeric procyanidin

Σχήμα 4.1.2: χημικές δομές φλαβονοειδών

Οι πολυφαινόλες είναι αρκετά διαδεδομένες στα φυτικά τρόφιμα (λαχανικά, δημητριακά, όσπρια, ξηροί καρποί, φρούτα κτλ) και στα ποτά (κρασί, μπύρα, τσάι, κακάο, χυμός μήλου κτλ.).

Τα επίπεδά τους βέβαια, παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις και εξαρτώνται από περιβαλλοντικούς και γενετικούς παράγοντες. Άλλοι παράγοντες είναι ο βαθμός ωρίμανσης, η ποικιλία καθώς και η επεξεργασία και η αποθήκευση.

Οι πολυφαινόλες είναι εν μέρει υπεύθυνες για τις διατροφικές ιδιότητες των φυτικών τροφίμων. Η στυφή και πικρή γεύση των ελαίων, για παράδειγμα εξαρτάται από την περιεκτικότητά τους σε πολυφαινόλες.

Πειράματα *in vivo* και *in vitro*, κυρίως σε πειραματόζωα, έχουν δείξει ότι αρκετά είδη PP των τροφίμων έχουν ευεργετική δράση στον οργανισμό. Μερικές από τις προστατευτικές / φυσιολογικές δράσεις των πολυφαινολών είναι:

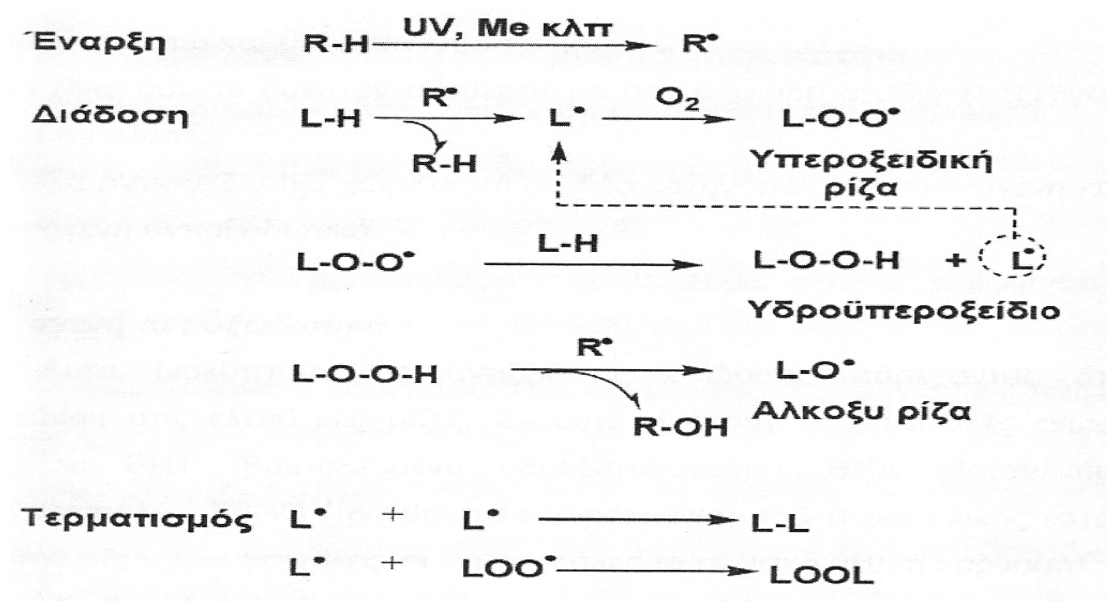
- Αντιοξειδωτική δράση (προστασία της LDL από οξείδωση → ↓της αποτιθέμενης χοληστερόλης στους ιστούς → ↓αθηρωματικής πλάκας → ↓κινδύνου καρδιοπαθειών)
- Επίδραση στην πέψη των μακροθρεπτικών συστατικών
Συνδέονται και καταβυθίζουν πρωτείνες (μεταξύ αυτών πρωτείνες και ένζυμα της πέψης λιπών και υδατανθράκων) → κυρίως οι εκτενώς πολυμερισμένες ταννίνες. Αποτέλεσμα: καθυστερεί η απορρόφηση
- Επίδραση στην απορρόφηση μεταλλικών κατιόντων κυρίως από φλαβονοειδή, ↓ της απορρόφησης Fe, Cu, Zn, Na, Al υπό τη δημιουργία συμπλόκων. Θετική είναι η παρεμπόδιση των ιόντων που συμμετέχουν στη δημιουργία ελευθέρων ριζών.
- Οι ταννίνες και οι PP του ελαιολάδου μειώνουν τα επίπεδα σακχάρου και χοληστερόλης στο αίμα
- Προστασία επιθηλιακών κυττάρων του αναπνευστικού συστήματος
- Οι ταννίνες αυξάνουν τα επίπεδα της HDL και μειώνουν τα επίπεδα της LDL
- Αντικαρκινική δράση (στο παχύ έντερο, απόπτωση καρκινικών)
- Αντιμικροβιακή και αντιβακτηριακή δράση
- Αντιαλλεργικές ιδιότητες (παρεμπόδιση συσσώρευσης αιμοπεταλίων)
- Εγγειοδιασταλτική δράση διαμέσου της παραγωγής ενδοκυτταρικού NO
- Προστασία του DNA από ενδοκυτταρικές προσβολές (Χίου, 2003)

4.2 Αντιοξειδωτική δράση των πολυφαινολών

Σήμερα γίνεται δεκτό ότι κατά τον κανονικό μεταβολισμό στον ανθρώπινο οργανισμό δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες οξυγόνου που μετατρέπονται σε ενεργά συστατικά ικανά να βλάψουν το DNA, τις πρωτεΐνες, τους υδατάνθρακες και τα λιπίδια.

Στην αρχή σχηματίζεται μία ρίζα σουπεροξειδίου η οποία ανάγεται με την αντίστοιχη δισμουτάση προς υπεροξείδιο του υδρογόνου. Το τελευταίο μπορεί να απομακρυνθεί με την υπεροξειδάση της γλουταθειόνης.

Σχήμα 4.2.1: μηχανισμός ελευθέρων ριζών



Αυτοί οι αμυντικοί μηχανισμοί, όμως, δεν αρκούν. Οι ρίζες αυτές είναι ιδιαίτερα ενεργές και αφαιρούν υδρογόνα από το πλησιέστερο διαθέσιμο μόριο λιπιδίου, πρωτεΐνης ή νουκλεικού οξέως. Το αρχικό αυτό στάδιο εξελίσσεται σε μια αυτοκαταλυόμενη αλυσιδωτή αντίδραση και εδώ ακριβώς εισέρχεται ο ρόλος των αντιοξειδωτικών (Μπόσκου, 2004). Οι πολυφαινόλες, συγκεκριμένα, παρεμβαίνουν και διακόπτουν / αναστέλλουν την οξείδωση μέσω ελευθέρων ριζών με 3 τρόπους:

1. Αντιδρούν με τις ελεύθερες ρίζες, που παράγονται στον οργανισμό και τις εξουδετερώνουν. Μέσω αυτής της πορείας καθίστανται οι ίδιες ελεύθερες ρίζες, οι οποίες όμως είναι πολύ σταθερές ακριβώς λόγω της πολυφαινολικής δομής, η οποία μέσω συντονισμού σταθεροποιείται σημαντικά.
2. Δρουν ως δεσμευτές μεταλλικών ιόντων, τα οποία συχνά συμμετέχουν στη δημιουργία ελευθέρων ριζών. Αυτό γίνεται μέσω της δημιουργίας χηλικού συμπλόκου με το μεταλλικό ιόν.
3. Αναγεννούν τη βιταμίνη E

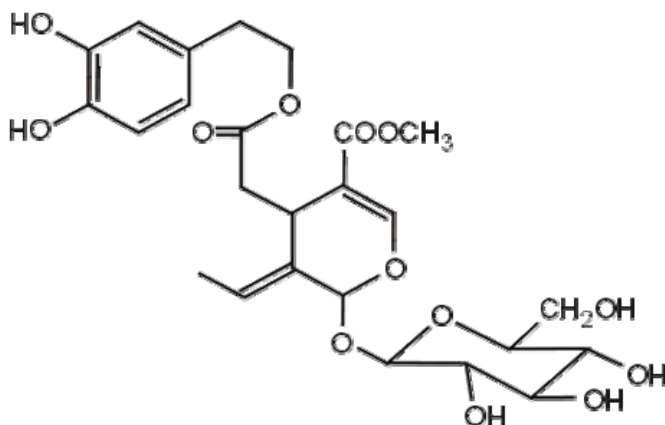
4.3 Η ολευρωπαΐνη και οι δράσεις της

Το ελαιόλαδο είναι το μοναδικό σχεδόν έλαιο, που παραλαμβάνεται μόνο με έκθλιψη του ελαιοκάρπου και δεν υφίσταται εξευγενισμό. Ως αποτέλεσμα της παραλαβής αυτής είναι το ελαιόλαδο να είναι πλούσιο σε μικροσυστατικά, όπως οι πολυφαινόλες, τα οποία δεν υπάρχουν στα σπορέλαια, που υφίστανται τη διαδικασία του εξευγενισμού (Χίου, 2003).

Η ολευρωπαΐνη είναι πολυφαινόλη που απαντάται στο ελαιόδεντρο, η οποία έχει μελετηθεί εκτενώς σχετικά με τις ευεργετικές βιολογικές ιδιότητές της. Πρόκειται για μια λευκοκίτρινη υγροσκοπική ουσία, με σημείο τήξης τους 89-90°C και είναι διαλυτή σε νερό,

μεθανόλη και οξικό αιθυλεστέρα. Βρίσκεται στα φύλλα της ελιάς και στους ελαιόκαρπους, ιδιαίτερα τους ανώριμους και στην ουσία αυτή κυρίως οφείλεται η έντονα πικρή γεύση τους (Βαλαβανίδης, 2007).

Η ολευρωπαΐνη ανακαλύφθηκε το 1908 από τους Bourquelot και Vintilesco στο ελαιόλαδο. Πολύ αργότερα, το 1960, οι Panizzi, Scarpati και Oriente υπέδειξαν ότι το μόριο της ουσίας αυτής περιέχει γλυκόζη, β -3,4-διυδροξυ-φαινυλαιθανόλη (υδροξυτυροσόλη) και ένα οξύ το οποίο είναι γνωστό ως ελενολικό οξύ. (Βαλαβανίδης, 2007)



Σχήμα 4.3.1: δομή ολευρωπαΐνης

Πολλές έρευνες έχουν ασχοληθεί με τις δράσεις της ολευρωπαΐνης και γενικότερα των μικροσυστατικών του ελαιολάδου. Οι Andrikopoulos et al. (2002) έδειξαν ότι η ολευρωπαΐνη σε τελική συγκέντρωση 10 μ M και 20 μ M παρεμποδίζει τη συσσώρευση των αιμοπεταλίων, που προκαλείται από τον παράγοντα PAF καθώς και ότι η οξείδωση της LDL, που προκαλείται από τα παραπροϊόντα MPM (Medium Polarity Materials) –παραπροϊόντα τηγανίσματος ελαίων, αναστέλλεται κατά 50% περίπου από την ολευρωπαΐνη σε συγκεντρώσεις 10 μ M και 20 μ M. Οι Visioli et al. (1998) επισημαίνουν την αντιοξειδωτική ανασταλτική δράση της ολευρωπαΐνης στην οξείδωση της LDL, in vivo, εμποδίζοντας έτσι την αθηρογένεση. Σε άλλη in vitro μελέτη υποδεικνύεται ότι έχει αντικαρκινική δράση σε κύτταρα τύπου McCoy και μάλιστα ισχυρότερη δράση σε σχέση με το σκουαλένιο και τα τριτερπένια (Saenz et al., 2000), ενώ αναστέλλει τον πολλαπλασιασμό και τη μετάσταση προχωρημένων ανθρώπινων κυττάρων (Hamdi et al., 2005). Οι Andreadou et al. (2007), βρήκαν ότι η ολευρωπαΐνη μειώνει την καρδιοτοξικότητα οφειλόμενη στη δοξορουβική (DXR), αναστέλλοντας την παραγωγή υπεροξειδίων των λιπών, σε επίμυες. Υποδεικνύεται επίσης ότι παρέχει καρδιοπροστασία, αποκαθιστώντας το μηχανισμό της αερόβιας γλυκόλυσης, ενώ μειώνει και τα επίπεδα της ολικής χοληστερόλης και των τριγλυκεριδίων (Andreadou et al., 2006). Παράλληλα μειώνει την αρτηριακή πίεση, (Ruiz

Gutierrez et al., 1995), ενώ οι Hamdi & Castellon (2005) την αναγνωρίζουν ως υποτασική αλλά και υπογλυκαιμική.

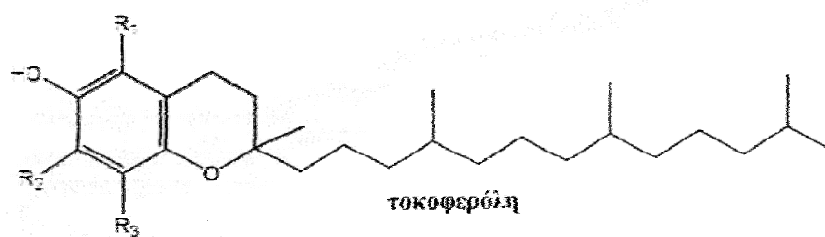
4.4 Βιταμίνη E και οι δράσεις της

Στο σύμπλεγμα της βιταμίνης E ανήκουν οι α-, β-, γ- και δ- τοκοφερόλες, καθώς και οι σχετικές τοκοτριενόλες (Krause's, vitamins). Η βιταμίνη βρίσκεται σε μεγάλη αναλογία στο έλαιο του σπέρματος του σίτου, στα φυτικά έλαια, και τους ξηρούς καρπούς (Μπόσκου, 2004).

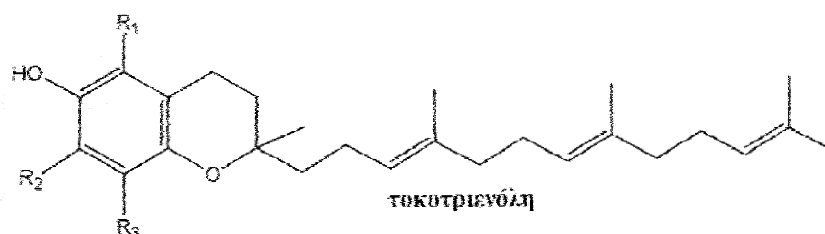
Έχει ένα θεμελιώδη ρόλο στην προστασία του οργανισμού από τα καταστροφικές επιδράσεις των αντιδράσεων των ελευθέρων ριζών (Krause's, vitamins). Η αντιοξειδωτική δράση των τοκοφερολών είναι αντίστροφη αυτής της βιταμινικής με μια σειρά δραστηριότητας, που έχει ως εξής: α-τοκοφερόλη > β-τοκοφερόλη > γ-τοκοφερόλη > δ-τοκοφερόλη, με την α-τοκοφερόλη να εμφανίζει το 60% της δραστηριότητας της βιταμίνης, ακολουθούμενη από τις β-, γ- και δ- με δραστηριότητα περίπου 30%, 1,5% και 0,1% αντιστοίχως (Chow Ching, 1985). Η αντιοξειδωτική δράση των τοκοτριενολών είναι αρκετά υποβαθμισμένη.

Η βιταμίνη E είναι το πιο σημαντικό λιποδιαλυτό αντιοξειδωτικό του κυττάρου. Βρίσκεται στη λιπιδική στιβάδα των κυτταρικών μεμβρανών, όπου και προστατεύει τα ακόρεστα φωσφολιπίδια από την οξειδωτική προσβολή, η οποία προκαλείται από τις δραστικές μορφές του οξυγόνου και άλλες ελεύθερες ρίζες. Έτσι, μπορεί να προλαμβάνει την οξείδωση της LDL χοληστερόλης και κατ' επέκταση να αποτρέψει την αθηροσκλήρωση. Η τελευταία ξεκινά με συσσώρευση αφρώδων κυττάρων πλούσιων σε λιποειδή στο εσωτερικό των αρτηριών. Επιπλέον, η βιταμίνη E έχει συσχετιστεί με μείωση του κινδύνου ανάπτυξης καρκίνου, αναστέλλοντας τον πολλαπλασιασμό των λείων μυών μέσω ενεργοποίησης παραγόντων μεταγραφής (Συντώσης, 2003).

Όσον αφορά στην παρουσία των τοκοφερολών στα τρόφιμα, ως αντιοξειδωτικά είναι ευεργετική γιατί προστατεύουν πολύτιμα συστατικά, όπως τα πολυακόρεστα οξέα, τα καροτένια και το ασκορβικό οξύ (Μπόσκου, 2004).



Ένωση	R ₁	R ₂	R ₃	Σχετική δραστικότητα
α-τοκοφερόλη	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1
β-τοκοφερόλη	CH ₃	H	CH ₃	0,4
γ-τοκοφερόλη	H	CH ₃	CH ₃	0,1-0,3
δ-τοκοφερόλη	H	H	CH ₃	0,01



Ένωση	R ₁	R ₂	R ₃	Σχετική δραστικότητα
α-τοκοτριενόλη	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0,3
β-τοκοτριενόλη	CH ₃	H	CH ₃	
γ-τοκοτριενόλη	H	CH ₃	CH ₃	
δ-τοκοτριενόλη	H	H	CH ₃	

Σχήμα 4.4.1: δομή και σχετική δραστηριότητα τοκοφερολών και τοκοτριενολών

ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΕΛΑΙΩΝ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑΤΟΣ

4.1 Αντιοξειδωτικά για τον εμπλουτισμό των ελαίων τηγανίσματος

Στη βιομηχανία τροφίμων το τρίπτυχο: μείωση των trans λιπαρών, του ακρυλαμιδίου και των ολικών λιπαρών είναι μείζονος σημασίας. Η χρήση πρόσθετων ουσιών μπορεί να αποτελεί πιθανή λύση. Ο νομικός ορισμός της πρόσθετης ουσίας είναι: ένα συστατικό του τροφίμου, που δεν καταναλώνεται συνήθως από μόνο του σαν τρόφιμο και που έχει χρήσιμη λειτουργία στο τρόφιμο. Τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται συνήθως στα έλαια βαθιού τηγανίσματος διακρίνονται στις εξής κατηγορίες: α) οργανικά οξέα (κιτρικό οξύ και άλατα) β) αντιοξειδωτικά (BHT, BHA, τοκοφερόλες) γ) αντιαφριστικά (DMPS) δ) συστατικά που περιορίζουν το «πιτσίλισμα» κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος (λεκιθίνη) ε) γαλακταματοποιητές (κιτρικοί εστέρες, εστέρες λιπαρών οξέων, μονο- και δι-γλυκερίδια) (Gertz,2004).

Συγκεκριμένα, για την παρεμπόδιση της υποβάθμισης, που έρχεται ως συνέπεια της θερμικής επεξεργασίας των ελαίων, όπως αυτή περιγράφεται στο κεφάλαιο της θερμικής επεξεργασίας των ελαίων, προτείνεται η προσθήκη αντιοξειδωτικών ουσιών (Christian Gertz, 2004). Ο πιο ακριβής ορισμός των αντιοξειδωτικών φαίνεται να είναι ο εξής: αντιοξειδωτικό είναι κάθε ουσία που βρίσκεται σε μικρή συγκέντρωση σε σχέση με την δυνάμενη να οξειδωθεί ουσία και που καθυστερεί ή εμποδίζει σημαντικά την οξείδωση της ουσίας αυτής (Halliwell & Gutteridge, 1995).

Χαρακτηριστικό των επιτρεπόμενων αγορανομικά αντιοξειδωτικών είναι η αποτελεσματικότητά τους σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (0,001- 0,1%). Κάποια από αυτά μάλιστα παρουσιάζουν μέγιστες συγκεντρώσεις οι οποίες αν ξεπεραστούν μπορεί να προκαλέσουν μείωση της αντιοξειδωτικής τους δράσης ή προοξειδωτική δράση (πχ τοκοφερόλες) (Frankel, 1998; Honglian, Noriko, & Etsuo, 2001).

Ανάλογα με το μηχανισμό της αντιοξειδωτικής δράσης είναι δυνατό να τα διακρίνουμε σε δύο κατηγορίες (Gordon, 1990; Szuakalska, 1999; Yanishlieva –Maslarowa, 2001):

1) πρωτεύοντα (primary) αντιοξειδωτικά, των οποίων η δράση βασίζεται στην καταστροφή ελευθέρων ριζών, παρέχοντας σε αυτές άτομα υδρογόνου. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι φαινολικές ενώσεις και οι τοκοφερόλες, η δράση των οποίων αναλύεται στο κεφάλαιο των αντιοξειδωτικών.

2) δευτερεύοντα αντιοξειδωτικά, που προστατεύουν τα λιπίδια δεσμεύοντας οξυγόνο του αέρα, καθυστερώντας έτσι την οξείδωση των λιπών. Οι τρόποι δράσης τους μπορεί να είναι:

α) δεσμεύουν μεταλλικά ιόντα, παρεμποδίζοντας έτσι τη μεταφορά ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια το σχηματισμό ελευθέρων ριζών (EDTA, κιτρικό και φωσφορικό οξύ)

- β) δημιουργώντας προστατευτικό στρώμα μεταξύ του ελαίου και της επιφάνειας του αέρα (φωσφολιπίδια)
 - γ) αναγεννώντας μερικώς πρωτογενή αντιοξειδωτικά (ασκορβικό οξύ που αναγεννά φαινολικά αντιοξειδωτικά παρέχοντας οξυγόνο στις φαινόξυ-ρίζες και μεταφέρει άτομα υδρογόνου στις κινόνες που σχηματίζονται στην ενζυμική αμαύρωση των φαινολικών ουσιών)
 - δ) απενεργοποιώντας μονήρες οξυγόνο (τοκοφερόλες και β-καροτένιο)
 - ε) αποσυνθέτοντας υπεροξειδία (Maillard reaction products)
 - στ) απορροφώντας UV ακτινοβολία
 - ζ) εμποδίζοντας τον οξειδωτικό πολυμερισμό (μεθυλοσιλικόνη)
- (Gramza & Korczak, 2005)

Τα αντιοξειδωτικά μπορούν επίσης να διακριθούν σε συνθετικά και φυσικά. Η tert – βουτυλοξυλο – ανισόλη (BHA), το tert – βουτυλοξυλο – τολουόλιο (BHT), η tert – βουτυλο – υδροκινόνη (TBHQ) και προπυλεστέρες του γαλλικού οξέος (PG) είναι τα συνθετικά αντιοξειδωτικά που έχουν μελετηθεί εκτενέστερα. Αντιοξειδωτικά όπως τα BHT και τα BHA χάνονται κατά την εξάτμιση και τα επιθυμητά επίπεδα των αντιοξειδωτικών δε 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 συνθετικές ουσίες που έχουν μελετηθεί για την επίδρασή τους στη σταθερότητα των ελαίων τηγανίσματος περιλαμβάνουν το έλαιο σιλικόνης και δευτερογενή αντιοξειδωτικά, πως το κιτρικό οξύ, το EDTA το τρυγικό οξύ, ο παλμιτικός εστέρας του ασκορβικού οξέος και πολυμερή αντιοξειδωτικά.(Μπόσκου, 2004)

Ωστόσο, πρόσφατα τα συνθετικά αυτά αντιοξειδωτικά έχουν συσχετιστεί με τοξικολογικές συνέπειες για τον οργανισμό, με καρκίνο και καρκινογένεση (Hou, 2003; Prior, 2004) καθώς και με μηχανισμούς ελευθέρων ριζών στο ανθρώπινο σώμα (Boskou, Frying Fats). Επιπλέον, η χρήση του πιο δραστικού συνθετικού αντιοξειδωτικού, της TBHQ, ως πρόσθετου τροφίμου, δεν επιτρέπεται στην Ιαπωνία, στον Καναδά και στην Ευρώπη. Παρομοίως, η BHA έχει αποσυρθεί από τη GRAS (Farag, Bader, & El Baroty. 1989)

Παρατηρείται, λοιπόν, τις τελευταίες τρεις δεκαετίες μια αυξανόμενη τάση αντικατάστασης των συνθετικών αντιοξειδωτικών από φυσικές ουσίες για τον εμπλουτισμό των τροφίμων. Πηγές φυσικών αντιοξειδωτικών μπορεί να είναι η ελιά, το καλαμπόκι, το φασκόμηλο, το τσάι, τα δημητριακά, τα καρυκεύματα, τα έλαια, οι σπόροι, το κέλυφος της καρύδας, τα σιτηρά, τα φρούτα, τα λαχανικά, τα βότανα, όπως για παράδειγμα αιθανολικά ή πετρελαϊκού αιθέρα εκχυλίσματα από δεντρολίβανο, ρίγανη, φασκόμηλο, θρύμβες, βρώμη. (Gertz, 2004).

Ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον έχει δοθεί στο ασκορβικό οξύ, τις τοκοφερόλες, τα καροτενοειδή, τα φλαβονοειδή (κερκετίνη, καμπφερόλη, μυρισετίνη), τις κατεχίνες, τις φαινόλες (καρνοσόλη, ροσμανόλη, ροσμαρινοδιφαινόλη) και τα φαινολικά οξέα (καρνοσικό οξύ, ροσμαρινικό οξύ). Σημειώνουμε ότι ο παλμιτικός εστέρας του ασκορβικού οξέος θεωρείται φυσικό αντιοξειδωτικό, καθώς στον ανθρώπινο οργανισμό μεταβολίζεται και οδηγεί στο σχηματισμό ασκορβικού και παλμιτικού οξέως (Yanishlieva et al, 2001).

4.2 Αύξηση της σταθερότητας των ελαίων τηγανίσματος με εμπλουτισμό με φυσικά αντιοξειδωτικά

Ένας τρόπος βελτίωσης της οξειδωτικής σταθερότητας των ελαίων κατά το τηγάνισμα, είναι η υδρογόνωσή τους. Ωστόσο η υδρογόνωση οδηγεί στο σχηματισμό σημαντικών ποσοτήτων ανεπιθύμητων trans ισομερών και ισομερών θέσης λιπαρών οξέων. Επιπλέον η σταθερότητα μπορεί να αυξηθεί με προσεκτική ανάμιξη πολυακόρεστων ελαίων με περισσότερα κορεσμένα έλαια. Ωστόσο, ο φυσικός τρόπος βελτίωσης της σταθερότητας οξείδωσης των ελαίων τηγανίσματος είναι η προσθήκη φυσικών αντιοξειδωτικών συστατικών και πρόδρομων ουσιών, που εντοπίζονται στο φυτικό βασίλειο (Kochbar, 2000).

Οι Chen & Chan μελέτησαν την αντιοξειδωτική δραστηριότητα κατεχινών, παραληφθέντων από πράσινο τσάι -συνδεδεμένο με μείωση της ολικής χοληστερόλης πλάσματος και τριγλυκεριδίων καθώς και με μείωση του κινδύνου για καρδιαγγειακή νόσο-, στην οξείδωση λιπών σε canola oil, θερμαινόμενο στους 95° C σε διάφορους χρόνους (μέχρι 98h). Το εκχύλισμα περιείχε 51,2% γαλλικό εστέρα επιγαλλοκατεχίνης (EGCG), 18,7% επιγαλλοκατεχίνη (EGC), 12,3% επικατεχίνη (EC) και 11,8% γαλλικό εστέρα επικατεχίνης (ECG), η αντιοξειδωτική δράση των οποίων μελετήθηκε για κάθε μία ξεχωριστά. Βρέθηκε, λοιπόν, ότι όλες οι εξεταζόμενες κατεχίνες ήταν πιο δραστικές όσον αφορά στη σταθεροποίηση του canola oil από το BHT σε συγκέντρωση 200ppm και μάλιστα κατατάχθηκαν σε μια σειρά αντιοξειδωτικής δραστηριότητας (EGC> EGCG> EC> ECG). Επιπλέον, βρέθηκε ότι ο προστιθέμενες κατεχίνες προστάτεψαν το λινελαϊκό οξύ και το α-λινολενικό από θερμική απώλεια. Η θερμική απώλεια των κατεχινών έφτασε το 65% ενώ του BHT το 90% μετά από 98h στους 95° C (Chen & Chan, 1996).

Η επίδραση διαφόρων αντιοξειδωτικών, συμπεριλαμβανομένων των φωσφολιπιδίων (PL), του παλμιτικού εστέρα σκορβικού οξέος (AP), του εκχυλίσματος δεντρολίβανου, των τοκοφερολών (TOC) και των κατεχινών στη σταθερότητα του φοινικέλαιου μελετήθηκε από τους Chu & Hsu (1998). Το φοινικέλαιο αναμιγνύεται με σογιέλαιο στην Ταϊwan. Λόγω της χαμηλής οξειδωτικής σταθερότητας του μίγματος χρειάζεται προσθήκη αντιοξειδωτικών. Ανάμεσα στα μελετηθέντα αντιοξειδωτικά οι κατεχίνες παρουσίασαν σημαντική βελτίωση στη

σταθερότητα του φοινικέλαιου. Οι τοκοφερόλες σε συνδυασμό με τις κατεχίνες, έδειξαν την πιο ισχυρή αντιοξειδωτική δράση. Ο συνδυασμός κατεχινών με φωσφολιπίδια ή με δεντολίβανο είχαν μεγαλύτερη επίδραση στη σταθερότητα του μίγματος σε σχέση με τις κατεχίνες μόνες τους. Ωστόσο σημειώνεται η αναγκαιότητα εξέτασης των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του εμπλουτισμένου φοινικέλαιου (Chu & Hsu, 1998).

Οι Shyamala et al. (2004) μελέτησαν την αντιοξειδωτική ικανότητα αιθανολικών εκχυλισμάτων πολυφαινόλων φυλλωδών λαχανικών και συγκεκριμένα του λάχανου (*Brassica oleracea* var. *capitata*), φύλλων κόλλιανδρου (*Coriandrum sativum*), hongoge (*Alternanthera sessilis*) και σπανακιού (*Spinacia oleracea*), αφού προστέθηκαν σε ραφινρισμένο ηλιέλαιο και φουντουκέλαιο. Τα έλαια θερμάνθηκαν σε θερμοκρασία τηγανίσματος (175°C) και αποθηκεύτηκαν για τέσσερις εβδομάδες στο σκοτάδι. Στη συνέχεια μετρήθηκε η τιμή του υπεροξειδίου τους, που δείχνει την οξειδωτική τους ικανότητα. Το φαινολικό περιεχόμενο κυμαίνονταν από 5 mg στο λάχανο έως 69,5 mg στο σπανάκι. Η αναγωγική ικανότητα των φυλλωδών λαχανικών ακολούθησε την εξής σειρά: σπανάκι < λάχανο < φύλλα κόλλιανδρου < φύλλα hongoge. Γενικά τα αιθανολικά εκχυλίσματα επέδειξαν καλή αντιοξειδωτική δράση, ενώ παρείχαν προστατευτική επίδραση στο σχηματισμό υπεροξειδίου κατά την αποθήκευση των τηγανισμένων ελαίων. Ωστόσο μεγαλύτερη οξειδωτική σταθερότητα παρατηρήθηκε στο ηλιέλαιο σε σχέση με το φουντουκέλαιο, κάτι που πιθανώς οφείλεται σε διαφορές στο λιπιδικό τους προφίλ. Σημειώνεται το σκούρο πράσινο χρώμα που τα φυλλώδη λαχανικά προσδίδουν στα έλαια όχι όμως σε ανεπιθύμητο οργανοληπτικό βαθμό. Τελικώς, τα φυλλώδη λαχανικά αναγνωρίζονται ως καλή πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών, υποκατάστατων των συνθετικών (Shyamala et al, 2004).

Σε άλλη έρευνα μελετήθηκε η επίδραση φυτοχημικών αντιοξειδωτικών συστημάτων (ελαιορητίνη δεντρολίβανου, ελαιορητίνη φασκόμηλου και κιτρικό οξύ) στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ραφινρισμένου φοινικέλαιου κατά το βαθύ και διαδοχικό τηγάνισμα πατατών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και τα δύο αντιοξειδωτικά επιβράδυναν σημαντικά ($P < 0,05$) την υποβάθμιση του ελαίου κατά τη διάρκεια έξι ημερών τηγανίσματος και μείωσαν το βαθμό οξείδωσης των ελαίων κατά το τηγάνισμα. (Che Man, 2000)

Ο Ozcan μελέτησε την αντιοξειδωτική επίδραση μεθανολικών εκχυλισμάτων δεντρολίβανου, sumac και φασκόμηλου καθενός ξεχωριστά, αλλά και σε συνδυασμούς τους, σε φιστικέλαιο σε συγκέντρωση 4% (wt/vol extract/oil). Το εμπλουτισμένο έλαιο αποθηκεύτηκε στους 80° C για 24 ώρες. Αντίστοιχη συγκριτική μελέτη διεξήχθη με φιστικέλαιο αναφοράς καθώς και με φιστικέλαιο εμπλουτισμένο με BHT. Η αντιοξειδωτική επίδραση καθενός εκχυλίσματος ξεχωριστά, που προσδιορίστηκε με μέτρηση της τιμής υπεροξειδίου, βρέθηκε να είναι σημαντική σε σχέση με το φιστικέλαιο αναφοράς, αλλά χαμηλή σε σχέση με αυτή του

BHT. Το εκχύλισμα του δεντρολίβανου παρουσίασε τη μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση σε σχέση με τα υπόλοιπα εκχυλίσματα. Όσον αφορά στους συνδυασμούς, πιο αποτελεσματικός υποδεικνύεται αυτός του δεντρολίβανου με φασκόμηλο, ενώ υπογραμμίζεται το φασκόμηλο ως πολλά υποσχόμενη πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών. (Ozcan, 2003)

Οι D' Evoli L. et al μελέτησαν τη θερμική σταθερότητα του extra παρθένου ελαιόλαδου, εμπλουτισμένου με φυτικές στερόλες παραληφθέντων από δεντρολίβανο. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στους 180° C για 0, 1, 3, 6 ώρες τόσο για το εμπλουτισμένο όσο και για το μη εμπλουτισμένο. Οι ολικές στερόλες ήταν 255 mg/100g στο extra παρθένο ελαιόλαδο και 270 mg/100g στο εμπλουτισμένο, με κυριότερη τη σιτοστερόλη και στα δύο δείγματα (50%). Στο εμπλουτισμένο δείγμα βρέθηκαν λιγότερα οξείδια σιτοστερόλης σε σχέση με το δείγμα αναφοράς (6,1% στο εμπλουτισμένο και 11,5% στο extra παρθένο ελαιόλαδο, μετά από 6 ώρες θέρμανσης). Τα αποτελέσματα προτείνουν ότι τα συστατικά του δεντρολίβανου εμποδίζουν την οξείδωση των στερολών στο extra παρθένο ελαιόλαδο κατά τη θερμική επεξεργασία, εμποδίζοντας τη δημιουργία πιθανά επικίνδυνων για τον οργανισμό προϊόντα. (D' Evoli L. et al, 2000).

Έχει επίσης μελετηθεί η επίδραση της προστιθέμενης μεναδιόνης (βιταμίνης K) σε σογιέλαιο και σε κραμβέλαιο, στην προστασία των φυσικών τοκοφερολών και την οξείδωση των τριακυλογλυκερολών. Τα εμπλουτισμένα έλαια, καθώς και τα αντίστοιχα έλαια αναφοράς, αποθηκεύτηκαν στους 20° C, σε καφέ και διαφανή γυάλινα δοχεία. Η μείωση των τοκοφερολών ήταν μεγαλύτερη στα εμπλουτισμένα με μεναδιόνη έλαια, αν και διαφορετική για κάθε έλαιο, ενώ και η οξείδωση ήταν σημαντικότερη για τα εμπλουτισμένα. Η οξείδωση μάλιστα φάνηκε να είναι μεγαλύτερη στα διαφανή δοχεία σε σχέση με τα καφέ, που δείχνει ότι η προοξειδωτική δράση της μεναδιόνης ενεργοποιείται επιπλέον με την επίδραση του φωτός. Φαίνεται λοιπόν, ότι η προσθήκη μεναδιόνης στα φυτικά έλαια μειώνει την διατροφική τους αξία (Kurczyk & Gogolewski, 2003)

Οι Yanishlieva et al (2001) εκτίμησαν την προστασία στην οξείδωση που παρέχουν οι α-, γ- και δ- τοκοφερόλες (ξεχωριστά και ως μείγμα) σε ελαιόλαδο που παράγεται με ψυχρή έκθλιψη, καθορίζοντας το χρόνο επαγωγής σε Rancimat στους 120° C. Οι τοκοφερόλες προστέθηκαν σε ποσότητες 0,01 – 0,02%. Η επίδραση των προστιθέμενων τοκοφερολών και των μιγμάτων τους (100mg / 100g ελαίου) στη σταθερότητα του ελαίου ήταν $\gamma / \delta - \text{Toc} > \gamma - \text{Toc} > \delta - \text{Toc} > \gamma / \alpha - \text{Toc} > \delta / \alpha - \text{Toc} > \alpha - \text{Toc}$. (Yanishlieva et al, 2001)

Οι Zandi και Gordon μελέτησαν την επίδραση μεθανολικών εκχυλισμάτων φύλλων τσαγιού στη θερμική σταθερότητα του κραμβέλαιου κατά τη θέρμανσή του στους 60° C και κατά το τηγάνισμα πατάτας στους 180° C και τα σύγκριναν με εκχυλίσματα δεντρολίβανου. Βρήκαν ότι το εκχύλισμα των παλιών φύλλων τσαγιού επιβράδυνε την οξείδωση του ελαίου

στους 60° C, με τη δράση του να αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης, σε εύρος συγκεντρώσεων 0,02 – 0,25%. Εκχύλισμα προστιθέμενο σε συγκέντρωση 0,25 % είχε παρόμοια δράση με το εκχύλισμα δεντρολίβανου 0,1%. Ακόμη βρέθηκε ότι το εκχύλισμα του τσαγιού (0,1 %) ήταν τόσο δραστικό στην επιβράδυνση της αποικοδόμησης του ελαίου όσο το εκχύλισμα δεντρολίβανου (0,1 %) κατά τη διάρκεια επαναλαμβανόμενων τηγανισμάτων πατάτας. (Zandi et al, 1999)

Οι Houhoula et al μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης ρίγανης στην οξειδωτική σταθερότητα του βαμβακέλαιου κατά το τηγάνισμα πατατών και τη σταθερότητα των τηγανισμένων πατατών κατά την αποθήκευσή τους. Για το σκοπό αυτό προστέθηκε στο έλαιο πριν το τηγάνισμα σκόνη ρίγανης ή αιθανολικό εκχύλισμα σε συγκέντρωση 2 g / L. Τα πειράματα που έγιναν με έλαιο στο οποίο είχε προστεθεί ρίγανη διέφεραν στατιστικά ($P < 0,05$) από αυτά που έγιναν χωρίς την προσθήκη ρίγανης ή εκχυλίσματος αυτής. Βρέθηκε ότι τόσο η ρίγανη όσο και το εκχύλισμά της μείωσαν τους βαθμούς συσσώρευσης των συζευγμένων διενίων, των πολικών ενώσεων, των πολυμερισμένων, των διμερών τριγλυκεριδίων καθώς και την τιμή p – ανισιδίνης (p – AV) του τηγανισμένου ελαίου. Η σημαντικότερη μείωση παρατηρήθηκε στη συσσώρευση των πολυμερισμένων και των διμερών τριγλυκεριδίων. Η συσσώρευση των οξειδωμένων τριγλυκεριδίων έδειξε μικρότερη μείωση με την προσθήκη ρίγανης, ενώ οι υδρολυτικές ενώσεις που σχηματίστηκαν κατά το τηγάνισμα δεν επηρεάστηκαν. Ιδιαίτερα σημαντικές (96,5% επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας) διαφορές μεταξύ ρίγανης και του εκχυλίσματος δεν παρατηρήθηκαν. (Houhoula et al, 2003)

Οι Haiyan et al. μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης τυροσόλης και καφεϊκού οξέως στην οξειδωτική σταθερότητα του camellia oil κατά τη θέρμανσή του για μία ώρα στους 120°C και για δύο ώρες στους 170°C, προσδιορίζοντας τον αριθμό υπεροξειδίων, σταθερές k , το λιπιδικό προφίλ καθώς και τα πτητικά και φαινολικά συστατικά. Βρέθηκε ότι η τυροσόλη εμποδίζει με κάποιο άγνωστο μηχανισμό το σχηματισμό πτητικών ενώσεων και ότι το καφεϊκό οξύ χάνεται ταχύτερα σε σχέση με την τυροσόλη (Haiyan et al., 2002).

4.3 Εμπλουτισμός ηλιελαίου

Μεθανολικά εκχυλίσματα σκόρδου, γνωστή πηγή λινελαϊκού οξέος, προστιθέμενα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (250, 500, 1000ppm) σε προθερμασμένο ηλιέλαιο (180°C – 80min), έχουν μελετηθεί ως προς την θερμική σταθερότητα του ηλιελαίου και συγκριθεί με εμπλουτισμένα έλαια με αντιοξειδωτικά αναφοράς (BHA και BHT). Από τη μελέτη βρέθηκε ότι το σκόρδο σταθεροποιεί το ηλιέλαιο σε μεγαλύτερο βαθμό από τα συνήθη συνθετικά αντιοξειδωτικά. Εμποδίζει τη θερμική υποβάθμιση του ελαίου, βελτιώνοντας την υδρολυτική

του σταθερότητα και μειώνοντας τις απώλειες πολυακόρεστων λιπαρών οξέων. Το σκόρδο, λοιπόν, αποδεικνύεται ένα δυνητικό αντιοξειδωτικό για τη βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητας του ηλιέλαιου (Shahid et al., 2007)

Οι Τσάκης και Λαλάς μελέτησαν την οξειδωτική σταθερότητα ηλιέλαιου εμπλουτισμένου με εξανικό, μεθανολικό, διαιθυλαιθερικό, βουτανολικό και οξικού αιθυλεστέρα εκχυλίσματος τσαγιού του βουνού (tea Sideritis Euboea), στους 50° C καθώς και υπό την επίδραση ακτίνων UV. Το βουτανολικό εκχύλισμα παρουσίασε τη μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση. Ως αποτέλεσμα επισημαίνεται η σημασία του τσαγιού του βουνού ως αντιοξειδωτικό, συγκρινόμενο με συνθετικά αντιοξειδωτικά και λαμβάνοντας υπ'οψιν και το χαμηλό του κόστος. (Tsaknis, Lalas, 2005)

Οι Yanishlieva & Marinova, 1996, οξείδωσαν ηλιέλαιο στους 25 και 100 °C παρουσία και απουσία 3,4-διυδροξυβενζοϊκού οξέως, καφεϊκού οξέως, εσκουλετίνης και φραξετίνης σε συγκεντρώσεις 0,01, 0,02 και 0,05%, με σκοπό να μελετήσουν την αντιοξειδωτική τους δραστηριότητα. Το 3,4-διυδροξυβενζοϊκό οξύ δεν επέδειξε καμία αντιοξειδωτική δράση σε καμία θερμοκρασία. Η εσκουλετίνη παρουσίασε ένα σχετικά χαμηλό παράγοντα σταθεροποίησης ($F=1,3$), στη συγκέντρωση 0,05% και στους 100°C. Οι αντίστοιχοι παράγοντες σταθεροποίησης για την φραξετίνη και το καφεϊκό ήταν 3,0 και 1,9 αντιστοίχως. Σημειώνεται επίσης ότι είναι πιο δύσκολο να σταθεροποιηθεί το ηλιέλαιο σε σχέση με τα τριγλυκερίδιά του.

Σε άλλη έρευνα μελετήθηκε η επίδραση των τοκοφερολών στην οξειδωτική σταθερότητα απογυμνωμένων από αντιοξειδωτικά φυτικών ελαίων με την προσθήκη προτύπων α -, β -, γ -, δ - τοκοφερολών. Πρότυπες τοκοφερόλες σε αναλογία τυπική του ηλιελαίου (υψηλή περιεκτικότητα σε α - και χαμηλή σε γ -, και δ - τοκοφερόλη) και πρότυπες τοκοφερόλες σε αναλογία τυπική του σογιέλαιου (χαμηλή περιεκτικότητα σε α - και υψηλή σε γ - και δ -) προστέθηκαν στο απογυμνωμένο από αντιοξειδωτικά ηλιέλαιο και σογιέλαιο. Τα έλαια υποβλήθηκαν σε επιταχυνόμενη φωτοοξείδωση σε πυκνότητα φωτός 7500lx στους 30°C. Τα επίπεδα οξείδωσης των επεξεργασμένων ελαίων μετρήθηκαν αφενός από το σχηματισμό υπεροξειδίων και αφετέρου από την ανάλυση της γεύσης. Κατά την αυτοοξείδωση στο σκοτάδι, το σογιέλαιο με προφίλ τοκοφερολών ανάλογο του σογιέλαιου είχε τα χαμηλότερα επίπεδα υπεροξειδίων και συνολικών πτητικών ενώσεων, ενώ το ηλιέλαιο με προφίλ τοκοφερολών ανάλογο του ηλιελαίου είχε τα υψηλότερα. Στη γευστική ανάλυση των ελαίων, το ηλιέλαιο με προφίλ τοκοφερολών ανάλογο του σογιέλαιου ήταν το σταθερότερο. Το σογιέλαιο με προφίλ τοκοφερολών ανάλογο του ηλιελαίου ήταν το λιγότερο σταθερό στην αυτοοξείδωση στο σκοτάδι. Η προσθήκη τοκοφερολών σε περιεκτικότητα ανάλογη του ηλιελαίου βελτίωσε τη σταθερότητα στο φως και των δύο φυτικών ελαίων. Τέλος το προφίλ τοκοφερολών τυπικό του σογιέλαιου ήταν σημαντικά πιο αποτελεσματικό στην παρεμπόδιση της αυτοοξείδωσης στο

σκοτάδι, ενώ το προφίλ τοκοφερολών τυπικό του ηλιέλαιου ήταν σημαντικά πιο αποτελεσματικό στην παρεμπόδιση αυτοοξειδωσης στο φως (Warner, 2005).

Ο παλμιτικός εστέρας του ασκορβικού οξέος αυξάνει την οξειδωτική σταθερότητα του ηλιελαίου και η αποτελεσματικότητά του εξαρτάται από της συγκέντρωσή του. Ο Prongrancz (1973) βρήκε ότι ο παράγοντας F για 0,05% AP στην οξείδωση του ηλιελαίου είναι 4,1 στους 100°C (Yanishlieva & Marinova, 2001)

Οι Gamel και Κιριτσάκης έδειξαν ότι μεθανολικό εκχύλισμα δεντρολίβανου προστιθέμενο σε συγκέντρωση 0,02% αυξάνει την οξειδωτική σταθερότητα του ηλιελαίου στους 63° C και στους 120° C. Ο παράγοντας F του εκχυλίσματος του δεντρολίβανου 0,02% ήταν 1,6 στους 120° C. Ο παράγοντας σταθεροποίησης F για το αιθανολικό εκχύλισμα καλοκαιρινής θρούμπας (*Satureja hortensis* L.) συγκέντρωσης 0,1 – 0,5 % στο ηλιέλαιο ήταν 1,8 – 2,3 στους 100° C, ενώ για 0,02% BHT ήταν 1,2 (Yanishlieva et al, 2001)

Ο Kowalski, μελέτησε την αντιοξειδωτική προστασία που προσφέρουν στο ηλιέλαιο και το ελαιόλαδο, η κερκετίνη, το καφεϊκό οξύ, το πρωτοκατεχικό οξύ και το BHA, καθένα στις εξής συγκεντρώσεις: 0,02, 0,04 και 0,06%. Τα δείγματα θερμάνθηκαν στους 90°C για 72 και 120 ώρες και στη συνέχεια προσδιορίστηκαν τα λιπαρά οξέα με αέρια χρωματογραφία, ως μεθυλεστέρες. Παρατηρήθηκε μείωση του περιεχομένου των ελαίων σε λιπαρά οξέα, ανάλογη με το χρόνο θέρμανσης σε όλα τα δείγματα. Όλα τα εμπλουτισμένα δείγματα ελαίων παρουσίασαν μικρότερη υποβάθμιση σε σχέση με τα μη εμπλουτισμένα, ωστόσο δε βρέθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά στην αποτελεσματικότητα μεταξύ φυσικών αντιοξειδωτικών και BHA (Kowalski, 2007)

4.4 Καρποί, φύλλα και έλαιο ελιάς ως πηγή αντιοξειδωτικών

Το ελαιόλαδο αποτελεί κυρίαρχη πηγή λίπους στη μεσογειακή διαίτα και έχει συσχετιστεί με μείωση της πιθανότητας προσβολής από καρδιακή νόσο και ορισμένους καρκίνους (Visioli et al., 2002). Το ελαιόλαδο, μεταξύ των άλλων, περιέχει φαινολικά συστατικά, τα οποία μπορούν να χωριστούν σε πέντε κατηγορίες: α) απλές πολυφαινόλες (υδροξυτυροσόλη, τυροσόλη, π-κουμαρικό οξύ, βανιλίνη κτλ) β) σεκοειριδοειδη (ολευρωπαίνη, λιγκστροειδή και κυρίως τα υδρολυτικά τους προϊόντα π.χ. υδροξυτυροσόλη) γ) λιγνάνες [(+)-pinoresinol και (+)-1-acetoxypinoresinol], δ) φλαβονοειδή (απιγενίνη και λουτεολίνη), και ε) τα φαινολικά οξέα (π-κουμαρικό οξύ, βανιλικό οξύ κτλ) (Carrasco-Pancorbo et al., 2007).

Οι περιεχόμενες πολυφαινόλες φαίνεται να έχουν ισχυρή αντιοξειδωτική δράση, τόσο *in vitro* όσο και *in vivo*. Γι' αυτό και οι καρποί, το έλαιο, τα φύλλα ελιάς καθώς και τα απόβλητα ελαιουργείου μελετούνται τελευταία ως πηγές αντιοξειδωτικών. (Artajo et al., 2006)

Οι Artajo et al. εμπλούτισαν ραφινάρισμένο ελαιόλαδο με φαινολικά συστατικά, που παραλήφθηκαν από παρθένο ελαιόλαδο (Secoiridoid derivatives 4-(acetoxylethyl)-1,2-dihydroxybenzene (3,4-DHPEA-AC), 4-hexenoic acid, 4-formyl-3-(2-oxoethyl)-2-(3,4-dihydroxyphenyl) ethyl ester (3,4-DHPEA-EDA), 4-hexenoic acid, 4-formyl-3-(2-oxoethyl), 2-(4-hydroxyphenyl), ethyl ester (*p*-HPEA-EDA), 2*H*-pyran-4-acetic acid, 3-formyl-3,4-dihydro-5-(methoxycarbonyl)-2-methyl-2-(4-hydroxyphenyl) ethylester (3,4-DHPEA-EA), και 2*H*-pyran-4-acetic-, 3-formyl-3,4-dihydroxy-5-(methoxycarbonyl)-2-methyl-2-(4-hydroxyphenyl) ethylester(*p*-HPEA-EA) και εκτιμήθηκε η αντιοξειδωτική τους δράση, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Rancimat, καθώς επίσης και η οργανοληπτική ποιότητα του δείγματος, ως προς την πικρή γεύση. Όσον αφορά στις προστιθέμενες πολυφαινόλες, το γαλλικό οξύ επέδειξε τη μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δραστηριότητα με AAI 10,5 στα 320 mg/kg, καθώς και το καφεϊκό οξύ και η υδροξυτυροσόλη. Η αντίστοιχη τιμή για την ολεωρωπαίνη ήταν 1,47. (Artajo et al., 2006).

Σε άλλη έρευνα έγινε εμπλουτισμός λαρδιού με φαινολικά συστατικά (τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη, καφεϊκό και φερουλικό οξύ) από εκχύλισμα απόνερων ελαιολιτριβείου σε συγκέντρωση 275 mg/kg. Στη συνέχεια μετρήθηκε η αντιοξειδωτική ικανότητα, με μέτρηση του αριθμού υπεροξειδίων, αφού το εμπλουτισμένο δείγμα μαζί με το αναφοράς τοποθετήθηκαν στους 4°C για 60 ημέρες. Ο αριθμός υπεροξειδίων βρέθηκε στο εμπλουτισμένο δείγμα αναλλοίωτος μετά από 60 ημέρες, ενώ στο αναφοράς δείγμα αυξήθηκε από 2,1 σε 9,0 (De Leonardis et al., 2005).

Τα φύλλα ελιάς, που αφορούν στην παρούσα έρευνα, αποτελούν πλούσια και οικονομική πηγή αντιοξειδωτικών. Το κύριο αντιοξειδωτικό (σε ποσότητα που κυμαίνεται από 4,45 έως 14,2%, Bouaziz & Sayadi, 2005) των φύλλων ελιάς είναι η ολεωρωπαίνη, η οποία εμφανίζει ισχυρή αντιοξειδωτική, αντιφλεγμονώδη και υποτασική δράση (Garcia et al., 2000, Savournin et al., 2001, Le Tutour et al., 2002). Η υδροξυτυροσόλη, το πρωταρχικό προϊόν αποικοδόμησης της ολεωρωπαίνης, διαθέτει επίσης αντιοξειδωτική δράση (Briante et al., 2002). Άλλες φαινολικές δομές που βρέθηκαν σε εκχύλισμα φύλλων ελιάς είναι η δι-μέθυλο-ολεωρωπαίνη, η λιγκστρισίδη, η ολεωρωσίδα, το Άγλυκον ολεωρωπαίνης, η τυροσόλη, το γαλλικό οξύ, το φερουλικό οξύ και το συριγγικό οξύ. τα παράγωγα του κινναμικού οξέος (*o*-κουμαρικό οξύ, *p*-κουμαρικό οξύ, φερουλικό οξύ, καφεϊκό οξύ, σιναπικό οξύ, 3-υδροξυ-4-μεθοξυκινναμικό οξύ), παράγωγα του βενζοϊκού οξέος (*p*-υδροξυβενζοϊκό οξύ, βανιλλικό οξύ, πρωτοκατεχικό οξύ, συριγγικό οξύ). Επίσης περιέχονται φλαβονοειδείς ενώσεις (καμφερόλη, απιγενίνη, κερκετίνη) αλλά και γλυκοζίτες (Τσιρώνη, 2005)

Οι Salta et al. (2007) εμπλούτισαν ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, βαμβακέλαιο, φοινικέλαιο και φυτικό μαγειρικό λίπος, με εκχύλισμα από φύλλα ελιάς σε συγκέντρωση 200 mg/kg και

μετρήθηκε η αντιοξειδωτική ικανότητα του εκχυλίσματος και η οξειδωτική σταθερότητα των ελαίων. Η αντιοξειδωτική ικανότητα πριν τον εμπλουτισμό ακολουθεί την εξής σειρά: βαμβακέλαιο > φοινικέλαιο > μαγειρικό λίπος > ηλιέλαιο > ελαιόλαδο, η οποία διατηρήθηκε και μετά τον εμπλουτισμό. Ωστόσο η % αύξηση της οξειδωτικής ικανότητας ήταν υψηλή για το ελαιόλαδο, το μαγειρικό λίπος και το ηλιέλαιο, μέτρια για το φοινικέλαιο και χαμηλή για το βαμβακέλαιο. Ως προς ο προς τον παράγοντα σταθεροποίησης που μετρήθηκε για τα διάφορα έλαια, αυτός κυμαινόταν από 1,08 – 1,54, με το ηλιέλαιο να υποδεικνύει τη μεγαλύτερη οξειδωτική σταθερότητα. Μάλιστα με βάση τη μέτρηση αυτή το εκχύλισμα ελιάς αποδεικνύεται ότι προσφέρει υψηλότερη οξειδωτική σταθερότητα σε σχέση με τα εκχυλίσματα από φασκόμηλο, savory και μποράντζα.

Στην παρούσα εργασία, λοιπόν θεωρήθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η συμπεριφορά του ηλιελαίου εμπλουτισμένου με εκχύλισμα φύλλων ελιάς σε διαδοχικά τηγανίσματα σε φριτέζα.

Κεφάλαιο 5^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Το ηλιέλαιο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, εμπλουτίστηκε με εκχύλισμα από φύλλα ελιάς και χρησιμοποιήθηκε για 8 διαδοχικά τηγανίσματα νωπών πατατών σε συνθήκες οικιακού τηγανίσματος σε φριτέζα, οπότε και πήραμε από κάθε τηγάνισμα, δείγμα ελαίου και πατάτας. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία και για το ηλιέλαιο αναφοράς (μη εμπλουτισμένο). Έγινε προσδιορισμός της βιταμίνης Ε σε όλα τα δείγματα ελαίων με HPLC και έπειτα, εκχύλιση των εμπλουτισμένων δειγμάτων, τόσο των ελαίων όσο και των πατατών, με μεθανόλη προς παραλαβή του πολυφαινολικού περιεχομένου. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της ολεωρωπαίνης έγινε με HPLC.

5.1 Βαθύ τηγάνισμα

Όργανα – Σκεύη

Τα σκεύη και τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

φριτέζα (KENWOOD)

μπωλ

κουτάλι

ζυγός

χαρτί κουζίνας

μαχαίρι

πιάτα

χάρακας

Δείγματα

Το ηλιέλαιο (SOL της ΕΛΑΪΣ, 5L), όπως και οι πατάτες (ωμές), προμηθεύτηκαν από supermarket μεγάλης αλυσίδας.

Ο εμπλουτισμός των ελαίων έγινε εργαστηριακά.

Εμπλουτισμός

Ο εμπλουτισμός του ηλιελαίου έγινε εργαστηριακά με εκχύλισμα πολυφαινολών, ληφθέν από φύλλα ελιάς (1,4268 gr εκχυλίσματος). Προστέθηκε 1,5 ml προπανοδιόλη και με σταδιακή προσθήκη ελαίου, τη χρήση sonicator (Elmasonic, Elma S60) και vortex, ομογενοποιήθηκε στο τελικό εμπλουτισμένο δείγμα.

Διαδικασία Τηγανίσματος σε Φριτέζα

Έλαιο τοποθετήθηκε στη φριτέζα (~2100gr) και θερμάνθηκε στους 170°C, με ρύθμιση και σύμφωνα με τις οδηγίες της φριτέζας. Οι ωμές πατάτες ξεφλουδίστηκαν, πλήθηκαν, κόπηκαν και ζυγίστηκαν πριν από κάθε τηγάνισμα. Δειγματολογικά μετρούνταν με ένα χάρακα οι διαστάσεις τους. Σε κάθε τηγάνισμα χρησιμοποιήθηκαν ~400gr ωμής πατάτας. Η διάρκεια του τηγανίσματος ήταν 10 min σύμφωνα με οδηγίες της φριτέζας. Οι τηγανισμένες πατάτες αφού κρύωναν, ζυγίζονταν και τοποθετούνταν σε δοχείο για περαιτέρω ανάλυση. Αφού το έλαιο κρύωνε, λαμβανόταν δείγμα έλαιου από τη φριτέζα (~20gr) και το απομένον έλαιο της φριτέζας ζυγίζονταν. Η διαδικασία επαναλήφθηκε για συνολικά 8 τηγανίσματα, τόσο για το εμπλουτισμένο, όσο και το έλαιο αναφοράς. Τα δείγματα των πατατών φυλάχτηκαν στην κατάψυξη για να ακολουθήσει λυοφιλίωση για τον προσδιορισμό τη υγρασίας, ενώ τα δείγματα των ελαίων στην ψύξη.

5.2 Απομάκρυνση της υγρασίας από τις τηγανισμένες πατάτες (Λυοφιλίωση) και προσδιορισμός της περιεχόμενης υγρασίας

Όργανα

Ζυγός ακριβείας: Analytical Standard, Model AS1120

Συσκευή λυοφιλίωσης: Cryodos της εταιρείας Telestar

Αρχή Μεθόδου

Προζυγισμένη ποσότητα τηγανισμένων πατατών υποβλήθηκε σε λυοφιλίωση για τον προσδιορισμό της υγρασίας. Η λυοφιλίωση είναι μια μέθοδος αφυδάτωσης των τροφίμων σε ήπιες συνθήκες με αποτέλεσμα να ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος καταστροφής των ευαίσθητων συστατικών του δείγματος. Ποσότητα τηγανισμένης πατάτας τοποθετήθηκε σε προζυγισμένες

φιάλες και τοποθετήθηκαν στη συσκευή λυοφιλίωσης, όπου η πίεση είναι <1 mbar και η θερμοκρασία -50 - -40° C. Η όλη διαδικασία διαρκεί 24 – 48 ώρες και η διαφορά βάρους πριν και μετά τη λυοφιλίωση αντιστοιχεί στην περιεχόμενη υγρασία.

ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΟ ΗΛΙΕΛΑΙΟ						
# τηγανίσματος	φέρον μέσο (g)	φέρον μέσο + δείγμα (g)	Δείγμα (g)	φέρον μέσο + δείγμα – υγρασία (g)	Υγρασία (g)	% υγρασία
1	17,8	69,1	51,3	34,9	34,2	66,67
2	18,89	75,91	57,02	37,8	38,11	66,84
3	17,9	69,7	51,8	35,58	34,12	65,87
4	14,68	69,53	54,85	32,97	36,56	66,65
5	14,9	66,85	51,95	34,48	32,37	62,31
6	14,5	66,37	51,87	32,77	33,6	64,78
7	14,47	64,99	50,52	32,36	32,63	64,59
8	14,1	64,13	50,03	35,38	28,75	57,47

Πίνακας 5.2.1: Προσδιορισμός υγρασίας πατατών τηγανισμένων στο εμπλουτισμένο έλαιο

ΜΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΟ ΗΛΙΕΛΑΙΟ						
# τηγανίσματος	φέρον μέσο (g)	φέρον μέσο + δείγμα (g)	Δείγμα (g)	φέρον μέσο + δείγμα – υγρασία (g)	Υγρασία (g)	%υγρασία
1	14,8	65,7	50,9	31,23	34,47	67,72
2	14	64	50	31	33	66
3	14,5	67,2	52,7	32,01	35,19	66,77
4	14,1	64,6	50,5	29,94	34,66	68,63
5	10,53	68,72	58,19	23,34	45,38	77,99
6	10,47	71,4	60,93	22,86	48,54	79,67
7	10,37	62,54	52,17	21,41	41,13	78,84
8	10,59	61,26	50,67	21,84	39,42	77,80

Πίνακας 5.2.2: Προσδιορισμός υγρασίας πατατών τηγανισμένων στο μη εμπλουτισμένο έλαιο

5.3 Προσδιορισμός του απορροφηθέντος ελαίου από τις τηγανισμένες πατάτες

Όργανα

Ζυγός ακριβείας: Analytical Standard, Model AS1120

Αναλυτική πορεία

Ο προσδιορισμός του απορροφηθέντος ελαίου από τις τηγανισμένες πατάτες πραγματοποιήθηκε σταθμικά χρησιμοποιώντας τον τύπο: % απορροφηθέν έλαιο = μάζα (g) απορροφηθέντος ελαίου / μάζα (g) τηγανισμένης πατάτας

Η μάζα (g) του απορροφηθέντος ελαίου υπολογίστηκε από τη διαφορά μάζας του ελαίου στο σκεύος τηγάνισματος πριν και μετά από κάθε τηγάνισμα.

5.4 Προσδιορισμός της βιταμίνης E

Προετοιμασία δείγματος για προσδιορισμό βιταμίνης E

1. Ζυγίστηκε έλαιο (90mg), με ακρίβεια 4 δεκαδικών και τοποθετήθηκε σε φυαλίδιο (vial) χρωματογραφίας.
2. Προστέθηκε 900μl χλωροφόρμιο / μεθανόλη 1:1
3. Ακολουθεί ανάλυση HPLC

μη εμπλουτισμένο	δείγμα ελαίου	βάρος
	φρέσκο	0.0965
	1ο τηγάνισμα	0,0862
	2ο τηγάνισμα	0,0819
	3ο τηγάνισμα	0,0868
	4ο τηγάνισμα	0,0894
	5ο τηγάνισμα	0,0885
	6ο τηγάνισμα	0,0961
	7ο τηγάνισμα	0,0988
	8ο τηγάνισμα	0,088
	φρέσκο	0,0845
	1ο τηγάνισμα	0,0804
	2ο τηγάνισμα	0,082

	3ο τηγάνισμα	0,0854
	4ο τηγάνισμα	0,0841
	5ο τηγάνισμα	0,0837
	6ο τηγάνισμα	0,0852
	7ο τηγάνισμα	0,083
	8ο τηγάνισμα	0,0864

Πίνακας 5.4.1: Βάρη ελαίων νωπών και τηγανισμένων που χρησιμοποιήθηκαν ως δείγμα για τον προσδιορισμό της βιταμίνης Ε

Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης για τον προσδιορισμό τοκοφερολών.

Όργανα / Αντιδραστήρια

-Μεθανόλη, ισοπροπανόλη, ακετονιτρίλιο χρωματογραφικής καθαρότητας

-Φωσφορικό οξύ

-Νερό χρωματογραφικής καθαρότητας

-Πρότυπα α-, γ-, δ- τοκοφερόλης

-Υγρός χρωματογράφος με αυτόματο δειγματολήπτη: HP-1050 Hewlett-Packard μοντέλο 1050 (Waldbronn, Germany)

-Ανιχνευτές: συστοιχίας διόδων (DAD HP-1050), φθορισμού (HP-1046)

-Λογισμικό ανάλυσης αποτελεσμάτων: HP Chemstation

-Στήλη ανάστροφης φάσης: Nucleosil C18 100-5 (125 mm x 4.6 mm) (MZ, Mainz, Germany)

-Ροή διαλυτών: 1 mL/min

Αναλυτική πορεία

Για τον προσδιορισμό της α-, γ-, δ- τοκοφερόλης χρησιμοποιήθηκε ένα τετραπλό σύστημα διαλυτών αποτελούμενο από οξινισμένο νερό με φωσφορικό οξύ ($\text{pH} = 3$), μεθανόλη, ακετονιτρίλιο και ισοπροπανόλη με βαθμιδωτή έκλυση όπως φαίνεται στον πίνακα 5.4.2. Πριν από κάθε ανάλυση εφαρμόζεται δεκάλεπτη εξισορρόπηση του συστήματος. Η ανίχνευση της βιταμίνης Ε γίνεται με φθορισμομετρικό ανιχνευτή με μήκος κύματος διέγερσης 295 nm και μήκος κύματος εκπομπής 330 nm ($\lambda_{\text{ex}} 295 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} 330 \text{ nm}$) και ανιχνευτή υπεριώδους στα 295 nm και 280 nm. 50 μL από το κάθε εκχύλισμα τροφίμου ή το διάλυμα ελαίου εισήχθησαν στον εισαγωγέα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με εξωτερικές καμπύλες αναφοράς 5 διαφορετικών συγκεντρώσεων.

Χρόνος (min)	%A	%B	%C	%D
0	70,0	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	70,0	17,5	12,5	0

A = υδατικό διάλυμα ορθοφωσφορικού οξέος με pH=3,

B = CH₃CN,

C = CH₃OH,

D = CH₃CH (OH) CH₃

Πίνακας 5.4.2: τετραπλό σύστημα διαλυτών χρησιμοποιούμενο στον προσδιορισμό βιταμίνης E

5.5 Παραλαβή Πολυφαινολών

Όργανα / Αντιδραστήρια

Διαλύτες: μεθανόλη, ακετονιτρίλιο αναλυτικής καθαρότητας, εξάνιο, μεθανόλη χρωματογραφικής καθαρότητας (HPLC)

Σκεύη εργαστηρίου: δοκιμαστικοί σωλήνες, ποτήρια ζέσεως, πιπέττες Pasteur, πιπέττες, vials

Φυγοκεντρικός εξατμιστήρας κενού Speed Vac

Φυγόκεντρος

Ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών (Analytical Standrd, Model AS1120)

Αναδευτήρας (Vortex)

Πειραματική διαδικασία παραλαβής πολυφαινολών από νωπά και τηγανισμένα έλαια – Αναλυτική πορεία

Τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας ήταν τα ακόλουθα:

1. Ζυγίστηκε το έλαιο (~2γρ) με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων σε δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πόμα.
2. Προστέθηκε μεθανόλη (3ml)
3. Το μίγμα τροφίμου / διαλύτη αναδεύτηκε σε vortex για 2 λεπτά και έπειτα τοποθετήθηκε στη φυγόκεντρο (3000rpm) για 10 λεπτά.
4. Παραλαβή της οργανικής φάσης σε νέο δοκιμαστικό σωλήνα.

5. Τα στάδια 2 – 4 επαναλήφθηκαν 2 φορές για τα μη εμπλουτισμένα έλαια και 4 φορές για τα εμπλουτισμένα με προσθήκη στο δοκιμαστικό σωλήνα με το έλαιο, εκ νέου, διαλύτη για ποσοτική παραλαβή. Έγιναν δηλ επί συνόλου 3 και 5 εκχυλίσσεις αντίστοιχα.
6. Αφού συλλέχθηκαν οι οργανικές φάσεις, ο διαλύτης απομακρύνθηκε με εξάτμιση μέχρι ξηρού στο Speed Vac στους 47°C.
7. Στους δοκιμαστικούς σωλήνες με το ξηρό δείγμα προστέθηκαν 2ml ακετονιτρίλιο και 3ml εξάνιο. Η υπερκείμενη στιβάδα αποτελείται από το εξάνιο, στο οποίο κατανέμονται τα άπολα συστατικά και η υποκείμενη από το ακετονιτρίλιο, όπου παραμένουν οι πολικές πολυφαινολικές ενώσεις.
8. Ακολούθησε απόρριψη της στιβάδας του εξανίου (υπερκείμενη) και το μίγμα εξατμίστηκε μέχρι ξηρού στο Speed Vac στους 47°C.
9. Τα στάδια 6 και 7 επαναλήφθηκαν 4 φορές για όλα τα δείγματα. Έγιναν δηλαδή επί συνόλου 5 εκπλύσεις με εξάνιο.
10. Στο ξηρό δείγμα προστέθηκε 1ml μεθανόλη χρωματογραφικής καθαρότητας και μετά από ανάδευση το μίγμα φυλάχτηκε για περαιτέρω ανάλυση σε φιαλίδια (vials) χρωματογραφίας.

δείγμα ελαίου	βάρος
Φρέσκο Εμπλουτισμένο	1,9905
1ο τηγάνισμα	1,9833
2ο τηγάνισμα	1,9507
3ο τηγάνισμα	1,9828
4ο τηγάνισμα	1,9741
5ο τηγάνισμα	2,0102
6ο τηγάνισμα	1,9823
7ο τηγάνισμα	1,9866
8ο τηγάνισμα	2,0321
Φρέσκο Αναφοράς	2,0137

Πίνακας 5.5.1: βάρη νωπών και τηγανισμένων ελαίων που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ολεωρωπαΐνης

Πειραματική διαδικασία παραλαβής πολυφαινολών από νωπά και τηγανισμένα φυτικά τρόφιμα (πατάτα) – Αναλυτική πορ

Τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας ήταν τα ακόλουθα:

1. Ζυγίστηκε το τρόφιμο (~0,5γρ) με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων σε δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πώμα.
2. Ακολούθησε εκχύλιση με μεθανόλη (5ml). Η ανάδευση έγινε σε vortex για 2 λεπτά. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε στη φυγόκεντρο (3000rpm) για 10 λεπτά.
3. Παραλαβή της οργανικής φάσης σε νέο δοκιμαστικό σωλήνα.
4. Τα στάδια 2 και 3 επαναλήφθηκαν 2 φορές για τα ωμά τρόφιμα και για τα τρόφιμα που τηγανίστηκαν σε με εμπλουτισμένα έλαια με προσθήκη στο δοκιμαστικό σωλήνα με το τρόφιμο, εκ νέου, διαλύτη για ποσοτική παραλαβή. Γι' αυτά που τηγανίστηκαν σε εμπλουτισμένα έλαια τα στάδια 2 και 3 επαναλήφθηκαν 4 φορές. Έγιναν δηλ επί συνόλου 3 και 5 εκχυλίσσεις αντίστοιχα.
5. Αφού συλλέχθηκαν και ενοποιήθηκαν οι οργανικές φάσεις, ο διαλύτης απομακρύνθηκε με εξάτμιση μέχρι ξηρού στο Speed Vac στους 47°C.
6. Στους δοκιμαστικούς σωλήνες με το ξηρό δείγμα προστέθηκαν 2ml ακετονιτρίλιο και 3ml εξάνιο. Η υπερκείμενη στιβάδα αποτελείται από το εξάνιο, στο οποίο κατανέμονται τα άπολα συστατικά και η υποκείμενη από το ακετονιτρίλιο, όπου παραμένουν οι πολικές πολυφαινολικές ενώσεις.
7. Ακολούθησε απόρριψη της στιβάδας του εξανίου (υπερκείμενη) και το μίγμα εξατμίστηκε μέχρι ξηρού στο Speed Vac στους 47°C.
8. Τα στάδια 6 και 7 επαναλήφθηκαν 2 φορές για όλα τα ωμά δείγματα και 4 φορές για τα τηγανισμένα. Έγιναν δηλαδή επί συνόλου 3 και 5 εκπλύσεις με εξάνιο αντίστοιχα.
9. Στο ξηρό δείγμα προστέθηκε 1ml μεθανόλη χρωματογραφικής καθαρότητας και μετά από ανάδευση το μίγμα φυλάχτηκε για περαιτέρω ανάλυση σε φιαλίδια (vials) χρωματογραφίας.

δείγμα πατάτας	βάρος (g)
1ο τηγάνισμα	0,5245
2ο τηγάνισμα	0,4924
3ο τηγάνισμα	0,486
4ο τηγάνισμα	0,4994
5ο τηγάνισμα	0,5095
6ο τηγάνισμα	0,486
7ο τηγάνισμα	0,5367
8ο τηγάνισμα	0,4789

Πίνακας 5.5.2: βάρη τηγανισμένων – λυοφιλοποιημένων πατατών που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ολεωρωπαΐνης

5.6 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης για τον προσδιορισμό της ολεωρωπαΐνης

Όργανα / αντιδραστήρια

Μεθανόλη χρωματογραφικής καθαρότητας

Φωσφορικό οξύ

Νερό χρωματογραφικής καθαρότητας

Πρότυπη ουσία ολεωρωπαΐνης

Υγρός χρωματογράφος με αυτόματο δειγματολήπτη: HP-1050 Hewlett Packard μοντέλο 1050 (Waldbronn, Germany)

Ανιχνευτές: συστοιχίας διόδων (DAD HP-1050), φθορισμού (HP-1046)

Λογισμικό ανάλυσης αποτελεσμάτων: HP Chemstation

Στήλη ανάστροφης φάσης: Nucleosil C18 100-5 (125 mm × 4,6 mm) (MZ, Mainz, Germany)

Ροή διαλυτών: 1 mL/min

Αναλυτική πορεία

Για τον προσδιορισμό της ολεωρωπαΐνης χρησιμοποιήθηκε ένα διπλό σύστημα διαλυτών αποτελούμενο από οξινισμένο νερό με φωσφορικό οξύ (pH = 3) και μεθανόλη με βαθμιδωτή έκλυση ως εξής: Αρχικά 10% μεθανόλη σε 10 min, 28% μεθανόλη σε 10 min, ισοκατική έκλυση για 5 min, 31% μεθανόλη σε 17,5 min, 34% μεθανόλη σε 2,5 min, ισοκρατική έκλυση για 10 min, 40% μεθανόλη για 5 min ισοκρατική έκλυση για 2,5 min, 70% μεθανόλη για 7,5 min, 80% μεθανόλη για 10 min και επιστροφή στις αρχικές συνθήκες για 10 min. Πριν από κάθε ανάλυση εφαρμόζεται δεκάλεπτη εξισορρόπηση του συστήματος. Η ανίχνευση της ολεωρωπαΐνης γίνεται με ανιχνευτή υπεριώδους στα 280 nm και 254 nm και με φθορισμομετρικό ανιχνευτή με μήκος διέγερσης 275 nm και μήκος κύματος εκπομπής 360 nm (lex 275 nm, lem 360 nm). 10μL από το κάθε εκχύλισμα ελαίου ή τροφίμου εισήχθησαν στον εισαγωγέα, ενώ για το εκχύλισμα των φύλλων ελιάς προηγήθηκε αραίωση 1:50. Ο ποσοτικός προσδιορισμός, πραγματοποιήθηκε με εξωτερική καμπύλη αναφοράς πρότυπης ουσίας ολεωρωπαΐνης 5 διαφορετικών συγκεντρώσεων.

Κεφάλαιο 6°

Αποτελέσματα και συζήτηση

6.1 Προσδιορισμός υγρασίας στις τηγανισμένες πατάτες

Ο προσδιορισμός της υγρασίας έγινε σταθμικά βάσει των νοπών και λυοφυλοποιημένων δειγμάτων. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η % υγρασία που περιέχεται τόσο στις πατάτες που τηγανίστηκαν στο ηλιέλαιο αναφοράς, όσο και σε αυτές που τηγανίστηκαν στο εμπλουτισμένο, για κάθε τηγάνισμα. Από τα δεδομένα προκύπτει ότι η μέση υγρασία των πατατών σε έλαιο αναφοράς είναι 72,9% και των πατατών σε εμπλουτισμένο έλαιο 64,4%.

ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΟ ΗΛΙΕΛΑΙΟ	
# τηγανίσματος	% υγρασία
1ο	66,67
2ο	66,84
3ο	65,87
4ο	66,65
5ο	62,31
6ο	64,78
7ο	64,59
8ο	57,47

Πίνακας 6.1.1: % υγρασία τηγανισμένων πατατών σε εμπλουτισμένο έλαιο για τα διαδοχικά τηγανίσματα

ΜΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΟ ΗΛΙΕΛΑΙΟ	
# τηγανίσματος	% υγρασία
1ο	67,72
2ο	66
3ο	66,77
4ο	68,63
5ο	77,99
6ο	79,67
7ο	78,84
8ο	77,8

Πίνακας 6.1.2: % υγρασία τηγανισμένων πατατών σε έλαιο αναφοράς για τα διαδοχικά τηγανίσματα

6.2 Προσδιορισμός απορροφηθέντος ελαίου από τις πατάτες

Ο προσδιορισμός του απορροφηθέντος ελαίου έγινε σταθμικά βάσει του βάρους του ελαίου τηγανίσματος πριν και μετά το τηγάνισμα. Ο μέσος όρος της % απορρόφησης του ελαίου είναι 6,4 για το μη εμπλουτισμένο και για το εμπλουτισμένο 6,1. Η απορρόφηση ελαίου από πατάτες που έχει καταγραφεί που έχει καταγραφεί σε άλλη μελέτη (όπου ως έλαια τηγανίσματος

χρησιμοποιήθηκαν παρθένο ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και ένα φυτικό έλαιο για το βαθύ και ρηχό τηγάνισμα πατατών), έχει βρεθεί ότι κυμαίνεται από 6,1 έως 12,8 %, εξαρτώμενη από τον τύπο του ελαίου και και τη μέθοδο τηγανίσματος (Andrikopoulos et al., 2002). Οι σχετικά χαμηλές τιμές που βρέθηκαν μπορεί να εξηγηθούν από το σχετικά μεγάλο μέγεθος των πατατών κατά την κοπή($7,8 \times 1,5 \times 1,2$)

ΜΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΟ ΗΛΙΕΛΑΙΟ						
# τηγανί- σματος	έλαιο πριν το τηγάνισμα	πατάτες ωμές	έλαιο μετά το τηγάνισμα	πατάτες τηγανισμένες	απορροφηθέν τηγανισμένο έλαιο	% απορροφηθέν έλαιο
1	2165,2	394,4	2151,4	197,8	13,8	6,98
2	2130,3	394,4	2115,8	187,9	14,5	7,72
3	2092,8	398,5	2079,7	184,0	13,1	7,12
4	2057,9	397,1	2045,9	196,1	12,0	6,12
5	2023,7	396,3	2010,8	206,5	12,9	6,25
6	1989,7	394,7	1979,1	207,4	10,6	5,11
7	1956,8	399,6	1945,6	202,4	11,2	5,53
8	1924,0	400,5	1911,0	200,1	11,2	5,60

ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΟ ΗΛΙΕΛΑΙΟ						
# τηγανί- σματος	έλαιο πριν το τηγάνισμα	πατάτες ωμές	έλαιο μετά το τηγάνισμα	πατάτες τηγανισμένες	απορροφηθέν τηγανισμένο έλαιο	% απορροφηθέν ελαιο
1	2062,3	406,1	2049,6	213,6	12,7	5,95
2	2026,9	405,9	2013,6	204,5	13,3	6,50
3	1991,3	407,7	1978,1	201,6	13,2	6,55
4	1955,0	406,9	1943,6	218,8	11,4	5,21
5	1918,9	400,1	1904,7	214,4	14,2	6,62
6	1880,0	401,6	1869,0	208,1	11,0	5,29
7	1845,1	409,6	1832,0	201,6	13,06	6,48
8	1809,0	407,1	1795,2	222,3	13,8	6,21

Πίνακας 6.2.1: διαδικασία προσδιορισμού του % απορροφηθέντος ελαίου από τις πατάτες

6.3 Προσδιορισμός ολευρωπαΐνης

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της ολευρωπαΐνης στα έλαια έγινε με HPLC μετά από εκχύλισή τους με μεθανόλη, όπως αναφέρεται στη μεθοδολογία. Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα HPLC που ελήφθησαν από την ανάλυση του εμπλουτισμένου ελαίου και των πατατών που τηγανίστηκαν σε αυτό.

6.4 Ολευρωπαΐνη στα δείγματα ελαίων

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις της ολευρωπαΐνης στα έλαια καθώς και η κατακράτηση της ολευρωπαΐνης για κάθε τηγάνισμα στο εμπλουτισμένο ηλιέλαιο.

ΟΛΕΥΡΩΠΑΪΝΗ ΓΙΑ ΤΑ ΔΙΑΔΟΧΙΚΑ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑΤΑ ΣΤΟ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΟ ΕΛΑΙΟ		
# τηγανίσματος	mg/100g ελαίου	% κατακράτηση ολευρωπαΐνης
νωπό δείγμα	24,7	-
1ο	10,9	44
2ο	10,4	41,6
3ο	6,7	26,8
4ο	5,2	20,8
5ο	3,7	14,8
6ο	2,5	10
7ο	2	8
8ο	0,9	4

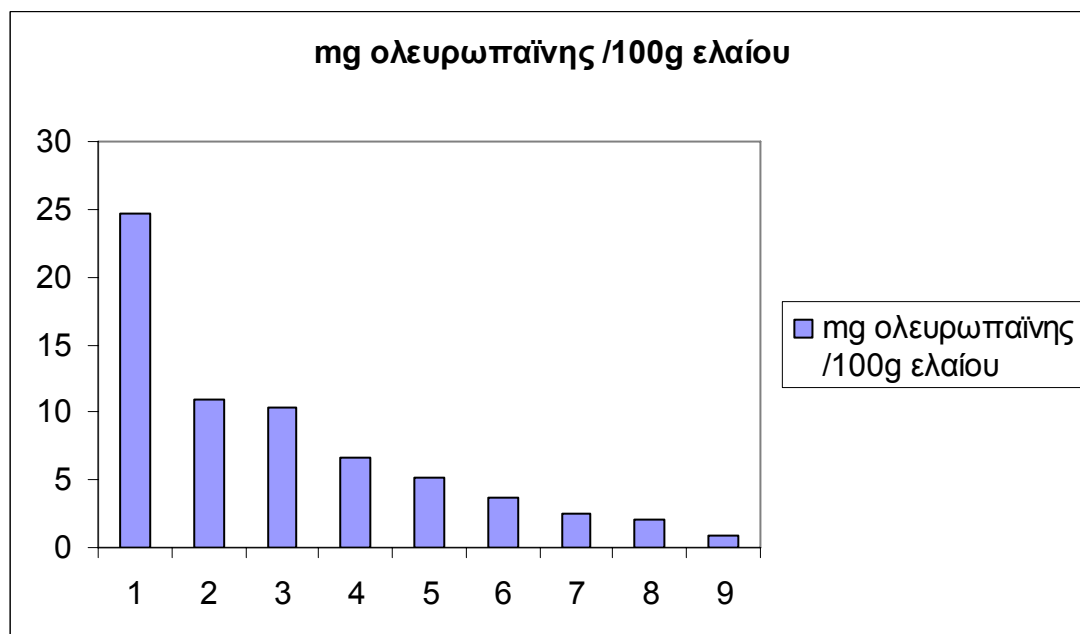
Πίνακας 6.4.1: συγκέντρωση ολευρωπαΐνης στα δείγματα ελαίου

Με την προσθήκη εκχυλίσματος φύλλων ελιάς, επιτεύχθηκε εμπλουτισμός του ηλιελαίου σε ολευρωπαΐνη. Στο πρώτο τηγάνισμα η συγκέντρωση ήταν 10,9mg/100g ελαίου –με μια μείωση 56%σε σχέση με το νωπό δείγμα-, στο δεύτερο τηγάνισμα 10,4 mg/100g -με μια μείωση 5% σε σχέση με το πρώτο δείγμα-, στο τρίτο 6,7 mg/100g -με μείωση 35,2% σε σχέση με το δεύτερο δείγμα-, στο τέταρτο 5,2 mg/100g -με μείωση 22,8% σε σχέση με το τρίτο δείγμα-, στο πέμπτο 3,7 mg/100g -με μείωση 28% σε σχέση με το τέταρτο δείγμα-, στο έκτο 2,5 mg/100g -με μείωση 32,9% σε σχέση με το πέμπτο-, στο έβδομο 2,0 mg/100g -με μείωση 20% σε σχέση με το έκτο δείγμα- και στο όγδοο 0,9 mg/100g -με μείωση 53,7% σε σχέση με το έβδομο τηγάνισμα-.

Παρατηρούμε ότι η πτώση της ολευρωπαΐνης στο πρώτο τηγάνισμα είναι μεγάλη (56%) συγκριτικά με την πτώση στα υπόλοιπα τηγανίσματα. Σε προηγούμενη μελέτη με αντίστοιχο εμπλουτισμό ηλιελαίου η ολευρωπαΐνη παρουσίασε μία πτώση της τάξης του 88,3% με ένα ρηχό

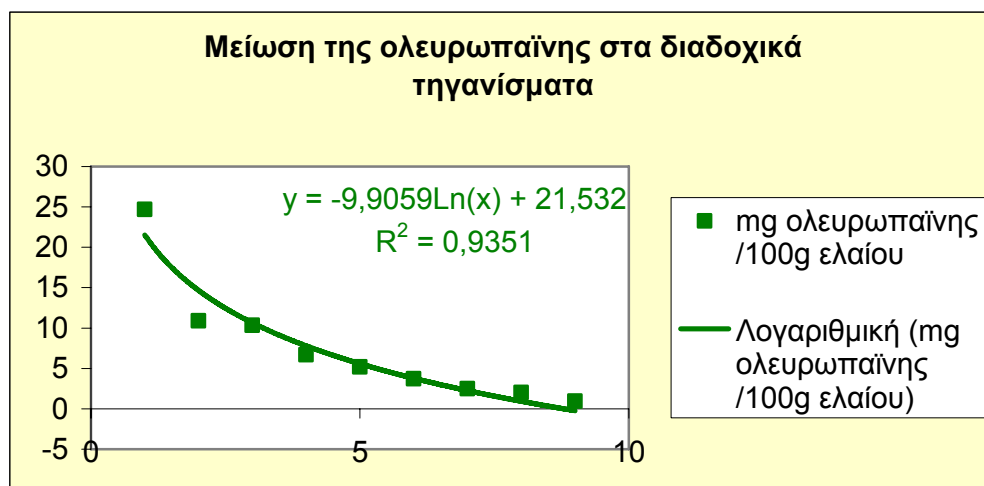
τηγάνισμα (πτυχιακή μελέτη της Ιωάννας Ντάλλα, 2006). Επομένως, μία τέτοια πτώση στη μελέτη αυτή φαίνεται λογική εφ' όσον είναι μικρότερη από την αντίστοιχη με ρηχό τηγάνισμα (όπου η οξείδωση είναι μεγαλύτερη).

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις της ολεωρωπαΐνης στο εμπλουτισμένο έλαιο για τα οκτώ διαδοχικά τηγανίσματα.



Σχήμα 6.4.1: ολεωρωπαΐνη εμπλουτισμένου ελαΐου στα διαδοχικά τηγανίσματα

Παρατηρούμε μία κλιμακούμενη μείωση της περιεχόμενης ολεωρωπαΐνης από τηγάνισμα σε τηγάνισμα, που ακολουθεί λογαριθμική φθίνουσα μορφή (σχήμα 6.4.2), η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί στην καταστροφή της προκειμένου να εξασφαλιστεί η προστασία του ελαΐου από την οξείδωση ή/και στην απορρόφησή της από την τηγανισμένη πατάτα. Παρά τη δραστική μείωση στο πρώτο τηγάνισμα στο 8^ο τηγάνισμα παρατηρείται παρουσία ολεωρωπαΐνης. Συγκεκριμένα στο τέλος των τηγανισμάτων (μετά από 88 min θερμικής επεξεργασίας στους 170°C) έχουμε μια κατακράτηση της ολεωρωπαΐνης της τάξης του 4%.



Σχήμα 6.4.2: μείωση της ολευρωπαΐνης στο εμπλουτισμένο έλαιο στα διαδοχικά τηγανίσματα

6.5 Προσδιορισμός ολευρωπαΐνης στις πατάτες

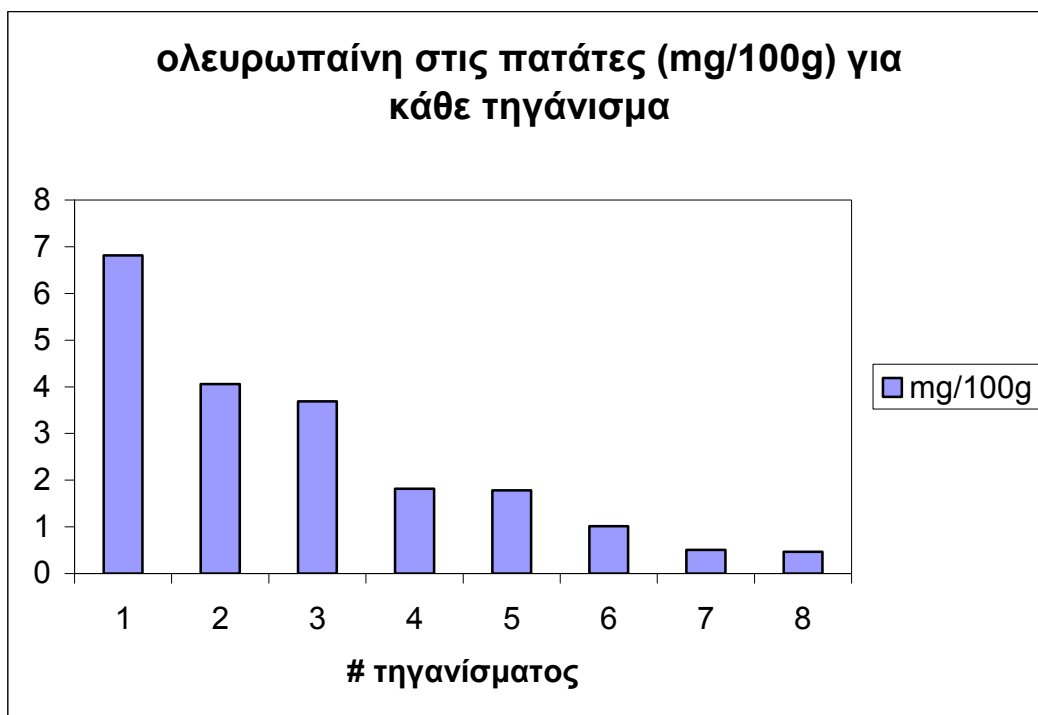
Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις της ολευρωπαΐνης στα έλαια για κάθε τηγάνισμα στο εμπλουτισμένο ηλιέλαιο.

# τηγανίσματος	Ολευρωπαΐνη (mg/100g πατάτας)
1 ^ο	6,8
2 ^ο	4,06
3 ^ο	3,69
4 ^ο	1,81
5 ^ο	1,78
6 ^ο	1,02
7 ^ο	0,51
8 ^ο	0,47

Πίνακας 6.5.1: συγκέντρωση ολευρωπαΐνης στις τηγανισμένες πατάτες στα διαδοχικά τηγανίσματα

Στις πατάτες που τηγανίστηκαν με το εμπλουτισμένο ηλιέλαιο, παρατηρείται εμπλουτισμός τους με την ολευρωπαΐνη του ελαίου τηγανίσματος, που προφανώς οφείλεται αποκλειστικά στην απορρόφηση ελαίου κατά τη διαδικασία του τηγανίσματος (βλ. κεφάλαιο θερμική επεξεργασία ελαίων) καθότι στις νωπές πατάτες δεν περιέχεται ολευρωπαΐνη.

Στον παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις της ολευρωπαΐνης των δειγμάτων των τηγανισμένων πατατών. Στο πρώτο τηγάνισμα το δείγμα της πατάτας, εμφανίζει ολευρωπαΐνη σε συγκέντρωση 6,8 mg/g πατάτας. Στο δεύτερο 4,1 mg/g πατάτας, στο τρίτο 3,7 mg/g πατάτας, στο τέταρτο 1,8 mg/g πατάτας, στο πέμπτο 1,78 mg/g πατάτας, στο έκτο 1,02 mg/g πατάτας, στο έβδομο 0,51 mg/g πατάτας και στο όγδοο 0,47 mg/g πατάτας.

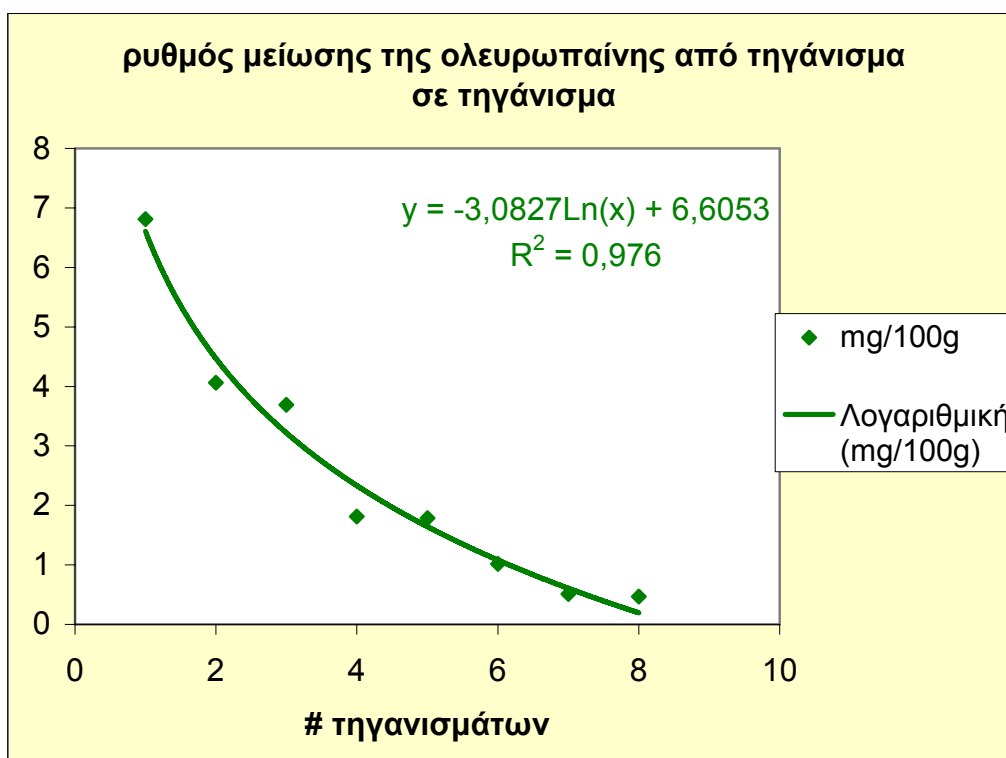


Σχήμα 6.5.1: ολευρωπαΐνη στις πατάτες που τηγανίστηκαν στο εμπλουτισμένο ηλιέλαιο για τα διαδοχικά τηγανίσματα

Παρατηρούμε μια σταδιακή μείωση της περιεχόμενης ολευρωπαΐνης από τηγάνισμα σε τηγάνισμα (που ακολουθεί λογαριθμική φθίνουσα μορφή – σχήμα 6.4), που συμβαδίζει με την αντίστοιχη μείωση της ολευρωπαΐνης στα δείγματα των ελαίων. Ωστόσο, μέχρι και το 8^ο τηγάνισμα το εκχύλισμα της πατάτας εξακολουθεί να περιέχει ολευρωπαΐνη, κάτι που συμβαδίζει και με τις αναλύσεις HPLC των ελαίων.

Πίνακας 6.5.2: ποσοστό της ολικής ολεωρωπαίνης που απορροφάται από τις πατάτες που τηγανίστηκαν στο εμπλουτισμένο έλαιο για κάθε τηγάνισμα

# τηγανίσματος	ποσοστό % της ολικής ολεωρωπαίνης που απορροφάται από τις πατάτες
1 ^ο	5,43
2 ^ο	3,37
3 ^ο	4,64
4 ^ο	3,25
5 ^ο	4,69
6 ^ο	4,08
7 ^ο	2,58
8 ^ο	2,46



Σχήμα 6.5.2: περιεχόμενη ολεωρωπαίνη στις πατάτες που τηγανίστηκαν στο εμπλουτισμένο έλαιο

Στον παραπάνω πίνακα παρουσιάζεται το ποσοστό της ολικής ολεωρωπαίνης, που απορροφάται από τις πατάτες σε κάθε τηγάνισμα. Παρατηρούμε ότι το ποσοστό αυτό κυμαίνεται

από 2,5% έως 5,4%, με τη μεγαλύτερη απορρόφηση να εμφανίζεται στο πρώτο τηγάνισμα και τη μικρότερη στο όγδοο, χωρίς όμως να φαίνεται να την επηρεάζει ο αριθμός του τηγανίσματος. Επίσης παρουσιάζεται και η απορροφούμενη από τις πατάτες ολεωρωπαϊνή σε mg/100g απορροφηθέντος ελαίου.

Βιταμίνη E

Η ανάλυση της βιταμίνης E έγινε με HPLC, και υπολογίστηκε η συγκέντρωση της α-τοκοφερόλης, ξεχωριστά, της β- και της γ- τοκοφερόλης μαζί, και της δ- τοκοφερόλης, όπως αναφέρεται στο κεφάλαιο της μεθοδολογίας.

6.6 Συνολική βιταμίνη E

Στον πίνακα που ακολουθεί, φαίνονται οι συγκεντρώσεις της συνολικής βιταμίνης E σε mg/100g ελαίου για κάθε τηγάνισμα, καθώς και για το νωπό δείγμα, στο εμπλουτισμένο έλαιο και το έλαιο αναφοράς.

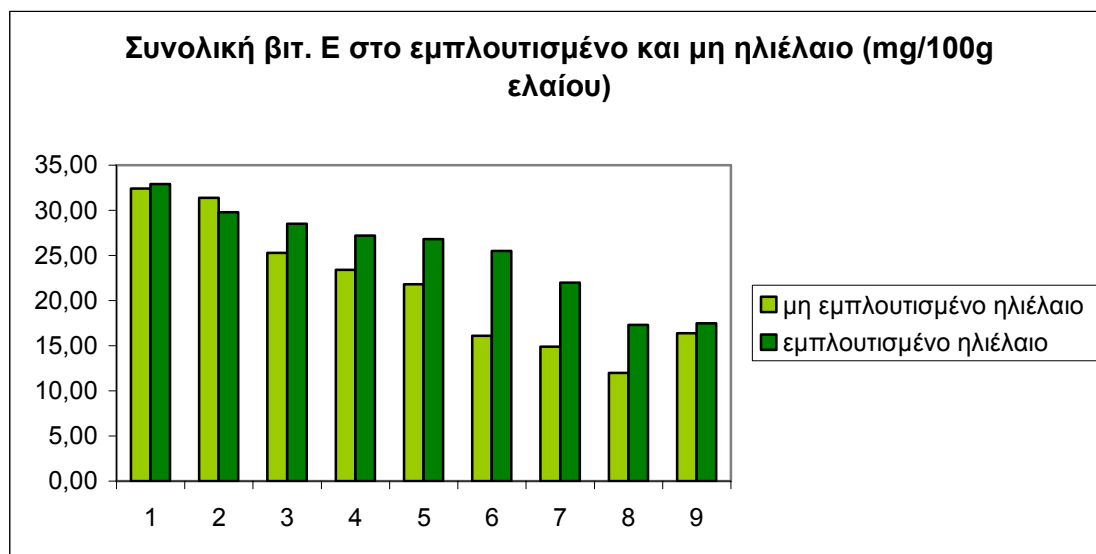
Συνολική βιταμίνη E στο εμπλουτισμένο και μη έλαιο για τα διαδοχικά τηγανίσματα (mg/100g ελαίου)		
Δείγματα	μη εμπλουτισμένο ηλιέλαιο	εμπλουτισμένο ηλιέλαιο
νωπό	323,75	328,71
1ο τηγάνισμα	313,56	298,12
2ο τηγάνισμα	252,89	284,98
3ο τηγάνισμα	233,72	272,03
4ο τηγάνισμα	218,09	267,50
5ο τηγάνισμα	160,52	255,24
6ο τηγάνισμα	148,61	219,57
7ο τηγάνισμα	119,94	172,70
8ο τηγάνισμα	164,16	174,84

Πίνακας 6.6.1: Συνολική βιτ. E στο εμπλουτισμένο και μη έλαιο για τα διαδοχικά τηγανίσματα

Για το μη εμπλουτισμένο έλαιο, στο νωπό δείγμα η συνολική βιταμίνη E (α-, β-, γ-, δ-τοκοφερόλη) υπολογίστηκε 323,8 μg/g ελαίου, στο πρώτο τηγάνισμα 313,6 μg/g ελαίου, στο δεύτερο τηγάνισμα 252,9 μg/g ελαίου, στο τρίτο 233,7μg/g ελαίου, στο τέταρτο 218,1 μg/g ελαίου, στο πέμπτο 160,5 μg/g ελαίου, στο έκτο 148,6 μg/g ελαίου, στο έβδομο 119,9 μg/g ελαίου και στο όγδοο 164,2 μg/g ελαίου.

Για το εμπλουτισμένο έλαιο, στο νωπό δείγμα η συνολική βιταμίνη E, υπολογίστηκε 328,7 $\mu\text{g/g}$ ελαίου, στο πρώτο τηγάνισμα 298,1 $\mu\text{g/g}$ ελαίου, στο δεύτερο 285 $\mu\text{g/g}$ ελαίου, στο τρίτο 272 $\mu\text{g/g}$ ελαίου, στο τέταρτο 267,5 $\mu\text{g/g}$ ελαίου, στο πέμπτο 255,3 $\mu\text{g/g}$ ελαίου, στο έκτο 219,6 $\mu\text{g/g}$ ελαίου, στο έβδομο 172,7 $\mu\text{g/g}$ ελαίου και στο όγδοο 174,8 $\mu\text{g/g}$ ελαίου.

Στο γράφημα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις της συνολικής βιταμίνης E για τα οκτώ διαδοχικά δείγματα ελαίου, καθώς και τα νωπά, στο εμπλουτισμένο και μη εμπλουτισμένο έλαιο.

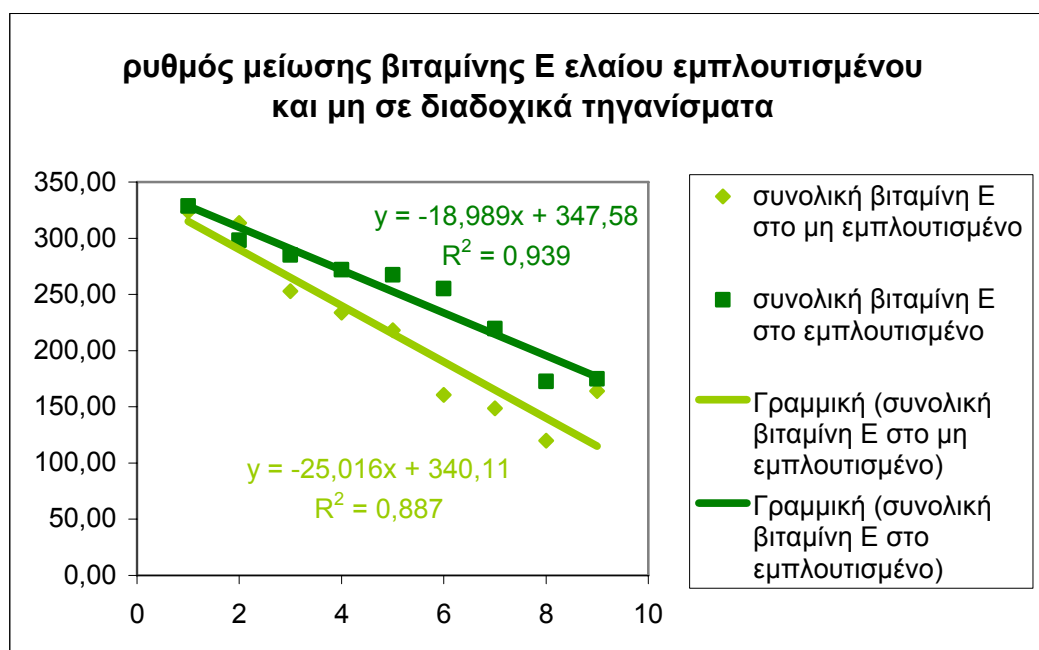


Σχήμα 6.6.1: Συνολική βιτ. E στο εμπλουτισμένο και μη έλαιο

Από το γράφημα, γίνεται φανερό ότι οι συγκεντρώσεις σε βιταμίνη E, για τα εμπλουτισμένα έλαια είναι υψηλότερες σε σχέση με τα μη εμπλουτισμένα, για όλα τα τηγανίσματα εκτός από το πρώτο. Συγκεκριμένα, στο πρώτο τηγάνισμα το μη εμπλουτισμένο δείγμα είναι αυτό που εμφανίζεται αυξημένο, σε σχέση με το εμπλουτισμένο, κατά 5,2%. Στο δεύτερο τηγάνισμα το εμπλουτισμένο δείγμα είναι πλουσιότερο σε βιταμίνη E κατά 11,3%. Στο τρίτο τηγάνισμα η αντίστοιχη διαφορά είναι της τάξης του 14,1%, στο τέταρτο 18,5%, στο πέμπτο 37,1%, στο έκτο 32,3%, στο έβδομο 30,6% και στο όγδοο 6,1%. Παρατηρούμε λοιπόν ότι κατά μέσο όρο η συνολική βιταμίνη E διατηρείται από τηγάνισμα σε τηγάνισμα καλύτερα στο εμπλουτισμένο έλαιο σε σχέση με το αναφοράς σε ποσοστό 16,2.

Παρατηρούμε επίσης, τόσο στο μη όσο και στο εμπλουτισμένο, μία γενική μείωση της ολικής βιταμίνης E, κάτι που προφανώς οφείλεται στην οξείδωση της βιταμίνης κατά τη δράση του ως αντιοξειδωτικό στη διαδικασία του τηγανίσματος. Η μείωση αυτή υπολογίζεται από τηγάνισμα σε τηγάνισμα κατά μέσο όρο στο 8,5% για τα εμπλουτισμένα δείγματα και στο 12,8% για τα μη εμπλουτισμένα δείγματα.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται ο ρυθμός μείωσης της συνολικής βιταμίνης E στα διαδοχικά τηγανίσματα για το εμπλουτισμένο και το ηλιέλαιο αναφοράς. Παρατηρούμε ότι στο εμπλουτισμένο έλαιο η βιταμίνη μειώνεται με αργότερους ρυθμούς. Σημειώνεται επίσης και η εξίσωση γραμμικής παλινδρόμησης, με πολύ υψηλό R^2 , κάτι που αυξάνει την ισχύ της.



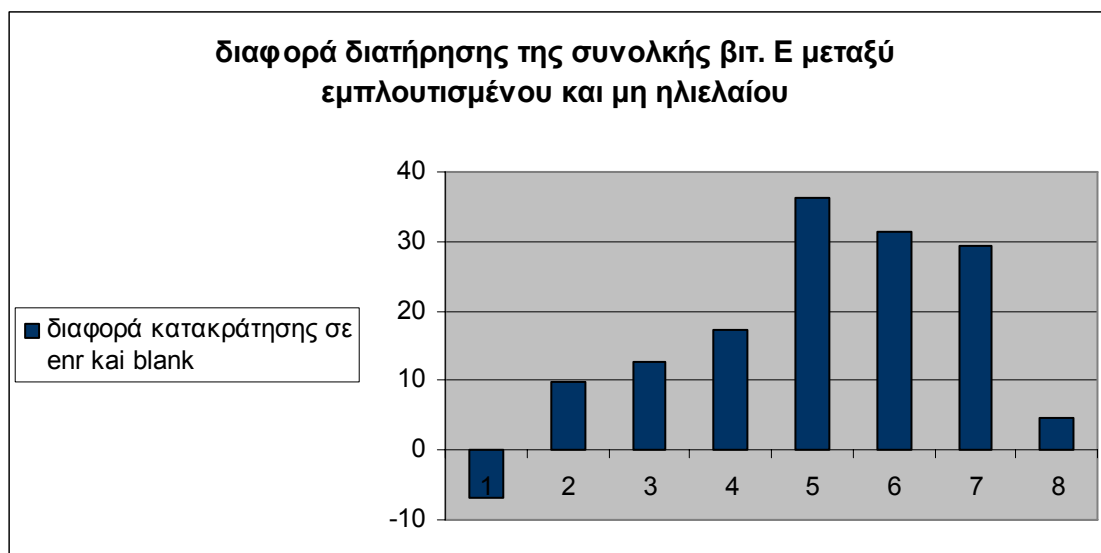
Σχήμα 6.6.2: ρυθμός μείωσης βιτ. E ελαίου εμπλουτισμένου και μη στα διαδοχικά τηγανίσματα

Εδώ θα πρέπει να γίνει αναφορά στη διατήρηση της συνολικής βιταμίνης E στο εμπλουτισμένο έλαιο, η οποία είναι της τάξης του 53,2% μετά το όγδοο τηγάνισμα. Το μη εμπλουτισμένο έλαιο επέδειξε διατήρηση της ολικής βιταμίνης E σε ποσοστό της τάξης του 50,7% μετά το όγδοο τηγάνισμα, η οποία όμως κατά μέσο όρο για τα διάφορα τηγανίσματα είναι μικρότερη από την αντίστοιχη στο εμπλουτισμένο κατά 16,8 ποσοστιαίες μονάδες. Η διαφορά αυτή φτάνει μέχρι και το 36% στο 5^ο τηγάνισμα. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται η διατήρηση της συνολικής βιταμίνης E στα διάφορα τηγανίσματα στο εμπλουτισμένο και στο αναφοράς ηλιέλαιο. Ακολουθεί διάγραμμα με τη διαφορά της διατήρησης της βιταμίνης E μεταξύ του εμπλουτισμένου δείγματος και του μη εμπλουτισμένου για κάθε τηγάνισμα.

%ΔΙΑΤΗΡΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΤΑΜΙΝΗΣ E ΓΙΑ ΤΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑΤΑ		
Δείγματα	εμπλουτισμένο ηλιέλαιο	μη εμπλουτισμένο ηλιέλαιο
1ο τηγάνισμα	90,7	96,9
2ο τηγάνισμα	86,7	78,1
3ο τηγάνισμα	82,8	72,2
4ο τηγάνισμα	81,4	67,4

5ο τηγάνισμα	77,6	49,6
6ο τηγάνισμα	66,8	45,9
7ο τηγάνισμα	52,5	37
8ο τηγάνισμα	53,2	50,7

Πίνακας 6.6.2: % διατήρηση της βιτ. Ε στα διαδοχικά τηγανίσματα



Σχήμα 6.6.3: διαφορά διατήρησης της βιτ. Ε μεταξύ εμπλουτισμένου και μη ελαίου στα διαδοχικά τηγανίσματα

6.7 α-τοκοφερόλη

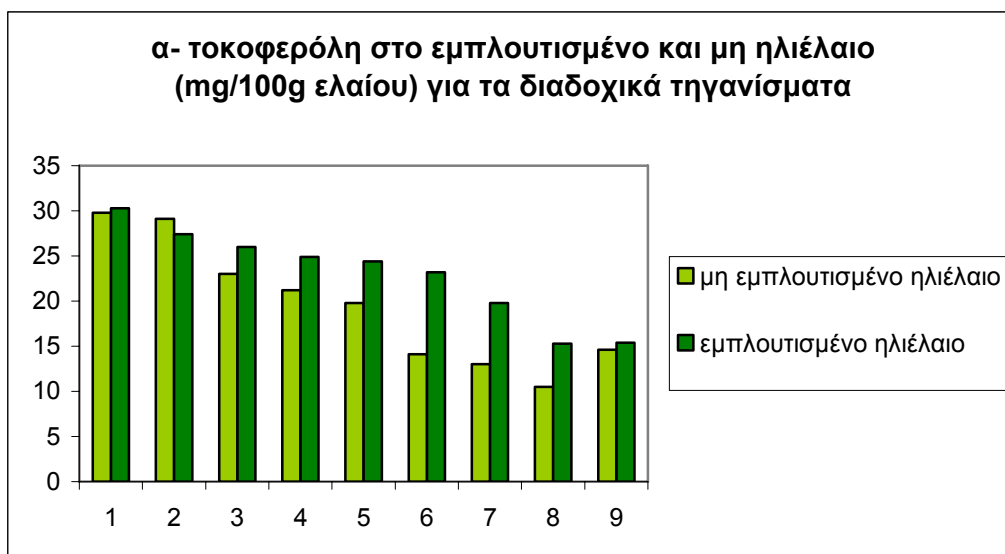
Α- ΤΟΚΟΦΕΡΟΛΗ ΣΤΟ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΟ ΚΑΙ ΜΗ ΗΛΙΕΛΑΙΟ (mg/100g ελαίου) ΓΙΑ ΤΑ ΔΙΑΔΟΧΙΚΑ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑΤΑ		
Δείγματα	μη εμπλουτισμένο ηλιέλαιο	εμπλουτισμένο ηλιέλαιο
νωπό	29,8	30,3
1ο τηγάνισμα	29,1	27,4
2ο τηγάνισμα	23	26
3ο τηγάνισμα	21,2	24,9
4ο τηγάνισμα	19,8	24,4
5ο τηγάνισμα	14,1	23,2
6ο τηγάνισμα	13	19,8
7ο τηγάνισμα	10,5	15,3
8ο τηγάνισμα	14,6	15,4

Πίνακας 6.7.1: α- τοκοφερόλη στο εμπλουτισμένο και μη έλαιο για τα διαδοχικά τηγανίσματα

Για το εμπλουτισμένο έλαιο, στο νωπό δείγμα η α-τοκοφερόλη υπολογίστηκε 30,3 mg/100g ελαίου, στο πρώτο τηγάνισμα 27,4 mg/100g ελαίου, στο δεύτερο τηγάνισμα 26,0 mg/100g ελαίου, στο τρίτο 24,9 mg/100g ελαίου, στο τέταρτο 24,4 mg/100g ελαίου, στο πέμπτο 23,2 mg/100g ελαίου, στο έκτο 19,8 mg/100g ελαίου, στο έβδομο 15,3 mg/100g ελαίου και στο όγδοο 15,4 mg/100g ελαίου.

Για το μη εμπλουτισμένο έλαιο, στο νωπό δείγμα η α-τοκοφερόλη υπολογίστηκε 29,8 mg/100g ελαίου, στο πρώτο τηγάνισμα 29,1 mg/100g ελαίου, στο δεύτερο 23,0 mg/100g ελαίου, στο τρίτο 21,2 mg/100g ελαίου, στο τέταρτο 19,8 mg/100g ελαίου, στο πέμπτο 14,1 mg/100g ελαίου, στο έκτο 13,0 mg/100g ελαίου, στο έβδομο 10,5 mg/100g ελαίου και στο όγδοο 14,6 mg/100g ελαίου.

Στο γράφημα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις της α-τοκοφερόλης για τα οκτώ διαδοχικά τηγανίσματα, στο εμπλουτισμένο και το μη εμπλουτισμένο έλαιο.

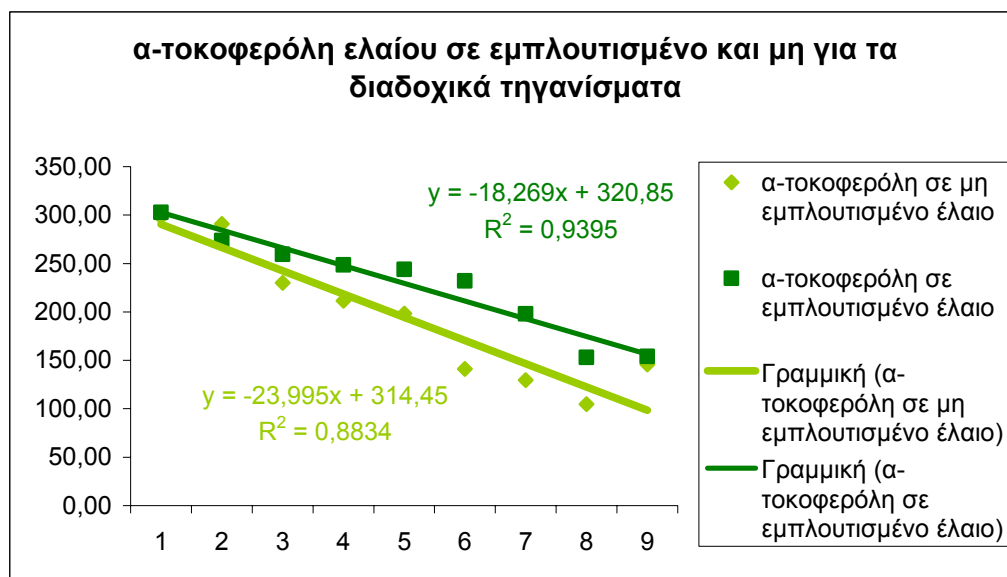


Σχήμα 6.7.1: α- τοκοφερόλη στο εμπλουτισμένο και μη έλαιο για τα διαδοχικά τηγανίσματα

Παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις σε α-τοκοφερόλη στα εμπλουτισμένα δείγματα είναι υψηλότερες σε σχέση με τα μη εμπλουτισμένα, εκτός του 1^{ου}. Η περίπτωση αυτή μπορεί να οφείλεται σε λάθος στις μετρήσεις, είτε δηλ σε υπερεκτίμηση της συγκέντρωσης του μη εμπλουτισμένου δείγματος του πρώτου τηγανίσματος, είτε σε υποεκτίμηση της αντίστοιχης συγκέντρωσης στο εμπλουτισμένο δείγμα.

Πιο αναλυτικά, συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις της α- τοκοφερόλης στο εμπλουτισμένο η διαφορά για το πρώτο τηγάνισμα είναι -6,2%, για το δεύτερο τηγάνισμα 11,3%, για το τρίτο 14,9%, για το τέταρτο 18,7%, για το πέμπτο 39,1%, για το έκτο 34,6%, για το έβδομο 31,6% και για το όγδοο 5,4%. Επομένως τα εμπλουτισμένα δείγματα είναι πλουσιότερα σε α-τοκοφερόλη σε σχέση με τα αντίστοιχα μη εμπλουτισμένα κατά 19,6%, κατά μέσο όρο. Παρατηρούμε επίσης ότι οι συγκεντρώσεις της α-τοκοφερόλης καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό τις συγκεντρώσεις της συνολικής βιταμίνης, καθ' ότι βρίσκεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σχέση με τις υπόλοιπες τοκοφερόλες.

Φαίνεται επίσης, τόσο για το εμπλουτισμένο όσο και για το μη εμπλουτισμένο μία σταδιακή μείωση της α-τοκοφερόλης από τηγάνισμα σε τηγάνισμα, η οποία υπολογίζεται κατά μέσο όρο στο 9% για τα εμπλουτισμένα δείγματα και στο 13,4% για τα μη εμπλουτισμένα. Στο γράφημα που ακολουθεί φαίνεται ο ρυθμός μείωσης της α-τοκοφερόλης στα διαδοχικά τηγανίσματα, για το εμπλουτισμένο και μη έλαιο. Επίσης παρατίθενται και οι αντίστοιχες εξισώσεις γραμμικής παλινδρόμησης.



Σχήμα 6.7.2: α- τοκοφερόλη στο εμπλουτισμένο και μη έλαιο για τα διαδοχικά τηγανίσματα

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται η διατήρηση της συνολικής βιταμίνης E στα διάφορα τηγανίσματα στο εμπλουτισμένο και στο αναφοράς ηλιέλαιο.

%ΔΙΑΤΗΡΗΣΗ ΤΗΣ α- ΤΟΚΟΦΕΡΟΛΗΣ ΓΙΑ ΤΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑΤΑ		
Δείγματα	εμπλουτισμένο ηλιέλαιο	μη εμπλουτισμένο ηλιέλαιο
1ο τηγάνισμα	90,5	97,6
2ο τηγάνισμα	85,7	77,2
3ο τηγάνισμα	82,2	71
4ο τηγάνισμα	80,5	66,5
5ο τηγάνισμα	76,6	47,4
6ο τηγάνισμα	65,5	43,5
7ο τηγάνισμα	50,5	35,1
8ο τηγάνισμα	50,9	48,9

Πίνακας 6.7.2: % διατήρηση της α- τοκοφερόλης στο εμπλουτισμένο και μη έλαιο για τα διαδοχικά τηγανίσματα

Συγκρίνοντας την διατήρηση της α-τοκοφερόλης στα εμπλουτισμένα σε σχέση με τα μη εμπλουτισμένα έλαια παρατηρούμε τον εμπλουτισμό να εμφανίζει ένα προστατευτικό ρόλο στη διατήρηση της α-τοκοφερόλης. Αυτό ωστόσο δε γίνεται τόσο αντιληπτό στο όγδοο τηγάνισμα όπου η διατήρηση καταλήγει να είναι σχεδόν της ίδιας τάξης στο εμπλουτισμένο και το έλαιο αναφοράς (50,9% για το enriched και 48,9% για το blank). Κατά μέσο όρο όμως των διαφόρων τηγανισμάτων, το εμπλουτισμένο, εμφανίζει μεγαλύτερη διατήρηση σε σχέση με το μη εμπλουτισμένο κατά 17,4 ποσοστιαίες μονάδες.

6.8 β- και γ- τοκοφερόλες

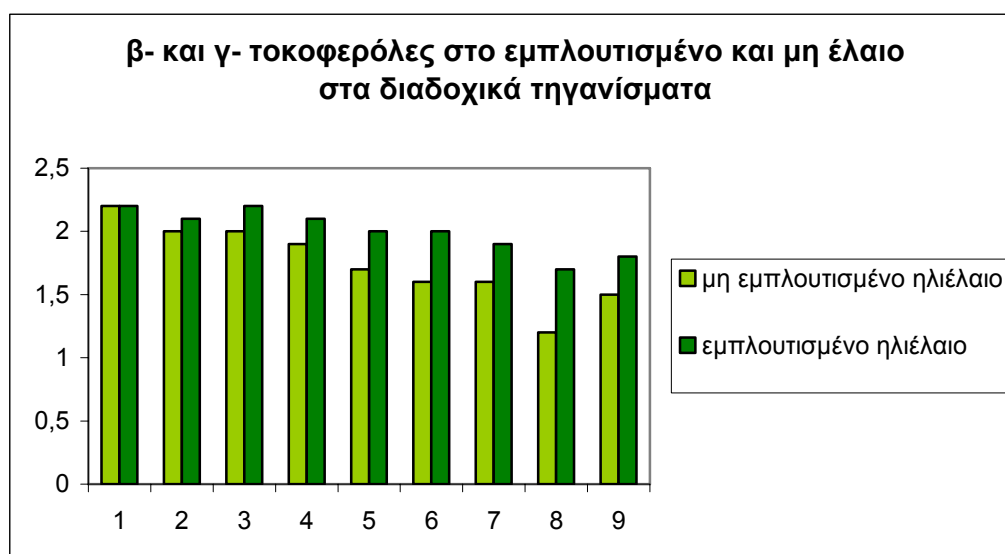
β- και γ- ΤΟΚΟΦΕΡΟΛΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΟ ΚΑΙ ΜΗ ΕΛΑΙΟ (mg/100g ελαίου) ΓΙΑ ΤΑ ΔΙΑΔΟΧΙΚΑ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑΤΑ		
Δείγματα	μη εμπλουτισμένο ηλιέλαιο	εμπλουτισμένο ηλιέλαιο
νωπό	2,2	2,2
1ο τηγάνισμα	2	2,1
2ο τηγάνισμα	2	2,2
3ο τηγάνισμα	1,9	2,1
4ο τηγάνισμα	1,7	2
5ο τηγάνισμα	1,6	2

6ο τηγάνισμα	1,6	1,9
7ο τηγάνισμα	1,2	1,7
8ο τηγάνισμα	1,5	1,8

Πίνακας 6.8.1: β- και γ- τοκοφερόλες στο εμπλουτισμένο και μη έλαιο για τα διαδοχικά τηγανίσματα

Οι β- και γ- τοκοφερόλες, προσδιορίστηκαν συγκεντρωτικά με HPLC. Για το εμπλουτισμένο έλαιο στο νωπό δείγμα οι β- και γ- τοκοφερόλες υπολογίστηκαν 2,2 mg/100g ελαίου, στο πρώτο τηγάνισμα 2,1 mg/100g ελαίου, στο δεύτερο τηγάνισμα 2,2 mg/100g ελαίου, στο τρίτο τηγάνισμα 2,1 mg/100g ελαίου, στο τέταρτο 2,1 mg/100g ελαίου, στο πέμπτο 2,0 mg/100g ελαίου, στο έκτο 1,9 mg/100g ελαίου, στο έβδομο 1,7 mg/100g ελαίου και στο όγδοο 1,8 mg/100g ελαίου.

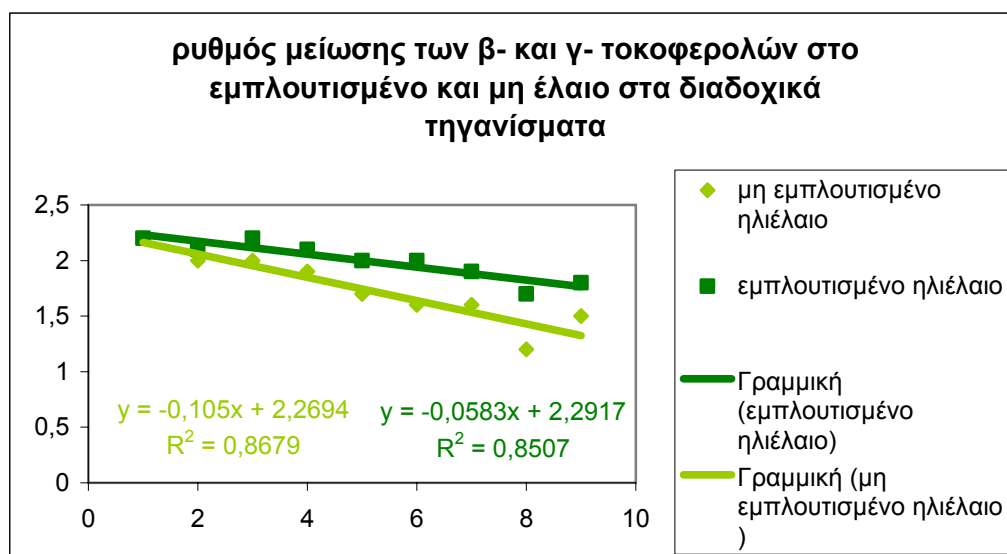
Για το μη εμπλουτισμένο έλαιο οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις βρέθηκαν 2,2 mg/100g ελαίου για το νωπό δείγμα, 2mg/100g ελαίου για το πρώτο τηγάνισμα, 2 mg/100g ελαίου για το δεύτερο τηγάνισμα, 1,9 mg/100g ελαίου για το τρίτο, 1,7 mg/100g ελαίου για το τέταρτο, 1,6 mg/100g ελαίου για το πέμπτο, 1,6 mg/100g ελαίου για το έκτο, 1,2 mg/100g ελαίου για το έβδομο και 1,5 mg/100g ελαίου για το όγδοο.



Σχήμα 6.8.1: β- και γ- τοκοφερόλες στο εμπλουτισμένο και μη έλαιο για τα διαδοχικά τηγανίσματα

Αναλύοντας το παραπάνω σχήμα, όπου παρουσιάζεται η β- και γ- τοκοφερόλη στα διαδοχικά τηγανίσματα για το εμπλουτισμένο και μη ηλιέλαιο, φαίνεται, τόσο στο enriched όσο και στο blank, να υπάρχει διατήρηση των δύο τοκοφερολών συγκεντρωτικά, η οποία όμως είναι αυξημένη στο εμπλουτισμένο, ιδιαίτερα από το πέμπτο τηγάνισμα και έπειτα.

Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται ο ρυθμός μείωσης των β- και γ- τοκοφερολών στα διαδοχικά τηγανίσματα, για το εμπλουτισμένο και μη έλαιο.



Σχήμα 6.8.2:

ρυθμός μείωσης των β- και γ- τοκοφερολών στο εμπλουτισμένο και μη έλαιο

Βρέθηκε επίσης τα εμπλουτισμένα δείγματα έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα στις δύο τοκοφερόλες σε σχέση με τα μη εμπλουτισμένα έλαια, κατά 13,1% κατά μέσο όρο, συγκρίνοντας τα αντίστοιχα τηγανίσματα.

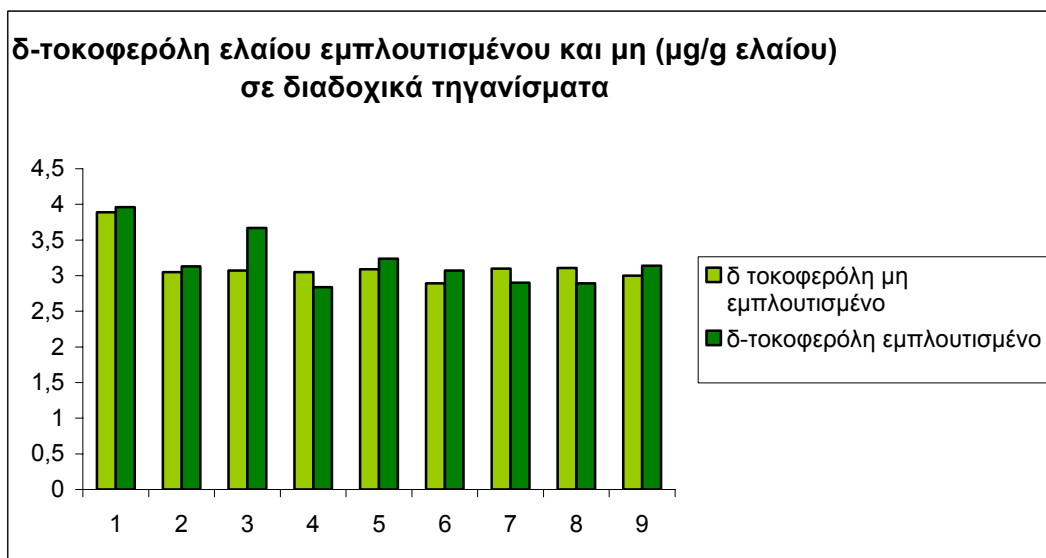
Αξιοσημείωτο είναι ακόμη ότι, το ποσοστό μείωσης των τοκοφερολών από τηγάνισμα σε τηγάνισμα είναι μικρότερο για τα εμπλουτισμένα δείγματα, με μέσο όρο 3,7%, σε σχέση με τα μη εμπλουτισμένα έλαια, όπου ο μέσος όρος είναι σχεδόν διπλάσιος, στο 7,6%.

6.9 δ- τοκοφερόλη

δ- ΤΟΚΟΦΕΡΟΛΗ ΣΤΟ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΟ ΚΑΙ ΜΗ ΕΛΑΙΟ (mg/100g ελαίου) ΣΤΑ ΔΙΑΔΟΧΙΚΑ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑΤΑ		
Δείγματα	μη εμπλουτισμένο ηλιέλαιο	εμπλουτισμένο ηλιέλαιο
νωπό	0,4	0,4
1ο τηγάνισμα	0,3	0,3
2ο τηγάνισμα	0,3	0,4
3ο τηγάνισμα	0,3	0,3
4ο τηγάνισμα	0,3	0,3
5ο τηγάνισμα	0,3	0,3
6ο τηγάνισμα	0,3	0,3
7ο τηγάνισμα	0,3	0,3
8ο τηγάνισμα	0,3	0,3

Πίνακας 6.9.1: δ- τοκοφερόλη στο εμπλουτισμένο και μη έλαιο για τα διαδοχικά τηγανίσματα

Όσον αφορά στη δ-τοκοφερόλη, με δραστικότητα περίπου το 0,1% της βιταμίνης E, αυτή βρέθηκε σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις τόσο στο εμπλουτισμένο όσο και το μη. Επιπλέον γενικά δεν παρατηρείται προστασία της δ- τοκοφερόλης λόγω του εμπλουτισμού σε όλες τις περιπτώσεις. Αυτό βέβαια μπορεί να οφείλεται σε σφάλμα μετρήσεων, καθότι οι συγκεντρώσεις όντας πολύ μικρές, οι παρατηρούμενες διαφορές δεν μπορούν να αξιολογηθούν με ασφάλεια.



ΣΣχήμα

6.9.1: δ- τοκοφερόλη στο εμπλουτισμένο και μη έλαιο για τα διαδοχικά τηγανίσματα

Αναλύοντας το ανωτέρω γράφημα είναι δύσκολη η διεξαγωγή αποτελεσμάτων σχετικά με την υπεροχή ή μη του εμπλουτισμένου ηλιελαίου στη διατήρηση της δ-τοκοφερόλης. Βρέθηκε, βέβαια τα εμπλουτισμένα έλαια να είναι αυξημένα σε σχέση με τα αντίστοιχα τηγανίσματα κατά 1,5% κατά μέσο όρο, και ότι στο τέλος του όγδοου τηγανίσματος η κατακράτηση της δ-τοκοφερόλης είναι 79,3% για το εμπλουτισμένο έλαιο και 77,1% για το μη εμπλουτισμένο έλαιο. Από τα στοιχεία αυτά, ωστόσο, δεν μπορούμε να πούμε με σιγουριά ότι ο εμπλουτισμός βοήθησε σημαντικά στη διατήρηση της δ-τοκοφερόλης.

6.10 Διατροφική αξιολόγηση πατατών τηγανισμένων σε εμπλουτισμένο ηλιέλαιο, ως προς την περιεχόμενη ολεωρωπαΐνη

Η μερίδα εστιατορίου για τις τηγανιτές πατάτες αντιστοιχεί σε 150g. Συνεπώς, η κατανάλωση μιας μερίδας πατατών τηγανισμένων στο εμπλουτισμένο έλαιο, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη έχει ως αποτέλεσμα την πρόσληψη ολεωρωπαΐνης στις ποσότητες που δίνονται στον παρακάτω πίνακα, ανάλογα με τον αριθμό του τηγανίσματος, για το οποίο χρησιμοποιείται το έλαιο.

Διατροφική Πρόσληψη ολευρωπαίνης		
# τηγανίσματος	Ολευρωπαΐνη (mg/150g πατάτας)	%ΕΗΠ*
1 ^ο	10,2	5,9
2 ^ο	6,09	3,5
3 ^ο	5,54	3,2
4 ^ο	2,72	1,6
5 ^ο	2,67	1,5
6 ^ο	1,53	0,9
7 ^ο	0,77	0,4
8ο	0,71	0,3

*Αναφέρεται στο ποσοστό ημερήσια εκτιμώμενης πρόσληψης αντιοξειδωτικών ουσιών πληθυσμού των ΗΠΑ και της Ολλανδίας και της Δανίας που καλύπτεται από την πρόσληψη ολευρωπαίνης από την κατανάλωση μιας μερίδας πατατών τηγανισμένων στο εμπλουτισμένο ηλιέλαιο

Πίνακας 6.10.1: Διατροφική πρόσληψη ολευρωπαίνης κατά την κατανάλωση μερίδας πατατών, τηγανισμένων σε εμπλουτισμένο ηλιέλαιο χρησιμοποιούμενο για 8 διαδοχικά τηγανίσματα

Γίνεται φανερό, από τον παραπάνω πίνακα ότι οι πατάτες, που είναι τηγανισμένες σε εμπλουτισμένο με εκχύλισμα από φύλλα ελιάς ηλιέλαιο, αποτελούν πηγή ολευρωπαίνης, κάτι που προφανώς δεν ισχύει με την κατανάλωση πατατών τηγανισμένων σε ηλιέλαιο αναφοράς. Αυτό ισχύει και για μια μερίδα πατατών, που έχουν τηγανιστεί σε έλαιο χρησιμοποιούμενο για όγδοη συνεχόμενη φορά σε φριτέζα, όπου η πρόσληψη σε ολευρωπαΐνη υπολογίστηκε στα 0,71 mg. Η εκτιμώμενη πρόσληψη μειώνεται καθώς αυξάνεται ο αριθμός του τηγανίσματος κάτι που συμβαδίζει με τη σταδιακή μείωση της ολευρωπαίνης στο έλαιο τηγανίσματος.

Στον πίνακα συγκρίνεται επίσης, η πρόσληψη ολευρωπαίνης από μια μερίδα τηγανισμένων πατατών στο εμπλουτισμένο έλαιο, με την εκτιμώμενη ημερήσια πρόσληψη συνολικών αντιοξειδωτικών πληθυσμού των ΗΠΑ (Ross & Kasum, 2002). Παρατηρείται ότι ανάλογα με τον αριθμό τηγανίσματος το ποσοστό της ΕΗΠ κυμαίνεται από 5,9%, για το πρώτο τηγάνισμα έως 0,3%, για το όγδοο τηγάνισμα, λαμβανομένου υπ' όψιν ότι πρόκειται για την περιεχόμενη ολευρωπαΐνη και όχι για το ολικό μοπεριεχόμενο αντιοξειδωτικών των πατατών.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Με την προσθήκη εκχυλίσματος φύλλων ελιάς επιτεύχθηκε εμπλουτισμός του νωπού ηλιελαίου σε ολεωρωπαΐνη.
- Η περιεκτικότητα του εμπλουτισμένου ηλιελαίου σε ολεωρωπαΐνη μειώνεται με τα διαδοχικά τηγανίσματα και η κλιμακούμενη μείωση αυτή ακολουθεί φθίνουσα λογαριθμική μορφή. Παρ'όλα αυτά μετά από 88 min θερμικής επεξεργασίας (μετά το όγδοο τηγάνισμα), παρατηρείται παρουσία ολεωρωπαΐνης στο έλαιο σε ποσοστό 4% της συγκέντρωσης του νωπού δείγματος.
- Στις πατάτες που τηγανίστηκαν με το εμπλουτισμένο ηλιέλαιο, παρατηρείται εμπλουτισμός τους με την ολεωρωπαΐνη του ελαίου τηγανίσματος και για τα οκτώ διαδοχικά τηγανίσματα. Το ποσοστό απορρόφησης της συνολικής ολεωρωπαΐνης που απορροφάται από τις πατάτες σε κάθε τηγάνισμα κυμαίνεται από 2,5 έως 5,4 %. Ο εμπλουτισμός αυτός μειώνεται από τηγάνισμα σε τηγάνισμα με ένα ρυθμό, που ακολουθεί φθίνουσα λογαριθμική μορφή, αντίστοιχο με αυτό της συγκέντρωσης της ολεωρωπαΐνης στα τηγανισμένα έλαια.
- Όσον αφορά στη συγκέντρωση του ελαίου σε βιταμίνη E, συγκρίνοντας τα εμπλουτισμένα δείγματα με τα μη εμπλουτισμένα για κάθε τηγάνισμα, στα πρώτα η συγκέντρωση είναι υψηλότερη κατά 16,2% κατά μέσο όρο. Αυτό αποδεικνύει καλύτερη διατήρηση της βιταμίνης E στα διαδοχικά τηγανίσματα στο εμπλουτισμένο έλαιο σε σχέση με το αναφοράς.
- Αναλόγως συμβαίνει και με τις επιμέρους τοκοφερόλες (α- τοκοφερόλη και β- και γ- τοκοφερόλη μαζί)
- Για τη δ- τοκοφερόλη είναι δύσκολη η διεξαγωγή αποτελεσμάτων σχετικά με την υπεροχή ή μη του εμπλουτισμένου ηλιελαίου στη διατήρηση της δ-τοκοφερόλης.
- Η κατανάλωση μιας μερίδας εστιατορίου πατατών τηγανισμένων στο εμπλουτισμένο ηλιέλαιο έχει ως αποτέλεσμα την πρόσληψη ολεωρωπαΐνης, σε ποσότητες που εξαρτώνται από τον αριθμό του τηγανίσματος και που μειώνονται καθώς ο αριθμός αυτός αυξάνεται. Μέχρι το όγδοο τηγάνισμα η κατανάλωση μιας μερίδας παρέχει πρόσληψη ολεωρωπαΐνης (0,71 mg).

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Alim, ID Morton Deep fat frying and absorption by a fried product- Journal of the Science of Food and Agriculture, 1974

Andreadou et al, 2006 The olive constituent oleuropein exhibits anti-ischemic antioxidative and hypolipidemic effects in anesthetised rabbits

Andrikopoulos N. K., Dedoussis, Falirea, Kalogeropoulos, Hatzinikola, Deterioration of natural antioxidant species of vvegetable edible oils during the domestic deep – frying and pan – frying of potatoes. Int. J. Food Sci. Nutr.. 2002; 53: 351 - 363

Artajo L. S., P. Romero, J. R. Morello and M. J. Motilva, Enrichment of Refined Olive Oil with Phenolic Compounds: Evaluation of Their Antioxidant Activity and Their Effect on the bitter Index, J. Agric. Food Chem. 2006, 54: 6079 - 6088

Blumenthal M. M., Understanding frying. 2nd Edition Monograph Series, Libra Laboratories Inc., Piscataway N. J. (USA) 1987.

Boskou D. Non – nutritient antioxidants and stability of frying oils. In Frying of Food, eds. D Boskou & I. elmadfa, 1999pp. 183 – 204. Lancaster, PA: Technomic Publishing.

Boskou D., Frying Fats in chemical and Functional Properties of Food Lipids , CRC press, 2003

Bouaziz M., Sayadi S. Isolastion and evaluation of antioxidants from leaves of Tunisian cultivar olive tree, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2005; 107: 497 – 504

Briante R., Patumi M., Terenziani S., Bismuto E., Febbraio F., Nucci R. Olea Europaea L. Leaf extract and derivatives: Antioxidant properties. J. Agric. Food Chem. 2002; 50: 4934 - 4940

Carrasco-Pancorbo A., L Cerretani, A Bendini, A, Antonio Segura-Carretero, Giovanni Lercker, and Alberto Fernndez-Gutiérrez. - J. Agric. Food Chem, 2007

Che Man Y.B., Jaswir I., Effect of rosemary and sage extracts an frying performance of refined bleached and deteriorized palm olein during deep frying. Food Chem. 2000; 69: 301 – 307

Chen Z. Y. ; Chan P. T. ; Antioxidative activity of green tea catechins in canola oil; 1996, vol. 82, pp. 163-172

Chow Ching K. Vitamin E and blood. World Rev. Nutr. Diet. 1985; 45: 133 – 166

De Leonardis Antonella, Vincenzo Macciola, Giuseppe Lembo, Alessandra Aretini and Ahindra Nag. Studies on oxidative stabilisation of lard by natural antioxidants recovered from olive-oil mill wastewater. Food Chem. 2007, Pages 998-1004

D'Evoli Laura, Huikko, Anna-Maija Lampi, Massimo Lucarini, Ginevra Lombardi-Boccia, Stefano Nicoli and Vieno Piironen, Influence of rosemary (*Rosmarinus officinalis*, L.) on plant sterol oxidation in extra virgin olive oil, Mol. Nutr. Food Res. 2006, 50, 818 – 823

Dobarganes Carmen; Marquez – Ruiz Gloria; Velasco Joaquin, Interactions between fat and food during deep-frying, 2000; (Eur. j. lipid sci. technol.) ISSN 1438-7697

Ferrara LA, Raimondi AS, d'Episcopo L, Guida L, Dello Russo A, Marotta T. Olive oil and reduced need for antihypertensive medications. Arch Intern Med. 2000 Mar 27;160(6):837-42

Fillion L., CJ Henry - Int J Food Sci Nutr, 1998 - ncbi.nlm.nih.gov. Int J Food Sci Nutr. 1998 Mar;49(2):157-68. Nutrient losses and gains during frying: a review.

Gertz, Optimising the baking and frying process using oil-improving agents , 2004. European Journal of Lipid Science and Technology, 2004 (Vol. 106) (No. 11) 736-745

Gertz Christian, Chemical and physical parameters as quality indicators of used frying fats. European Journal of Lipid Science and Technology, 2000 Pages 566 – 572

Gordon MH. The mechanism of antioxidant action in vitro - Food Antioxidants, 1990

Gramza Anna & Jozef Korczak, Tea constituents (*Camellia sinensis* L.) as antioxidants in lipid systems; 2005, Pages 351-358

Halliwell B, Gutteridge JM. The definition and measurement of antioxidants in biological systems. *Free Radic Biol Med.* 1995 Jan;18(1):125-6.

Hamdi HK, R Castellon Oleuropein, a non-toxic olive iridoid, is an anti-tumor agent and cytoskeleton disruptor. – *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2005 - ncbi.nlm.nih.gov

Houhoula D. P., Oreopoulou V., Tzia C. Antioxidant efficiency of oregano during frying and storage of potato chips. *J. Sci. Food Agric.* 2003; 83: 1499 – 1503

Kochbar S. P., Stabilisation of frying oils with natural antioxidative components. *Eur. J. Lipid Tech.* 2000; 102: 552 – 559

Kowalski R. GC Analysis of changes in the fatty acid composition of sunflower oil and olive oils heated with quercetin, caffeic acid, photocatechuic acid and BHA, *Acta chromatographica*, No. 18, 2007

Krause's, Kathleen Mahan, Sylvia Escott – Stamp. Saunders, 11th Edition, Elsevier, 2004

Kupczyk B, Gogolewski M, Effect of menadione (vitamin K3) addition on lipid oxidation and tocopherols content in plant oils, *Nahrung.* 2003 Feb;47(1):11-6

Le Tutour B, Guedon D: "Antioxidative activities of *Olea europaea* leaves and related phenolic compounds", *Phytochemistry* 31:1173-1178, 1992.

McSavage J., Trevisan S., The use and abuse of frying oil. *Food Serv. Technol.* 2001; 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 Rosana** and Jagoba Garayo, Vacuum frying of potato chips. Journal of Food Engineering Volume 55, Issue 2, November 2002, Pages 181-191
- Noriko N.**, Y Okimoto, N Etsuo - Nihon Yuka Gakkai Nenkai Koen Yoshishu, 2001 -. The difference in intracellular concentration of vitamin E isomers. 2001;1348 - 6764
- O' Brien R.D.**, 2004. Fats and oils. Formulating and processing for applications. CRC Press Boca Raton – Washington, 186-192
- Özcan M.**, Antioxidant Activities of Rosemary, Sage, and Sumac Extracts and Their Combinations on Stability of Natural Peanut Oil, J Med Food 6 (3) 2003, 267–270
- Richard F. Stier.** Chemistry of frying and optimization of deep-fat fried food flavour - An introductory review. European Journal of Lipid Science and Technology 2000; 102: 507-514
- Ruiz-Gutierrez V.** JM Sanchez-Dominguez, A Catala, Virgin olive oil reduces blood pressure in hypertensive elderly subjects. - Clinical Nutrition, 2004 – Elsevier
- Saguy & Dana,J.** Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects Food Engin; 2003 56: 43-152
- Shahid Iqbal and M.I. Bhanger**, Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage, Food Chem., 246-254
- Shyamala B. N.**, S Gupta, AJ Lakshmi, J Prakash Leafy vegetable extracts-antioxidant activity and effect on storage stability of heated oils. - Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2005; 6: 239 – 245.
- Simmone AH**, Eitenmiller RR: Retention of vitamin E and addedretinyl palmitate in ... J. Agric. Food Chem. 46 (1998) 5273–5277.
- Tsaknis J., & Lalas S.** Extraction and Identification of Natural Antioxidant from Sideritis euboea (Mountain Tea), J. Agric. Food Chem. 2005, 53: 6375 - 6381

Tudela JA, Cantos E, Espín JC, Tomás-Barberán FA, Gil MI. Induction of antioxidant flavonol biosynthesis in fresh-cut potatoes. Effect of domestic cooking. J Agric Food Chem. 2002 Oct 9;50(21):5925-31.

Valavanidis A, Zinieris N, Zygalki E: "Pharmacological properties of olive oil constituents as antioxidants and antitumorogenic agents. Can olive oil be used for medical purposes?, Pharmakeftiki 2000, 13:129-138.

Visioli F, Bellomo G, Galli C: "Free radical-scavenging properties of olive oil polyphenols", Biochem. Biophys. Res Comm 247:60-64, 1998.

Visioli F., Galli C., Galli G., Caruso D. Biological activities and metabolic fate of olive oil phenols. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2002; 104: 677 – 684

Visioli F., Poli A., Galli C., Biological activities and metabolic fate of olive oil phenols. Med. Res. Rev. 2002; 22: 65 – 75

Warner K. Impact of high-temperature food processing on fats and oils. Adv Exp Med Biol. 1999;459:67-77.

Warner Kathleen. Effects of the flavour and oxidative stability of stripped soybean and sunflower oils with Food Chem. 2005; 53(26): 9906 – 9910

Yanishlieva V. N., Marinova M. E., Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2001; 103: 752 – 767.

Ανδρικόπουλος Ν. Κ., Σημειώσεις Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων. Τόμος Ι. Κεφάλαια θεωρίας. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα 1999

Δημητρόπουλος Κ. Α., Ανδρικόπουλος Ν. Κ., Διατροφή. Εκδόσεις Μπιστικέα, Αθήνα 1996

Μπόσκου Γ. Σημειώσεις Οργάνωσης και Διαχείρισης Μονάδων Διατροφής. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα 2005

Μπόσκου Α. Χημεία Τροφίμων. Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη 1997, 2004.

Ντάλλα Ιωάννα. Πτυχιακή μελέτη. Διατροφική Πρόσληψη πολυφαινολών από φυτικά τρόφιμα τηγανισμένα σε έλαια εμπλουτισμένα με αντιοξειδωτικά από φυσικές πηγές

Συντώσης Α. Διατροφή και Μεταβολισμός II. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα 2003.

Χίου Α. Φυσικοχημεία και Βιοχημεία Τροφίμων. Σημειώσεις Φροντιστηρίου. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα 2003.

http://www.nutritiondata.com/facts_sunflower_oil

<http://www.dgfett.de/material/hagen2004/kochhar.pdf>

<http://www.whfoods.com/genpage.php?name=foodspice&dbid=48#descr>

<http://en.wikipedia.org/wiki/Sunfloweroil>

<http://www.sunflowernsa.com/health/>

[NutritionData.com Nutrition Facts Calorie Countet.url](http://NutritionData.com/NutritionFacts/CalorieCountet.url)

Codex standard for named vegetable oils – Codex-stan 210 – (Amended)

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Κεφάλαιο 1 ^ο	5
-------------------------------	---

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΕΛΑΙΟ ΚΑΙ ΤΟ ΦΥΤΙΚΟ ΤΡΟΦΙΜΟ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΤΑ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑΤΑ

- 1.1 Η Πατάτα
- 1.2 Ηλιέλαιο

Κεφάλαιο 2 ^ο	11
-------------------------------	----

ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

- 2.1 Τηγάνισμα
- 2.2 Ιστορία τηγανίσματος
- 2.3 Διαδικασία τηγανίσματος
- 2.4 Σχετικά με τις τηγανιτές πατάτες...
- 2.5 Μεταβολές κατά το τηγάνισμα
- 2.6 Επίδραση του τηγανίσματος σε συστατικά των ελαίων

Κεφάλαιο 3 ^ο	20
-------------------------------	----

ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

- 3.1 Πολυφαινόλες
- 3.2 Αντιοξειδωτική δράση των πολυφαινολών
- 3.3 Η ολεωρωπαΐνη και οι δράσεις της
- 3.4 Βιταμίνη Ε και οι δράσεις της

Κεφάλαιο 4 ^ο	28
-------------------------------	----

ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΕΛΑΙΩΝ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑΤΟΣ

- 4.1 Αντιοξειδωτικά για τον εμπλουτισμό των ελαίων τηγανίσματος
- 4.2 Αύξηση της σταθερότητας των ελαίων τηγανίσματος με εμπλουτισμό με φυσικά αντιοξειδωτικά
- 4.3 Εμπλουτισμός ηλιελαίου
- 4.4 Καρποί, φύλλα και έλαιο ελιάς ως πηγή αντιοξειδωτικών

Κεφάλαιο 5 ^ο	38
-------------------------------	----

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

- 5.1 Βαθύ τηγάνισμα

- 5.2 Απομάκρυνση της υγρασίας από τις τηγανισμένες πατάτες (Λυοφιλίωση) και προσδιορισμός της περιεχόμενης υγρασίας
- 5.3 Προσδιορισμός του απορροφηθέντος ελαίου από τις τηγανισμένες πατάτες
- 5.4 Προσδιορισμός της βιταμίνης E
- 5.5 Παραλαβή Πολυφαινολών
- 5.6 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης για τον προσδιορισμό της ολεωρωπαΐνης

Κεφάλαιο 6°47

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

- 6.1 Προσδιορισμός υγρασίας στις τηγανισμένες πατάτες
- 6.2 Προσδιορισμός απορροφηθέντος ελαίου από τις πατάτες
- 6.3 Προσδιορισμός ολεωρωπαΐνης
- 6.4 Ολεωρωπαΐνη στα δείγματα ελαίων
- 6.5 Προσδιορισμός ολεωρωπαΐνης στις πατάτες
- 6.6 Συνολική βιταμίνη E
- 6.7 α-τοκοφερόλη
- 6.8 β- και γ- τοκοφερόλες
- 6.9 δ- τοκοφερόλη
- 6.10 Διατροφική αξιολόγηση πατατών τηγανισμένων σε εμπλουτισμένο ηλιέλαιο, ως προς την περιεχόμενη ολεωρωπαΐνη

Κεφάλαιο 7°65

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....66