

ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ-ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ

Χαριστούλα Χατζηνικόλα
ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ
ΕΛΩΔΙΜΩΝ ΕΛΑΙΩΝ
(ΚΑΤΑ ΤΟ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑ)



Επιβλέπων: Νικόλαος Κ. Ανδρικόπουλος
Τριμελής Επιτροπή : Νικόλαος Κ. Ανδρικόπουλος
Γεώργιος Μπόσκου
Αγγελική Φαληρέα

ΑΘΗΝΑ 2004

ΠΤΥ
ΧΑΤ

ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

Αρ. Κτηρ:

Αρ. Γραφ:

12972

Κωδ. Συλλογής:

7988

Ταξινόμ. Αριθμ:

ΠΤΥ ΧΑΤ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ



σελίδες

Πρόλογος.....	6
Κεφάλαιο 1: Περίληψη	7
Κεφάλαιο 2: Θεωρητική προσέγγιση	8
2.1 Σκοπός και περίγραμμα της εργασίας	8
2.2 Ιστορικά στοιχεία και ορισμοί.....	9
2.2.1 Ελαιόλαδο.....	9
2.2.2 Ηλιέλαιο.....	10
2.2.3 Βαμβακοσπορέλαιο.....	10
2.2.4 Φοινικέλαιο.....	11
2.3 Σύσταση ελαίων.....	11
2.3.1 Γενικές πληροφορίες.....	11
2.3.2 Λιπαρά οξέα και τριγλυκερίδια	11
2.3.3 Μονογλυκερίδια, διγλυκερίδια και ελεύθερα λιπαρά οξέα.....	15
2.3.4 Βιταμίνη Ε.....	17
2.3.5 Βιταμίνη Α.....	20
2.3.6 Βιταμίνη D.....	21
2.3.7 Στερόλες.....	22
2.3.8 Φωσφατίδια.....	24
2.3.9 Φαινολικές ενώσεις.....	25
2.4 Αντιοξειδωτική δράση πολυφαινολών.....	28
2.4.1 Φαινόλες και αυτοοξείδωση.....	28

2.4.2	Επιδράσεις φαινολών και υγεία.....	28
2.5	Θερμική επεξεργασία ελαίων.....	31
2.5.1	Μεταβολές κατά το τηγάνισμα.....	31
2.5.2	Επιπτώσεις στην υγεία και νομοθεσία.....	36
2.6	Πειραματικές μέθοδοι-γενικές πληροφορίες.....	40
2.6.1	Οξύτητα.....	40
2.6.2	Αριθμός υπεροξειδίων.....	41
2.6.3	Ολικά Πολικά Συστατικά	42
2.6.4	Μέθοδος Folin- Ciocalteau.....	43
2.6.5	Ανάλυση λιπαρών οξέων	44
Κεφάλαιο 3:	Πειραματικό μέρος.....	45
3.1	Τηγάνισμα πατατών.....	45
3.1.1	Υλικά και όργανα.....	45
3.1.2	Μέθοδος τηγανίσματος και συλλογή δειγμάτων ελαίου.....	45
3.2	Προσδιορισμός οξύτητας ελαίου.....	46
3.2.1	Όργανα και αντιδραστήρια.....	46
3.2.2	Μέθοδος προσδιορισμού οξύτητας ελαίων.....	47
3.3	Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων.....	47
3.3.1	Όργανα και αντιδραστήρια.....	47
3.3.2	Περιγραφή της μεθόδου.....	48
3.4	Προσδιορισμός των ολικών πολυφαινολών στο παρθένο ελαιόλαδο και σε νωπά δείγματα ηλιελαίου και FRIOL.....	48
3.4.1	Όργανα και αντιδραστήρια.....	48
3.4.2	Παραλαβή πολυφαινολών.....	49
3.4.3	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ολικών πολυφαινολών..	50
3.4.4	Καμπύλη αναφοράς.....	50

3.5 Προσδιορισμός των ολικών πολικών συστατικών σε επιλεγμένα δείγματα παρθένου ελαιολάδου, ηλιελαίου και FRIOL.....	51
3.5.1 Υλικά, όργανα και αντιδραστήρια.....	51
3.5.2 Περιγραφή της μεθόδου.....	52
3.6 Προσδιορισμός λιπαρών οξέων με αέρια χρωματογραφία.....	54
3.6.1 Υλικά και όργανα.....	54
3.6.2 Παρασκευή μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων (FAME).....	54
3.6.3 Ανάλυση μείγματος.....	55
3.6.4 Ανάλυση δεδομένων	56
Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα.....	57
4.1 Οξύτητα.....	57
4.2 Αριθμός υπεροξειδίων.....	58
4.3 Ολικές πολυφαινόλες.....	61
.....	64
4.5 Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME).....	67
Κεφάλαιο 5: Συζήτηση.....	71
5.1 Γενικά.....	71
5.2 Σύγκριση της υποβάθμισης μεταξύ των ελαίων της μελέτης σύμφωνα με τις τρεις μεθόδους.....	71
5.3 Σύγκριση της σύστασης ελαίων σε λιπαρά οξέα.....	73
5.4 Σχέση της υποβάθμισης των ελαίων με την περιεκτικότητά τους σε ολικές πολυφαινόλες και την σύνθεσή τους σε λιπαρά οξέα.....	73
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα.....	76
Βιβλιογραφία.....	80
Παράρτημα Α.....	90

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα πτυχιακή μελέτη πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Χαροκοπείου Πανεπιστημίου κατά το Ακαδημαϊκό έτος 2003-2004

Η ολοκλήρωσή της θα ήταν αδύνατη χωρίς την πολύτιμη καθοδήγηση του επιβλέποντα καθηγητή κ. Νικόλαου Ανδρικόπουλου. Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τον κ. Γεώργιο Μπόσκου για την ιδιαίτερα σημαντική βοήθεια που μου προσέφερε σε όλα τα στάδια διεξαγωγής της εργασίας. Ιδιαίτερες ευχαριστίες απευθύνονται στην κ. Αγγελική Φαληρέα για τη συμπαράστασή της.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΕΡΙΛΗΨΗ

1.1 Στόχος και περιγραφή της εργασίας

Στη μελέτη που ακολουθεί ερευνήθηκε η αντιοξειδωτική ικανότητα διαφόρων εδώδιμων ελαίων. Τα έλαια που μελετήθηκαν ήταν ένα παρθένο ελαιόλαδο ελληνικής προέλευσης, ένα ηλιέλαιο και ένα μείγμα σπορελαίων (βαμβακελαίου, φοινικελαίου και ηλιελαίου) με την εμπορική ονομασία FRIOL. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά οκτώ διαδοχικά τηγανίσματα πατατών σε φριτέζα οικιακού τύπου στους 170°C που η χρονική διάρκεια του καθενός ήταν 10 min. Τα δείγματα φυλάχθηκαν για διαφορετικές αναλύσεις. Εξετάστηκε η περιεκτικότητά τους σε ολικές πολυφαινόλες, σε λιπαρά οξέα, ειδικότερα για πολυακόρεστα λιπαρά οξέα. Επιπλέον, προσδιορίστηκε η υποβάθμισή τους κατά το διαδοχικό τηγάνισμα σύμφωνα με τρεις διαφορετικές μεθόδους:

- ⇒ προσδιορισμός οξύτητας
- ⇒ προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων
- ⇒ προσδιορισμός ολικών πολικών συστατικών

Τα αποτελέσματα της έρευνας οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι το παρθένο ελαιόλαδο είναι πιο ανθεκτικό στην οξειδωση από τα σπορέλαια (ηλιέλαιο, μείγμα σπορελαίων).

Οι ολικές πολυφαινόλες αποτελούν μικροσυστατικά του παρθένου ελαιολάδου, που μειώνονται κατά το διαδοχικό τηγάνισμα και στα σπορέλαια δε βρίσκονται παρά σε αμελητέες ποσότητες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

2.1 Σκοπός και περίγραμμα της εργασίας

Η εργασία που ακολουθεί πραγματοποιήθηκε έχοντας ως στόχο τη μελέτη της αντιοξειδωτικής ικανότητας τριών εδώδιμων ελαίων, παρθένου ελαιολάδου, ηλιελαίου, και ενός μίγματος σπορελαίων κατά το επαναλαμβανόμενο τηγάνισμα πατατών σε φριτέζα. Η εργασία αυτή εντάσσεται σε μια ευρύτερη προσπάθεια που έχει σκοπό διαμέσου της ορθολογικότερης χρήσης των ελαίων να ενημερώσει και να αφυπνίσει το καταναλωτικό κοινό για τη βελτίωση των διατροφικών τους συνηθειών.

Τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή της παρούσας μελέτης ήταν παρθένο ελαιολάδο ποικιλίας κορωνέικης, ηλιέλαιο και μείγμα σπορελαίων (vegetable shortening). Το τελευταίο ειδικότερα αποτελεί μείγμα ηλιελαίου, βαμβακελαίου και φοινικελαίου με το εμπορικό σήμα «FRIOL», προϊόν της ελαιουργικής εταιρίας ΕΛΑΪΣ. Το παρθένο ελαιολάδο είχε το εμπορικό σήμα “ΤΟ ΧΩΡΙΟ” ποικιλίας κορωνέικης και ήταν προϊόν της ελαιουργικής εταιρίας MINEPBA. Το ηλιέλαιο έφερε στη συσκευασία το ομώνυμο εμπορικό σήμα και ήταν επίσης προϊόν της εταιρίας MINEPBA.

Τα έλαια χρησιμοποιήθηκαν για το τηγάνισμα πατατών σε φριτέζα οικιακής χρήσης. Για τον προσδιορισμό των μεταβολών των φυσικών αντιοξειδωτικών των παραπάνω ελαίων εφαρμόστηκαν οι ακόλουθες μέθοδοι:

- προσδιορισμός οξύτητας
- προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων
- προσδιορισμός ολικών πολυφαινολών
- προσδιορισμός ολικών πολικών συστατικών
- προσδιορισμός των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων FAME (fatty acid methyl-esters)

2.2 Ιστορικά στοιχεία και ορισμοί

2.2.1 Ελαιόλαδο

Πολύ λίγα πράγματα έχουν απασχολήσει το πνεύμα, τις αισθήσεις και τα πάθη του πολιτισμένου κόσμου τόσο, όσο η ελιά και το λάδι της. Το ελαιόλαδο κατέχει ιερή θέση στα άχραντα μυστήρια ποικίλων θρησκειών, από το βάπτισμα μέχρι τα καντήλια και τους παραδοσιακούς ναούς που βρίσκονται στην περιοχή της Μεσογείου. Ωστόσο, πουθενά δεν είναι η κληρονομιά της ελιάς περισσότερο συνυφασμένη με τη μυθολογία και τις καθημερινές ζωές ενός πληθυσμού, όσο στην Ελλάδα, όπου ολοκληρωμένη καλλιέργεια της πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά πριν από 4000 περίπου χρόνια (<http://www.greekoliveoil.com/history.html>).

Το ελαιόλαδο παράγεται από τον καρπό του δέντρου *Olea europaea*, που καλλιεργείται ευρέως στις χώρες γύρω από τη Μεσόγειο, ειδικά στην Ισπανία, στην Ιταλία και στην Ελλάδα* (Kirschenbauer, 1960). Το ελαιόλαδο σύμφωνα με το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (IOOC) και την ΕΕ (Κυριτσάκης, 1993) χωρίζεται στις παρακάτω κατηγορίες:

1. παρθένο ελαιόλαδο (virgin olive oil)
2. ραφινρισμένο ελαιόλαδο (refined olive oil)
3. ελαιόλαδο (olive oil)
4. ακατέργαστο πυρηνέλαιο (crude-pomace oil)
5. εξευγενισμένο πυρηνέλαιο
6. πυρηνέλαιο

Τα παρθένα και τα υποβαθμισμένα ελαιόλαδα διαχωρίζονται από την ελαιοζύμη, το προϊόν ολικής άλεσης του ελαιοκάρπου, με φυσικές μεθόδους, όπως φυγοκέντρωση, πίεση και αποστάλαξη. Ο πλακούντας που απομένει μετά την πίεση ή φυγοκέντρωση της ελαιοζύμης αποτελεί την ελαιοπυρήνη, η εκχύλιση της οποίας με οργανικούς διαλύτες παράγει το πυρηνέλαιο. Το παρθένο ελαιόλαδο δεν υποβάλλεται σε κανενός είδους εξευγενισμό, σε αντίθεση με τα άλλα είδη ελαιολάδου (Μπαλατσούρας, 1997).

Έτσι, παρθένο είναι το ελαιόλαδο που λαμβάνεται αποκλειστικά με μηχανική και οπωσδήποτε φυσική επεξεργασία του ελαιοκάρπου. Στο εμπόριο διατίθεται σε πέντε ποιότητες, 1^η, 2^η, 3^η, 4^η και 5^η με επιτρεπόμενες οξύτητες (εκφρασμένες ως % ελαϊκό οξύ w/w) 1, 2, 3, 4 και 5 αντίστοιχα (Ανδρικόπουλος, 1998).

* Σε μικρότερη κλίμακα ελαιόδεντρα ευδοκούν και σε πολλές άλλες χώρες συμπεριλαμβανομένων και των Ηνωμένων Πολιτειών.

2.2.2 Ηλιέλαιο

Το ηλιανθέλαιο ή κοινώς ηλιέλαιο προέρχεται από τους σπόρους του ετήσιου φυτού *Helianthus annuus* της οικογένειας των Συνθέτων, το οποίο καλλιεργήθηκε αρχικά ως καλλωπιστικό φυτό. Αν και η καλλιέργεια του ξεκίνησε από τη Βόρεια και Νότια Αμερική, η οργανωμένη και ευρεία καλλιέργειά του πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά στη Ρωσία. Η Αργεντινή, η Ουκρανία, η Γαλλία, οι Ηνωμένες Πολιτείες και η Κίνα είναι οι άλλες σημαντικότερες χώρες, παραγωγοί του συγκεκριμένου φυτού (<http://www.britannica.com>, keyword:sunflower oil)

Η μέση ελαιοπεριεκτικότητα των σπόρων του ηλιάνθου φθάνει το 29-30% και η βιομηχανική απόδοση με εκχύλιση υπολογίζεται σε 28%, ενώ εκείνη με πίεση στο 24%. Η κατεργασία των σπόρων γίνεται και με τις δύο μεθόδους. Το ηλιέλαιο διαχωρίζεται είτε σε εκχυλιστήρες με διαλύτη το εξάνιο, είτε σε πιεστήρια συνεχούς απόδοσης. Και στις δύο περιπτώσεις θα πρέπει να υποβληθεί σε διαδικασίες εξευγενισμού πριν τεθεί προς κατανάλωση (Μπαλατσούρας, 1992). Η επιλεγμένη καλλιέργεια ποικιλιών στις ΗΠΑ κατέληξε στην παραγωγή ηλιελαίου πλούσιου σε ελαϊκό οξύ (high oleic sunflower oil), το οποίο μοιάζει με το ελαιόλαδο στη σύσταση των λιπαρών οξέων και στη σταθερότητά του (Kirek, 1991).

2.2.3 Βαμβακοσπορέλαιο

Το βαμβακοσπορέλαιο προέρχεται από τους σπόρους ποικίλων ειδών βαμβακέας (*Cossypium Sp*). Οι αρχαίοι Κινέζοι και οι Ινδοί είχαν πρωτόγονες μεθόδους για τη βελτίωση του βαμβακοσπορελαίου και το χρησιμοποιούσαν σαν φάρμακο και για φωτισμό. Ωστόσο, η ευρεία εμπορική χρήση της βαμβακέας είναι σχετικά σύγχρονο επίτευγμα*. Οι Ηνωμένες Πολιτείες, η Ινδία, η Κίνα, το Μεξικό, η Αίγυπτος, το Πακιστάν και η Βραζιλία είναι οι κυριότερες χώρες που παράγουν βαμβάκι.

Η περιεκτικότητα του βαμβακοσπόρου σε λάδι κυμαίνεται μεταξύ 15,5 και 21% κατά βάρος, ανάλογα με το είδος της βαμβακιάς. Ο διαχωρισμός βαμβακοσπορελαίου στις περισσότερες χώρες, όπως στις ΗΠΑ, γίνεται σε ισχυρά πιεστήρια συνεχούς απόδοσης, ορισμένες, όμως, χώρες εφαρμόζουν και την εκχύλιση.

Απαραίτητη είναι η διαδικασία του εξευγενισμού, για να απαλλαγεί το βαμβακοσπορέλαιο από ορισμένα χαρακτηριστικά του, όπως η διαπεραστική οσμή, η πικρή γεύση και η αστάθεια έναντι του ταγγίσματος. Το ακατέργαστο βαμβακοσπορέλαιο χωρίζεται σε τρεις ποιότητες : extra, πρώτη και δεύτερη (Μπαλατσούρας, 1992).

* Η βιομηχανία βαμβακελαίου εξαπλώθηκε μετά τον Αμερικανικό Εμφύλιο Πόλεμο (<http://www.mporc.org.my/qtrpof.htm>)

2.2.4 Φοινικέλαιο

Το φοινικέλαιο (palm oil) εξάγεται από τα μεσοκάρπια των καρπών του ελαιοφοίνικα (*Elaeis Guineensis*) και είναι μια φυσική τροφή που καταναλώνεται για περισσότερο από 5000 χρόνια. Ο ελαιοφοίνικας κατάγεται από τη Δυτική Γουινέα, ενώ κατά τον 15ο αι. διαδόθηκε και σ' άλλα μέρη της Αφρικής, της Νοτιανατολικής Ασίας και της Λατινικής Αμερικής. Σήμερα, η Μαλαισία είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός και εξαγωγέας φοινικελαίου παγκοσμίως (Patterson, 1989).

Η ελαιοπεριεκτικότητα των καρπών του ελαιοφοίνικα ανέρχεται σε 30-70%. Το έλαιο βιομηχανικά λαμβάνεται είτε με πίεση σε υδραυλικούς πιεστήρες είτε με φυγοκέντρηση, αφού προηγηθεί θέρμανση της ελαιομάζας σε αφομοιωτές(χωνευτήρια) με ατμό (Kirschenbauer, 1960). Το φοινικέλαιο (palm oil) διαφέρει στις χημικές και φυσικές του ιδιότητες από το φοινικοπυρηνέλαιο (palm kernel oil), το οποίο λαμβάνεται από τους πυρήνες του ελαιοφοίνικα (<http://www.mpopc.org.my/>).

2.3 Σύσταση ελαίων

2.3.1 Γενικές πληροφορίες

Το κύριο και σχεδόν αποκλειστικό συστατικό των φυτικών ελαίων σε ποσοστό 90-95% είναι τα τριγλυκερίδια. Άλλα συστατικά είναι τα ελεύθερα λιπαρά οξέα σε ποσοστό 0,5-5% και σε ποσοστό 1% απαντώνται διάφορες φαινολικές ενώσεις και η βιταμίνη E, που δρουν ως αντιοξειδωτικά, φωσφατίδια, φυτοστερόλες και διάφορες ποσότητες βιταμίνης A και D. Επίσης, τα φυτικά έλαια περιέχουν και μονογλυκερίδια και διγλυκερίδια σε ποσοστό ανάλογο της οξύτητας (Ανδρικόπουλος, 1998).

Η σύσταση των ελαίων έχει αποτελέσει αντικείμενο διαφόρων ερευνών. Ενδεικτικά, αναφέρεται έρευνα κατά την οποία μετρήθηκε η περιεκτικότητα σε βιταμίνη E (α-τοκοφερόλη) και βιταμίνη A (ρετινόλη και β-καροτένιο) διαφόρων φυτικών ελαίων και μαργαρινών (Rader, 1997). Επιπλέον, σε εθνικό επίπεδο μελετήθηκε η περιεκτικότητα σε α- και γ-τοκοφερόλη τεσσάρων διαφορετικών ειδών ελαιολάδου με εφαρμογή της μεθόδου HPLC (high performance or pressure liquid chromatography) και κατόπιν έγινε σύγκριση με άλλα φυτικά έλαια (Andrikopoulos, 1989).

2.3.2 Λιπαρά οξέα και τριγλυκερίδια στα έλαια

Τα τριγλυκερίδια είναι μικτοί εστέρες της γλυκερόλης με ανώτερα λιπαρά οξέα. Τα λιπαρά οξέα στα έλαια έχουν αλυσίδα κυρίως 14 έως 20 ατόμων άνθρακα και μπορεί να είναι κορεσμένα ή ακόρεστα. Ειδικότερα, τα φυτικά έλαια περιέχουν τριγλυκερίδια κυρίως με λιπαρά οξέα με ευθείες αλυσίδες C₁₂ έως C₁₈.

Τα κυριότερα λιπαρά οξέα και η σύνθεσή τους στα εξεταζόμενα φυτικά έλαια δίδονται στον παρακάτω πίνακα (σε ποσοστό % m/m του συνόλου των λιπαρών οξέων).

Πίνακας 1*

λιπαρό οξύ και χημ.τύπος	συμβολισμός χημ.τύπου	βαμβακέλαιο	ηλιέλαιο	ελαιόλαδο	φοινικέλαιο
λαυρικό οξύ, C ₁₁ H ₂₃ COOH	C(12:0)	-	-	-	<0-4
μυριστικό οξύ, C ₁₃ H ₂₇ COOH	C(14:0)	0.4-2.0	<0.5	<0.1	0.5-2.0
παλμιτικό οξύ, C ₁₅ H ₃₁ COOH	C(16:0)	17-31	3.0-10	7.5-20	41-47
παλμιτελαϊκό οξύ, C ₁₅ H ₂₉ COOH	C(16:1)	0.5-2.0	<1.0	0.3-3.5	<0.6
δεκαεπτανοϊκό οξύ, C ₁₆ H ₃₃ COOH	C(17:0)	-	-	<0.5	-
δεκαεπτενοϊκό οξύ, C ₁₆ H ₃₁ COOH	C(17:1)	-	-	<0.6	-
στεατικό οξύ, C ₁₇ H ₃₅ COOH	C(18:0)	1.0-4.0	1.0-10	0.5-5	3.5-6.0
ελαϊκό οξύ, C ₁₇ H ₃₃ COOH	C(18:1)	13-44	14-35	55-83	36-44
λινελαϊκό οξύ, C ₁₇ H ₃₁ COOH	C(18:2)	33-59	55-75	3.5-21	6.5-12
λινολενικό οξύ, C ₁₇ H ₂₉ COOH	C(18:3)	0.1-2.1	<0.3	<1.5	<0.5
αραχιδικό οξύ, C ₁₉ H ₃₉ COOH	C(20:0)	<0.7	<1.5	<0.8	<1.0
βεχενικό οξύ, C ₂₁ H ₄₃ COOH	C(22:0)	<0.5	<1.0	<0.2	-
ερουκικό οξύ, C ₂₁ H ₄₁ COOH	C(22:1)	<0.5	<0.5	-	-

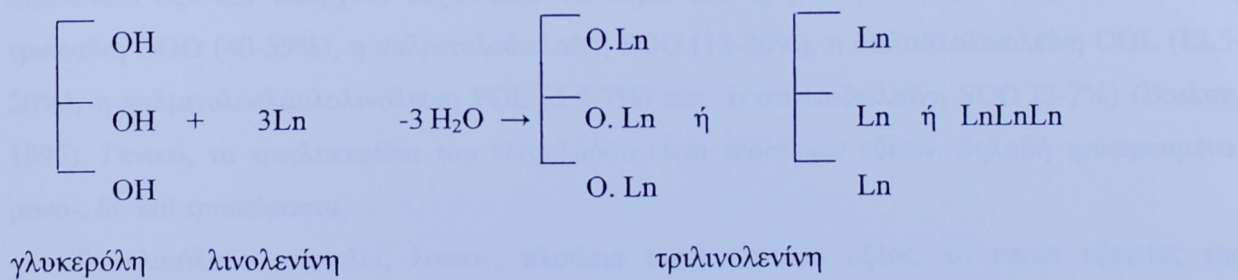
Λιγνοκηρικό οξύ, C ₂₃ H ₄₇ COOH	C(24:0)	<0.5	<0.5	<1.0	-
C ₂₃ H ₄₅ COOH	C(24:1)	-	<0.5	-	-

*Τα στοιχεία προέρχονται από τον Codex Alimentarius (Codex Standard 22, 1981) και τον Kirck (1991)

Το πιο διαδεδομένο λιπαρό οξύ είναι το ελαϊκό οξύ, που βρίσκεται άφθονο στα παραπάνω έλαια και το οποίο αποτελεί περίπου το 46% του ανθρώπινου λίπους. Το ελαϊκό οξύ είναι μονοακόρεστο, ενώ το λινελαϊκό και το λινολενικό πολυακόρεστα. Πολλά θηλαστικά δεν μπορούν να συνθέσουν ένα ή περισσότερα από τα λιπαρά οξέα και πρέπει να τα προσλάβουν από την τροφή. Τέτοια λιπαρά οξέα είναι το λινελαϊκό, το λινολενικό και μερικές φορές και το αραχιδονικό, το οποίο μπορεί ενίοτε να συντεθεί από το λινολενικό, και ονομάζονται απαραίτητα λιπαρά οξέα (<http://www.britannica.com>, keyword: fatty acid).

Τα λιπαρά οξέα στη φύση δεν απαντώνται σε ελεύθερη κατάσταση ,αλλά συνήθως βρίσκονται ενωμένα με τη γλυκερόλη υπό τη μορφή τριγλυκεριδίου. Συγκεκριμένα, κάθε –OH του μορίου της γλυκερόλης συνδέεται με το καρβοξύλιο του λιπαρού οξέος σχηματίζοντας εστέρα.

Η αντίδραση εστεροποίησης απλοποιημένα μπορεί να παρασταθεί ως εξής με το λινολενικό οξύ στη θέση των λιπαρών οξέων:



Διαφορετικοί συνδυασμοί λιπαρών οξέων οδηγούν σε έλαια με διαφορετικές ιδιότητες. Ο τρόπος διάθεσης των ριζών λιπαρών οξέων στα φυσικά μείγματα των τριγλυκεριδίων δεν είναι πλήρως κατανοητός, αλλά στα περισσότερα λίπη και έλαια δεν είναι τυχαίος. Γενικά, στα φυτικά έλαια και λίπη τα κορεσμένα οξέα παρουσιάζουν την τάση να λαμβάνουν τη θέση 1, σε σχέση με τη θέση 2 και ο ισχύων συνδυασμός τους είναι K-A-K και K-A-A (όπου K= κορεσμένα και A= ακόρεστα λιπαρά οξέα) (Hampson, 1961).

Όσον αφορά το **ελαιόλαδο**, η σύνθεση των λιπαρών οξέων διαφέρει από δείγμα σε δείγμα στη ζώνη παραγωγής ελαιολάδου. Όπως συμβαίνει και με το ηλιέλαιο, το γεωγραφικό πλάτος, το κλίμα, η ποικιλία και ο βαθμός ωριμότητας του καρπού κατά τη συλλογή επηρεάζει τη σύνθεση του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα. Ενώ θεωρητικά σύμφωνα με τη σύνθεση του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα θα αναμενόταν ότι πάνω από 70 διαφορετικά τριγλυκερίδια απαντώνται στο ελαιόλαδο, στην πραγματικότητα ο αριθμός τριγλυκεριδίων είναι πολύ μικρότερος, αφού ορισμένα απουσιάζουν κι άλλα βρίσκονται σε ασήμαντες ποσότητες (Boskou, 1996).

Τα τριγλυκερίδια με τρία κορεσμένα λιπαρά οξέα δεν υφίστανται στο ελαιόλαδο, επειδή είναι στέρεα και η διακίνησή τους διαμέσου των ιστών είναι δύσκολη ή αδύνατη (Μπαλατσούρας, 1997). Συγκεκριμένα, η τριστεατίνη (SSS) δεν συναντάται στο ελαιόλαδο, ενώ η τριπαλμιτίνη (PPP) βρίσκεται σε ποσοστό μικρότερο του 0.1%. Επίσης, τριακόρεστα τριγλυκερίδια που περιέχουν λινολενικό οξύ δεν υπάρχουν (πχ. PPLn). Τα κυριότερα τριγλυκερίδια του ελαιολάδου είναι η τριελαΐνη OOO (40-59%), η παλμιτυλοδιελαΐνη POO (12-20%), η διελαϋλολινολεΐνη OOL (12.5-20%), η παλμιτυλοελαϋλολινολεΐνη POL (5.5-7%) και η στεατοδιελαΐνη SOO (3-7%) (Boskou, 1996). Γενικά, τα τριγλυκερίδια του ελαιολάδου είναι τεσσάρων τύπων, δηλαδή τρικορεσμένα, μόνο-, δι- και τριακόρεστα.

Το ελαιόλαδο αποτελεί, λοιπόν, πλούσια πηγή ελαϊκού οξέος, το οποίο εξαιτίας της μονοακορεστότητάς του, θεωρείται πολύτιμο για την υγεία, αφού συνδέεται με τη μείωση του κινδύνου για την ανάπτυξη αθηροσκληρωτικών ασθενειών και της στεφανιαίας νόσου (<http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/ency/>, Visioli *et al* 1995).

Επιπλέον, σε πρόσφατη έρευνα σχετική με τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου του προστάτη και το είδος των λιπαρών οξέων που αποθηκεύονται στο λιπώδη ιστό διαπιστώθηκε ότι τα μονοακόρεστα λιπαρά του λιπώδους ιστού, στα οποία ανήκει και το ελαϊκό οξύ, έδειξαν αρνητική συσχέτιση με τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου του προστάτη σε αντίθεση με τα κορεσμένα (Mamalakis *et al*, 2002)

Το **ηλιέλαιο** εκτιμάται για το υψηλό περιεχόμενό του σε λινελαϊκό οξύ (55-75%), ενώ η περιεκτικότητά του σε ελαϊκό οξύ κυμαίνεται από 33-59%. Η θερμοκρασία και η υγρασία μπορούν να επηρεάσουν τις σχετικές αναλογίες ελαϊκού και λινελαϊκού οξέος του ηλιελαίου με αποτέλεσμα

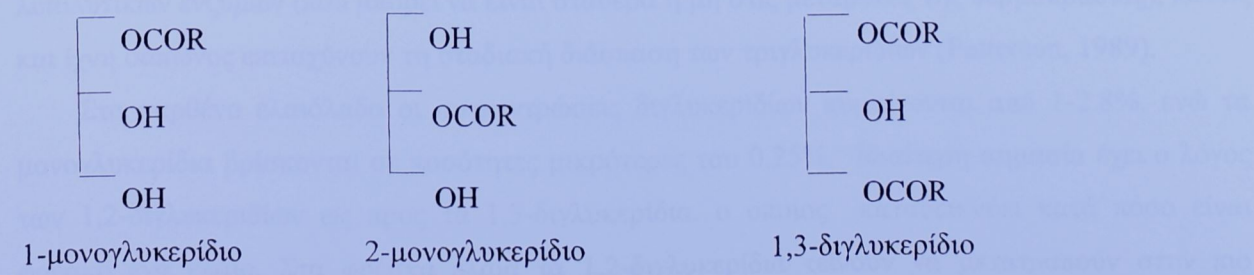
στα δροσερότερα βορειότερα κλίματα να αποδίδεται υψηλότερο ποσοστό λινελαϊκού οξέος και στις θερμότερες νοτιότερες περιοχές υψηλότερο περιεχόμενο ελαϊκού οξέος (Patterson, 1989). Όπως έχει προαναφερθεί, το ηλιέλαιο με υψηλή περιεκτικότητα σε ελαϊκό οξύ (high oleic sunflower oil, HOSO) καλλιεργείται κατ' εξοχήν στις ΗΠΑ και έχει διαφορετική μεν σύσταση από το συμβατικό ηλιέλαιο, παρόμοια δε μ' αυτή του ελαιολάδου. Οι κανόνες εμπορίου των ΗΠΑ ορίζουν το συγκεκριμένο σπορέλαιο σαν το ηλιέλαιο που περιέχει σε ακατέργαστη βάση 77% ελαϊκό οξύ (Fitch-Haumann, 1994).

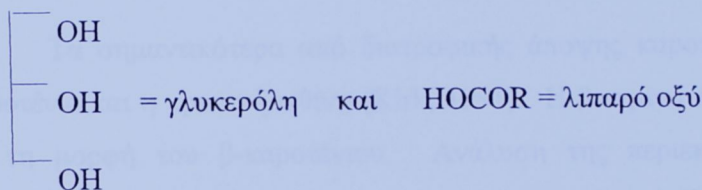
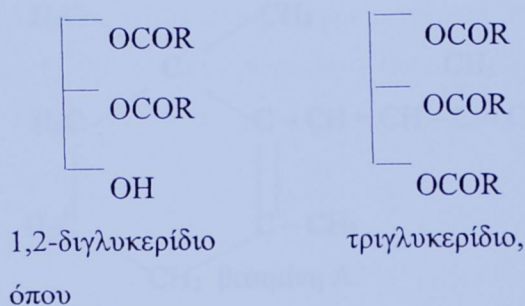
Τα φυτικά έλαια που περιέχουν λινολενικό οξύ μπορεί να εμφανίσουν τάγγιση μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα, αφού το λινολενικό οξύ οξειδώνεται γρήγορα. Το ηλιέλαιο, όπως φαίνεται και στον πίνακα 1 περιέχει το πολύ 0.3% λινολενικό οξύ και έτσι συνήθως δε χρειάζεται μερική υδρογόνωση (Hui, 1996).

Στο **φοινικέλαιο** το παλμιτικό και το ελαϊκό οξύ περιέχονται σε παρόμοιες αναλογίες και αποτελούν περίπου το 80% του συνόλου των λιπαρών οξέων. Το ποιο από τα δύο οξέα υπερισχύει επηρεάζει σημαντικά το χαρακτήρα της συγκεκριμένης ποικιλίας φοινικελαίου, στην οποία απαντώνται. Επιπλέον, εξαιρετική σημασία έχει η σειρά τοποθέτησης των λιπαρών οξέων για το σχηματισμό των τριγλυκεριδίων, καθώς και το κατά πόσο τα διάφορα τριγλυκερίδια βρίσκονται στο τελικό έλαιο. Γενικά, τα τριγλυκερίδια της μορφής K-K-K (ποσοστό 6-9%) είναι λιγότερα απ' ό,τι θα απαιτούσε μια αυστηρώς τυχαία διάθεσή τους· η ελαΰλοδιπαλμιτίνη (OPP) και η διελαΰλοπαλμιτίνη (OOP) αποτελούν μαζί περίπου το μισό των τριγλυκεριδίων και το λινολενικό οξύ ουσιαστικά απουσιάζει από τον ώριμο καρπό (Patterson, 1989).

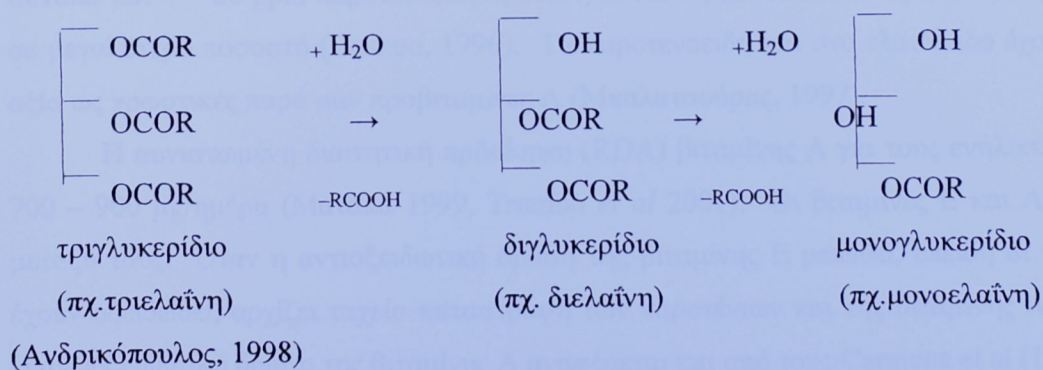
2.3.3 Μονογλυκερίδια, διγλυκερίδια και ελεύθερα λιπαρά οξέα

Όταν γίνεται εστεροποίηση της γλυκερόλης με ένα λιπαρό οξύ είναι δυνατόν να παραχθούν πέντε νέες ενώσεις. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται όλες οι πιθανές ενώσεις που μπορούν να σχηματιστούν από τη γλυκερόλη και ένα λιπαρό οξύ:



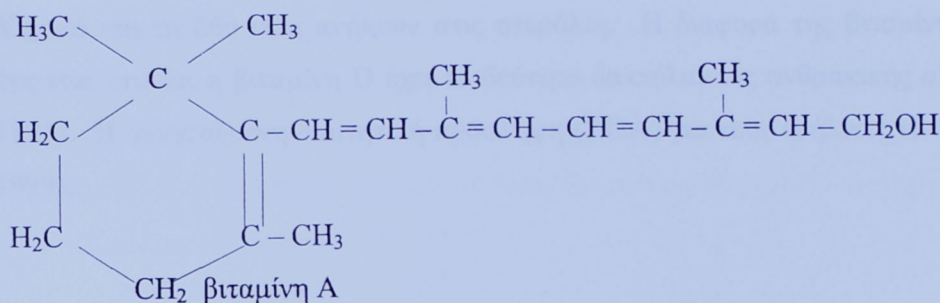


Παρατηρείται, λοιπόν, ότι υπάρχουν δύο μονογλυκερίδια, δύο διγλυκερίδια και ένα τριγλυκερίδιο. Τα μόνο- και διγλυκερίδια σχηματίζονται φυσικά στα έλαια και η παρουσία τους οφείλεται είτε σε ατελή βιοσύνθεση τριγλυκεριδίων, είτε σε φυσική υδρόλυση (Hampson, 1961). Είναι χαρακτηριστικό ότι κατά τα πρώτα στάδια ωρίμανσης του ελαιοκάρπου απαντώνται μόνο- και διγλυκερίδια, αλλά σταδιακά ο αριθμός τους περιορίζεται και πρακτικά στον ώριμο καρπό βρίσκονται κυρίως τριγλυκερίδια. Ο μηχανισμός της υδρόλυσης θα μπορούσε να παρασταθεί ως εξής:



Η παρουσία υγρασίας και συγκεκριμένων μικροοργανισμών, συμπεριλαμβανομένων των λιπολυτικών ενζύμων (που μπορεί να είναι σταθερά ή μη στις μεταβολές της θερμοκρασίας), καθώς και ίχνη σάπωνος επιταχύνουν τη σταδιακή διάσπαση των τριγλυκεριδίων (Patterson, 1989).

Στο παρθένο ελαιόλαδο οι συγκεντρώσεις διγλυκεριδίων κυμαίνονται από 1-2.8%, ενώ τα μονογλυκερίδια βρίσκονται σε ποσότητες μικρότερες του 0.25%. Ιδιαίτερη σημασία έχει ο λόγος των 1,2-διγλυκεριδίων ως προς τα 1,3-διγλυκερίδια, ο οποίος καταδεικνύει κατά πόσο είναι φρέσκο ένα έλαιο. Στα φρέσκα έλαια τα 1,2-διγλυκερίδια τείνουν να μετατραπούν στην πιο



Σχήμα 2 : β-καροτένιο, βιταμίνη Α

Τα σημαντικότερα από διατροφικής άποψης καροτενοειδή είναι το α-, το β- και το γ-καροτένιο και η κρυπτοξανθίνη (Kirk, 1991). Η βιταμίνη Α στα φυτικά έλαια συναντάται κυρίως με τη μορφή του β-καροτένιου. Ανάλυση της περιεκτικότητας σε βιταμίνη Α μείγματος σπορελαίων (κανόλα, σογιέλαιο, ηλιέλαιο, βαμβακέλαιο) έδειξε ότι περίπου το 90% της συνολικής βιτ. Α βρισκόταν υπό τη μορφή β-καροτένιου (Rader, 1997).

Κατά τους Kirk και Sawyer (1991) το φοινικέλαιο, ιδίως στην ακατέργαστη μορφή του έχει υψηλή περιεκτικότητα σε β-καροτένιο (πάνω από 2000 mg/100g ελαίου), ενώ το εξευγενισμένο φοινικέλαιο περιέχει περίπου 500 mg β-καροτένιου στα 100g ελαίου (Berry Ottaway, 1993). Τα υπόλοιπα φυτικά έλαια δεν περιέχουν σημαντικές ποσότητες βιταμίνης Α, ενώ τα καροτενοειδή που περιέχονται ευθύνονται για το κίτρινο – ερυθρό χρώμα των ελαίων (Swern, 1996).

Στο ελαιόλαδο οι συγκεντρώσεις σε β-καροτένιο κυμαίνονται από 0,5 έως 4 ppm στο σύνολο των 1 – 20 ppm καροτενοειδών, ενώ η λουτεΐνη αποτελεί το καροτενοειδές που περιέχεται σε μεγαλύτερο ποσοστό (Boskou, 1996). Τα καροτενοειδή και στο ελαιόλαδο έχουν περισσότερη αξία ως χρωστικές παρά σαν προβιταμίνες Α (Μπαλατσούρας, 1997).

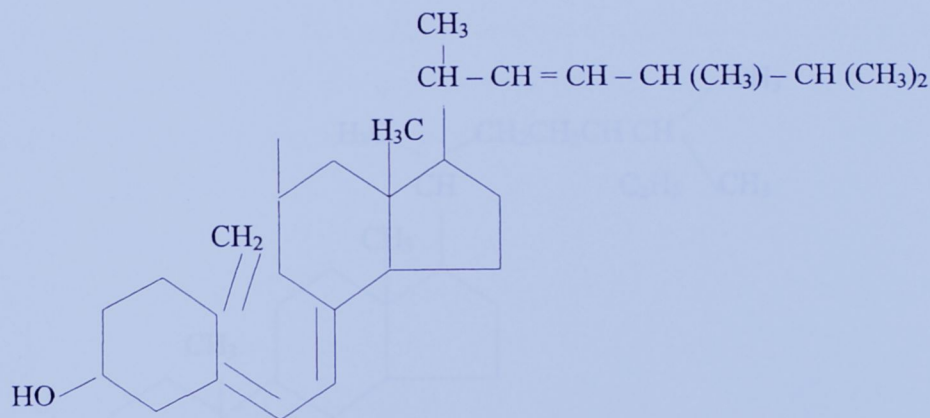
Η συνιστώμενη διαιτητική πρόσληψη (RDA) βιταμίνης Α για τους ενήλικες αντιστοιχεί σε 700 – 900 μg/ημέρα (Ματάλα 1999, Trumbo *et al* 2001). Οι βιταμίνες Ε και Α αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Όταν η αντιοξειδωτική δράση της βιταμίνης Ε μειωθεί, επειδή οι τοκοφερόλες θα έχουν οξειδωθεί, αρχίζει ταχεία καταστροφή των καροτένιων και της βιταμίνης Α (Swern, 1996). Η αντιοξειδωτική δράση της βιταμίνης Α αναφέρεται και από τους Carmena *et al* (1996).

2.3.6 Βιταμίνη D

Η βιταμίνη D (βλ. σχήμα 3) σχετίζεται και λαμβάνεται από τις στερόλες και περιέχεται σε πολύ μικρές ποσότητες στα φυτικά έλαια (Swern, 1996).

Η βιταμίνη D χωρίζεται σε δύο διαφορετικά είδη την D₂ (εργοκαλσιφερόλη) και την D₃ (χολεκαλσιφερόλη). Η D₂ είναι εξίσου αποτελεσματική με την D₃ και είναι φυτικής προέλευσης.

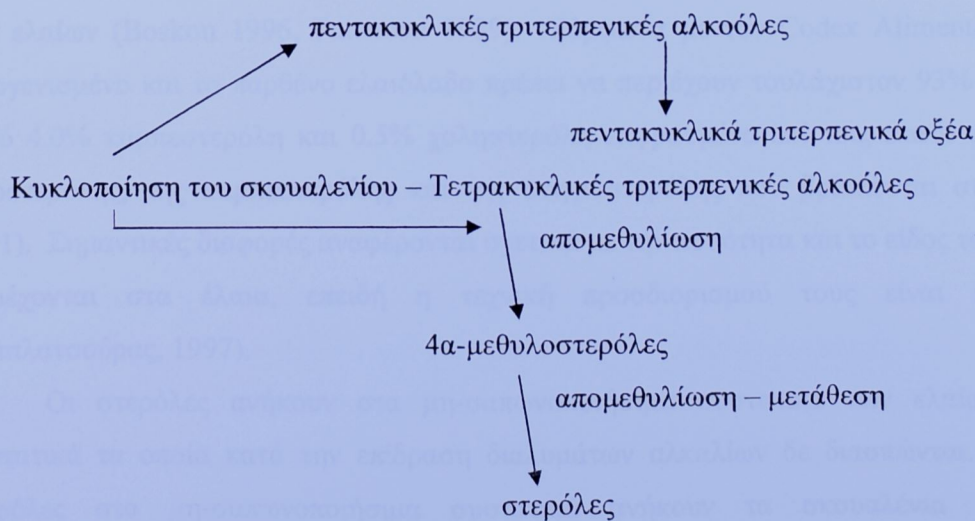
Χημικά και τα δύο είδη ανήκουν στις στερόλες. Η διαφορά της βιταμίνης D από τις στερόλες έγκειται στο ότι η βιταμίνη D έχει το δεύτερο δακτύλιο της ανθρακικής αλυσίδας ανοικτό (Kirk, 1991). Η συνιστώμενη διατροφική πρόσληψη (RDA) για τους ενήλικες είναι 5 – 10 mg (Ματάλα, 1999).



Σχήμα 3 : βιταμίνη D

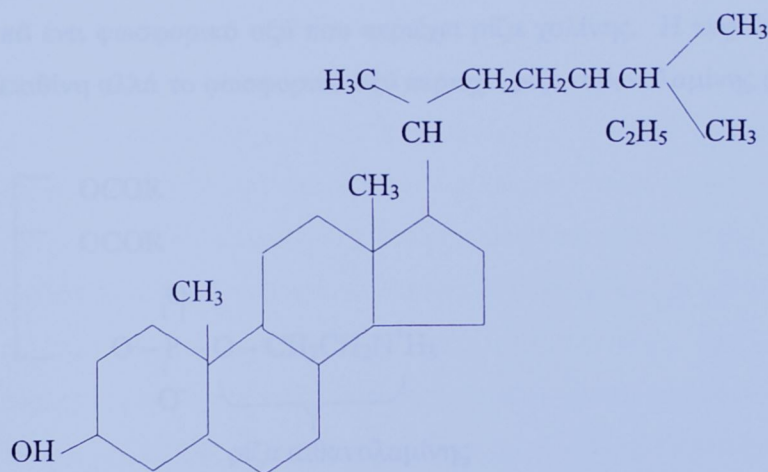
2.3.7 Στερόλες

Οι στερόλες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον από πλευράς βιογένεσως. Στα φυτικά έλαια σχηματίζονται από το σκουαλένιο διαμέσου τριτερπενικών αλκοολών με τον τρόπο που παρουσιάζεται στο σχήμα 4.



Σχήμα 4 : Σχηματισμός στερολών

Οι στερόλες διακρίνονται στις ζωϊκές στερόλες με κύριο εκπρόσωπο τη χοληστερόλη και στις φυτοστερόλες, οι οποίες συναντώνται στα φυτά. Οι στερόλες στα φυτικά έλαια απαντώνται κατά κύριο λόγο ως ελεύθερες. Κύριος εκπρόσωπος των στερολών είναι η β-σιτοστερόλη, της οποίας ο συντακτικός τύπος δεν έχει πλήρως διευκρινιστεί και που θεωρείται ισομερής ένωση της γ-σιτοστερόλης ή (βλ. σχήμα 5).



Σχήμα 5 : γ-σιτοστερόλη

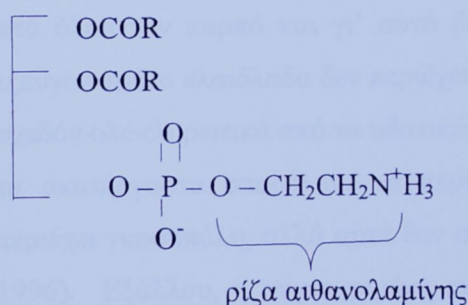
Εκτός από τη β-σιτοστερόλη στα φυτικά έλαια απαντώνται και η εργοστερόλη ($C_{28}H_{44}O$), η καμπεστερόλη και η στιγμαστερόλη ($C_{29}H_{48}O$). Η συνολική περιεκτικότητα των ελαίων σε στερόλες συνδέεται με την ελεύθερη οξύτητά τους, καθώς υψηλή οξύτητα σημαίνει συνήθως και υψηλές τιμές στερολών. Για το λόγο αυτό οι στερόλες χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο ποιότητας των ελαίων (Boskou 1996, Patterson 1989). Σύμφωνα με τον Codex Alimentarius (1987) το εξευγενισμένο και το παρθένο ελαιόλαδο πρέπει να περιέχουν τουλάχιστον 93% σιτοστερόλη, το πολύ 4.0% καμπεστερόλη και 0.5% χοληστερόλη εκφρασμένα επί τοις εκατό του συνόλου της σιτοστερόλης, της καμπεστερόλης και της στιγμαστερόλης που βρίσκονται στα έλαια (Kirc, 1991). Σημαντικές διαφορές αναφέρονται σχετικά με την ποσότητα και το είδος των στερολών που περιέχονται στα έλαια, επειδή η τεχνική προσδιορισμού τους είναι ιδιαίτερα λεπτή (Μπαλατσούρας, 1997).

Οι στερόλες ανήκουν στα μη-σαπωνοποιήσιμα συστατικά των ελαίων, δηλαδή στα συστατικά τα οποία κατά την επίδραση διαλυμάτων αλκαλίων δε διασπώνται. Εκτός από τις στερόλες στα μη-σαπωνοποιήσιμα συστατικά ανήκουν τα σκουαλένια (μεγαλομοριακοί υδρογονάνθρακες), τα καροτενοειδή, κ.ά. Αντίθετα, τα μονο-, δι- και τριγλυκερίδια, οι εστέρες στερολών και γενικά οι εστέρες οργανικών οξέων με τις αλκοόλες ανήκουν στα σαπωνοποιήσιμα

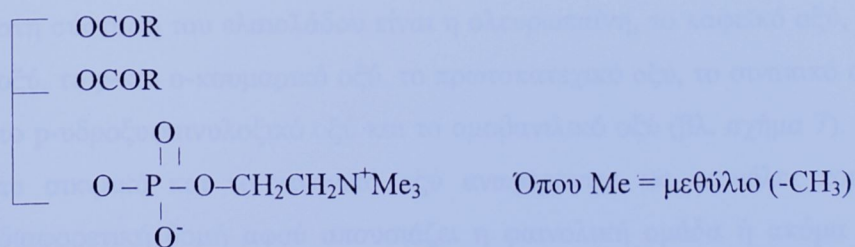
συστατικά, τα οποία κατά την επίδραση διαλυμάτων αλκαλίων διασπώνται σε σάπωνες και σε ένα ασαπωνοποίητο συστατικό (π.χ. γλυκερόλη των τριγλυκεριδίων), (Ανδρικόπουλος, 1998).

2.3.8 Φωσφατίδια (ή φωσφολιπίδια)

Τα φωσφατίδια είναι παράγωγα των 1,2 διγλυκεριδίων με εστεροποιημένο φωσφορικό οξύ και οργανική βάση στο 3-OH, με κύριους εκπροσώπους την κεφαλίνη και τη λεκιθίνη. Η λεκιθίνη έχει τη μοριακή δομή ενός τριγλυκεριδίου στο οποίο η μια ρίζα λιπαρού οξέος έχει αντικατασταθεί από ένα φωσφορικό οξύ που περιέχει ρίζα χολίνης. Η κεφαλίνη έχει γενικά την ίδια δομή με τη λεκιθίνη αλλά το φωσφορικό οξύ περιέχει ρίζα αιθανολαμίνης (βλ. σχήμα 6).



κεφαλίνη ή φωσφατιδυλο – αιθανολαμίνη



λεκιθίνη ή φωσφατιδυλοχολίνη

Σχήμα 6 : λεκιθίνη και κεφαλίνη

Στο βαμβακέλαιο βρίσκονται φωσφατίδια τύπου λεκιθίνης (Μπαλατσούρας, 1992). Στο ακατέργαστο φοινικέλαιο τα φωσφατίδια είναι λίγα ποσοτικά (κάτω του 0,1%) και κατά τον εξευγενισμό απομακρύνονται. Διαφορετικά επίπεδα φωσφατιδίων απαντώνται στο ηλιέλαιο. Φαίνεται ότι 0,2% λεκιθίνης είναι χαμηλό ποσοστό που συναντάται στα καλύτερης ποιότητας ακατέργαστα ηλιέλαια. Μερικές φορές βρίσκονται ποσότητες τρεις έως πέντε φορές μεγαλύτερες αυτής της ποσότητας (Patterson, 1989). Στο ελαιόλαδο εντοπίζονται και οι δύο μορφές

φωσφατιδίων. Κατά τον εξευγενισμό του ελαιολάδου τα φωσφατίδια μειώνονται δραστικά ή εξαφανίζονται τελείως (Boskou, 1996).

2.3.9 Φαινολικές ενώσεις

Πολλές φαινολικές ενώσεις είχαν ανακαλυφθεί και χρησιμοποιηθεί πολύ πριν οι χημικοί να είναι σε θέση να καθορίσουν τις δομές τους (<http://www.britannica.com>, Keyword:phenols). Εξετάζοντας όλα τα φυτικά έλαια, φαινολικές ενώσεις βρίσκονται στο παρθένο ελαιόλαδο και ανήκουν στην κατηγορία των λεγόμενων πολικών συστατικών του ελαίου (Papadopoulos *et al* 1991, Boskou 1996).

Σε αντίθεση με τα άλλα φυτικά έλαια το παρθένο ελαιόλαδο λαμβάνεται με φυσική πίεση από όλον τον καρπό και γι' αυτό διατηρούνται οι φαινολικές του ουσίες (Visioli, 1998). Το εξευγενισμένο ελαιόλαδο δεν περιέχει φαινόλες, επειδή αυτές ως πολικά συστατικά, παρασύρονται σχεδόν ολοκληρωτικά από τα υδατικά διαλύματα του εξευγενισμού (Boskou, 1996). Είναι δυνατόν τα ακατέργαστα σπορέλαια να περιέχουν φαινόλες, όπως το ακατέργαστο βαμβακέλαιο που περιέχει γκοσυνόλη, αλλά αυτά δεν είναι βρώσιμα αν δεν προηγηθεί ο εξευγενισμός τους (Swern, 1996). Εξάλλου, η συγκεκριμένη ουσία του βαμβακέλαιου δρα δηλητηριωδώς στον ανθρώπινο οργανισμό (Μπαλατσούρας, 1992).

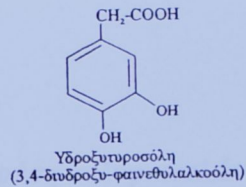
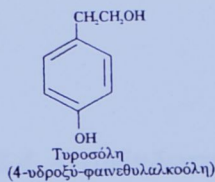
Ο χαρακτηρισμός των φαινολικών ουσιών του ελαιολάδου ως “πολυφαινόλες” είναι συμβατικός γιατί δεν είναι όλες πολύ-υδροξυ-παράγωγα. Οι κυριότερες φαινολικές ενώσεις του ελαιολάδου είναι η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη. Άλλες φαινολικές ενώσεις που αναφέρονται στη σύσταση του ελαιολάδου είναι η ολεωρωπαΐνη, το καφεϊκό οξύ, το βανιλικό οξύ, το συριγγικό οξύ, το p-και o-κουμαρικό οξύ, το πρωτοκατεχικό οξύ, το σιναιπικό οξύ, το p-υδροξυβενζοϊκό οξύ, το p-υδροξυφαινυλοξικό οξύ και το ομοβανιλικό οξύ (βλ. σχήμα 7). Το κινamonικό, το ελεονικό, το σικιμικό και το κινονικό οξύ αναφέρονται ως φαινόλες του ελαιολάδου, αν και έχουν διαφορετική δομή αφού απουσιάζει η φαινολική ομάδα ή ακόμα και ο αρωματικός δακτύλιος (Boskou, 1996).

Οι φαινόλες, είναι μέρος των πολικών συστατικών και παραλαμβάνονται από το ελαιόλαδο με εκχύλιση με μεθανόλη : νερό. Το εκχύλισμα είναι ένα πολύπλοκο μείγμα και η χημική του σύσταση δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως (Boskou 1996, Cinquanta *et al* 1997). Επειδή καμία σταθερή ή επίσημη μέθοδος υπολογισμού των φυσικών φαινολών δεν έχει ακόμα καθοριστεί, παρατηρείται απόκλιση στις τιμές που αφορούν τόσο τις ολικές πολυφαινόλες, όσο και τα ποσοστά επί τοις εκατό των φαινολικών ενώσεων χωριστά (Boskou, 1996).

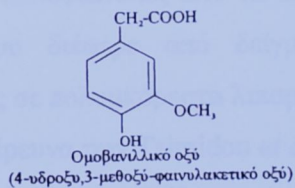
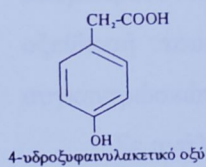
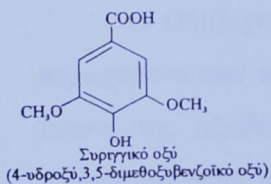
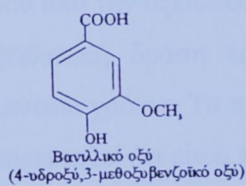
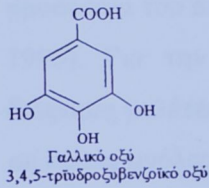
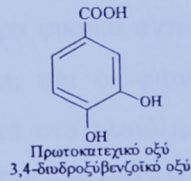
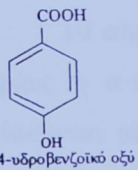
Ο τρόπος διαχωρισμού του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο φαίνεται ότι επηρεάζει την ολική περιεκτικότητα του ελαίου σε φαινόλες (Cinquanta *et al* 1997, Boskou 1996). Κατά τον

Gutfinger (1981) τα έλαια που προήλθαν από πίεση περιέχουν λιγότερες πολυφαινόλες σε σχέση με εκείνα που προήλθαν από τη χρήση διαλυτών. Η χρήση του συνεχούς φυγοκεντρικού συστήματος φαίνεται ότι έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας πολυφαινολών σε σχέση με άλλα συστήματα, όπως πίεση και αποστάλλαξη (percolation). Οι κλιματικές συνθήκες, η ποικιλία ελαιοδέντρων και ο βαθμός ωριμότητας του καρπού επηρεάζουν την περιεκτικότητα πολυφαινολών στο φρέσκο έλαιο (Μπαλατσούρας, 1997). Κατά την ωρίμανση των ελαιοκάρπων ή κατά την επεξεργασία τους, χημικές και ενζυμικές διεργασίες έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ελεύθερων φαινολών.

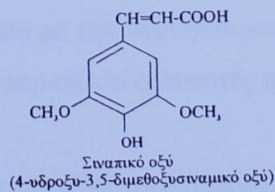
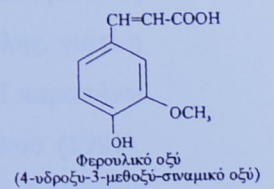
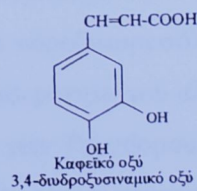
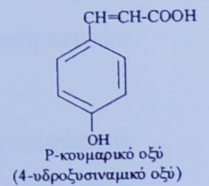
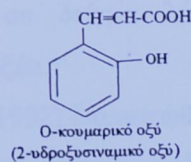
Οι φαινολικές ουσίες φαίνεται ότι συμβάλλουν στην χαρακτηριστική γεύση του ελαιολάδου (Boskou 1996, Μπαλατσούρας 1997), που άλλοτε είναι γλυκειά και φρουτώδης κι άλλοτε πικρή. Η σύνθεση των πολυφαινολών στον ελαιόκαρπο αναφέρεται ότι οφείλεται στη λευκή ακτινοβολία και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία σκουρόχρωμων καρπών, ικανών να προστατευτούν από την εκτεταμένη έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία (Visioli *et al*, 1998). Οι συγκεντρώσεις ολικών πολυφαινολών στο ελαιόλαδο κυμαίνονται από 50 – 200 ppm, αν και παρατηρούνται και υψηλότερες συγκεντρώσεις (Boskou 1996, Μπαλατσούρας 1997, Gutfinger 1981).



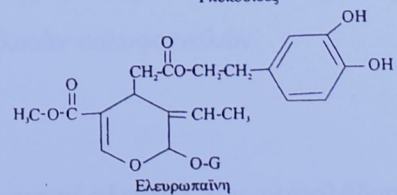
Υδροβενζοϊκό και υδροξυφαινυλακετικό οξύ



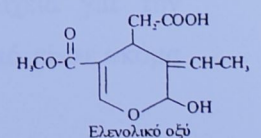
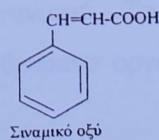
Υδροξυσινναμικά οξέα



Γλυκοσίδες



Συγγενείς μη-φαινολικές ενώσεις



Πηγή : Boskou, 1996

Σχήμα 7 :Δομή των κυριότερων φαινολικών ενώσεων του ελαιολάδου

2.4 Αντιοξειδωτική δράση πολυφαινολών

2.4.1 Φαινόλες και αυτοοξείδωση

Τα σημαντικότερα φυσικά αντιοξειδωτικά στα φυτικά έλαια είναι η βιταμίνη Ε, κυρίως η α-τοκοφερόλη και οι φαινολικές ουσίες που από όλα τα φυτικά έλαια βρίσκονται αποκλειστικά στο ελαιόλαδο. Οι πολυφαινόλες συμμετέχουν ενεργά στην προστασία του ελαιολάδου από την οξείδωση (τάγγισμα), (Μπαλατσούρας 1997, Boskou 1996). Για την αντιοξειδωτική δράση των πολυφαινολών έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες μελέτες τα τελευταία χρόνια. Τα παρθένα ελαιόλαδα με υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες έχουν αναφερθεί ότι είναι πιο ανθεκτικά στην αυτοοξείδωση.

Ο Gutfinger (1981) διαπίστωσε ότι υπήρχε γραμμική συσχέτιση ανάμεσα στο περιεχόμενο των παρθένων ελαιολάδων σε πολυφαινόλες και στην σταθερότητά τους έναντι της οξείδωσης κατά την αποθήκευσή τους σε θερμοκρασία 60°C. Αφού απομακρύνονταν οι πολυφαινόλες από τα έλαια, παρατηρήθηκε αύξηση της τάσης για οξείδωσή τους, που διέφερε από δείγμα σε δείγμα λόγω των διαφορετικών συγκεντρώσεών τους σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα.

Σε ανάλογη έρευνα των Tsimidou *et al* (1992) διαπιστώθηκε ότι η ανθεκτικότητα των ελαιολάδων κατά της αυτοοξείδωσης συσχετίζεται με την ολική περιεκτικότητά τους σε πολυφαινόλες και ιδιαίτερα με την αναλογία υδροξυτυροσόλης : τυροσόλης, γιατί η τυροσόλη από μόνη της δε συμβάλλει στην σταθερότητα του ελαιολάδου. Η παραπάνω διαπίστωση επιβεβαίωσε προηγούμενη έρευνα των Papadopoulos and Boskou (1991), κατά την οποία παρατηρήθηκε ότι η τυροσόλη δεν είχε ουσιαστικά καμία αντιοξειδωτική επίδραση στα εξευγενισμένα έλαια, σε αντίθεση με την υδροξυτυροσόλη που είχε κάποια επίδραση. Η τυροσόλη θεωρήθηκε από τους παραπάνω ερευνητές η κυριότερη ποσοτικά φαινολική ουσία των ελαίων.

Κατά τους Cinquanta *et al* (1997) η πάροδος της ηλικίας των ελαίων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αναλογίας τυροσόλης και ολικών πολυφαινολών.

2.4.2 Επιδράσεις φαινολών και υγεία

Η βιολογική δράση των φαινολών ως φυσικά αντιοξειδωτικά του ελαιολάδου φαίνεται ότι επεκτείνεται και στον ανθρώπινο οργανισμό. Τα στοιχεία για την απορρόφηση και διάθεση των πολυφαινολών στον ανθρώπινο οργανισμό είναι ακόμα

ελάχιστα. Ωστόσο, ορισμένες ενώσεις φαίνεται ότι απορροφούνται άθικτες από τον οργανισμό κι άλλες υποβαθμίζονται από τη χλωρίδα του εντέρου (Visioli *et al* 1995, Visioli *et al* 1998). Υπολογίζεται ότι σε περιοχές που καταναλώνεται ευρέως το ελαιόλαδο, όπως είναι οι μεσογειακές χώρες, η μέση ημερήσια πρόσληψη ολικών πολυφαινολών ανέρχεται σε 10 – 30 mg (Petroni *et al* 1997, Manna *et al* 1996, Visioli *et al* 1995).

Η υδροξυτυροσώλη, όπως και η ολευρωπαΐνη, αναφέρονται ως αντιοξειδωτικές ουσίες που παρεμποδίζουν την οξείδωση της λιποπρωτεΐνης χαμηλής πυκνότητας (low density lipoprotein, LDL) σε πειράματα *in vitro* (Visioli *et al* 1995, Visioli *et al* 1998). Οι Petroni *et al* (1997) απέδειξαν σε εργαστηριακό επίπεδο ότι η υδροξυτυροσώλη παρεμποδίζει την παραγωγή λευκοτριένιων και τη συγκόλληση των αιμοπεταλίων. Η τριπλή αυτή αντιοξειδωτική δράση των φαινολών του ελαιολάδου πιθανόν να αποτελεί ευεργετικό παράγοντα κατά της στεφανιαίας νόσου.

Οι Manna *et al* (1996) παρουσίασαν τις πρώτες ενδείξεις ότι η υδροξυτυροσώλη σε μικρομοριακές συγκεντρώσεις μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο κατά των ενεργών μορφών οξυγόνου (reactive oxygen metabolite) που προέρχονται από οξειδωτική βλάβη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ελαιόλαδο, εξαιτίας της υδροξυτυροσώλης, θα μπορούσε να έχει προστατευτική επίδραση κατά εκείνων των εντερικών παθολογιών, που η αιτιολογία τους σχετίζεται με βλάβες διαμέσου των ενεργών μορφών οξυγόνου και ειδικά εκείνων των ασθενειών που χαρακτηρίζονται από τις μεταβολές της διαπερατότητας του επιθηλίου, όπως είναι οι φλεγμονώδεις γαστρεντερικές ασθένειες. Ακόμα υποστηρίχθηκε πειραματικά η υπόθεση ότι οι φαινολικές ενώσεις του ελαιολάδου πιθανόν να περιορίζουν του κινδύνους για αρτηριοσκλήρωση.

Στην ίδια έρευνα εξηγείται η αυξημένη αντιοξειδωτική δράση της υδροξυτυροσώλης έναντι της τυροσώλης. Κατά τους Manna *et al* (1996), επειδή η υδροξυτυροσώλη έχει την ικανότητα να δίνει το υδρογόνο της υδροξυλικής ομάδας, η οξείδωσή της από υδροκινόνη σε ορθοκινόνη είναι εφικτή. Κατά την μετατροπή της, η υδροξυτυροσώλη διέρχεται το ενδιάμεσο στάδιο της φαινοξυλικής ρίζας, η οποία σταθεροποιείται μετατρέπόμενη σε κινονικές και υδροκινονικές μορφές. Αντίθετα, οι φαινοξυλικές ρίζες της τυροσώλης δεν μπορούν να μεταβούν στις ενδιάμεσες αυτές

μορφές και πιθανόν γι' αυτό το λόγο η τυροσόλη δεν ασκεί προστατευτική αντιοξειδωτική δράση.

Η αντιφλεγμονώδης δράση των φαινολών και ιδιαίτερα της υδροξυτυροσόλης και της ολευρωπαΐνης αναφέρεται και σε πειράματα *in vitro* των Visioli *et al* (1998). Οι παραπάνω φαινολικές ουσίες παρεμπόδισαν την παραγωγή ριζών υπεροξειδίων, σε αντίθεση με άλλα αντιοξειδωτικά, όπως οι τοκοφερόλες. Ακόμα, φαίνεται ότι δρουν κατά των αναπνευστικών κρίσεων των ουδετεροφύλων και της παραγωγής υποχλωρικών οξέων. Η τριπλή αντιοξειδωτική δράση της υδροξυτυροσόλης και της ολευρωπαΐνης πιθανόν να εξηγεί εν μέρει το γεγονός ότι στις μεσογειακές χώρες παρατηρείται χαμηλό ποσοστό ασθενειών με στεφανιαία νόσο και καρκίνο (Visioli *et al*, 1998).

Παρατηρείται, λοιπόν, ότι πολυάριθμες έρευνες έχουν δείξει την αντιοξειδωτική ικανότητα των φαινολικών ενώσεων, οι οποίες μειώνουν την τάση της LDL και των μεμβρανών των ερυθροκυττάρων για υπεροξείδωση των λιπιδίων. Ωστόσο, οι περισσότερες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί *in vitro* και έχουν χρησιμοποιήσει συγκεκριμένες φαινολικές ενώσεις. Σε μια νεότερη έρευνα (Ochoa *et al*, 2002) χρησιμοποιήθηκε δείγμα 32 κουνελιών για να διερευνηθεί η επίδραση διαφορετικών ελαίων υψηλής συγκέντρωσης σε ελαϊκό οξύ με διαφορετική συγκέντρωση ασαπωνοποιήτων συστατικών στη σύνθεση λιπαρών οξέων και στην υπεροξείδωση των λιπιδίων του πλάσματος και της LDL. Στη συγκεκριμένη έρευνα βρέθηκε ότι οι φαινολικές ενώσεις και τα ασαπωνοποιήτα συστατικά του παρθένου ελαιολάδου έχουν αντιοξειδωτική δράση. Η αντιοξειδωτική δράση των φαινολικών ενώσεων υποστηρίζεται πως πραγματοποιείται διαμέσου της διατήρησης των αποθεμάτων τοκοφερολών με έναν αντιοξειδωτικό μηχανισμό παρόμοιο με το συνένζυμο Q (Pellegrini *et al* 2001, Ochoa *et al* 2002). Άλλοι μηχανισμοί με τους οποίους μπορεί οι φαινολικές ενώσεις του ελαιολάδου να επιδείξουν αντιοξειδωτική δράση είναι είτε με απευθείας αλληλεπίδραση με τις ελεύθερες ρίζες είτε μέσω της ικανότητας σχηματισμού χηλικών συμπλόκων.

Όλες οι έρευνες που έχουν διεξαχθεί τα τελευταία χρόνια για τις φαινολικές ουσίες τείνουν να εδραιώσουν την άποψη ότι οι ευεργετικές επιδράσεις της μεσογειακής διαίτας, της οποίας βασικό συστατικό είναι το ελαιόλαδο, οφείλονται στην ύπαρξη μικροσυστατικών, όπως είναι οι ορθο-διφαινόλες.

2.5 Θερμική επεξεργασία ελαίων

2.5.1 Μεταβολές κατά το τηγάνισμα σε τρόφιμα και έλαια

Το τηγάνισμα τροφίμων αποτελεί μία από τις πιο δημοφιλείς μαγειρικές επεξεργασίες. Ξεκινώντας από τις μεσογειακές χώρες εξαπλώθηκε σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα σε όλο τον κόσμο (Varela *et al*, 1982). Ο ελληνικός όρος "τηγάνισμα" περιλαμβάνει δύο διαφορετικά είδη μαγειρικής επεξεργασίας:

- το τηγάνισμα σε τηγάνι που συνεπάγεται τη χρήση μικρής ποσότητας ελαίου που δεν καλύπτει τελείως το τρόφιμο (pan frying)
- το τηγάνισμα σε σκεύος που επιτρέπει την πλήρη κάλυψη των τροφίμων από το έλαιο (deep frying) (Καπούλας, 1985).

Η μέση θερμοκρασία τηγανίσματος σε επαγγελματικές εγκαταστάσεις κυμαίνεται από 130-190°C (Goburdhun *et al*, 1995).

Κατά το τηγάνισμα παρατηρούνται αλληλεπιδράσεις μεταξύ του τροφίμου και του μέσου τηγανίσματος που περιλαμβάνουν πολλούς φυσικούς και χημικούς περιορισμούς τόσο στο έλαιο, όσο και στο τρόφιμο. Οι φυσικές μεταβολές περιλαμβάνουν την αφυδάτωση της επιφάνειας με τη συνεχή εξάτμιση της υγρασίας του τροφίμου, τις ανταλλαγές των λιπιδίων σε δύο κατευθύνσεις, πχ. μέσω της απορρόφησης τηγανητού ελαίου από το τρόφιμο, της μεταφοράς λιπιδίων από το τρόφιμο στο έλαιο και της απόσταξης αρωματικών συστατικών. Οι χημικές αντιδράσεις ανάμεσα στα κύρια συστατικά του τροφίμου, δηλαδή ανάμεσα στις ενώσεις οξείδωσης και στις πρωτεΐνες ή στα αμινοξέα φαίνεται να αποτελούν τα πιο σημαντικά μονοπάτια για το σχηματισμό ενώσεων που είναι υπεύθυνες για το χρώμα και τη γεύση (Dobarganes *et al*, 2000).

Συγκεκριμένα, τα τηγανητά τρόφιμα αποκτούν ευδιάκριτη μορφή, η οποία περιλαμβάνει την εξωτερική επιφανειακή ζώνη, τη στοιβάδα της κρούστας και τον εσωτερικό πυρήνα. Η εξωτερική ζώνη περιλαμβάνει χρυσοκαφέ χρώμα που οφείλεται στην αντίδραση σχηματισμού σκούρου χρώματος ή στην αντίδραση Maillard, η οποία συμβαίνει υπό την επίδραση της θερμότητας παρουσία σακχάρων και πρωτεϊνών σε ένα προϊόν (Μπόσκου, 1997). Ο βαθμός ανάπτυξης του χρώματος εξαρτάται από το χρόνο και τη θερμοκρασία του τηγανίσματος και τη σύσταση της επιφάνειας που εμπλέκεται. Ο σχηματισμός κρούστας σχετίζεται με την κατανομή λίπους σε ένα τηγανητό τρόφιμο. Ένα άλλο σημαντικό φαινόμενο είναι ότι το έλαιο τείνει να συγκεντρώνεται πιο κοντά

στις άκρες ή στα κενά του τηγανητού τροφίμου. Η εξωτερική κρούστα σχηματίζεται στην επιφάνεια του τροφίμου με αφυδάτωση κατά το τηγάνισμα. Το κενό που δημιουργείται από την απώλεια υγρασίας γεμίζεται σε μεγάλο βαθμό από την απορρόφηση του τηγανισμένου έλαιου. Ο πυρήνας του τροφίμου είναι ουσιαστικά μαγειρεμένο τρόφιμο, το οποίο διατηρεί εσωτερικά την υγρασία του, οπότε μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ομογενές και ισοθερμικό. Ξεχωριστές μαθηματικές εκφράσεις αναπτύχθηκαν για να περιγράψουν τη μεταφορά θερμότητας και μαζών στις περιοχές του πυρήνα και της κρούστας (Singh *et al*, 2001).

Σε 2 συνεχόμενες έρευνες (Yamsaengsung *et al*, 2002) εφαρμόστηκε ένα θεμελιώδες δισδιάστατο μοντέλο για να προβλεφθούν οι μεταφοράς μάζας και θερμότητας που συμβαίνουν κατά το τηγάνισμα και την πτώση της θερμοκρασίας (cooling) σε tortilla chips. Σε αυτές τις έρευνες βρέθηκε ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες τηγανίσματος παρατηρείται γρηγορότερη απώλεια υγρασίας από το προϊόν, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες απορροφάται περισσότερο έλαιο. Κατά το στάδιο ψύχρασης το περισσότερο έλαιο συγκεντρώνεται στην επιφάνεια. Η μεγαλύτερη συρρίκνωση συμβαίνει μετά το 5° τηγάνισμα και η διαστολή μετά το 20° τηγάνισμα ή σε πολύ χαμηλά επίπεδα υγρασίας, δηλαδή η διαστολή γίνεται περίπου την ώρα που σχηματίζεται η κρούστα.

Σε πρόσφατη έρευνα (2003) των Bunger *et al* διερευνήθηκαν οι ποιοτικές παράμετροι των τηγανητών πατατών που παρασκευάστηκαν με κομμάτια πατατών που προηγούμενα είχαν διαποτιστεί σε διαλύματα NaCl. Το αλάτι συνήθως προστίθεται πριν την κατανάλωση και το τηγάνισμα και πιθανόν να είναι μια διαδικασία, η οποία μπορεί να βοηθήσει στη διατήρηση της οργανοληπτικής ποιότητας του προϊόντος, αν και συντελούνται ορισμένες μεταβολές στην υφή. Στη συγκεκριμένη έρευνα βρέθηκε ότι το διαπότισμα με διάλυμα αλατιού μείωνε την απορρόφηση ελαίου και αύξανε τη σκληρότητα και την ποιότητα στην υφή των τηγανητών πατατών χωρίς να παρατηρείται μεταβολή στο χρώμα, στην περιεκτικότητα σε υγρασία και στη γευστική αποδοχή.

Γενικά, κατά το τηγάνισμα ενός ελαίου συντελούνται σταδιακά και διάφορες χημικές μεταβολές, οι σπουδαιότερες από τις οποίες είναι:

- αναστροφή χρώματος (reversion)
- οξείδωση

- πολυμερισμός
- υδρόλυση (Lawson, 1995).

Ο βαθμός **αναστροφής χρώματος** στα έλαια ποικίλει ανάλογα με το τρόφιμο που τηγανίζεται. Οι πατάτες για παράδειγμα προξενούν μικρή αλλαγή στο χρώμα, ενώ το κοτόπουλο μεταβάλλει σημαντικά το χρωματισμό του ελαίου.

Σε σχετική έρευνα (Goburdhun *et al*, 2000) έγινε σύγκριση και αξιολόγηση των ποιοτικών μεταβολών που συμβαίνουν σε ένα καθαρό σογιέλαιο κατά το τηγάνισμα πατατών και κοτόπουλου. Βρέθηκε ότι το έλαιο που χρησιμοποιήθηκε για το τηγάνισμα του κοτόπουλου εμφάνισε πιο προχωρημένο στάδιο υποβάθμισης σε σχέση με αυτό που χρησιμοποιήθηκε για το τηγάνισμα πατατών.

Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα των ελαίων αντιδρούν με το O_2 της ατμόσφαιρας και οξειδώνονται. Εξαιτίας της **οξείδωσης** παρατηρείται μείωση ή απώλεια των απαραίτητων λιπαρών οξέων (λινελαϊκό και λινολενικό οξύ), καθώς και απώλεια των λιποδιαλυτών βιταμινών. Μερικά από τα προϊόντα της οξείδωσης πιθανόν να απομακρύνονται με τον ατμό, ενώ άλλα παραμένουν στο έλαιο και επιταχύνουν περαιτέρω την οξείδωσή του (βλ. σχήμα 10).

Η οξείδωση ενός ελαίου διακρίνεται σε αυτοοξείδωση και σε θερμική οξείδωση. Η αυτοοξείδωση είναι μια αντίδραση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου με τα μόρια του λίπους σε θερμοκρασία δωματίου. Όταν το έλαιο που περιέχει λινελαϊκό ή άλλα ακόρεστα λιπαρά οξέα, οξειδώνεται, η συγκέντρωση σε διένια αυξάνει περίπου με τον ίδιο ρυθμό, όπως η πρόσληψη οξυγόνου και ο σχηματισμός υπεροξειδίου. Κατά τη θερμική οξείδωση το έλαιο θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία παρουσία οξυγόνου. Οι πολύπλοκες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη θερμική οξείδωση των λιπών καταλήγουν σε πολλές χημικές μεταβολές. Ο βαθμός ακορεστότητας μειώνεται κατά τη θέρμανση· η αναλογία των μη-συνδεδεμένων οξέων μειώνεται και αυξάνεται το περιεχόμενο των συνδεδεμένων οξέων στο μέγιστο βαθμό και τελικά αυτός καταστρέφεται. Το περιεχόμενο σε μονοξειδίο του άνθρακα αυξάνεται κατά τη θέρμανση, που σημαίνει ότι το οξυγόνο ενσωματώνεται χημικά στο έλαιο (Singh *et al*, 2001).

Έτσι, η θερμοκρασία αποτελεί το σημαντικότερο παράγοντα οξείδωσης των ελαίων. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν το βαθμό οξείδωσης είναι:

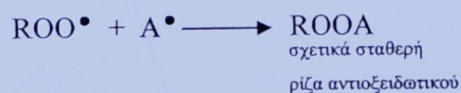
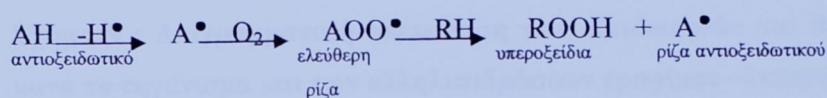
- ♦ το μέγεθος της επιφάνειας του ελαίου που είναι εκτεθειμένη στο οξυγόνο της ατμόσφαιρας
- ♦ ο ρυθμός απορρόφησης ελαίου από το τρόφιμο και η συχνότητα αντικατάστασης ή προσθήκης φρέσκου ελαίου
- ♦ η παρουσία μετάλλων, όπως ο χαλκός, που επιταχύνουν την οξείδωση
- ♦ η ύπαρξη αντιοξειδωτικών ουσιών
- ♦ η ποιότητα του ελαίου (Lawson, 1995)

Οι Romero *et al* (1999) σε έρευνά τους εξέτασαν κατά πόσο η προσθήκη νωπού ελαίου σε τηγανισμένο (ελαιόλαδο και ηλιέλαιο υψηλής περιεκτικότητας σε ελαϊκό οξύ) μπορεί να παρατείνει τον αριθμό τηγανισμάτων. Διαπιστώθηκε στην εν λόγω έρευνα ότι η προσθήκη κατά μικρά διαστήματα φρέσκων δειγμάτων σε ήδη χρησιμοποιημένα επιτρέπει το τηγάνισμα πατατών σχεδόν επ'αόριστον, χωρίς τα πολικά συστατικά να ξεπεράσουν το 25% και τα ολιγομερή τριγλυκεριδίων το 10%.

Ο μηχανισμός της οξείδωσης μέσω ελευθέρων ριζών περιλαμβάνει τρία στάδια: την εισαγωγή (initiation), τη διάδοση (propagation) και τον τερματισμό (termination) (Μπαρμπαγιάννη 1997, Κυριτσάκης 1993, Gunstone 1983).

Στην εισαγωγή η οξείδωση πραγματοποιείται με αργό ρυθμό. Κύριο χαρακτηριστικό του σταδίου αυτού είναι η παραγωγή ελευθέρων ριζών λιπαρών οξέων ($R\cdot$). Στο στάδιο της διάδοσης η οξείδωση προχωρά με ταχύτερο ρυθμό. Οι ελεύθερες ρίζες που έχουν παραχθεί κατά την εισαγωγή αντιδρούν με το οξυγόνο και δημιουργούν ρίζες υπεροξειδίων ($ROO\cdot$), που με τη σειρά τους αντιδρούν με άλλα μόρια λιπαρών οξέων (RH), μη οξειδωμένων ως εκείνη τη στιγμή, δίνοντας τελικά υπεροξειδία ($ROOH$) και νέες ελεύθερες ρίζες. Τέλος, στον τερματισμό δε συντελούνται οξειδωτικές αντιδράσεις, γιατί οι ελεύθερες ρίζες που έχουν αντιδράσει μεταξύ τους, χάνουν το χαρακτήρα των ελευθέρων ριζών και αδρανοποιούνται.

Τα αντιοξειδωτικά, φυσικά ή μη, μπορούν να επιταχύνουν τον τερματισμό της οξείδωσης. Πρόκειται για φαινολικού, κυρίως, τύπου ουσίες που δρουν σαν αποδέκτες ελευθέρων ριζών και σχηματίζουν μία σταθερή ένωση που δεν επιτρέπει περαιτέρω οξείδωση του γλυκεριδίου (βλ. σχήμα 9).



Σχήμα 8 : Ρόλος των αντιοξειδωτικών

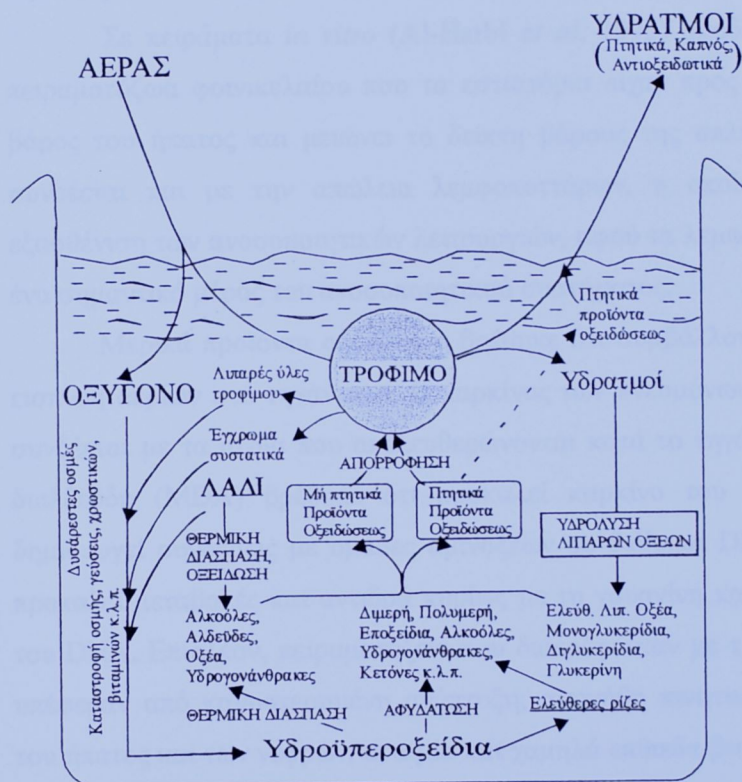
(Gunstone 1983, Κυριτσάκης 1993).

Η εκτεταμένη οξείδωση συνήθως συνοδεύεται από τον **πολυμερισμό**. Κατά τη θέρμανση των ελαίων παράγονται διάφορα προϊόντα πτητικά και μη-πτητικά. Στα πτητικά προϊόντα περιλαμβάνονται υπεροξειδία, μόνο- και διγλυκερίδια, αλδεΐδες, κετόνες και καρβοξυλικά οξέα, ενώ τις μη-πτητικές ενώσεις αποτελούν οι πολικές ενώσεις, τα μονομερή (κυκλικά και μη-κυκλικά), τα διμερή, τα τριμερή και άλλες ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους, που ονομάζονται πολυμερή. Ο πολυμερισμός μπορεί να προκαλέσει γλοιώδη υφή στα έλαια, αφρισμό και συσσώρευση κόμμεος (gumming).

Υδρόλυση είναι η αντίδραση που πραγματοποιείται ανάμεσα στο νερό που προέρχεται από το τρόφιμο και στα λιπαρά οξέα που είναι δεσμευμένα στα τριγλυκερίδια (βλ. σελ.12-14). Οι αντιδράσεις υδρόλυσης καθορίζουν σε μικρότερο βαθμό την ποιότητα των ελαίων απ'ότι η δημιουργία χρώματος, η οξείδωση και ο πολυμερισμός (Lawson, 1995).

Όλες οι χημικές μεταβολές που παρατηρούνται κατά το τηγάνισμα αποδίδονται στο σχήμα 10.

Σχήμα 9 : Διαγραμματική απεικόνιση των οξειδωτικών και θερμικών μεταβολών κατά το τηγάνισμα και των αλληλεπιδράσεων τροφίμου –λιπαρής ύλης



(Stevenson et al. 1984, Καπούλας 1985)

2.5.2 Επιπτώσεις στην υγεία και νομοθεσία

Το έλαιο που χρησιμοποιείται για το τηγάνισμα τροφίμων δεν είναι ένα απλό μέσο διάδοσης θερμότητας, αλλά το ίδιο το έλαιο είναι τρόφιμο. Κατά τη θερμική επεξεργασία ενός ελαίου, όπως έχει προαναφερθεί παρατηρούνται απώλειες ή μείωση των λιποδιαλυτών βιταμινών και των απαραίτητων για τον άνθρωπο λιπαρών οξέων και γενικά υποβαθμίζεται η θρεπτική αξία των λιπαρών υλών (Κυριτσάκης, 1993). Τα προϊόντα οξείδωσης των ελαίων προσδίδουν δυσάρεστη οσμή και γεύση, ενώ τα έλαια που βρίσκονται σε προχωρημένο στάδιο οξείδωσης μπορεί να θεωρηθούν τοξικά (Μπαρμπαγιάννη, 1997).

Τα τηγανισμένα έλαια και οι επιπτώσεις τους στην υγεία έχουν απασχολήσει εδώ και αρκετές δεκαετίες την παγκόσμια βιβλιογραφία. Οι Γερμανικές αρχές Υγείας

αναφέρουν τα παράπονα πολλών καταναλωτών για γαστρεντερικές διαταραχές μετά από κατανάλωση τηγανητών τροφίμων σε έλαια που είχαν τηγανιστεί πολλές φορές (Singh *et al*, 2001).

Σε πειράματα *in vitro* (Al-Harbi *et al*, 1993) αποδείχτηκε ότι η χορήγηση σε πειραματόζωα φοινικελαίου που τα εστιατόρια είχαν προς αντικατάσταση αυξάνει το βάρος του ήπατος και μειώνει το δείκτη βάρους της σπλήνας τους. Η μείωση αυτή συνδέεται και με την απώλεια λεμφοκυττάρων, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε εξασθένιση των ανοσοποιητικών λειτουργιών, αφού τα λεμφοκύτταρα αντιπροσωπεύουν ένα σημαντικό μέρος του ανοσοποιητικού συστήματος.

Μερικά προϊόντα οξείδωσης βρέθηκε ότι συμβάλλουν σε μεταλλάξεις κατά την εισπνοή αερίων στο τηγάνισμα. Ο καρκίνος των πνευμόνων στην Κίνα και την Ταϊβάν συνδέεται με τα αέρια που απελευθερώνονται κατά το τηγάνισμα ψαριών. Η μηλονική διαλδεύδη (MDA) βρέθηκε ότι προκαλεί καρκίνο του δέρματος σε ποντίκια και δημιουργεί συνδέσεις με ομάδες αμινοξέων σε διάλυμα DNA. Η μηλονική διαλδεύδη προκαλεί μεταβολές και αντιδρά κυρίως με τη γουανίνη και την κυτιδίνη της αλυσίδας του DNA. Επιπλέον, πειραματόζωα που διατρέφονταν με τρόφιμα που περιείχαν MDA υπέφεραν από καθυστερημένη ανάπτυξη, ασυνήθη κινητικότητα εντέρου, μεγένθυση του ήπατος και των νεφρών, αναιμία και χαμηλά επίπεδα βιτ. Ε στο πλάσμα και το ήπαρ. Οι συγκεντρώσεις του MDA που χρησιμοποιούνταν στα παραπάνω πειράματα ήταν διπλάσιες σε σχέση με τη μέση κατανάλωση σε MDA ενός ατόμου (Saguy *et al*, 2003).

Σε αντίστοιχη έρευνα (Iwaoka *et al*, 1978) παρατηρήθηκε ότι η χορήγηση κυκλικών λιπαρών οξέων σε πειραματόζωα είχε ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση ουδέτερου λίπους στο ήπαρ και στο λιπώδη ιστό. Τέλος, αναφέρεται ότι τα οξειδωμένα έλαια συνδέονται με την καθυστέρηση της ανάπτυξης των πειραματοζώων (Billek, 1979).

Οι ετεροκυκλικές αμίνες που έχουν χαμηλή μεταλλαξιγόνο δράση απομονώθηκαν και ταυτοποιήθηκαν σε τρόφιμα υψηλής συγκέντρωσης σε πρωτεΐνη. Οι ετεροκυκλικές αμίνες συνδέονται με την αντίδραση Maillard, ενώ η κρεατίνη, τα ελεύθερα αμινοξέα, και οι υδατάνθρακες στο φρέσκο κρέας είναι πρόδρομοι των ετεροκυκλικών αμινών. Κατά το τηγάνισμα φαίνεται να παράγονται περισσότερες ετεροκυκλικές αμίνες σε σχέση με το ψήσιμο στο φούρνο. Οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για να

εξετάσουν τη σχέση ανάμεσα στην ανάπτυξη καρκίνου και την κατανάλωση ετεροκυκλικών αμινών στα θηλαστικά ήταν μέχρι 7πλάσια από τις συνηθισμένες συγκεντρώσεις που βρίσκονται στα τρόφιμα (Saguy *et al*, 2003).

Σε έρευνα των Fillion και Henry (1998) εξετάστηκαν διεξοδικά οι μάκρο- και μικροδιατροφικές απώλειες και τα οφέλη που παρατηρούνται τόσο στο τρόφιμο, όσο και στο έλαιο κατά το τηγάνισμα. Η έρευνα αυτή διαφέρει από τις υπόλοιπες, γιατί καταλήγει στο συμπέρασμα ότι, εφόσον το τηγάνισμα πραγματοποιείται σε μικρό χρονικό διάστημα και σε θερμοκρασία που δεν ξεπερνά τους 100°C, δε συντελούνται μεγάλες μεταβολές της διατροφικής αξίας των τροφίμων και συνεπώς τα τηγανισμένα τρόφιμα συνεισφέρουν στη διατροφή με τα μικρο- και τα μακροσυστατικά τους.

Επιπλέον, το τηγάνισμα πατατών αναφέρεται ότι μπορεί να αποτελεί μια υγιεινή επεξεργασία τροφίμου, καθώς οι τηγανητές πατάτες περιέχουν διπλάσια ποσότητα βιταμίνης C και πέντε φορές περισσότερες φυτικές ίνες από ότι τα μήλα (Singh *et al*, 2001). Το ασκορβικό οξύ διατηρείται καλύτερα μετά το τηγάνισμα από ότι μετά το ψήσιμο. Η μεταβολή στην πεπτικότητα της πρωτεΐνης είναι πολύ μικρή κατόπιν τηγανίσματος, ενώ η χρησιμοποίηση της καθαρής πρωτεΐνης δε μεταβάλλεται. Το λίπος που απορροφάται αποτελεί πλούσια πηγή βιταμίνης E, αν και η ποσότητα αυτή μειώνεται με την πάροδο των τηγανισμάτων. Επιπλέον, παρατηρείται μέτρια απώλεια στο απαραίτητο αμινοξύ, τη λυσίνη, και αυτή η απώλεια αυξάνεται με τη συνεχή χρήση και θέρμανση του ελαίου.

Η κατανάλωση τροφίμων τηγανισμένων σε οξειδωμένα έλαια φαίνεται ότι έχει δυσάρεστες επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό. Η ανάγκη για τη διατήρηση ενός μέσου τηγανίσματος καλής ποιότητας είναι εμφανής, αν αναλογιστεί κανείς ότι μέρος του ελαίου απορροφάται από το τρόφιμο που τηγανίζεται σ' αυτό. Για το λόγο αυτό έχουν σε ορισμένες χώρες τεθεί σε ισχύ σχετικοί κανονισμοί. Επίσημοι νόμοι και κανονισμοί για τον έλεγχο της ποιότητας των ελαίων κατά το τηγάνισμα έχουν υιοθετηθεί από λίγες χώρες. Ωστόσο, διάφορες άλλες χώρες με πρακτικές οδηγίες και διαδικασίες ελέγχου προσπαθούν να ελέγξουν την ποιότητα των ελαίων και των τηγανισμένων τροφίμων σε επιχειρήσεις, όπως τα εστιατόρια γρήγορου φαγητού. Οι περισσότερες ευρωπαϊκές χώρες έχουν καθιερώσει κανονισμούς για τον έλεγχο των

ελαίων και των τροφίμων που τηγανίζονται σε επαγγελματικές εγκαταστάσεις (Firestone, 1993).

Το ευρωπαϊκό κοινοβούλιο και το STOA (Scientific and Technological Options Assessment) το 2001 επικέντρωσε το ενδιαφέρον του στην ανακύκλωση των μαγειρικών ελαίων και έθεσε συγκεκριμένες συστάσεις (<http://www.europarl.eu.int/stoa/>), οι οποίες περιλαμβάνουν:

1. Καθιέρωση ελέγχων στις εμπλεκόμενες εταιρίες
2. Προώθηση της χρήσης γρήγορων δοκιμασιών ελέγχου από εταιρίες διανομής και τηγανίσματος για να βελτιωθεί ο έλεγχος ποιότητας των ελαίων
3. Προώθηση της χρήσης των συνεχών συστημάτων τηγανίσματος σε μεγάλες εταιρίες διανομής
4. Βελτίωση των συστημάτων ή σχεδιασμό νέου εξοπλισμού μικρής εμβέλειας για να μειωθεί ο όγκος του ελαίου που απορρίπτεται.

Ωστόσο, η Ε.Ε. δεν έχει ακόμα καθιερώσει παρόμοιες συστάσεις και κανονισμούς που να συμβάλλουν για μια αποδεκτή ποιότητα ελαίου κατά το τηγάνισμα (Saguy *et al* 2003).

Ο βαθμός υποβάθμισης ενός ελαίου που έχει υποστεί θερμική επεξεργασία μπορεί να καθοριστεί με διάφορες μεθόδους, φυσικές και χημικές (Κάπουλας, 1985). Οι φυσικές μέθοδοι περιλαμβάνουν την πυκνότητα, το σημείο καπνού, το χρώμα, την απορρόφηση στο υπεριώδες, τη διηλεκτρική σταθερά, το δείκτη διάθλασης, το ιξώδες, την υπέρυθη φασματοσκοπία. Οι χημικές δοκιμασίες περιλαμβάνουν το βαθμό οξύτητας, την τιμή ιωδίου, την τιμή σαπωνοποίησης, τα μη-οξειδωμένα μονομερή λιπαρά οξέα, τα πολυμερισμένα τριγλυκερίδια, τα λιπαρά οξέα που είναι αδιάλυτα σε πετρελαϊκό αιθέρα και τα ολικά πολικά συστατικά.

Ο καθορισμός των πολικών συστατικών και των πολυμερισμένων τριγλυκεριδίων είναι σπάνταρντ μέθοδοι που αναγνωρίζεται παγκοσμίως τα τελευταία είκοσι χρόνια σαν τις πιο αξιόπιστες για την αξιολόγηση του βαθμού υποβάθμισης των λιπών και των ελαίων. Για αυτό αυτά τα κριτήρια είναι αποδεκτά παγκοσμίως για τον έλεγχο ποιότητας λιπών και χρησιμοποιούνται σαν μέθοδοι αναφοράς για την αξιολόγηση των νέων διαδικασιών ελέγχου. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι είναι χρονοβόρες και απαιτούν εντατική προσπάθεια για να χρησιμοποιηθούν για τον ποιοτικό έλεγχο ρουτίνας. Οι Gertz *et al*

(2000) συστήνουν συστήματα που μετρούν τις φυσικές παραμέτρους, όπως το Fri-Check ή το Food Oil Sensor, τα οποία είναι γρήγορα τεστ για την ανίχνευση της υποβάθμισης των χρησιμοποιημένων τηγανισμένων ελαίων σε όλα τα στάδια της υποβάθμισης. Αυτές οι μέθοδοι είναι γρήγορες, εύχρηστες και δεν απαιτούν εργαστηριακό εξοπλισμό ή τοξικά χημικά και μπορούν να εφαρμοστούν ευρέως.

Στην τρέχουσα μελέτη τέθηκαν σε εφαρμογή τρεις από τις χημικές μεθόδους που έχουν καθιερωθεί διεθνώς:

- μέθοδος προσδιορισμού της οξύτητας
- μέθοδος προσδιορισμού του αριθμού των υπεροξειδίων
- μέθοδος προσδιορισμού των ολικών πολικών συστατικών

Επιπλέον, εξετάστηκε η μεταβολή της περιεκτικότητας των ελαιολάδου σε ολικές πολυφαινόλες και διερευνήθηκαν οι μεταβολές των ελαίων στη σύνθεση των λιπαρών οξέων τους.

2.6 Πειραματικές μέθοδοι – γενικές πληροφορίες

2.6.1 Οξύτητα

Στον ελληνικό όρο οξύτητα αντιστοιχούν τρεις διαφορετικοί αγγλικοί όροι : free fatty acid content, acidity και acid value. Οι δύο πρώτοι χρησιμοποιούνται στο εμπόριο και σε συμβόλαια, ενώ η χρήση του τρίτου όρου συνηθίζεται στη βιομηχανία εξευγενισμού ελαίων. Οι όροι free fatty acid content και acidity δείχνουν καλύτερα το βαθμό κατά τον οποίο έχουν παραχθεί ελεύθερα λιπαρά οξέα κατά την υδρόλυση και υπολογίζονται συνήθως επί τοις εκατό είτε του ελαϊκού οξέος , είτε του παλμιτικού, είτε του λαυρικού οξέος (Rossell, 1991) που περιέχεται στο δείγμα.

Η οξύτητα αποτελεί το κατεξοχήν κριτήριο ποιότητας ελαίων (Μπαλατσούρας 1997, Kiritsakis 1990, Patterson 1989). Η συνολική οξύτητα καταδεικνύει την περιεκτικότητα των ελαίων σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Όπως έχει προαναφερθεί, η φυσική οξύτητα δημιουργείται αναπόφευκτα κατά την παραλαβή των ελαίων εξαιτίας του μηχανισμού της υδρόλυσης. Ωστόσο, ο σχηματισμός ελεύθερων λιπαρών οξέων οφείλεται και στην οξείδωση, κατά την οποία προηγουμένως οι ακόρεστοι δεσμοί των λιπαρών οξέων διασπώνται και παράγονται αλδεΐδες, κετόνες και άλλες ουσίες.

Η παραγωγή ελεύθερων λιπαρών οξέων είτε λόγω της οξειδωσης, είτε λόγω της υδρόλυσης θεωρείται ότι υποβαθμίζει την ποιότητα των ελαίων και γι'αυτό έχουν θεσπιστεί επιτρεπτά όρια οξύτητας για τα έλαια που διατίθενται στο εμπόριο. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση το παρθένο ελαιόλαδο έχει πέντε ποιότητες και οι επιτρεπόμενες οξύτητες τους κυμαίνονται από 1-5 (εκφρασμένες ως % ελαϊκό οξύ w/w). Το ελαιόλαδο με οξύτητα μεγαλύτερη από 3.3% θεωρείται κατάλληλο για βιομηχανική χρήση (Kiritsakis, 1990), αν και σε ορισμένες περιοχές της Ελλάδας καταναλώνονται ντόπια έλαια με οξύτητα μέχρι 5% χωρίς να υποστούν προηγουμένως εξευγενισμό (Μπαλατσούρας, 1997).

Τα σπορέλαια πριν τεθούν προς κατανάλωση εξευγενίζονται και έτσι η ελεύθερη οξύτητα τους μειώνεται. Τα συνηθισμένα βαμβακέλαια πριν τον εξευγενισμό εμφανίζουν ελεύθερη οξύτητα 3-5% (Μπαλατσούρας, 1992). Στο ακατέργαστο φοινικέλαιο είχε καθοριστεί (1975) ως μέγιστη τιμή ελεύθερων λιπαρών οξέων το 3%, ενώ στο ακατέργαστο ηλιέλαιο τα ελεύθερα λιπαρά οξέα υπολογίζονται ότι είναι 1.0-1.5%, αν και μερικές φορές είναι χαμηλότερα του 0.5% (Patterson, 1989). Το ηλιέλαιο που έχει υποστεί όλες τις διαδικασίες εξευγενισμού πρέπει να εμφανίζει οξύτητα μέχρι 0.05% (Hui, 1996).

2.6.2 Αριθμός υπεροξειδίων

Αν και τα υδροϋπεροξειδία και τα υπεροξειδία δεν έχουν οσμή, τα προϊόντα διάσπασής τους είναι η πιο συνήθης αιτία αλλοίωσης των ελαίων. Σε ένα οξειδωμένο έλαιο ο ακριβής και απόλυτος καθορισμός της ποσότητας υπεροξειδίων είναι πολύπλοκος, γιατί εντοπίζονται είδη υπεροξειδίων και υδροϋπεροξειδίων, που έχουν διαφορετική ικανότητα συμμετοχής σε αντιδράσεις (reactivity) (Eckey, 1954).

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του αριθμού υπεροξειδίων (peroxide value) βασίζεται στο ότι ένα μόριο υπεροξειδίου ή υδροϋπεροξειδίου έχει δεσμευμένο ένα μόριο οξυγόνου (Μπαλατσούρας, 1997). Ο αριθμός υπεροξειδίου συνηθέστερα εκφράζεται σαν τα χιλιοστοϊσοδύναμα οξυγόνου που βρίσκονται σε ένα Kg λιπαρής ύλης, καθώς μετρώνται από την ικανότητά τους να απελευθερώνουν ιώδιο από το διάλυμα KJ στις δεδομένες συνθήκες του πειράματος. Το ιώδιο που απελευθερώνεται

για κάθε μόριο υπεροξειδίου λιπαρής ύλης ογκομετρείται με διάλυμα θειοθειικού νατρίου ορισμένης κανονικότητας (Patterson, 1989).

Οι μέθοδοι της οξύτητας και του αριθμού υπεροξειδίου έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την εξέταση της ποιότητας των οξειδωμένων ελαίων. Οι δύο αυτές χημικές μέθοδοι εφαρμόζονται από επιχειρήσεις επεξεργασίας τροφίμων με εργαστηριακές εγκαταστάσεις, αν και οι περισσότερες επιχειρήσεις τροφίμων προτιμούν άλλου είδους φυσικές και οργανοληπτικές μεθόδους (Stevenson, 1984). Σε εργαστηριακή έρευνα (Al-Kahtani, 1991) η ποιότητα ελαίων που είχαν χρησιμοποιηθεί για τηγάνισμα σε εστιατόρια προσδιορίστηκε με μεθόδους στις οποίες περιλαμβάνονταν η οξύτητα και ο αριθμός υπεροξειδίων. Σε πιο πρόσφατη έρευνα (Goburdhun *et al*, 1995) οι δύο μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν ανάμεσα σε άλλες για τον καθορισμό του βαθμού οξείδωσης του σογιελαίου κατά το τηγάνισμα.

Η εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας για τον προσδιορισμό της οξύτητας και του αριθμού υπεροξειδίων στην τρέχουσα μελέτη βασίστηκε στον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών (1976).

2.6.3 Ολικά Πολικά Συστατικά

Η χρωματογραφία στήλης (column chromatography) είναι μια από τις τεχνικές της χρωματογραφικής ανάλυσης ή χρωματογραφίας. Στηρίζεται στην αρχή διαχωρισμού των συστατικών ενός μίγματος, λόγω της διαφορετικής ταχύτητας μετακίνησης των επιμέρους συστατικών που βρίσκονται σε μια στατική φάση υπό την επίδραση μιας κινητής φάσης (Ανδρικόπουλος, 1998 β). Στην παρούσα μελέτη εφαρμόστηκε η επίσημη μέθοδος IUPAC γυάλινης στήλης χρωματογραφίας με silica gel (στατική φάση) για τον προσδιορισμό των ολικών πολικών συστατικών – ΟΠΣ (total polar artefacts, TPA). Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία, αφού την κινητή φάση αποτελεί μείγμα διαλυτών.

Τα έλαια που έχουν προηγουμένως υποβληθεί στην επεξεργασία του τηγανίσματος μπορούν μέσω της χρωματογραφίας στήλης και του silica gel να χωριστούν :

- στα μη πολικά συστατικά, που περιέχουν κυρίως τα τριγλυκερίδια που δεν έχουν υποστεί αλλαγές

- στα πολικά συστατικά, δηλαδή, σ' όλα τα προϊόντα οξείδωσης και αποσύνθεσης που σχηματίζονται κατά τη θερμική επεξεργασία. Συνεπώς η ποσότητα των πολικών συστατικών σ' ένα έλαιο αποτελεί δείκτη του βαθμού υποβάθμισής του (Billek, 1979).

Ο προσδιορισμός των ολικών πολικών συστατικών με στόχο τον καθορισμό της ποιότητας των ελαίων έχει εφαρμοστεί εδώ και δεκαετίες σε διάφορες εργαστηριακές έρευνες, από τις οποίες αναφέρονται οι ακόλουθες: Οι Billek *et al* (1978) συγκρίνοντας τέσσερις διαφορετικές μεθόδους χρωματογραφίας, προσδιόρισαν τα πολικά και μη-πολικά συστατικά διαφόρων οξειδωμένων ελαίων. Σε επόμενη έρευνα (Billek, 1979) ο προσδιορισμός των ολικών πολικών συστατικών αποτέλεσε τη βάση για την εξέταση των διατροφικών επιπτώσεων των οξειδωμένων ελαίων.

Τέλος, ο Ανδρικόπουλος και οι συνεργάτες του (1985) μελέτησαν την υποβάθμιση διαφόρων εδωδιμων ελαίων παρατηρώντας τις μεταβολές της περιεκτικότητάς του σε ολικά πολικά συστατικά.

2.6.4 Μέθοδος Folin-Ciocalteu

Η συγκέντρωση των ολικών πολυφαινόλων στο κάθε δείγμα υπολογίζεται με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Αρχικά, το έλαιο αναμειγνύεται με εξανίο και κατόπιν με μεθανόλη. Μετά από κάθε προσθήκη αναταράσσεται και αφήνεται σε ηρεμία και έτσι ξεχωρίζουν οι δύο φάσεις του διαλύματος, από τις οποίες η κάτω στοιβάδα περιέχει το διάλυμα της μεθανόλης και τις φαινόλες.

Κατόπιν με έναν περιστρεφόμενο εξατμιστήρα πραγματοποιείται απόσταξη υπό ελαττωμένη πίεση. Τα υπολείμματα παραλαμβάνονται με μεθανόλη.

Το διάλυμα της μεθανόλης με τις πολυφαινόλες, συμπυκνώνεται με άζωτο μέχρι ξηρού και κατόπιν γίνεται προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας μεθανόλης. Ορισμένη ποσότητα αναμειγνύεται με νερό και με Folin-Ciocalteu αντιδραστήριο και στη συνέχεια προστίθεται κορεσμένο διάλυμα Na_2CO_3 . Το περιεχόμενο αναδεύεται και παραμένει σε σκοτεινό μέρος για 1h.

Η απορρόφηση του κάθε δείγματος μετριέται σε φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης στα 725nm ως προς λευκό δείγμα.

2.6.5 Ανάλυση λιπαρών οξέων

Αέρια χρωματογραφία (gas chromatography, GC) είναι η μέθοδος χρωματογραφίας στήλης, η οποία εκτελείται με τη συσκευή (συγκρότημα οργάνων) “αεριοχρωματογράφο” και στην οποία ως κινητή φάση χρησιμοποιούνται αδρανή αέρια, ενώ η στατική φάση είναι στερεό προσροφητικό που συνιστά τη στερεή ή φέρουσα φάση (Ανδρικόπουλος, 1999).

Η αέρια χρωματογραφία τις δύο τελευταίες δεκαετίες έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την εξέταση της πλήρους σύνθεσης ισομερών στα έλαια (Allen 1994, Ashurst 1996). Στα έλαια τα λιπαρά οξέα είναι εστεροποιημένα με τη γλυκερόλη στις τρεις θέσεις της υδροξυλικής ομάδας. Για να καθοριστεί η διάθεση (προφίλ) των λιπαρών οξέων στα έλαια με την αέρια χρωματογραφία, θα πρέπει τα λιπαρά οξέα να μετατραπούν σε πτητικά συστατικά με ποσοτική μετατροπή τους σε εστέρες αλειφατικών αλκοολών βραχείας αλύσου. Στις περισσότερες περιπτώσεις μετατρέπονται σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (fatty acid methyl esters, FAME) (Kirck, 1991).

Στην συγκεκριμένη εργασία εφαρμόστηκε η διαδικασία μετατροπής των λιπαρών οξέων σε FAME με τον τρόπο που περιγράφεται παρακάτω (σελ. 54)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Τηγάνισμα πατατών

3.1.1 Υλικά και όργανα

Για το τηγάνισμα των πατατών χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά έλαια, που κυκλοφορούν ευρέως στο εμπόριο:

- Εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο «ΧΩΡΙΟ» ποικιλίας κορωνέικης της εταιρίας MINEPBA και εσοδείας 1998,
- Ηλιέλαιο «MINEPBA» εσοδείας 1998,
- Μίγμα τηγανίσματος (vegetable shortening) που αποτελείται από τρία είδη ελαίων, ηλιελαίου, φοινικελαίου και βαμβακελαίου. Οι αναλογίες των τριών ελαίων δεν αναφέρονται στην ετικέτα. Το μίγμα είναι τύπου «FRIOL» της εταιρίας ΕΛΑΪΣ και εσοδείας 1998.

Οι πατάτες που χρησιμοποιήθηκαν για το τηγάνισμα ήταν ωμές, φρέσκες και αγοράστηκαν από μανάβικο της περιοχής της Καλλιθέας. Οι ποσότητες των υλικών προσδιορίζονταν με τη χρήση ζυγαριάς του οίκου OHAUS τύπου TS4KD, δύο δεκαδικών ψηφίων και με δυνατότητα ζύγισης έως 4000g.

Η φριτέζα στην οποία γινόταν το τηγάνισμα των πατατών ήταν οικιακής χρήσης της εταιρίας “KENWOOD” τύπου DF550 PK005/WGR. Υπήρχε δυνατότητα ρύθμισης της θερμοκρασίας (έως 210°C) και ειδικός κάδος για εμβαπτιζόμενο τηγάνισμα (deep-frying). Η χωρητικότητα της φριτέζας ήταν 5,6 Kg.

3.1.2 Μέθοδος τηγανίσματος και συλλογή δειγμάτων ελαίου

Οι πατάτες, αφού αποφλοιώνονταν, τεμαχίζονταν σε παραλληλεπίπεδα και τοποθετούνταν σε συρμάτινο δικτυωτό και κατόπιν σε απορροφητικό χαρτί για την καλύτερη δυνατή απομάκρυνση του νερού της πλύσης πριν τη ζύγισή τους. Η ποσότητα των πατατών που τηγανιζόταν κάθε φορά κυμαινόταν από 350-500g. Η ζύγισή τους ήταν ακριβής και γινόταν πριν και μετά από κάθε τηγάνισμα. Η αρχική ποσότητα των ελαίων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ίση με 3,8kg.

Ημερησίως πραγματοποιούνταν δύο ή τρία τηγανίσματα, έως ότου το κάθε έλαιο να έχει τηγανιστεί οκτώ φορές. Ενδιάμεσα δε γινόταν προσθήκη (replenishment) επιπλέον ποσότητας ελαίου. Το τηγάνισμα διαρκούσε 10min και η θερμοκρασία ήταν ρυθμισμένη

στους 170°C. Η επίδραση του οξυγόνου κατά τη θερμική επεξεργασία του ελαίου ήταν ιδιαίτερα περιορισμένη, επειδή κατά πρώτον η φριτέζα είχε ειδικό ενσωματωμένο κάλυμμα και κατά δεύτερον οι πατάτες καλύπτονταν πλήρως από το έλαιο λόγω της προσεγγμένης κατασκευής του μηχανήματος.

Μετά από κάθε τηγάνισμα γινόταν συλλογή δείγματος ελαίου. Ποσότητα ελαίου (20g) τοποθετούνταν σε δοκιμαστικούς σωλήνες που πληρώνονταν μέχρι το χείλος, πωματίζονταν και αποθηκεύονταν στην κατάψυξη (-18°C). Αφού συγκεντρώνονταν τα δείγματα από όλα τα τηγανίσματα του κάθε ελαίου, γίνονταν οι αναλύσεις των συστατικών τους. Τα δείγματα, που φυλάσσονταν σε δοκιμαστικούς σωλήνες στον καταψύκτη, αποψύχονταν και αναδεύονταν προτού χρησιμοποιηθούν για ανάλυση

3.2 Προσδιορισμός οξύτητας ελαίου

Στην παρούσα εργασία για τον προσδιορισμό της οξύτητας εφαρμόστηκε η επίσημη μέθοδος εξέτασεως τροφίμων, όπως περιγράφεται από την εγκύκλιο του Γενικού Χημείου του κράτους και τον «Κώδικα τροφίμων-ποτών και αντικειμένων κοινής χρήσεως» (1976).

3.2.1 Όργανα και αντιδραστήρια

Κατά την ανάλυση των δειγμάτων ελαίων για τον προσδιορισμό της οξύτητάς τους χρησιμοποιήθηκαν :

- αλκοολαιθέρας (1:1 ethanol+diethyl oxide), όπου το diethyl oxide ήταν p.a. της εταιρίας SDS και η αιθανόλη ήταν 95° ISO 2002 της εταιρίας «Ελληνικά οινοπνεύματα και Αποστάγματα Σ.Χ. ΧΑΤΖΗΔΗΜΑΣ»
- ο αλκοολαιθέρας ήταν εξουδετερωμένος με NaOH 0.1N (p.a., MERCK) παρουσία δείκτη φαινολοφθαλεΐνης
- πρότυπο διάλυμα NaOH 0.1N (p.a., MERCK)
- και ως δείκτης φαινολοφθαλεΐνη (p.a., SCHERING-KAHLBAUM).

Η παρασκευή, μεταφορά και φύλαξη των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκαν με χρήση γυάλινων σκευών. Η ζύγιση των ποσοτήτων έγινε με αναλυτικό ζυγό του οίκου OHAUS, τύπου TS400D με δυνατότητα ζύγισης μέχρι 400g και τριών δεκαδικών ψηφίων για ποσότητες κάτω των 40g και δύο δεκαδικών ψηφίων για ποσότητες πάνω από 40g.

3.2.2 Μέθοδος προσδιορισμού οξύτητας ελαίων

Ποσότητα ελαίου (5-10g) ζυγισμένη με ακρίβεια τοποθετούνταν σε κωνική φιάλη και διαλύονταν σε 45ml εξουδετερωμένου αλκοολαιθέρα. Στο διάλυμα προσθέτονταν μερικές σταγόνες (3-4) Δ/τος φαινολοφθαλεΐνης και ακολουθούσε ογκομέτρηση του δείγματος με πρότυπο διάλυμα NaOH 0.1N. Η ογκομέτρηση περιλάμβανε προσθήκη στάγδην του διαλύματος NaOH από την προχοΐδα στην κωνική φιάλη και συνεχή ανάδευση της κωνικής φιάλης μέχρις ότου να εξαφανιστεί ελαφρώς η ρόδινη χροιά στο μείγμα ελαίου. Από την κατανάλωση του προτύπου και το βάρος του κάθε δείγματος υπολογιζόταν η οξύτητα εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ%. Η παραπάνω μέθοδος εφαρμόστηκε σε νωπά δείγματα των τριών ελαίων, καθώς και στα οκτώ τηγανισμένα δείγματά τους.

3.3 Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του αριθμού υπεροξειδίων προέρχεται από την εγκύκλιο του Γενικού Χημείου του κράτους και τον «Κώδικα τροφίμων-ποτών και αντικειμένων κοινής χρήσεως» (1976).

3.3.1 Όργανα και αντιδραστήρια

Για τον προσδιορισμό του αριθμού υπεροξειδίων των προς ανάλυση δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν διάφορα γυάλινα σκεύη, όπως κωνικές φιάλες, σιφώνια και προχοΐδα, καθώς και τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

- χλωροφόρμιο (chloroform, p.a., MERCK)
- οξικό οξύ (acetic acid glacial 100%, p.a., MERCK)
- υδατικό κορεσμένο διάλυμα KJ (p.a., SDS)
- υδατικό διάλυμα 0.01N και 0.002 $Na_2S_2O_3$ (p.a., MERCK)
- υδατικό διάλυμα αμύλου 1% ISO (p.a., MERCK)

Η ζύγιση των δειγμάτων ελαίου πραγματοποιήθηκε σε αναλυτικό ζυγό OHAUS, τύπου AS120-S, τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων και δυνατότητας ζύγισης (capacity) μέχρι 122g.

3.3.2 Περιγραφή της μεθόδου

Σε κωνική φιάλη 250ml με εσφυρισμένο πώμα μεταφερόταν ποσότητα ελαίου 1-2g, η οποία και ζυγιζόταν με ακρίβεια τριών δεκαδικών ψηφίων. Η ποσότητα του δείγματος έπρεπε να είναι ανάλογη της αναμενόμενης τιμής υπεροξειδίων. Έτσι, από τα νωπά δείγματα, που αναμενόταν να έχουν μικρότερο αριθμό υπεροξειδίων, λαμβανόταν ποσότητα ελαίου μεγαλύτερη (2g), ενώ από τα υπόλοιπα μικρότερη (1g). Με σιφώνια μεταφέρονταν στην κωνική φιάλη 10 ml χλωροφορμίου, 15 ml οξικού οξέος και 1 ml κορεσμένου διαλύματος KJ. Η φιάλη πωματιζόταν αμέσως, ανακινείτο για 1 min και αφήνονταν στο σκοτάδι για 5 min. Στη συνέχεια γινόταν προσθήκη 75ml νερού και αμύλου (4-5 σταγόνες) και το ιώδιο που απελευθερωνόταν ογκομετρείτο με διάλυμα $Na_2S_2O_3$. Για την ογκομέτρηση των νωπών δειγμάτων χρησιμοποιείτο διάλυμα $Na_2S_2O_3$ 0.002N, ενώ για τα τηγανισμένα έλαια $Na_2S_2O_3$ 0.01N. Η ογκομέτρηση γινόταν με προσθήκη στάγδην του διαλύματος από την προχοΐδα στην κωνική φιάλη και συνεχή ανάδευση, ενώ η εξαφάνιση του καφε-έρυθρου χρώματος του δείκτη σήμαινε το τέλος της διαδικασίας.

Από την κατανάλωση σε ml του $Na_2S_2O_3$, την κανονικότητά του διαλύματος και το βάρος του δείγματος υπολογιζόταν ο αριθμός των υπεροξειδίων. Τέλος, πραγματοποιήθηκε και λευκός προσδιορισμός για τον περιορισμό πιθανού σφάλματος στον υπολογισμό του αριθμού υπεροξειδίων.

3.4 Προσδιορισμός των ολικών πολυφαινολών στο παρθένο ελαιόλαδο και σε νωπά δείγματα ηλιελαίου και FRIOL

Η μέθοδος που εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία για την παραλαβή και τον προσδιορισμό των ολικών πολυφαινολών προέρχεται από σχετικό άρθρο του Gutfinger που δημοσιεύθηκε το 1981.

3.4.1 Όργανα και αντιδραστήρια

Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος για τον προσδιορισμό των πολυφαινολών χρησιμοποιήθηκαν διάφορα γυάλινα σκεύη, όπως σφαιρικές φιάλες, σιφώνια και διαχωριστική χοάνη, καθώς και τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

- εξάνιο (p.a.,MERCK)
- μεθανόλη (p.a.,MERCK)
- διάλυμα μεθανόλης 60%
- Folin-Ciocalteu (Folin-Ciocalteu's phenol reagent, MERCK)
- κορεσμένο διάλυμα Na_2CO_3 (p.a., MERCK)
- καφεϊκό οξύ (caffeic acid, Sigma)

Η ζύγιση των ποσοτήτων ελαίου γινόταν με αναλυτικό ζυγό του οίκου OHAUS τύπου TS400D που είχε ως μέγιστο όριο ζύγισης τα 400g. Η ακρίβεια του συγκεκριμένου ζυγού μεταβαλλόταν ανάλογα με την προς ζύγιση ποσότητα. Έτσι, για ποσότητα μικρότερη των 40g η ένδειξη του ζυγού προσαρμοζόταν στα τρία δεκαδικά ψηφία, ενώ για ποσότητα μεγαλύτερη των 40g στα δύο δεκαδικά ψηφία.

Ένας περιστρεφόμενος εξατμιστήρας (rotary evaporator) του οίκου EYELA (τύπου rotavapor N-N, waterbath SB-650) υπό ελαττωμένη πίεση χρησιμοποιήθηκε για την εξάτμιση των διαλυτών. Τα διαλύματα συμπυκνώνονταν με αέριο άζωτο, ενώ για τη φωτομέτρηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης (spectrophotometer του οίκου UVIKON, τύπου 931).

3.4.2 Παραλαβή πολυφαινόλων

Σε ένα ποτήρι ζέσεως των 100ml ζυγίζονταν με ακρίβεια 10g ελαίου, τα οποία διαλύονταν σε 50ml εξάνιου. Στο διάλυμα, που είχε στο μεταξύ τοποθετηθεί σε διαχωριστική χοάνη των 250ml, προσθέτονταν τρεις φορές από 20ml μεθανόλης 60%. Μετά από κάθε προσθήκη αναταρασσόταν για 2min και αφηνόταν σε ηρεμία. Κατόπιν, αφού ξεχώριζαν οι δύο φάσεις του διαλύματος, συλλεγόταν σε μια σφαιρική φιάλη η κάτω στοιβάδα, που περιείχε το διάλυμα της μεθανόλης και τις φαινόλες.

Η σφαιρική φιάλη τοποθετούνταν σε έναν περιστρεφόμενο εξατμιστήρα στον οποίο και πραγματοποιούνταν απόσταξη υπό ελαττωμένη πίεση. Η εξάτμιση του διαλύτη γινόταν μέχρι ξηρού και σε θερμοκρασία όχι μεγαλύτερη από 40°C. Τα υπολείμματα παραλαμβάνονταν με μεθανόλη και φυλάσσονταν στους -20°C στην κατάψυξη.

3.4.3 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ολικών πολυφαινολών

Η συγκέντρωση των ολικών πολυφαινολών στο κάθε δείγμα υπολογιζόταν με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Το διάλυμα της μεθανόλης με τις πολυφαινόλες, που είχε μεταφερθεί από την κατάψυξη και είχε αποψυχθεί, συμπυκνωνόταν με άζωτο μέχρι ξηρού και κατόπιν γινόταν προσθήκη 1ml μεθανόλης. Από τη δεδομένη ποσότητα, 0.9ml φυλάσσονταν για περαιτέρω αναλύσεις, ενώ το υπόλοιπο 0.1ml αναμειγνυόταν με 5ml νερού και με 0.5ml Folin-Ciocalteu αντιδραστηρίου σε μία ογκομετρική φιάλη των 10ml. Μετά από 3min με σιφόνιο του 1ml μεταφερόταν στη φιάλη 1ml κορεσμένου διαλύματος Na_2CO_3 . Το περιεχόμενο αναδευόταν, αραιωνόταν με νερό μέχρι τη χαραγής της ογκομετρικής φιάλης και παρέμενε σε σκοτεινό μέρος για 1h.

Η απορρόφηση του κάθε δείγματος μετριοταν μετά από 1h σε φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης στα 725nm ως προς λευκό δείγμα. Η παραλαβή και ο προσδιορισμός των ολικών πολυφαινολών πραγματοποιήθηκε για όλα τα δείγματα παρθένου ελαιολάδου και για τα νωπά δείγματα FRIOL και ηλιελαίου.

3.4.4 Καμπύλη αναφοράς

Κατασκευάστηκε διάγραμμα $y=f(x)$ (πρότυπη καμπύλη αναφοράς), όπου x η ποσότητα σε μg καφεϊκού οξέος που περιέχεται σε έξι πρότυπα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων και y η απορρόφησή τους στα 725nm. Για την παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε η ακόλουθη διαδικασία:

Αρχικά, παρασκευάστηκε μητρικό διάλυμα καφεϊκού οξέος σε μεθανόλη με συγκέντρωση 1mg/ml. Από το παραγόμενο διάλυμα μεταφέρονταν 10 ml σε ογκομετρική φιάλη των 100ml και αραιώνονταν με μεθανόλη, ώστε η συγκέντρωση καφεϊκού οξέος στο νέο διάλυμα (διάλυμα εργασίας) να είναι ίση με 100 $\mu g/ml$.

Σε δεύτερη φάση λαμβάνονταν με αυτόματη πιπέτα 100, 200, 400, 600, 800 και 1000 μl διαλύματος εργασίας που περιείχαν αντίστοιχα 10, 20, 40, 60, 80 και 100 μg καφεϊκού οξέος και τοποθετούνταν σε δοκιμαστικούς σωλήνες. Στον κάθε σωλήνα προσθέτονταν νερό, Folin-Ciocalteu και κορεσμένο διάλυμα Na_2CO_3 , ώστε ο τελικός όγκος να είναι 10ml, όπως περιγράφεται και παραπάνω (βλ.κεφ.3.4.3, σελ.50).

Τελικά, μετριοταν η απορρόφηση των έξι διαλυμάτων στο φασματοφωτόμετρο στα 725nm ως προς λευκό δείγμα. (Gutfinger, 1981). Όλες οι μετρήσεις, τόσο των διαλυμάτων καφεϊκού οξέος, όσο και των πολυφαινολών πραγματοποιήθηκαν με το ίδιο λευκό, την ίδια μέρα και στο ίδιο φασματοφωτόμετρο.

3.5 Προσδιορισμός των ολικών πολικών συστατικών σε επιλεγμένα δείγματα παρθένου ελαιολάδου, ηλιελαίου και FRIOL

Όπως έχει προαναφερθεί, στην παρούσα εργασία εφαρμόστηκε η επίσημη μέθοδος IUPAC γυάλινης στήλης χρωματογραφίας με silica gel για τον προσδιορισμό των ολικών πολικών συστατικών-ΟΠΣ (total polar artefacts, TPA).

3.5.1 Υλικά, όργανα και αντιδραστήρια

Σ' αυτή τη φάση του πειραματικού μέρους τα αντιδραστήρια και τα υλικά, που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής:

- silica gel (MERCK, No 70-230 mesh ASTM , particle size 0.063-0.200mm)
- πετρελαϊκός αιθέρας (petroleum spirit, p.a., SDS)-διαιθυλαιθέρα 87:13 (v/v)
- διαιθυλαιθέρας (diethyl ether, p.a., SDS)
- μείγμα πετρελαϊκού αιθέρα -διαιθυλαιθέρα 87:13 (v/v)
- κατεργασμένη άμμος θαλάσσης (sea sand extra pure, MERCK)

Η προετοιμασία του silica gel πραγματοποιήθηκε σε πυριαντήριο MEMMERT και κατόπιν σε ξηραντήριο. Η στήλη χρωματογραφίας ήταν γυάλινη, με γυάλινο ηθμό και στρόφιγγα στο κάτω μέρος της, ενώ το μήκος της ήταν 44cm και η εσωτερική της διάμετρος 1.8cm. Σφαιρικές φιάλες, ποτήρια ζέσεως και γυάλινα χωνιά ήταν απαραίτητα για την τοποθέτηση και μεταφορά των υλικών και των διαλυμάτων στα διάφορα όργανα. Η ζύγιση των δειγμάτων ελαίου πραγματοποιήθηκε σε αναλυτικό ζυγό (OHAUS) τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων και δυνατότητα ζύγισης (capacity) μέχρι 122g, ενώ οι σφαιρικές φιάλες ζυγίζονταν σε αναλυτικό ζυγό του οίκου OHAUS τύπου TS400D δυνατότητας ζύγισης μέχρι 400g, τριών δεκαδικών ψηφίων για ποσότητες κάτω των 40g και δύο δεκαδικών ψηφίων για ποσότητες πάνω από 40g. Η απομάκρυνση του διαλύτη

γινόταν σε περιστρεφόμενο εξατμιστήρα (rotary evaporator), του οίκου EYELA, τύπου N-N (rotavapor) και SB-650 (waterbath).

3.5.2 Περιγραφή της μεθόδου

Η όλη εκτέλεση της μεθόδου θα μπορούσε να χωριστεί σε τέσσερα μέρη:

- προετοιμασία του προσροφητικού και της στήλης χρωματογραφίας
- προετοιμασία του δείγματος
- έκλουση της στήλης
- υπολογισμός των μη πολικών και των πολικών συστατικών

Η προετοιμασία του προσροφητικού υλικού (silica gel) περιλάμβανε την πλήρη ενεργοποίηση και την ενυδάτωσή του. Η πλήρης ενεργοποίηση του υλικού επιτεύχθηκε με την ξήρανσή του σε πυραντήριο στους 160°C για 4h. Μετά την ξήρανση το υλικό τοποθετήθηκε σε ξηραντήριο για 3h για να κρυώσει. 25 g από το προσροφητικό υλικό τοποθετούνταν σε κωνική φιάλη, στην οποία προσθέτονταν 1.25 ml απιονισμένο νερό (5%w/v). Το μείγμα αναδεύονταν επί 1h.

Για την προετοιμασία της στήλης 30ml μείγματος πετρελαϊκού αιθέρα-διαιθυλαιθέρα 87:13 (v/v) τοποθετούνταν στη γυάλινη στήλη και 80ml του ιδίου μείγματος προσθέτονταν στα 25g του προετοιμασμένου silica gel. Αφού ολοκληρωνόταν η ανάδευση του προσροφητικού, ακολουθούσε τμηματική και προσεκτική μετάγγισή του στη στήλη. Κατά τη διάρκεια πλήρωσης της στήλης γινόταν συλλογή του διαλύτη.

Επειτα, περίπου 20ml από το μείγμα των διαλυτών χρησιμοποιούνταν για την έκπλυση της στήλης και η ροή διακοπτόταν όταν η επιφάνεια του μείγματος ήταν 1-2cm πάνω από αυτήν του υλικού πλήρωσης. Στην επιφάνεια του υλικού τοποθετούνταν 4g επεξεργασμένης άμμου θαλάσσης για το σχηματισμό ενός προστατευτικού δακτυλίου ύψους περίπου 1cm, που θα παρεμπόδιζε την κατακράτηση της υγρασίας και την ξήρανση της στήλης. Ιδιαίτερη επιμέλεια λαμβανόταν για την αποφυγή δημιουργίας φουσαλίδων στο εσωτερικό της στήλης και για τη δημιουργία επίπεδης επιφάνειας στην κορυφή της στήλης.

1 g ($\pm$ 1mg) από το δείγμα ελαίου τοποθετούνταν σε ποτήρι ζέσεως των 25ml. Το δείγμα διαλυόταν σε 10ml μείγματος πετρελαϊκού αιθέρα – διαιθυλαιθέρα 87:13 (v/v)

και κατόπιν μεταφερόταν στη στήλη με γυάλινο χωνί χωρίς να διαβραχούν κατά το δυνατόν τα εσωτερικά της τοιχώματα. Με τη βοήθεια της στρόφιγγας η επιφάνεια του δείγματος εξισωνόταν μ' αυτήν της άμμου. Το ποτήρι ζέσεως ξεπλυνόταν με 5ml του μείγματος των διαλυτών και η στάθμη εξισωνόταν πάλι μ' αυτήν της άμμου. Η έκπλυση επαναλαμβανόταν με άλλα 5ml του μείγματος των διαλυτών. Από τη στιγμή που τοποθετούνταν στη στήλη το δείγμα ό,τι εξέρεε από τη στρόφιγγα συγκεντρωνόταν σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη.

Στη συνέχεια 150ml του μείγματος των διαλυτών προσθέτονταν τμηματικά στη στήλη με τη βοήθεια σταγονομετρικού χωνιού, ούτως ώστε να αποφευχθεί η μεταβολή της δομής της στήλης. Η ταχύτητα ροής ρυθμιζόταν, ώστε η διάρκεια έκλουσης της στήλης να είναι 60min (45 σταγόνες/min). Στην κορυφή της στήλης τοποθετούνταν μείγμα πετρελαϊκού αιθέρα και διαιθυλαιθέρα σε αναλογία 87:13 (v/v). Μετά την έκλυση στο διαλύτη περιέχονται τα μη-πολικά συστατικά του δείγματος, δηλαδή τα τριγλυκερίδια.

Ο διαλύτης συγκεντρωνόταν στην ίδια σφαιρική προζυγισμένη φιάλη που περιείχε το δείγμα, η οποία ακολούθως τοποθετούνταν σε περιστρεφόμενο εξατμιστήρα (στους 40° C) με σκοπό την απομάκρυνση του διαλύτη. Αφού παρέμενε σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 15min, η φιάλη ζυγιζόταν. Από τη διαφορά βάρους της φιάλης συλλογής του διαλύτη πριν και μετά την απομάκρυνση του μείγματος των διαλυτών υπολογιζόταν η ποσότητα των μη-πολικών συστατικών του δείγματος ελαίου.

Για τον προσδιορισμό των πολικών συστατικών του ελαίου ακολουθήθηκε όλη η προηγούμενη διαδικασία, μόνο που στην κορυφή της στήλης ως κινητή φάση τοποθετούνταν καθαρός διαιθυλαιθέρας.

Η αντικατάσταση του υλικού πλήρωσης (silica gel) της κάθε στήλης πραγματοποιούνταν ύστερα από εξέταση τριών δειγμάτων. Η πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό των ολικών πολικών συστατικών διεξήχθη για όλα τα διαδοχικά στάδια τηγανίσματος των δύο ελαίων.

3.6 Προσδιορισμός λιπαρών οξέων με αέρια χρωματογραφία

3.6.1 Υλικά και όργανα

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη μετατροπή των λιπαρών οξέων σε μεθυλεστέρες (FAME) ήταν :

- ♦ διάλυμα NaOH (Merck, p.a.) 0,5 N σε μεθανόλη MeOH (SDS, p.a.)
- ♦ διάλυμα τριφθοριούχου βορίου BF₃ σε μεθανόλη 14% (Sigma)
- ♦ εξάνιο (Merck, p.a.)
- ♦ κορεσμένο διάλυμα NaCl (Merck, p.a.)

Η ζύγιση των δειγμάτων ελαίου πραγματοποιήθηκε σε αναλυτικό ζυγό OHAUS τύπου AS120-S, τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων και δυνατότητας ζύγισης μέχρι 122g. Η ανατάραξη των διαλυμάτων γινόταν με Vortex του οίκου IKA τύπου MS1

Για την εξάτμιση των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε υδατόλουτρο του οίκου Edelstahl τύπου Rostfrei. Σε φυγόκεντρο του οίκου Hermle τύπου Z320 πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός των στοιβάδων του ετερογενούς μείγματος ουσιών. Τέλος, η ανάλυση του μείγματος FAME των ελαίων έγινε σε αεριοχρωματογράφο (GC) του οίκου Hewlett Packard τύπου HP 6890.

3.6.2 Παρασκευή μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων (FAME)

Η μέθοδος που εφαρμόστηκε για την μετατροπή των λιπαρών οξέων των δειγμάτων ελαίων σε FAME είναι η ακόλουθη :

20-40 mg ελαίου ζυγίζονται με ακρίβεια και μεταφέρονται σε δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πώμα. Σ' αυτόν προστίθεται 1 ml διαλύματος NaOH σε μεθανόλη (0,5N) και πωματίζεται. Αφού το μείγμα αναδευτεί σε Vortex επί 30 sec, παραμένει σε υδατόλουτρο στους 80°C για 10 min και κατόπιν ψύχεται με νερό βρύσης. Ακολουθεί προσθήκη 2ml διαλύματος τριφθοριούχου βορίου σε μεθανόλη (14%). Ο δοκιμαστικός σωλήνας πωματίζεται και αναδεύεται σε Vortex επί 30 sec. Για δεύτερη φορά το μείγμα τοποθετείται σε υδατόλουτρο στους 80°C, αλλά αυτή τη φορά παραμένει για 4 min. αφού το δείγμα ψυχθεί με τη βοήθεια του νερού βρύσης, προστίθενται 3ml κορεσμένου διαλύματος NaCl και κατόπιν 1 ml εξανίου. Στη συνέχεια τοποθετείται σε Vortex και

πραγματοποιείται ανάδενσή του για 60 sec. Για να διαχωριστούν οι στοιβάδες του ετερογενούς μείγματος, τοποθετείται σε φυγόκεντρο για 5 min στις 2000 σ.α.λ. μετά το διαχωρισμό λαμβάνεται η επάνω στοιβάδα, η οποία περιέχει τα FAME διαλυμένα σε εξάνιο. Τα FAME φυλάσσονται σφραγισμένα σε φιαλίδια και σε βαθιά κατάψυξη (-20°C) μέχρι να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση στον αεριοχρωματογράφο.

3.6.3. Ανάλυση μείγματος

Μετά την προετοιμασία των FAME ακολουθούσε η ανάλυσή τους σε αεριοχρωματογράφο. Αφού το διάλυμα των FAME σε εξάνιο αποψυχόταν, λαμβανόταν από αυτό 1 μ l, με το οποίο γινόταν ένεση στον αεριοχρωματογράφο. Οι συνθήκες ανάλυσης της αέριας χρωματογραφίας (GC, gas chromatography) των FAME ήταν συγκεκριμένες και περιγράφονται παρακάτω :

Ως αέριο κινητής φάσης (φέρον αέριο, carrier gas) χρησιμοποιήθηκε ήλιο που είχε ροή 0.8 ml/min. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα ή εγχυτή (injector) ήταν 230°C και η αναλογία έγχυσης (split ratio) ήταν 50:1.

Το πρόγραμμα θερμοκρασίας του φούρνου είχε ως εξής : Η αρχική θερμοκρασία του φούρνου ήταν 120°C ενώ αυξανόταν κατά 5°C/min μέχρι τους 170°C. Μέχρι τους 185°C η άνοδος της θερμοκρασίας φούρνου γινόταν με ρυθμό 1,5°C/min, ενώ μέχρι τους 200°C με ρυθμό 3°C/min. Από τους 200°C έως τους 245°C η άνοδος της θερμοκρασίας φούρνου πραγματοποιούνταν με ρυθμό 5° C/min και μετά παρέμενε για 6 min στους 245°C.

Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιήθηκε ανήκε στην κατηγορία των ανιχνευτών φασματογραφίας μάζας (mass spectrograph detector, MSD), και αποτελούσε ξεχωριστό όργανο συνδεδεμένο με το GC. Η θερμοκρασία του ανιχνευτή ήταν ρυθμισμένη στους 280°C.

Η στήλη του GC ήταν τριχοειδής (capillary) του οίκου SGE (Μελβούρνη, Αυστραλία) τύπου BPX70. Το μήκος της στήλης ήταν 50m και η εσωτερική διάμετρος της 0.25 mm με πάχος στοιβάδας επικάλυψης 0.1 mm.

Η παραπάνω μέθοδος εφαρμόστηκε για όλα τα δείγματα και των τριών τύπων ελαίων (ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, FRIOL) στις ίδιες συνθήκες ανάλυσης αέριας χρωματογραφίας.

3.6.4. Ανάλυση δεδομένων και υπολογισμοί

Στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε όπως έχει προαναφερθεί, ανιχνευτής φασματογραφίας μάζας. Ο συγκεκριμένος ανιχνευτής διασπούσε ένα-ένα τα συστατικά του δείγματος που διαχωρίστηκαν με τον αεριοχρωματογράφο και από τα ιονικά θραύσματα κάθε συστατικού πιστοποιούσε την ταυτότητά του. Τα σήματα από τον ανιχνευτή μεταβιβάζονταν στον υπολογιστή που τα επεξεργαζόταν και τα μετέτρεπε σε γραφικό και αριθμητικό αποτέλεσμα. Το γραφικό αποτέλεσμα αποτελούσε το χρωματογράφημα της ανάλυσης (βλ. Παράρτημα Α), και το αριθμητικό αποτέλεσμα απεικόνιζε την % σύσταση των συστατικών του δείγματος FAME. Η σειρά έκλουσης των FAME προσδιορίστηκε βάσει προτύπου δείγματος της Sigma.

Πίνακας 1 : Οδηγία καρίκας διαμόρφωσης, ηλικίας και μήκους αλυσίδας κατά το διαχωρισμό των FAME σε 230 °C

Αριθμός συντακτικής	ΟΞΥΓΕΝΙΑ %		
	Παράγωγο αλυσίδας	Ηλικία	Μήκος (αριθμός ατόμων C)
0	0,437	0,145	0,145
1	0,475	0,134	0,103
2	0,487	0,102	0,195
3	0,431	0,120	0,197
4	0,477	0,174	0,230
5	0,536	0,149	0,215
6	0,434	0,138	0,247
7	0,461	0,157	0,277
8	0,465	0,156	0,291

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Οξύτητα

Ο προσδιορισμός της οξύτητας για τα τρία είδη ελαίων, έγινε με βάση την κατανάλωση του προτύπου (α) και το βάρος του κάθε δείγματος (β). Με αντικατάσταση των δεδομένων στον τύπο: $\text{οξύτητα} = \frac{2,82 \times \alpha}{\beta}$ υπολογίστηκε η οξύτητα εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ %.

Τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό της οξύτητας συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1 : Οξύτητα παρθένου ελαιολάδου, ηλιελαίου και μείγματος σπορελαίων κατά το διαδοχικό τηγάνισμα πατατών στους 170 °C

Αριθμός τηγανισμάτων	ΟΞΥΤΗΤΑ %		
	Παρθένο ελαιόλαδο	Ηλιέλαιο	Friol (μίγμα σπορελαίων)
0	0,487	0,145	0,143
1	0,465	0,138	0,195
2	0,487	0,102	0,195
3	0,431	0,152	0,197
4	0,477	0,138	0,230
5	0,536	0,149	0,233
6	0,494	0,138	0,247
7	0,461	0,157	0,277
8	0,465	0,156	0,291

Η οξύτητα του παρθένου ελαιολάδου κατά απόλυτη τιμή ήταν μεγαλύτερη από αυτήν του ηλιελαίου και του μείγματος σπορελαίων. Επίσης, στο ηλιέλαιο και στο FRIOL παρατηρήθηκε αύξηση της οξύτητας, καθώς αυξανόταν ο αριθμός των τηγανισμάτων. Αντίθετα, η οξύτητα στο παρθένο ελαιόλαδο φαίνεται ότι επηρεάστηκε ελάχιστα από τη βαθμιαία αύξηση του αριθμού των τηγανισμάτων.

4.2 Αριθμός υπεροξειδίων

Μετά την εκτέλεση του πειράματος, από την κατανάλωση του προτύπου διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (α), την κανονικότητα του διαλύματος (N) και το βάρος των δειγμάτων (β) υπολογιζόταν ο αριθμός των υπεροξειδίων από τον τύπο :

$$Αρ.Υπερ. = 1000 \times \frac{\alpha \times N}{\beta}$$

Ο αριθμός υπεροξειδίων εκφράζει τα χιλιοστοϊσοδύναμα υπεροξειδίου που περιέχονται σε 1 kg λιπαρής ύλης.

Ο παρακάτω πίνακας συνοψίζει τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό του αριθμού υπεροξειδίων για όλα τα δείγματα ελαίων.

Πίνακας 2 : Αριθμός υπεροξειδίων δειγμάτων παρθένου ελαιολάδου, ηλιελαίου και μείγματος σπορελαίων (FRIOL) κατά το διαδοχικό τηγάνισμα πατατών στους 170 °C

ΑΡΙΘΜΟΣ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΩΝ*			
(meq/Kg)			
Αριθμός τηγανισμάτων	Παρθένο ελαιόλαδο	Ηλιέλαιο	Friol (μίγμα σπορελαίων)
0	2,08	2,51	3,3
1	13,44	5,11	9,08
2	18,6	12,70	9,54
3	15,87	20,13	21,54
4	19,82	19,28	20,56

5	23,10	26,79	24,58
6	24,29	28,25	26,64
7	29,49	33,3	27,34
8	26,58	27,82	31,48

* Τα αποτελέσματα είναι εκφρασμένα σε χιλιοστοϊσοδύναμα υπεροξειδίου που περιέχονται σε 1 kg λιπαρής ύλης (meq/Kg).

Κατατάσσοντας από το μικρότερο στο μεγαλύτερο τα νωπά δείγματα ελαίων ανάλογα με τον αριθμό υπεροξειδίων που περιείχαν, το παρθένο ελαιόλαδο προηγείται, ακολουθεί το ηλιέλαιο και τελευταίο τοποθετείται το μείγμα σπορελαίων, δηλαδή

αριθμός υπεροξειδίων
παρθένου
ελαιολάδου

<

αριθμός υπεροξειδίων
ηλιελαίου

<

αριθμός υπεροξειδίων
FRIOL

Ενώ το αρχικό δείγμα παρθένου ελαιολάδου περιείχε 2,08 meq/Kg υπεροξειδίων, το δείγμα από το τελευταίο τηγάνισμα εμφάνισε αριθμό υπεροξειδίων ίσο με 26,58 meq/Kg. Ανάλογη εικόνα παρουσιάζουν και τα άλλα δύο είδη ελαίων : Ο αριθμός υπεροξειδίων για το νωπό ηλιέλαιο ήταν 2,51 meq/Kg, ενώ μετά την ολοκλήρωση και του όγδοου τηγανίσματος εκτοξεύθηκε στα 27,82 meq/Kg.

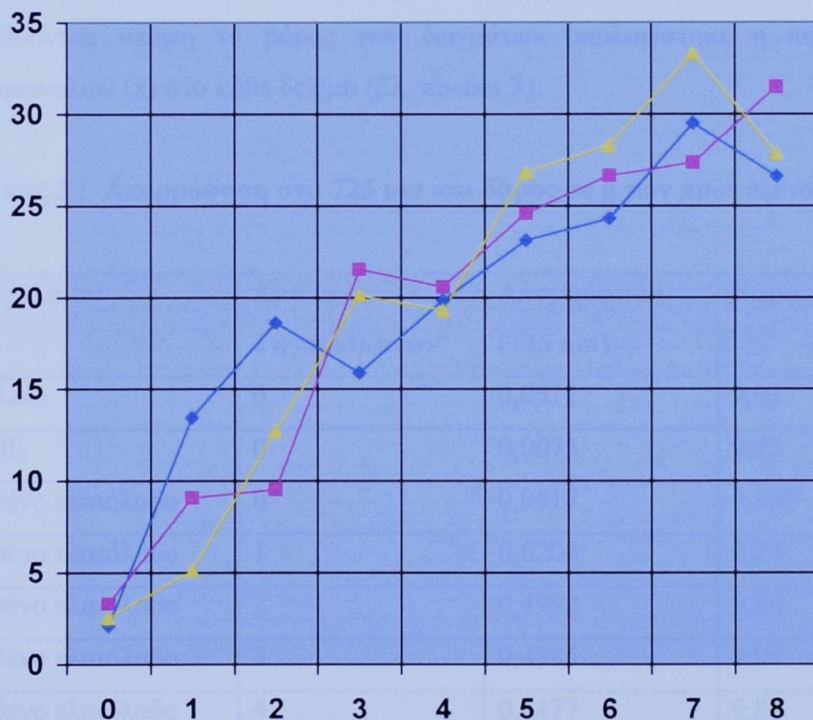
Το μείγμα σπορελαίων (FRIOL) αρχικά περιείχε 3,3 meq υπεροξειδίων / Kg, αλλά μετά το τέλος των τηγανισμάτων ο αριθμός υπεροξειδίων αυξήθηκε (31,48 meq/Kg). Συγκρίνοντας, λοιπόν, τον αριθμό υπεροξειδίων των νωπών δειγμάτων μ' αυτόν των τελευταίων τηγανισμάτων παρατηρείται ένας δεκαπλασιασμός περίπου της περιεχόμενης ποσότητας σε υπεροξείδια των ελαίων.

Επιπλέον, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1 (διαγράμματα Α, Β και Γ), με την πάροδο των τηγανισμάτων ο αριθμός υπεροξειδίων και στα τρία έλαια αυξανόταν σταδιακά. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας του τηγανίσματος ο αριθμός υπεροξειδίων στο παρθένο ελαιόλαδο αυξήθηκε λιγότερο απ' ό,τι στα σπορέλαια. Αν συγκρίνει κανείς τα δύο είδη σπορελαίων, παρατηρεί ότι το ηλιέλαιο είχε τελικά μικρότερο αριθμό υπεροξειδίων απ' ό,τι το μείγμα σπορελαίων.

4.1 Ολική πολυμερίωση

Με βάση την κατάσταση σε της καρβυλινό οξέος που περιέχουν τα έλαια πρότυπα διαλύματα και την απορρόφηση τους στα 725 nm σχηματίστηκε η ακόλουθη καμπύλη παροχής (βλ. σχήμα 3) με συνάρτηση $y = 0,0127x - 0,0239$ και συντελεστή συσχέτισης (R^2) ίσο με 0,9992. Τοποθετώντας στον γ την απορρόφηση των διαλυμάτων και λαμβάνοντας υπόψη τον συντελεστή της καμπύλης, προκύπτει ο αριθμός υπεροξειδίων.

Αριθμός υπεροξειδίων (meq/Kg)



Αριθμός τηγανισμάτων

Σχήμα 1 : Συγκριτική διαγραμματική απεικόνιση της αύξησης του αριθμού υπεροξειδίων των τριών ειδών ελαίων (παρθένο ελαιόλαδο , ηλιέλαιο , FRIOL ) κατά το διαδοχικό τηγάνισμα στους 170°C σε φριτέζα

και στο σχήμα 3, μειώνεται σταδιακά με την αύξηση του αριθμού των τηγανισμάτων. Έτσι, ενώ αρχικά η περιεκτικότητα του νεαρού δείγματος ήταν 61,5% γραμ., φτάνει στο όριο τηγάνισμα να περιέχει 27,5% γραμ. Με την ολοκλήρωση, δηλαδή, της διαδικασίας τηγανισμού σημειώθηκε ένας υποδυναμικός αριθμός στην περιεκτικότητα του ελαιόλαδου σε ολικές πολυφαινόλες (βλ. σχήμα 3, επί. 5%).

4.3 Ολικές πολυφαινόλες

Με βάση την ποσότητα σε mg καφεϊκού οξέος που περιείχαν τα έξι πρότυπα διαλύματα και την απορρόφησή τους στα 725 nm σχηματίστηκε η ακόλουθη καμπύλη αναφοράς (βλ. σχήμα 3) με συνάρτηση $y=0,0127\ x -0,0239$ και συντελεστή συσχέτισης (R^2) ίσο με 0,9992. Τοποθετώντας όπου y την απορρόφηση των διαλυμάτων και λαμβάνοντας υπόψη το βάρος των δειγμάτων υπολογίστηκε η ποσότητα ολικών πολυφαινολών (x) στο κάθε δείγμα (βλ. πίνακα 3).

Πίνακας 3 : Απορρόφηση στα 725 nm και βάρος σε g των προς εξέταση δειγμάτων

Είδος ελαίου	Αριθμός Τηγανισμάτων	Απορρόφηση (725 nm)	Βάρος (g)
Ηλιέλαιο	0	0,0512	9,93
FRIOL	0	0,0075	9,92
Παρθένο ελαιόλαδο	0	0,9617	9,955
Παρθένο ελαιόλαδο	1	0,6204	9,14
Παρθένο ελαιόλαδο	2	0,4992	9,86
Παρθένο ελαιόλαδο	3	0,4385	9,99
Παρθένο ελαιόλαδο	4	0,4477	9,88
Παρθένο ελαιόλαδο	5	0,3008	9,99
Παρθένο ελαιόλαδο	6	0,166	9,9
Παρθένο ελαιόλαδο	8	0,2976	9,0

Τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό της περιεκτικότητας σε ολικές πολυφαινόλες του ελαιολάδου και των νωπών δειγμάτων σπορελαίων παρουσιάζονται στον πίνακα 4.

Η περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε ολικές πολυφαινόλες όπως παρατηρεί κανείς και στο σχήμα 3, μειώνεται σταδιακά με την αύξηση του αριθμού των τηγανισμάτων. Έτσι, ενώ αρχικά η περιεκτικότητα του νωπού δείγματος ήταν 67,93 ppm, φτάνει στο όγδοο τηγάνισμα να περιέχει 27,59 ppm. Με την ολοκλήρωση, δηλαδή, της διαδικασίας τηγανίσματος σημειώθηκε ένας υποδιπλασιασμός περίπου της περιεχόμενης ποσότητας του ελαιολάδου σε ολικές πολυφαινόλες (βλ. σχήμα 3, σελ.63).

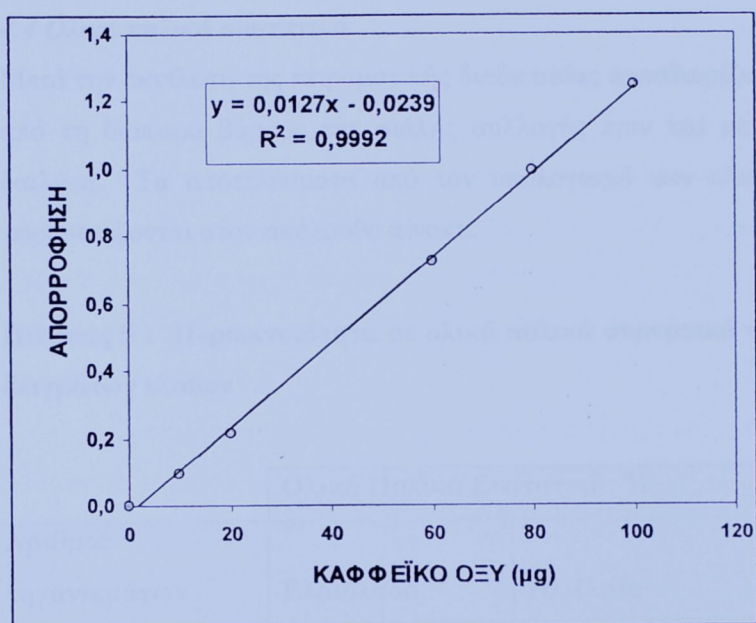
Για τα νωπά δείγματα σπορελαίων, παρατηρήθηκε ότι η περιεκτικότητά τους σε ολικές πολυφαινόλες ήταν ιδιαίτερα χαμηλή (2,17 ppm για το ηλιέλαιο και 1,28 ppm για το FRIOL, αντίστοιχα). Για το λόγο αυτό δεν εξετάστηκε περαιτέρω η περιεκτικότητα σε ολικές πολυφαινόλες των δειγμάτων των σπορελαίων που είχαν υποστεί τηγάνισμα.

Πίνακας 4 : Περιεκτικότητα σε ολικές πολυφαινόλες παρθένου ελαιολάδου και νωπών δειγμάτων σπορελαίων (ηλιελαίου, FRIOL)

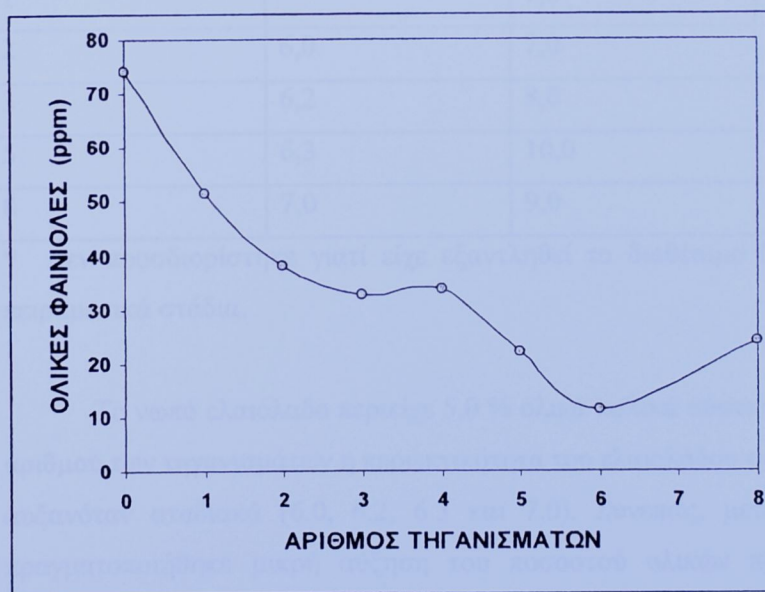
Ολικές πολυφαινόλες (σε mg/Kg ή ppm)			
Αριθμός τηγανισμάτων	Είδος ελαίου		
	παρθένο ελαιόλαδο	Ηλιέλαιο	μείγμα σπορελαίων (FRIOL)
0	74,21	2,17	1,28
1	51,39	-	-
2	37,95	-	-
3	32,62	-	-
4	33,78	-	-
5	21,82	-	-
6	11,30	-	-
7	*	-	-
8	23,9	-	-

* Είχε εξαντληθεί το προς εξέταση δείγμα

Σχήμα 3 : Μεταβολή της περιεκτικότητας σε ολικές πολυφαινόλες του παρθένου ελαιολάδου κατά το επανέλατο τηγάνισμα σε 170°C, προς 170°C.



Σχήμα 2 : Πρότυπη καμπύλη αναφοράς καφεϊκού οξέος



Σχήμα 3 : Μεταβολή της περιεκτικότητας σε ολικές πολυφαινόλες του παρθένου ελαιολάδου κατά το επαναλαμβανόμενο τηγάνισμα σε φριτέζα στους 170°C.

4.4 Ολικά πολικά συστατικά

Μετά την εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας προσδιορίζονταν τα πολικά συστατικά από τη διαφορά βάρους της φιάλης συλλογής πριν και μετά την απομάκρυνση του διαλύτη. Τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό των ολικών πολικών συστατικών παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 5 : Περιεκτικότητα σε ολικά πολικά συστατικά νωπών και τηγανισμένων δειγμάτων ελαίων

Αριθμός τηγανισμάτων	Ολικά Πολικά Συστατικά %		
	Ελαιόλαδο	Ηλιέλαιο	Μείγμα σπορελαίων FRIOL
0	5,0	4,0	4,0
1	- *	7,0	6,9
2	6,0	7,0	6,0
3	6,2	8,0	7,0
5	6,3	10,0	8,0
8	7,0	9,0	9,0

* Δεν προσδιορίστηκε γιατί είχε εξαντληθεί το διαθέσιμο δείγμα στα προηγούμενα πειραματικά στάδια.

Το νωπό ελαιόλαδο περιείχε 5,0 % ολικά πολικά συστατικά. Με την αύξηση του αριθμού των τηγανισμάτων η περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε ολικά πολικά συστατικά αυξανόταν σταδιακά (6.0, 6.2, 6.3 και 7.0). Συνεπώς, μετά τα οκτώ τηγανίσματα πραγματοποιήθηκε μικρή αύξηση του ποσοστού ολικών πολικών συστατικών στο ελαιόλαδο (μόλις 2,0 %).

Το νωπό ηλιέλαιο παρουσίασε ελαφρώς μικρότερο ποσοστό ολικών πολικών συστατικών από το νωπό ελαιόλαδο (4,0 %). Από το πρώτο, όμως, κιόλας τηγάνισμα ο αριθμός αυξήθηκε σημαντικά (7,0 %).

Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας των τηγανισμάτων σημειώθηκε ένας διπλασιασμός της εκατοστιαίας περιεκτικότητας του ηλιελαίου σε ολικά πολικά συστατικά (9,0 %).

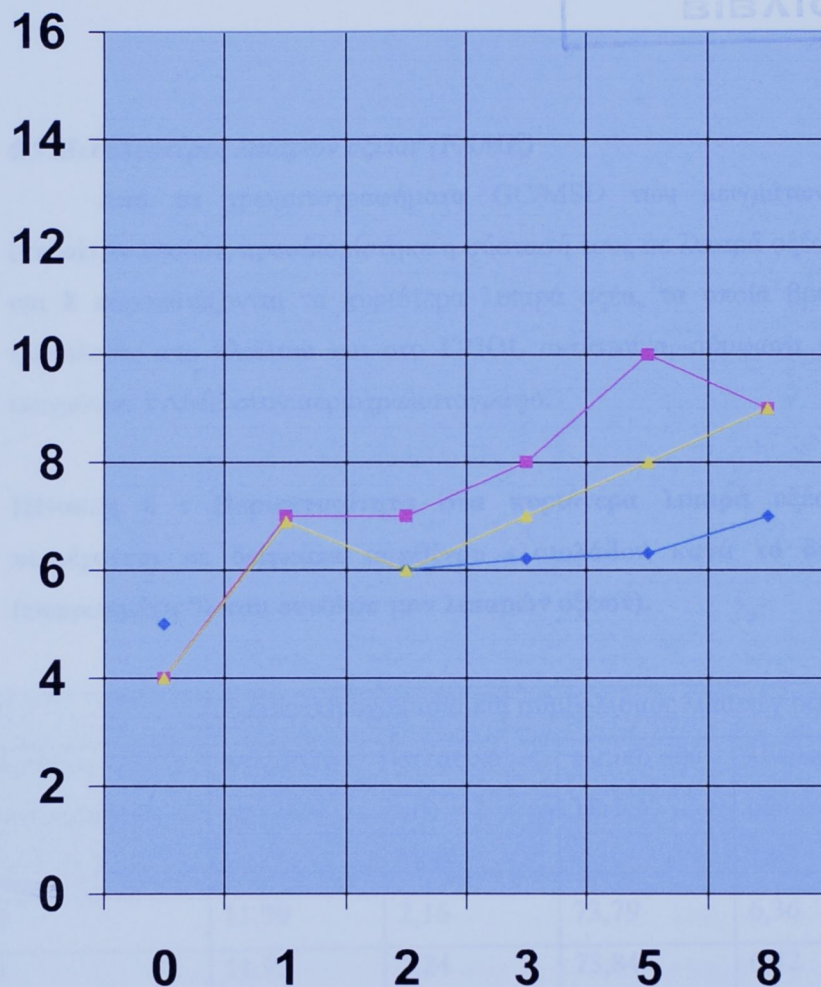
Παρόμοια εικόνα μ' αυτήν του ηλιελαίου παρουσίασε το μείγμα σπορελαίων. Το αρχικό ποσοστό σε ολικά πολικά συστατικά του νωπού δείγματος ήταν 4,0 % και με την πάροδο των τηγανισμάτων αυξανόταν σταδιακά. Μετά το πέρας των τηγανισμάτων παρατηρήθηκε διπλασιασμός της εκατοστιαίας περιεκτικότητας του FRIOL σε ολικά πολικά συστατικά (9,0 %).

Η σταδιακή αύξηση της εκατοστιαίας περιεκτικότητας σε ολικά πολικά συστατικά παρατηρήθηκε και στα τρία είδη ελαίων. Ωστόσο, τα ολικά πολικά συστατικά στο παρθένο ελαιόλαδο αυξήθηκαν λιγότερο απ' ότι στα σπορέλαια (βλ. σχήμα 4, σελ.66).

Αριθμός τηγανισμάτων

Σχήμα 4 : Συγκριτική συγκοινωνιακή απεικόνιση της αύξησης των ολικών πολικών συστατικών (%) των τριών ειδών ελαίων παρθένο ελαιόλαδο ηλιέλαιο και FRIOL κατά τα διαδοχικά τηγανίσματα στους 170°C σε χρόνο

Ολικά Πολικά Συστατικά (%)



Αριθμός τηγανισμάτων

Σχήμα 4 : Συγκριτική διαγραμματική απεικόνιση της αύξησης των ολικών πολικών συστατικών (%) των τριών ειδών ελαίων (παρθένο ελαιόλαδο , ηλιέλαιο  και FRIOL ) κατά το διαδοχικό τηγάνισμα στους 170°C σε φριτέζα

4.5 Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME)

Από τα χρωματογραφήματα GC/MSD των μειγμάτων FAME διαφόρων δειγμάτων ελαίων, προσδιορίστηκε η σύστασή τους σε λιπαρά οξέα. Στους πίνακες 6, 7 και 8 παρουσιάζονται τα κυριότερα λιπαρά οξέα, τα οποία βρέθηκαν στο παρθένο ελαιόλαδο, στο ηλιέλαιο και στο FRIOL αντίστοιχα, σύμφωνα με την ανάλυση των μειγμάτων FAME στον αεριοχρωματογράφο.

Πίνακας 6 : Περιεκτικότητα στα κυριότερα λιπαρά οξέα των FAME που περιέχονται σε δείγματα παρθένου ελαιολάδου κατά το διαδοχικό τηγάνισμα (εκφρασμένη % του συνόλου των λιπαρών οξέων).

Αριθμός τηγανισμάτων	Εμπειρική ονομασία και συμβολισμός λιπαρών οξέων των FAME				
	πάλμιτικό οξύ 16:0	στεατικό οξύ 18:0	ελαϊκό οξύ 18:1	λινελαϊκό οξύ 18:2	λινολενικό οξύ 18:3
0	11,99	2,16	73,79	6,36	0,73
1	11,75	2,24	73,84	6,42	0,75
2	11,84	2,52	73,79	6,30	0,71
3	11,97	2,27	73,57	6,51	0,74
4	11,98	2,38	73,62	6,29	0,67
5	11,96	2,22	73,48	6,38	0,73
6	12,20	2,45	73,32	6,37	0,66
8	12,07	2,30	73,45	6,39	0,69

Πίνακας 7 : Περιεκτικότητα στα κυριότερα λιπαρά οξέα των FAME που περιέχονται σε δείγματα ηλιελαίου κατά το διαδοχικό τηγάνισμα (εκφρασμένη % των λιπαρών οξέων).

Αριθμός τηγανισμάτων	Εμπειρική ονομασία και συμβολισμός λιπαρών οξέων των FAME				
	Παλμιτικό οξύ 16:0	Στεατικό οξύ 18:0	Ελαϊκό οξύ 18:1	Λινελαϊκό οξύ 18:2	Λινολενικό οξύ 18:3
0	6,31	2,95	28,56	59,39	0,06
1	6,41	3,10	28,53	58,99	0,07
2	6,56	3,62	29,28	57,95	0,06
3	6,25	2,97	28,95	58,88	0,04
4	6,37	3,03	28,84	59,03	0,06
5	6,28	3,13	29,24	58,53	0,05
6	6,61	3,32	29,06	57,70	0,04
7	6,55	3,25	29,07	58,35	0,05
8	6,28	3,06	28,89	58,51	0,05

Πίνακας 8 : Περιεκτικότητα στα κυριότερα λιπαρά οξέα των FAME που περιέχονται σε δείγματα FRIOL κατά το διαδοχικό τηγάνισμα (εκφρασμένη % του συνόλου των λιπαρών οξέων).

Αριθμός τηγανισμάτων	Εμπειρική ονομασία και συμβολισμός λιπαρών οξέων των FAME				
	Παλμιτικό οξύ 16:0	Στεατικό οξύ 18:0	Ελαϊκό οξύ 18:1	Λινελαϊκό οξύ 18:2	Λινολενικό οξύ 18:3
0	12,50	3,81	26,74	54,30	0,13
1	12,56	3,63	26,70	54,26	0,13
2	12,30	3,43	26,68	54,00	0,11
3	12,29	3,38	26,27	54,52	0,16
4	12,75	3,90	26,70	53,45	0,16
5	12,57	3,63	26,78	53,53	0,13
6	12,54	3,92	27,09	52,92	0,13
7	12,29	3,82	26,86	53,35	0,13
8	12,27	3,96	27,04	53,05	0,13

Στο νωπό παρθένο ελαιόλαδο το ελαϊκό οξύ αποτελεί το λιπαρό οξύ που περιέχεται σε μεγαλύτερο ποσοστό επί του συνόλου των λιπαρών οξέων, ακολουθεί το παλμιτικό οξύ, το λινελαϊκό οξύ, το στεατικό οξύ και, τέλος, το λινολενικό οξύ.

Αντίθετα, στο νωπό ηλιέλαιο το λιπαρό οξύ που κυριαρχεί ως ποσοστό είναι το λινελαϊκό οξύ με 59,39%, ενώ το ελαϊκό οξύ συναντάται σε μικρότερη αναλογία, δηλαδή, 28,56%. Σε ποσοστά που συνολικά δεν ξεπερνούν το 10% βρίσκονται στο ηλιέλαιο το παλμιτικό οξύ, το στεατικό οξύ και το λινολενικό οξύ.

Στο νωπό δείγμα του μείγματος σπορελαίων (FRIOL) το δεσπόζον λιπαρό οξύ είναι το λινελαϊκό οξύ, το οποίο, όμως, περιέχεται σε μικρότερο ποσοστό απ' ότι στο ηλιέλαιο. Το ελαϊκό οξύ είναι το δεύτερο κατά σειρά λιπαρό οξύ που συναντάται στο FRIOL (σε ποσοστό 26,74%), ενώ το παλμιτικό οξύ βρίσκεται σε ποσοστό 12,50% επί του συνόλου των λιπαρών οξέων. Το στεατικό οξύ και το λινολενικό οξύ περιέχονται σε μικρότερα ποσοστά (3,81 και 0,13% αντίστοιχα).

Όπως παρατηρείται και στους τρεις πίνακες, καμία αξιόλογη μεταβολή της σύστασης των τριών ειδών ελαίων σε λιπαρά οξέα δεν συντελείται με την αύξηση του αριθμού των τηγανισμάτων. Για το λόγο αυτό η εικόνα που παρουσιάζει κάθε νωπό δείγμα ως προς τη σύστασή του σε λιπαρά οξέα είναι αντιπροσωπευτική και για τα υπόλοιπα δείγματα που έχουν υποστεί την επεξεργασία του τηγανίσματος.

Η ανάλυση στον αεριοχρωματογράφο οδήγησε, επίσης, στον προσδιορισμό των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (PUFA, polyunsaturated fatty acid) που περιέχονται στα τρία έλαια. Τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων που περιέχονται στο ελαιόλαδο, στο ηλιέλαιο και στο FRIOL, συνοψίζονται στον πίνακα 9.

Πίνακας 9 : Περιεκτικότητα σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα δειγμάτων παρθένου ελαιολάδου, ηλιελαίου και FRIOL (εκφρασμένη επί % του συνόλου των λιπαρών οξέων).

Αριθμός τηγανισμάτων	Πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFA) ελαιολάδου	Πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFA) ηλιελαίου	Πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFA) FRIOL
0	7,09	59,75	54,76
1	7,17	59,32	54,70
2	7,01	58,24	54,44
3	7,25	59,16	55,01
4	6,96	59,39	53,99
5	7,11	58,78	59,96
6	7,03	58,06	53,33
7	-	58,63	53,75
8	7,08	58,87	53,50

Σύμφωνα με τον πίνακα 9 το νωπό ελαιόλαδο περιείχε το μικρότερο ποσοστό σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (7,09%), ακολουθεί το FRIOL (54,76%), ενώ το ηλιέλαιο είχε το μεγαλύτερο ποσοστό πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (59,75%). Ακόμα, η αύξηση του αριθμού των τηγανισμάτων δεν επέφερε αξιοσημείωτη μεταβολή στην περιεκτικότητα των τριών ελαίων σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα. Στο ηλιέλαιο, μόνο, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι παρουσιάζεται μια οριακή μείωση της περιεκτικότητάς του σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, καθώς αυξανόταν ο αριθμός των τηγανισμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Γενικά

Στην παρούσα μελέτη η μεταβολή των φυσικών αντιοξειδωτικών και, κυρίως, των ολικών πολυφαινολών τριών εδώδιμων ελαίων εξετάστηκε σε συνάρτηση με τις μεταβολές που παρατηρούνται στη σύστασή τους κατά το διαδοχικό τηγάνισμα πατατών. Η ολοκλήρωση μιας διαδικασίας θερμικής επεξεργασίας που περιλάμβανε οκτώ διαδοχικά τηγανίσματα σε φριτέζα οικιακού τύπου, ανταποκρίνεται στις πραγματικές συνθήκες προετοιμασίας τροφίμων σε οικιακό επίπεδο. Τα οκτώ τηγανίσματα αντιστοιχούν σε 80 min συνεχούς θέρμανσης των ελαίων στους 170°C, εφόσον για το κάθε τηγάνισμα απαιτούνταν χρόνος ίσος περίπου με 10 min. Πρέπει να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία ήταν ελεγχόμενη αυτόματα και ήταν συνεχώς σταθερή στους 170 °C.

Η οξύτητα με την αύξηση του αριθμού των τηγανισμάτων παρέμεινε σχεδόν σταθερή στο ελαιόλαδο, ενώ στα σπορέλαια παρατηρήθηκε μια οριακή αύξησή της. Αντίθετα, η μεταβολή στον αριθμό των υπεροξειδίων και για τα τρία είδη ελαίων (ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, μείγμα σπορέλαιων) ήταν ευδιάκριτη, αφού καθώς αυξανόταν ο αριθμός των τηγανισμάτων, παρατηρούνταν ραγδαία αύξηση και του αριθμού των υπεροξειδίων. Κατ' αναλογία, τα ολικά πολικά συστατικά των ελαίων αυξανόταν με την πάροδο των τηγανισμάτων. Οι ρυθμοί αύξησεως του αριθμού των υπεροξειδίων και της περιεκτικότητας σε ολικά πολικά συστατικά των ελαίων ποίκιλαν ανάλογα με το είδος του ελαίου. Η βιολογική υπεροχή και αντοχή του ελαιολάδου στη θερμική κατεργασία ενισχύεται από τα αποτελέσματα της μελέτης.

5.2 Σύγκριση της υποβάθμισης μεταξύ των ελαίων της μελέτης, σύμφωνα με τις τρεις μεθόδους.

Στην τρέχουσα μελέτη η υποβάθμιση των ελαίων εξετάστηκε με βάση τρεις διαφορετικές μεθόδους : την οξύτητα, τον αριθμό των υπεροξειδίων και τα ολικά πολικά συστατικά.

Ενώ η οξύτητα θεωρείται κατ' εξοχήν κριτήριο ποιότητας νωπών ελαίων, φαίνεται όμως ότι δεν αποτελεί παράγοντα που καταδεικνύει από μόνος του τον βαθμό υποβάθμισης ενός ελαίου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης, το νωπό

ελαιόλαδο είχε την μεγαλύτερη οξύτητα (εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ %), ενώ το νωπό ηλιέλαιο και το νωπό μείγμα σπορέλαιων είχαν περίπου την ίδια οξύτητα. Η οριακή αύξηση της οξύτητας που παρατηρήθηκε στο ηλιέλαιο και στο μείγμα σπορέλαιων (FRIOL) δεν μπορεί να οδηγήσει σε αξιόπιστα συμπεράσματα σχετικά με τον βαθμό υποβάθμισης ενός ελαίου που έχει υποστεί θερμική επεξεργασία. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται στο ότι ο αριθμός τηγανισμάτων ήταν σχετικά μικρός. Σε ανάλογη έρευνα σχετικά με την υποβάθμιση ελαίων (Goburdhun, 1995) παρατηρήθηκε ότι αξιοσημείωτη μεταβολή της οξύτητας ελαίου, το οποίο περιείχε αντιοξειδωτικά και ήταν τηγανισμένο σε φριτέζα εμπορικού τύπου, σημειώθηκε μόνο μετά το έβδομο τηγάνισμα. Ωστόσο, σύμφωνα με τους McSavage *et al* (2001) προτείνεται να υιοθετηθεί από μεγάλες εταιρίες τροφίμων η μέτρηση του βαθμού οξύτητας για τον προσδιορισμό της υποβάθμισης των ελαίων, καθώς με αυτόν τον τρόπο θα αντικαθιστούν το έλαιο όταν αυτό φτάνει ένα οριακό σημείο υποβάθμισης.

Από την εξέταση των τριών ελαίων θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η οξύτητα του ελαιολάδου, αν και είναι κατά απόλυτη τιμή μεγαλύτερη από αυτήν των σπορέλαιων, παραμένει αμετάβλητη με την αύξηση του αριθμού τηγανισμάτων (βλ. Πίνακα 1, σελ. 57), σε αντίθεση με αυτήν των σπορέλαιων (ηλιελαίου και μείγματος σπορέλαιων) που παρουσίασε αύξηση, έστω και οριακή.

Όσον αφορά τον αριθμό υπεροξειδίων τα αποτελέσματα υπήρξαν πιο σαφή. Με την πάροδο των τηγανισμάτων ο αριθμός των υπεροξειδίων και για τα τρία έλαια αυξανόταν σταδιακά (βλ. Σχήμα 1, σελ. 60). Το νωπό ελαιόλαδο περιείχε το μικρότερο αριθμό υπεροξειδίων, σε σχέση με το ηλιέλαιο, ενώ το νωπό μείγμα σπορέλαιων εμφάνισε το μεγαλύτερο αριθμό υπεροξειδίων απ' όλα τα έλαια. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας τηγανίσματος η συγκριτική σχέση των τριών ελαίων παρέμεινε η ίδια, δηλαδή το ελαιόλαδο, εξακολουθώντας να έχει τον χαμηλότερο αριθμό υπεροξειδίων, υπερίσχυσε ποιοτικά των σπορέλαιων και το ηλιέλαιο υπερίσχυσε του μείγματος των σπορέλαιων (βλ. Σχήμα 1, σελ. 60). Ωστόσο, ο αριθμός των υπεροξειδίων δεν είναι αρκετά αξιόπιστη μέθοδος για τον προσδιορισμό της ποιότητας ενός ελαίου, αφού επηρεάζεται από δευτερογενή προϊόντα που παράγονται κατά το τηγάνισμα (Μπαλατσούρας, 1997) και πιθανόν γι' αυτό και στην τρέχουσα μελέτη οι τιμές τους υπήρξαν ιδιαίτερα αυξημένες.

Το νωπό ελαιόλαδο περιείχε ελαφρώς περισσότερα ολικά πολικά συστατικά, απ' ότι το νωπό ηλιέλαιο και το νωπό μείγμα σπορέλαιων, των οποίων η περιεκτικότητα ήταν ίδια. Με την πάροδο του αριθμού των τηγανισμάτων παρατηρήθηκε σταδιακή αύξηση της εκατοστιαίας περιεκτικότητας σε ολικά πολικά συστατικά και στα τρία είδη ελαίων. Ωστόσο, η αύξηση που σημειώθηκε στο ελαιόλαδο ήταν πολύ μικρότερη (2,0%), απ' ότι η αντίστοιχη στο ηλιέλαιο (5,0 %) και στο μείγμα σπορέλαιων (5,0%), πράγμα που επιβεβαιώνει την μεγαλύτερη αντοχή του ελαιολάδου στην θερμική επεξεργασία. Στο τελευταίο τηγάνισμα το ελαιόλαδο περιείχε τα λιγότερα ολικά πολικά συστατικά, ενώ το ηλιέλαιο και το FRIOL εμφάνισαν όμοια εκατοστιαία περιεκτικότητα σε ολικά πολικά συστατικά.

Σε κανένα από τα έλαια τα ολικά πολικά συστατικά δεν πλησίασαν το επιτρεπτό όριο του 25%, πάνω από το οποίο ένα έλαιο κρίνεται μη κατάλληλο για κατανάλωση σύμφωνα με τις αγορανομικές διατάξεις σε ορισμένες ευρωπαϊκές χώρες.

5.3 Σύγκριση σύστασης ελαίων σε λιπαρά οξέα

Το ελαϊκό οξύ αποτελεί το κυρίαρχο λιπαρό οξύ για το ελαιόλαδο και βρίσκεται σ' αυτό σε μεγαλύτερο ποσοστό απ' ότι στα άλλα δύο έλαια. Αντίθετα, το λινελαϊκό οξύ, το οποίο αποτελεί το κυριότερο λιπαρό οξύ του ηλιελαίου και του μείγματος σπορέλαιων, απαντήθηκε σε χαμηλό ποσοστό στο ελαιόλαδο.

Η σύσταση των ελαίων στα κυριότερα λιπαρά οξέα, όπως έχει δοθεί από την ανάλυση του αεριοχρωματογράφου ήταν αναμενόμενη. Το κάθε λιπαρό οξύ για κάθε ένα από τα έλαια βρισκόταν σε ποσοστό ανάλογο των ορίων που έχουν δοθεί από τον Codex Alimentarius 22 (1981) και τον Kirck (1991) (Βλ. σελ.12, 13 και πίνακες 6,7,8,9 σελ.67 και 68).

5.4 Σχέση της υποβάθμισης των ελαίων με την περιεκτικότητά τους σε ολικές πολυφαινόλες και την σύνθεσή τους σε λιπαρά οξέα

Όπως ήταν αναμενόμενο, τα νωπά δείγματα των σπορέλαιων περιείχαν ίχνη μόνο ολικών πολυφαινόλων, γεγονός που οφείλεται στο ότι αυτού του είδους τα έλαια υποβάλλονται σε εξευγενισμό, με τον οποίο απομακρύνονται οι ολικές πολυφαινόλες. Η

περιεκτικότητα πάντως του ηλιελαίου σε ολικές πολυφαινόλες ήταν διπλάσια απ' αυτήν του μείγματος των σπορέλαιων.

Το νωπό ελαιόλαδο περιείχε σημαντική ποσότητα ολικών πολυφαινολών, ανάλογη με τις ποσότητες που αναφέρονται από τη βιβλιογραφία (74,21 ppm.). Με την αύξηση του αριθμού των τηγανισμάτων η περιεχόμενη στο ελαιόλαδο ποσότητα ολικών πολυφαινολών μειωνόταν σταδιακά, ώσπου στο όγδοο τηγάνισμα σχεδόν υποδιπλασιάστηκε (βλ. σχήμα 3 και Πίνακα 4, σελ.63 και 62, αντίστοιχα). Όπως έχει αποδειχτεί στην παρούσα μελέτη, το ελαιόλαδο υπήρξε το πιο ανθεκτικό στην οξείδωση έλαιο. Το γεγονός αυτό σύμφωνα και με προηγούμενες έρευνες και βιβλιογραφικές αναφορές (Tsimidou *et al* 1982, Boskou 1996) οφείλεται, σε μεγάλο βαθμό, στις ολικές πολυφαινόλες, που αποτελούν σημαντικό ανασταλτικό παράγοντα της οξείδωσης του ελαιολάδου. Η αντιοξειδωτική συνεισφορά των ολικών πολυφαινολών στην παρεμπόδιση της καταστροφής του ελαιολάδου αναφέρεται και σε άλλες έρευνες και αποδίδεται είτε στην παρεμπόδιση της οξείδωσης της α-τοκοφερόλης (Pellegrini *et al*, 2001), είτε με απευθείας αλληλεπίδραση με τις ελεύθερες ρίζες ή ακόμα και μέσω της ικανότητας σχηματισμού χηλικών συμπλόκων (Ochoa *et al*, 2002).

Αξιοσημείωτο, εξάλλου, είναι το γεγονός ότι το ελαιόλαδο περιείχε κατά πολύ λιγότερα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα σε σχέση με τα σπορέλαια. Τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα έχουν συνδεθεί αρνητικά με την σταθερότητα των ελαίων κατά της οξείδωσης. (Papadopoulos *et al*, 1991). Επιπλέον, σε ανάλογη έρευνα (Gutfinger, 1981) παρατηρήθηκε ότι τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα είναι δυνατό να παρεμποδίσουν την αντιοξειδωτική δράση των ολικών πολυφαινολών στο ελαιόλαδο.

Θα μπορούσε, λοιπόν, να ειπωθεί ότι τα χαμηλά πολυακόρεστα λιπαρά οξέα του ελαιολάδου, αλλά και οι ολικές πολυφαινόλες του, αποτελούν σημαντικούς παράγοντες που συμβάλλουν στην αντοχή κατά της οξείδωσης και υπεροχή του, έναντι των σπορέλαιων (Gomez-Alonso *et al*, 2003).

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η εκατοστιαία περιεκτικότητα σε ολικά πολικά συστατικά ενός ελαίου αποτελεί τον πιο κατάλληλο δείκτη προσδιορισμού της ποιότητάς του, και πολλές φορές ένα έλαιο με χαμηλό αριθμό υπεροξειδίων μπορεί να έχει ολικά πολικά συστατικά πάνω από το επιτρεπτό όριο και αντίστροφα (Goburdhun, 1995).

Γενικά αν επιχειρήσει κανείς να κατατάξει τα τρία είδη ελαίων ανάλογα με τον βαθμό αντοχής τους κατά της οξειδωσης, λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα και των τριών μεθόδων της παρούσας έρευνας, θα οδηγηθεί στην ακόλουθη σύγκριση:

Αντοχή εδωδιμων ελαίων κατά της οξειδωσης

ελαιόλαδο > ηλιέλαιο > μίγμα σπορέλαιων
(FRIOL)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν, φαίνεται ότι η χρήση φριτέζας οικιακού τύπου για το τηγάνισμα τροφίμων είναι επιτρεπτή, αφού μέχρι και το όγδοο τηγάνισμα δεν παρατηρούνται ανησυχητικές οξειδωτικές μεταβολές. Η μέθοδος προσδιορισμού των ολικών πολικών συστατικών, που θεωρείται η πιο αξιόπιστη για τον καθορισμό της ποιότητας ενός ελαίου έδειξε ότι το επαναλαμβανόμενο τηγάνισμα σε φριτέζα οικιακού τύπου μπορεί να μην είναι επιβλαβές για την υγεία μέχρι και το όγδοο τηγάνισμα, αφού μέχρι τότε τα ολικά πολικά συστατικά δεν υπερβαίνουν το 9,0%, δηλαδή πολύ πριν το ανώτατο όριο ασφάλειας του 25%.

Το παρθένο ελαιόλαδο φαίνεται να υπερέχει των άλλων δύο ειδών σπορέλαιων, αφού κατά τη θερμική επεξεργασία παρουσίαζε τη μικρότερη αύξηση σε ολικά πολικά συστατικά (2,0%) σε σχέση με τα άλλα δύο είδη σπορέλαιων (ηλιέλαιο, μείγμα σπορέλαιων), στα οποία τα ολικά πολικά συστατικά αυξήθηκαν σημαντικά (κατά 5,0%).

Εξάλλου, το παρθένο ελαιόλαδο παρουσίασε τη μικρότερη αύξηση ως προς τον αριθμό υπεροξειδίων και την οξύτητά του. Τα ολικά πολικά συστατικά στα δύο σπορέλαια ακολούθησαν την ίδια αυξητική πορεία, ενώ το ηλιέλαιο αναφορικά με τον αριθμό υπεροξειδίων και την οξύτητα, φαίνεται να υπερισχύει του μίγματος σπορέλαιων, αφού παρουσίασε μικρότερες αυξητικές τάσεις.

Η υπεροχή του ελαιολάδου ενισχύεται με το είδος της σύστασής του σε λιπαρά οξέα και με τα πολύτιμα αντιοξειδωτικά μικροσυστατικά που περιέχει, τις ολικές πολυφαινόλες. Οι ολικές πολυφαινόλες που περιέχονται στο νωπό ελαιόλαδο μειώνονται σημαντικά κατά το τηγάνισμα, αλλά μέχρι και το όγδοο τηγάνισμα εξακολουθούν να βρίσκονται σε ποσότητες ικανές, για να το προστατεύσουν από περαιτέρω οξείδωση. Τα νωπά σπορέλαια, αντίθετα, δεν περιέχουν αξιοπρόσεκτη ποσότητα ολικών πολυφαινολών παρά μόνο ίχνη τους. Επιπλέον, τα υψηλά επίπεδα πολυακόρεστων λιπαρών οξέων που περιέχονται στα σπορέλαια συμβάλλουν στην αστάθειά τους κατά της οξείδωσης, αφού τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα παρεμποδίζουν την ευεργετική αντιοξειδωτική δράση των όποιων πολυφαινολών περιέχουν.

Όσον αφορά τις επιδράσεις των ελαίων στην υγεία θα πρέπει να αναφερθούν τα ακόλουθα. Το ελαιόλαδο αποτελεί πλούσια πηγή ελαϊκού οξέος, το οποίο εξαιτίας της

μονοακορεστικότητάς του, θεωρείται πολύτιμο για την υγεία, αφού συνδέεται με την μείωση του κινδύνου για την ανάπτυξη αθηροσκληρωτικών ασθενειών και της στεφανιαίας νόσου (<http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/ency/>, Visioli *et al*, 1995). Εξάλλου, το ελαιόλαδο σαν κύριο συστατικό της Μεσογειακής Διατροφής, αναφέρεται ότι συσχετίζεται αρνητικά με την ανάπτυξη του κινδύνου εμφάνισης ενός πρώτου οξέος εμφράγματος του μυοκαρδίου (Martinez-Gonzalez, 2002). Αντίθετα, τα σπορέλαια που δεν έχουν υποστεί θερμική καταπόνηση, όπως το ηλιέλαιο και το FRIOL, αποτελούν πλούσιες πηγές πολυακόρεστων λιπαρών οξέων και κυρίως λινελαϊκού οξέος, τα οποία μειώνουν τα επίπεδα χοληστερόλης στο αίμα (Choudhury *et al* 1995, Choudhury *et al* 1997), αλλά συνδέονται με την παραγωγή ελεύθερων οξέων που προξενούν βλάβες στους ιστούς (Μπαλατσούρας, 1997). Σε συγκριτική μελέτη κατά την οποία πειραματόζωα κατανάλωναν παρθένο ελαιόλαδο και ηλιέλαιο, αναφέρεται ότι η πρόσληψη παρθένου ελαιόλαδου είναι πολύ αποτελεσματική για τη μείωση των επιπέδων τριγλυκεριδίων και χοληστερόλης στο πλάσμα.

Ακόμα, στις μεσογειακές χώρες, όπως η Ελλάδα που καταναλώνεται ευρέως το ελαιόλαδο προσλαμβάνονται με την διατροφή ημερησίως 10-30 mg ολικών πολυφαινολών. Η ευεργετική δράση των ολικών πολυφαινολών στην υγεία έχει αποτελέσει αντικείμενο ερευνών τα τελευταία χρόνια και συνοψίζεται στην παρεμπόδιση αρτηριοσκληρωτικών ασθενειών και της στεφανιαίας νόσου και στην ανάπτυξη αντιφλεγμονώδους δράσης.

Ωστόσο, κανένα από τα έλαια δε θα πρέπει να χρησιμοποιείται εξαντλητικά κατά το τηγάνισμα, γιατί έρευνες έχουν δείξει αλλοιώσεις ζωικών ιστών σε πειραματόζωα που διατρέφονταν συστηματικά με οξειδωμένα τηγανισμένα έλαια. Άμεσος κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία δε φαίνεται να προκύπτει, αν αναλογιστεί κανείς ότι κατά την οικιακή διατροφή η κατανάλωση τηγανητών πατατών δεν είναι καθημερινή αλλά ούτε και τα έλαια φτάνουν σε ακραίο σημείο υποβάθμισης. Θα πρέπει ακόμα να αναφερθεί ότι η ποσότητα των ολικών πολυφαινολών που καταναλώνεται κατά την διάρκεια ενός γεύματος με τηγανητές πατάτες δεν υπερβαίνει το 2% της ποσότητας των τηγανητών πατατών, που είχαν τηγανιστεί σε έλαια ξαναχρησιμοποιημένα εννέα φορές (Al-Kahtani and Al-Harbi, 1993).

Είναι σημαντικό κατά το τηγάνισμα πατατών και γενικότερα τροφίμων σε φριτέζα οικιακού τύπου να γίνεται ανανέωση του ελαίου τηγανίσματος μετά από 5-6 τηγανίσματα και να αποφεύγεται η εξαντλητική χρήση του ελαίου. Η ριζική ανανέωση του τηγανισμένου ελαίου είναι προτιμότερη από την προσθήκη νωπού ελαίου κατά διαστήματα, όπως προτιμότερη είναι η χρήση παρθένου ελαιολάδου στο τηγάνισμα αντί των σπορέλαιων. Τέλος, θα πρέπει να αποφεύγεται η υπερβολική και συχνή κατανάλωση τηγανητών τροφίμων, κυρίως λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας τους σε λίπος, καθώς απορροφούν έλαιο κατά το τηγάνισμα. Οι οικιακές φριτέζες διαθέτουν καπάκι που παρεμποδίζει σε σημαντικό βαθμό την επαφή του ελαίου με το οξυγόνο και την περαιτέρω οξείδωση του.

Σε επαγγελματικές εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν το τηγάνισμα για την παρασκευή τροφίμων προτείνεται να εφαρμοστεί το σύστημα ανάλυσης κινδύνου με τα κρίσιμα σημεία ελέγχου (HACCP) (Soriano *et al*, 2002). Συγκεκριμένα, τα κρίσιμα σημεία ελέγχου θα πρέπει να περιλαμβάνουν την παραλαβή του ελαίου, την αποθήκευση του, την επεξεργασία του ελαίου και του τροφίμου μέσω του τηγανίσματος και την απόρριψη του ελαίου. Σύμφωνα με την εν λόγω έρευνα μετά την εφαρμογή του συστήματος ανάλυσης κινδύνου με τα παραπάνω κρίσιμα σημεία ελέγχου σε συγκεκριμένες εγκαταστάσεις, οι τιμές των ολικών πολικών συστατικών στα έλαια ήταν κατά 25% μικρότερες σε σχέση με προηγούμενα ή σε σχέση με άλλες εγκαταστάσεις που δεν είχαν εφαρμόσει HACCP.

Το ερώτημα, ωστόσο, αν τα τηγανητά τρόφιμα έχουν θέση στην διατροφή μας, παραμένει και τίθεται όλο και συχνότερα στις μέρες μας, όπου η “υγιεινή διατροφή” απασχολεί όλο και μεγαλύτερο μέρος του καταναλωτικού κοινού. Οι Fillion και Henry (1998), εξετάζοντας διεξοδικά σε έρευνά τους τις μάκρο- και μικροδιατροφικές απώλειες και τα οφέλη που αποκομίζονται κατά το τηγάνισμα, καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η διαδικασία του τηγανίσματος δεν έχει μεγάλη επίδραση στην διατροφική αξία των τροφίμων και συνεπώς τα τηγανισμένα τρόφιμα συνεισφέρουν στην διατροφή με τα μικρο- και τα μακροσυστατικά τους.

Λαμβάνοντας υπόψη την παρούσα μελέτη, αλλά και προηγούμενες, θα μπορούσε να δοθεί η ακόλουθη απάντηση στο προηγούμενο ερώτημα : Εφόσον αποτελούν μέρος μιας ισορροπημένης διαίτας μεσογειακού τύπου, όπου το παρθένο ελαιόλαδο αποτελεί

την κύρια πηγή λιπαρών οξέων, αλλά συνδυάζεται με άφθονα φρούτα, λαχανικά, όσπρια, ψάρια, μη επεξεργασμένα δημητριακά και μέτριες ποσότητες αλκοόλ, τα τηγανητά τρόφιμα μπορούν να κατέχουν κάποια θέση στην διατροφή μας.

1. Αλυσαντράκης Ν.Α. (1993), "Τρόφιμα", Τόμος I, Συνοπτική Επισκόπηση, Αθήνα
2. Αλυσαντράκης Ν.Α. (1993), "Οργανική Χημεία και Δομητή Βιοχημεία", Τόμος II, Τροφιμολογία, εκδόσεις Συνοπτική Πανεπιστημίου, Αθήνα
3. Αλυσαντράκης Ν.Α. (1993), "Χημεία και Τεχνολογία Τροφίμων", Τόμος III, Τροφιμολογία, εκδόσεις Συνοπτική Πανεπιστημίου, Αθήνα
4. Αλυσαντράκης Ν.Α., Τσιροζής Ν.Α., Γαλατσάκης Γ.Α., Κελεσιώτης Γ.Κ. και Δουλιώτης Γ.Α. (1985), "Μελέτη της ποσότητας αβρώσων λιπών που είναι κατά την θέρμανση τους ή και κατά την επεξεργασία τροφίμων", *Επιστημονικό Ημερήσιο Συνέδριο Τροφίμων και την σχέση με την ανθρώπινη Υγεία*, 24-25 Μαΐου 1985, Θεσσαλονίκη, σελ.253-258
5. Αλυσαντράκης Ν.Α., Παπαρίδης Μ.Η. and Μανουλάς Α.Γ. (1989), "The nutritional content of greek olive oils", *Journal of Science and Food Agriculture*, 46, 503-509
6. Al-Harbi M.M. and Al-Khalaf H.A. (1993), "Chemical and biological evaluation of discarded frying oils and their associated residues", *Food Chemistry*, 48, 395-401.
7. Al-Khalaf H.A. (1994), "Baking quality of used frying oils from restaurants", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63, σελ. 857-862
8. Allen G.C. and Hamilton R.G. (1994), "Reaction in Food", Chapman and Hall, London
9. Ashurst P.R. and Deans M.J. (1996), "Food authentication", Chapman and Hall, London

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

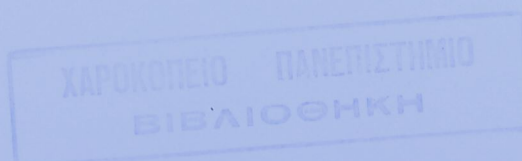
1. Ανδρικόπουλος Ν.Κ. (1998α), “Χημεία και Τεχνολογία Τροφίμων”, Τόμος Ι, *Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα*
2. Ανδρικόπουλος Ν.Κ. (1998β), “Οργανική Χημεία και Δομική Βιοχημεία”, Τόμος ΙΙ, *Εργαστηριακές ασκήσεις, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα*
3. Ανδρικόπουλος Ν.Κ. (1999), “Χημεία και Τεχνολογία Τροφίμων”, Τόμος ΙΙΙ, *Εργαστηριακές ασκήσεις, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα*
4. Ανδρικόπουλος Ν.Κ., Τζαμτζής Β.Α., Γιαννόπουλος Γ.Α., Καλατζόπουλος Γ.Κ. και Δημόπουλος Κ.Α. (1985), “Μελέτη της υποβάθμισης διαφόρων βρώσιμων ελαίων κατά την θέρμανση τους ή και κατά την παρασκευή διαφόρων τροφίμων”, *Πρακτικά, 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Τροφίμων υπό την αιγίδα του Υπουργείου Γεωργίας, Διεθνής έκθεση Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, σελ.255-266*
5. Andrikopoulos N.K., Hassapidou M.N. and Manoukas A.G. (1989), “The tocopherol content of greek olive oils”, *Journal of Science and Food Agricultural*, 46, 503-509
6. Al-Harbi M.M. and Al-Kahtani H.A. (1993), “Chemical and biological evaluation of discarded frying palm oil from commercial restaurants”, *Food Chemistry*, 48, 395-401.
7. Al-Kahtani H.A. (1991), “Survey quality of used frying oils from restaurants”, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 68, σελ. 857-862
8. Allen G.C. and Hamilton R.G. (1994), “Rancidity in foods”, *Chapman and Hall, London*
9. Ashurst P.R and Dennis M.J. (1996), “Food authentication”, *Chapman and Hall, London*

10. Berger K.G. (1994), "SCI topic : "Antioxidants, lipids, disease", *Inform*, 5, 304-306
11. Berry Ottaway P. (1993), «The technology of vitamins in food», *Blackie Academic and Professional*, Glasgow
12. Billek G., Guhr G. and Wailbell J. (1978), "Quality assessment used frying fats :a comparison of four methods" *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 55, 728-733.
13. Billek G. (1979), "Heated oils – Chemistry and Nutritional aspects", *Nutrition and Metabolism*, 14, 200-210
14. Boskou D. (1996), "Olive oil Chemistry and Technology", *AOCS Press*, Champaign Illinois.
15. Bunger A., Moyano P. and Rioseco V., (2003), " NaCl soaking treatment for improving the quality of French-fried potatoes", *Food Research International*, 36, 161-166.
16. Γενικό Χημείο του Κράτους (1976), "Κώδικας Τροφίμων-Ποτών και αντικειμένων κοινής χρήσεως" (Μέρος Β'), *Εθνικό Τυπογραφείο*, Αθήνα, σελ. 65 και 68.
17. Carmena R., Ascaso J.F., Camejo G., Varela G., Camejo Hurt E., Ordovas J.M., Martinez-Valls J., Bergstom M. and Wallin B. (1996), "Effect of olive and sunflower oils on low density lipoprotein level, composition, size, oxidation and interaction with arterial proteoglycans", *Atherosclerosis*, 125, 143-255.
18. Choundhury N., McNeil V. and Truswell A.S. (1997), "Comparison of plasma lipids and vitamin E in young and middle-aged subjects on potato Crisps fried in palmolein and highly oleic sunflower oil", *Annals of nutrition and Metabolism*, 41, 137-148.

19. Choudhury N., Tan L. and Truswell A.S. (1995), "Comparison of palmolein and oliveoil : effects on plasma lipids and vitamin E in young adults", *American Journal of Clinical Nutrition*, 61, 1043-1051
20. Cinquanta L., Esti M. and La Notte E. (1997), "Evolution of phenolic compounds in virgin olive oil during storage", *Journal of the American oil chemists' society*, 74, 1259-1263.
21. Dobarganes C., Marquez-Ruiz G. and Velasco J. (2000), "Interactions between fat and food during deep-frying", *European Journal of Lipid and Science Technology*, 102, 521-528
22. Eckey E.W. (1954), "Vegetable fat and oils", *Reinhold publishing corporation*, New York.
23. Fillion Li and Henry C.J.K. (1998), "Nutrient losses and gains during frying: a review", *International Journal of Food Science and Nutrition*, 49, 157-168
24. Firestone D. (1993), "Worldwide regulation of frying fats and oils", *Inform*, 4, 1366-1371
25. Fitch-Haumann B. (1994), "Modified oil may be key to sunflower future", *Inform*, 5, 1198-1210
26. Goburdhun D. and Jhurree B. (1995), "Effect of deep-fat frying on fat oxidation in soybean oil", *International Journal of Food Science and Nutrition*, 46, 363-371.
27. Goburdhun D., Seebun P. and Ruggoo A., (2000), "Effect of deep-fat frying of potato chips and chicken on the quality of soybean oil", *Journal of Consumer and Home Economics*, 24, 223-233.

28. Gomez-Alonso S., Fregapane G., Desamparados S.M. and Gordon M.H. (2003), "Changes in phenolic composition and antioxidant activity of virgin olive oil during frying", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 667-672
29. Gertz C. (2000), "Chemical and physical parameters as quality indicators of used frying fats", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102, 566-572
30. Gunstone F.D. and Norris F.A. (1983), "Lipids in foods, chemistry, biochemistry and technology", *Pergamon press*, Oxford
31. Gutfinger T. (1981), "Polyphenols in olive oils", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, November, 966-968
32. Hampson G.C. and Hudson B.J.F. (1961), "Physical and chemical properties of the constituents of edible oils and fats", *Proceedings of conference arranged by Unilever LTD at Research Department, Devine and Williams, Pergamon Press*, Oxford
33. Hui Y.H. (1996), "Bailey's industrial oil and fat products, Vol 1, Edible oil and fat Products : general applications", *Fifth edition, Wilkey's interscience*, New York
34. Iwaoka W.T. and Perkins F.G. (1978), "Metabolism and lipogenic effects of the cyclic monomers of methyl linolenate in the rat", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 55, 734-738
35. Κάπουλας (1985), «Οξειδωμένα έλαια- επιπτώσεις στην υγεία», *Πρακτικά, 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Τροφίμων υπό την αιγίδα του Υπουργείου Γεωργίας, Διεθνής έκθεση Θεσσαλονίκης*, Θεσσαλονίκη, σελ.255-266
36. Kirck R.S. and Sawyer R.(1991), "Pearsons Composition and Analysis of foods", *Ninth Edition, Longman*, Edinburgh Gate

37. Kiritsakis A.K.(1990), "Olive oil", *American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois*
38. Κυριτσάκης A.K.(1993), "Το Ελαιόλαδο", *Αγροτικές Συνεταιριστικές Εκδόσεις, Θεσσαλονίκη*
39. Kirchenbauer H.G.(1960), "Fats and oils (an outline of their chemistry and technology)", *Reinhold Publishing Corporation, New York*
40. Lawson H.(1995), "Foods, oils and fats (technology, utilization and nutrition)", *Chapman and Hall, New York*
41. Mamalakis G., Kafatos A., Kalogeropoulos N., Andrikopoulos N., Daskalopoulos G. and Kranidis A. (2002), "Prostate cancer vs hyperplasia: relationships with prostatic and adipose tissue fatty acid composition", *Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, 66, 467-477
42. Manna C., Galleti P., Cucciola V., Moltedo O., Leane A. and Zappia V.(1996), "The protective effect of the oliveoil polyphenol (3,4-dihydroxyphenyl)-ethanol counteracts. Reactive oxygen metabolite-induced cytotoxicity in CaCO-2 cells", *Journal of Nutrition*, 127, 286-292
43. Martinez-Gonzalez M., Fernandez-Jarne E., Serrano-Martinez M., Marti A., Martinez A. J. and Martin-Moreno J.M. (2002), "Mediterranean diet and reduction in the risk of a first acute myocardial infarction: an operational healthy dietary score", *European Journal of Nutrition*, 41, 153-160
44. Ματάλα Α.(1999), "Εισαγωγή στην Επιστήμη της Διατροφής", *Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα*



45. McSavage J. and Trevisan S. (2001), "The use and abuse of frying oil", *Food Service Technology*, 1, 85-92
46. Μπαλατσούρας Γ.Δ.(1992), "Ελαιόλαδο, σπορέλαια, λίπη και επιτραπέζια ελιά", Τόμος Α', *Προσωπική Έκδοση*
47. Μπαλατσούρας Γ.Δ.(1997), "Σύγχρονη Ελαιοκομία (Το ελαιόδεντρο-το ελαιόλαδο-τα επιτραπέζια έλαια), Τόμος ΙΙ, *Το ελαιόλαδο, Αφοί Φραγκούδη*, Αθήνα
48. Μπαρμπαγιάννη Μ.Ν. (1997), "Μελέτη της υποβάθμισης παρθένου ελαιόλαδου και ενός μίγματος σπορελαίων (FRIOL) κατά τη θερμική τους επεξεργασία", *Πτυχιακή Μελέτη, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο*, Αθήνα
49. Μπόσκου Δ. (1997), "Χημεία Τροφίμων", Γαρταγάνης, Θεσσαλονίκη.
50. Ochoa J.J, Quiles J.L., Ramirez-Tortosa M.C., Maitax J. and Huertas J.R. (2002), "Dietary oils high in oleic acid but with different unsaponifiable fraction contents have different effects in fatty acid composition and peroxidation in rabbit LDL", *Nutrition*, 18, 1, 60-65
51. Papadopoulos G. and Boskou D.(1991), "Antioxidant effect of natural phenols on olive oil", *Journal of the American oil Chemists' Society*, 68, 669-671.
52. Patterson H.B.W.(1989), "Handling and storage of oil seeds, oils, fats and meal", *Elsevier applied science*, London
53. Pellegrini N., Visioli F., Buratti S. and Brighenti F. (2001), "Direct analysis of total antioxidant activity of olive oil and studies on the influence of heating", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 2532-2538

54. Petroni A., Blasevich M., Papini N., Salami M., Sala A. and Galli C.(1997),
 "Inhibition of leukocyte leukotriene B4 production by an olive oil derived phenol
 identified by mass-spectrometry", *Thrombosis Research*, 87, 315-3229
55. Quiles J.L., Huertas J.R., Ochoa J.J, Battino M., Maitax J. and Manas M. (2003),
 "Dietary fat (virgin olive oil or sunflower oil) and physical training interactions on
 blood lipids in the rat", *Nutrition*, 19, No 4, 363- 368
56. Quiles J.L., Ramirez-Tortosa M.C., Gomez J.A., Huertas J.R. and Maitax J. (2002),
 "Role of Vit. E and phenolic compounds in the antioxidant capacity, measured by
 ESR of virgin olive oil, olive and sunflower oils after frying", *Food Chemistry*, 76,
 461-468
57. Rader I.I., Weaver C.M., Patrascu E. Ali L.H. and Angyal G.(1997), "A-tocopherol,
 total vitamin A and total fat in margarines and margarine-like products", *Food
 Chemistry*, 58, 373-379
58. Romero A., Cuesta C. and Sanchez-Muniz F.J.(1999) "Does frequent replenishment
 with fresh monoenoic oils permit the frying of potatoes indefinitely?", *Journal of
 agricultural and food chemistry*, 47, 1168-1173.
59. Rossel J.B. and Pritchard J.L.R.(1991), "Analysis of oil seeds, fats and fatty foods",
Elsevier Applied Science, London
60. Saguy I.S. and Danna D. (2003), "Integrated approach to deep-fat frying:
 Engineering, nutrition, health and consumer aspects", *Journal of Food Engineering*,
 56, 143-152

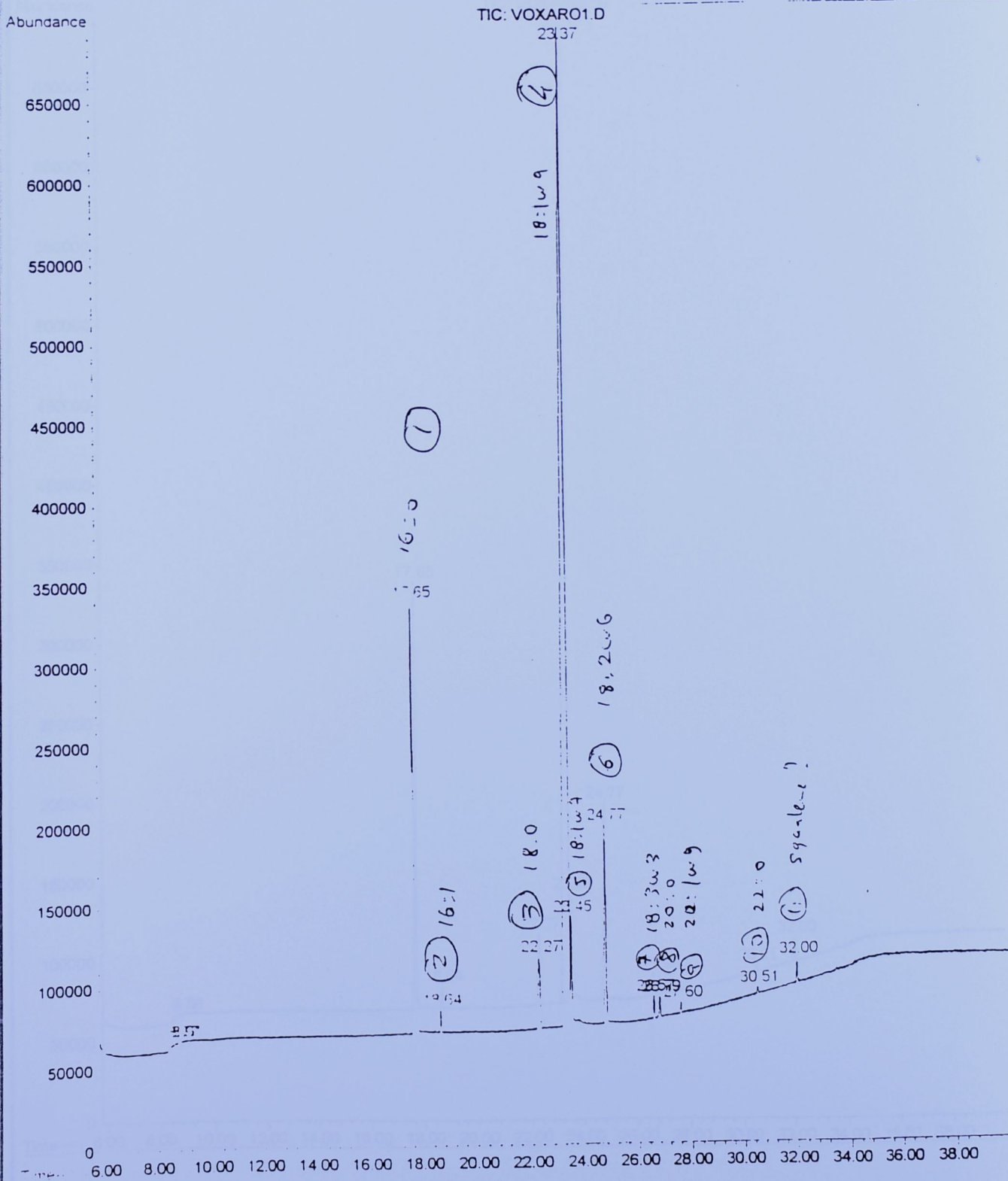
61. Soriano M.J., Molto C.J. and Manes J. (2002), "Hazard analysis and critical control points in deep-fat frying", *European Journal of Lipid and Science Technology*, 104, 174-177
62. Stevenson S.G., Vaisy-Genser M. and Eskin N.A.M.(1984), "Quality Control in the use of deep frying oils", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61, 1102-1108
63. Swern D.(1996), "Bailey's Industrial oil and fat products", Third edition, *Willey's Interscience*, New York
64. Trumbo P., Yates A., Schlicker S. and Poos M. (2001), "Dietary Reference Intakes", *Journal of the American Dietetic Association*, March, 101, No 3, 296-299
65. Tsimidou M. , Papadopoulos G. and Boskou D.(1992) "Phenolic compounds and stability of virgin olive oil- Part I", *Food Chemistry*, 45, 141-144
66. Varela G., Moreiras- Varela O. and Ruiz Roso B.(1982), "Utilization of some oils in repeated domestic fries", *Πρακτικά 3ου Διεθνούς Συνεδρίου για την βιολογική αξία του ελαιολάδου*, Κρήτη, σελ. 421-426.
67. Visioli F., Bellomo G. and Galli C.(1995), "Low density lipoprotein oxidation is inhibited in vitro by olive oil constituents", *Atherosclerosis*, 117, 25-32.
68. Visioli F., Bellomo G and Galli C.(1998) "Free Radical-Scavenging properties of olive oil polyphenols", *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 247, 60-64.
69. Yamsaengsung R. and Moreira R.G. (2002), "Modeling the transport phenomena and structural changes during deep-fat frying, Part I: model development", *Journal of Food Engineering*, 53, 1-10.

70. Yamsaengsung R. and Moreira R.G. (2002), "Modeling the transport phenomena and structural changes during deep-fat frying, Part II: model solution and validation", *Journal of Food Engineering*, 53, 11-25.

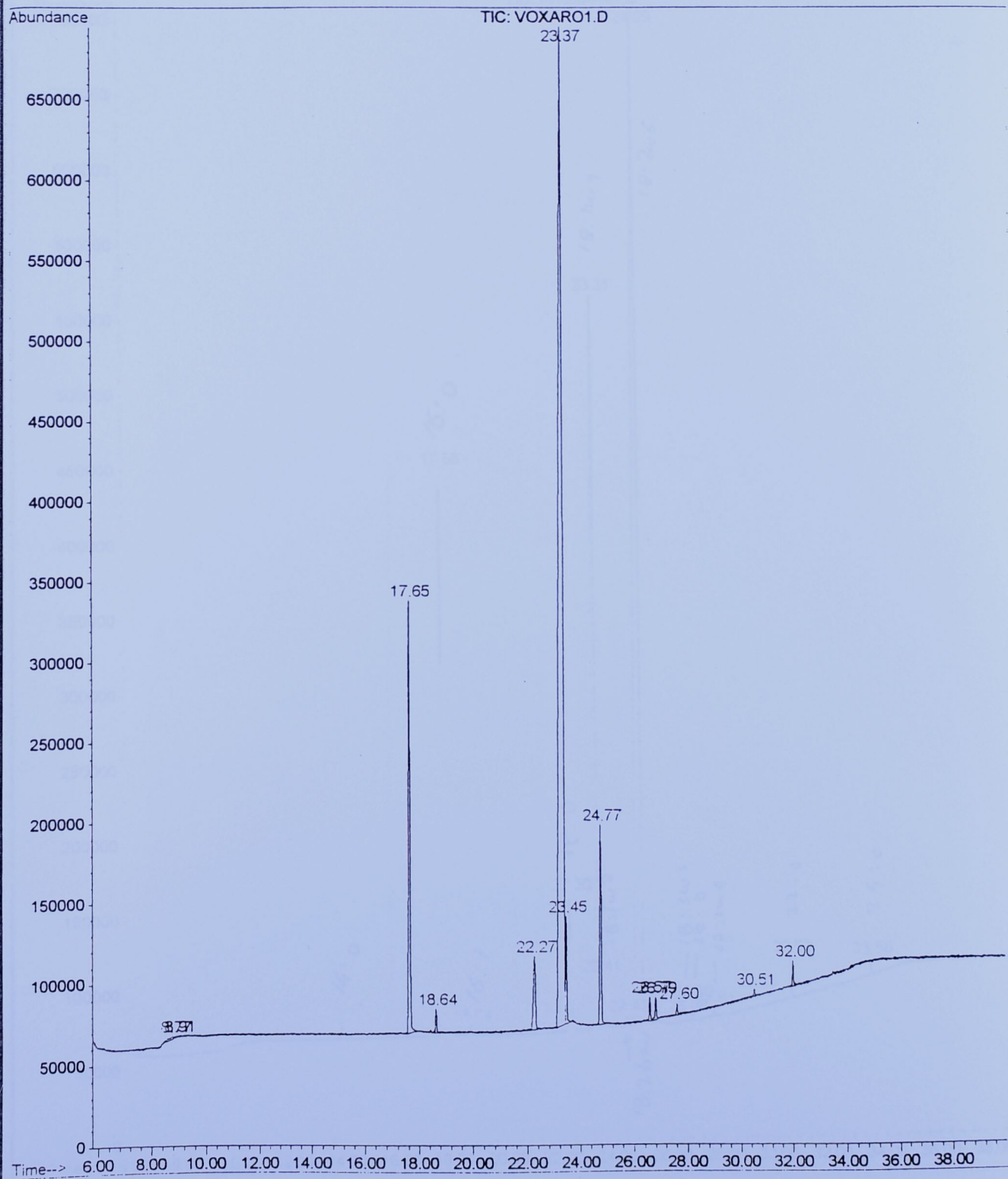
Διευθύνσεις Internet

1. <http://www.greekolive.com/history.html>
2. <http://www.britannica.com/bcom/eb/article/0/0.5716,72200+1.00.html>
(keyword : sunflower oil)
3. <http://www.britannica.com/bcom/eb/article/3/0.5716,34423+1.00.html>
(keyword : fatty acid)
4. <http://www.britannica.com/bcom/eb/article/3/0.5716,120238+3.00.html>
(keyword :triglycerides)
5. <http://www.mpopc.org.my/qrpof.html>
6. <http://www.britannica.com/bcom/eb/article/0/0.5716,120230+19.00.html>
(keywords :phenols)
7. <http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/ency/>
(keywords :olive oil and heart disease)
8. <http://www.europarl.eu.int/stoa/>

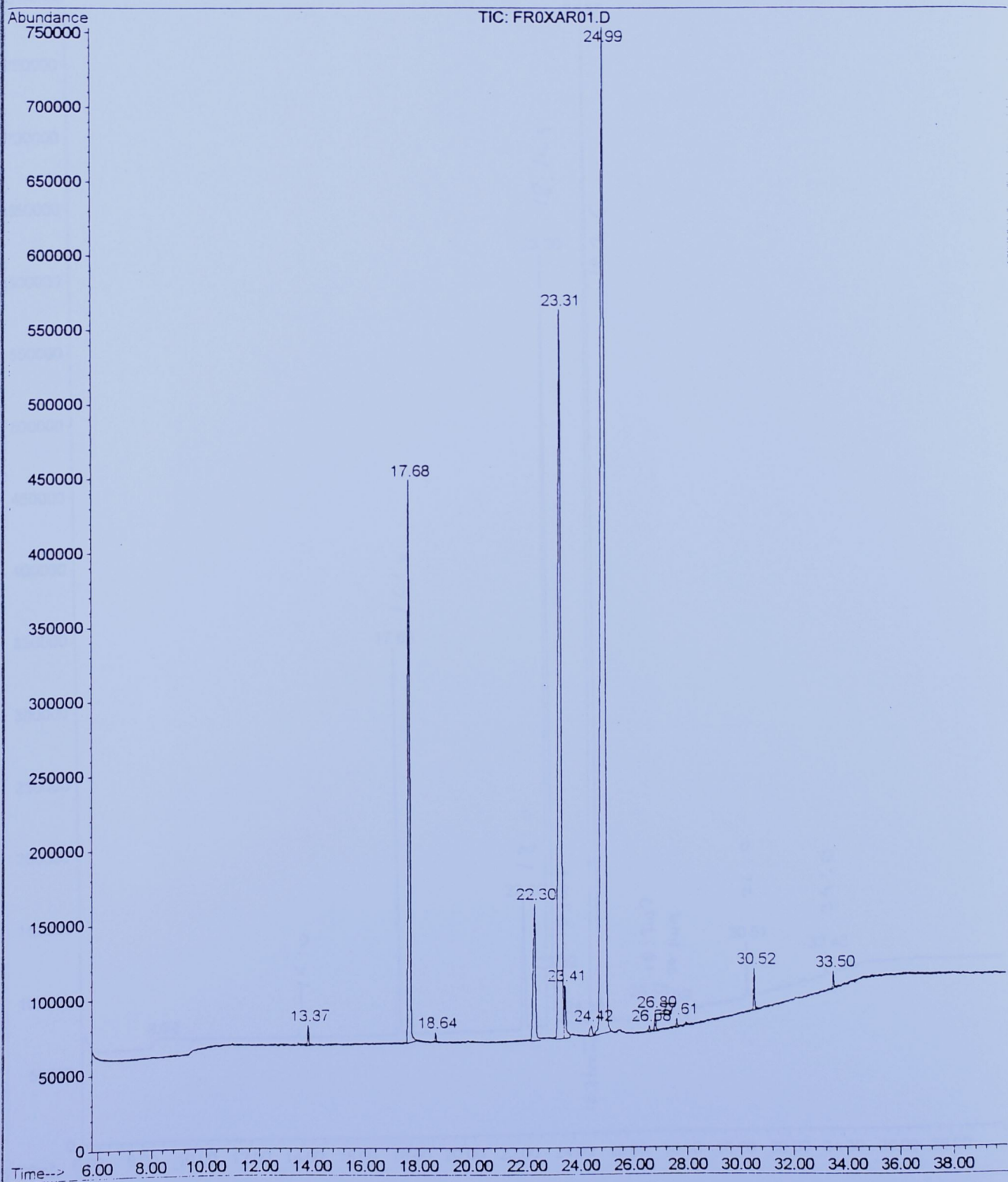

```
File       : D:\FRYOILS\VOXARO1.D
Operator   : NK
Acquired   : 15 Mar 1980   14:16       using AcqMethod NAMABP03
Instrument  : GC/MS Ins
Sample Name: VOO FRESH XARIST 28.5MG NO INTSTD
Misc Info  :
Vial Number: 3
```



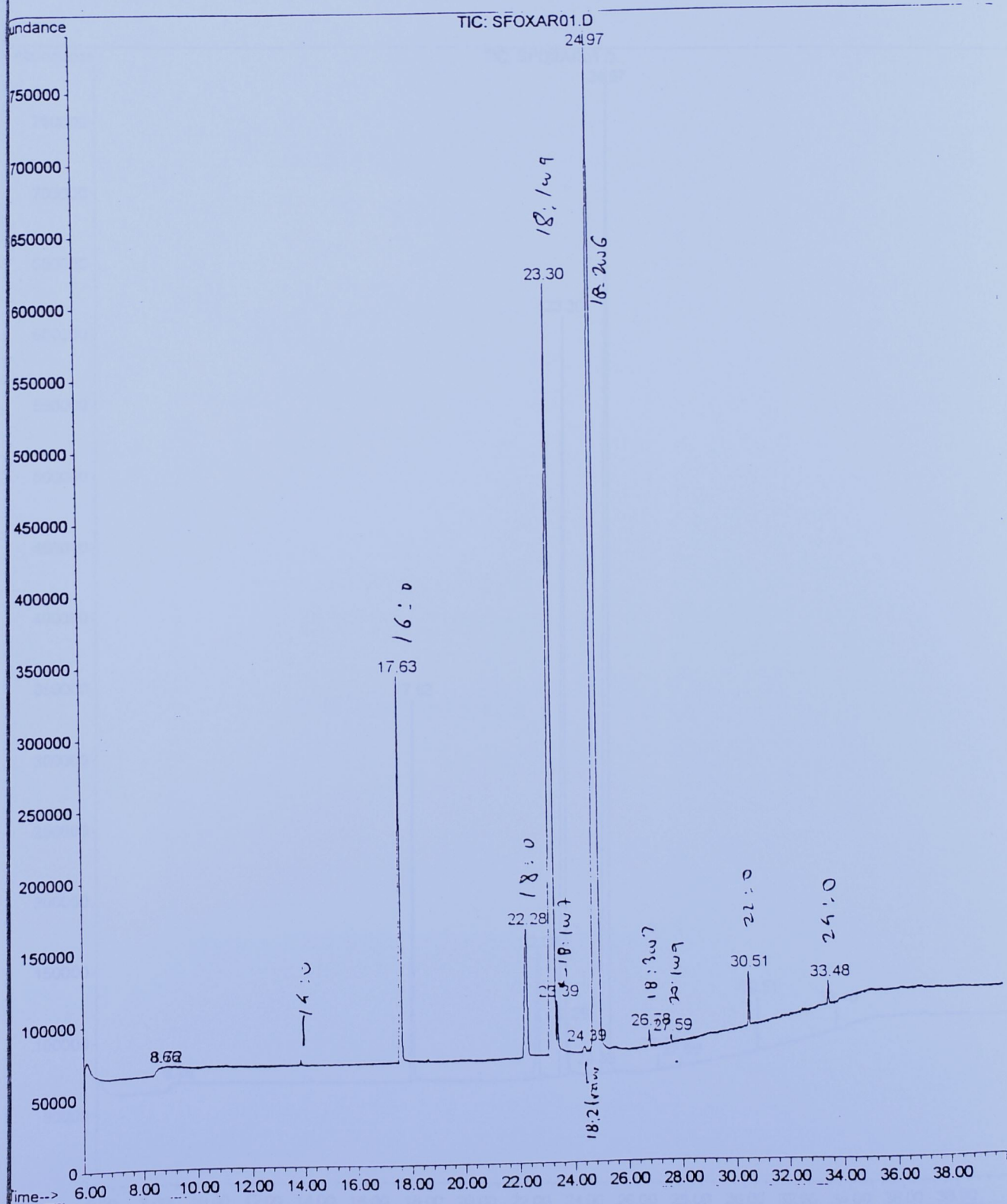
File : D:\FRYOILS\VOXARO1.D
Operator : NK
Acquired : 15 Mar 1980 14:16 using AcqMethod NAMABP03
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: VOO FRESH XARIST 28.5MG NO INTSTD
Misc Info :
Vial Number: 3



File : D:\FRYOILS\FR0XAR01.D
Operator : NK
Acquired : 15 Mar 1980 13:31 using AcqMethod BP031
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: FRIOL FRESH XARIST 100.9MG NO INT STD
Misc Info :
Vial Number: 2



File : D:\FRYOILS\SFOXAR01.D
Operator : NK
Acquired : 15 Mar 1980 12:46 using AcqMethod BP031
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: SUNFLOWER FRESH XARIST 100.6 MG NO INTSTD
Disc Info :
Total Number: 1



File : D:\FRYOILS\SFOXAR01.D
Operator : NK
Acquired : 15 Mar 1980 12:46 using AcqMethod BP031
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: SUNFLOWER FRESH XARIST 100.6 MG NO INTSTD
Misc Info :
Vial Number: 1



ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ... ΠΤΥΧΑΤ

12972

7988

**ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ**

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



* 1 2 9 7 2 *