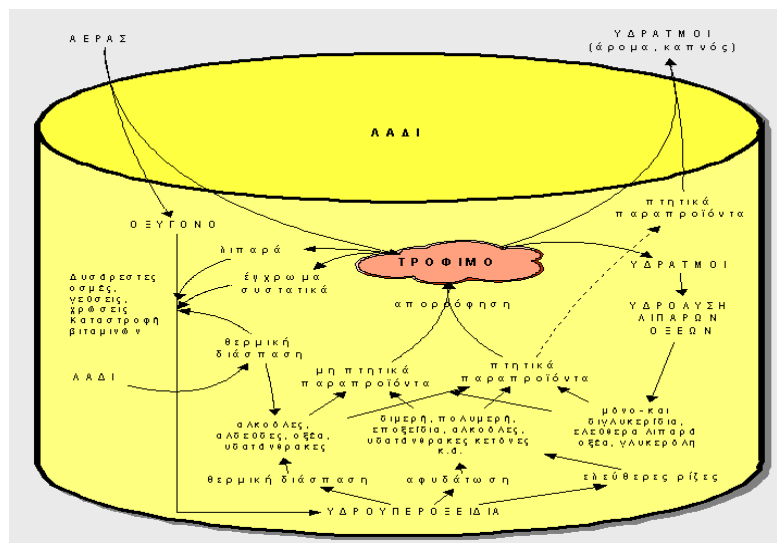


ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ  
της ΕΛΕΝΑΣ ΤΡΟΥΛΛΙΔΟΥ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης ΣΕ  
ΤΗΓΑΝΙΤΕΣ ΠΑΤΑΤΕΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΔΙΑΔΟΧΙΚΩΝ  
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑΤΟΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ  
ΦΥΤΙΚΑ ΕΛΑΙΑ



ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Μπόσκου Γ. (επιβλέπων)

Χίου Α.

Μυλωνά Α.

Αθήνα, Ιούνιος 2005

Ο συγγραφέας και ο επιβλέπων της πτυχιακής διατριβής αυτής επιτρέπουν τη μελέτη και αντιγραφή του περιεχομένου της μόνο σε προσωπικό επίπεδο. Κάθε άλλη χρήση περιορίζεται από το δικαίωμα της πνευματικής ιδιοκτησίας και την υποχρέωση να γίνεται αναφορά της πηγής όταν παραθέτονται αποσπάσματα της διατριβής αυτής.

Αυθεντικά αντίγραφα φέρουν την υπογραφή του συγγραφέα και του επιβλέποντος

Ο συγγραφέας

Ο επιβλέπων

**Αφιερωμένη στους γονείς μου,**

Αλεξάνδρα και Βασίλη, που με την δική τους στήριξη και αγάπη κατάφερα να ξεπεράσω κάθε εμπόδιο. Ως ελάχιστη ένδειξη της ευγνωμοσύνης και της εκτίμησής μου προς αυτούς, τους αφιερώνω την παρούσα πτυχιακή εργασία.

## Ευχαριστίες

Η παρούσα πτυχιακή μελέτη εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2004-2005 στο Εργαστήριο Χημείας-Βιοχημείας-Φυσικοχημείας Τροφίμων, υπό την επίβλεψη του δρ. Γεώργιου Μπόσκου.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Νικόλαο Ανδρικόπουλο, διευθυντή του Εργαστηρίου Χημείας-Βιοχημείας-Φυσικοχημείας Τροφίμων στο οποίο διεξήχθει η πτυχιακή μελέτη.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο καθηγητή μου δρ. Γεώργιο Μπόσκου, που ήταν πάντοτε πρόθυμος να με ακούσει και να με βοηθήσει κατά την πορεία της πτυχιακής μου μελέτης.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω στην δρ. Αντωνία Χίου για το αμείωτο ενδιαφέρον της και την βοήθειά της κατά την οργάνωση του θεωρητικού και πειραματικού μέρους της πτυχιακής μου μελέτης και κατά την εκπόνηση των πειραμάτων υγρής χρωματογραφίας.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στη Φωτεινή Σάλτα για το ενδιαφέρον και την πολύτιμη βοήθεια της σε όλη τη διάρκεια της πτυχιακής μου εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τη δρ. Αναστασία Μυλωνά, την Αγγελική Κουσυντούρη για τη βοήθεια και της κατά την διάρκεια της εργασίας μου στον εργασιακό χώρο, όπως επίσης και την κ. Μαργαρίτα Χρηστέα.

Ευχαριστώ επίσης το Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο για τη διάθεση του εργαστηριακού χώρου και την παραχώρηση των οργάνων για την πραγματοποίηση του πειραματικού μέρους, καθώς και όλο το προσωπικό του εργαστηρίου που ήταν πρόθυμο να με βοηθήσει σε ότι πρόβλημα προέκυπτε.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην πολύ καλή μου φίλη Μαρία Ιωάννου για την στήριξή της και τη συντροφιά της κατά το ακαδημαϊκό έτος.

Έλενα Τρουλλίδου

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

|                                                                                         |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------|
|                                                                                         | ΣΕΛ. |
| ΣΚΟΠΟΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....                                                          | 1    |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....                                                                          | 2    |
| ABSTRACT .....                                                                          | 4    |
| <b>A. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ</b>                                                      |      |
|                                                                                         |      |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΤΟ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑ ΩΣ ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΑΓΕΙΡΕΜΑΤΟΣ .....                                  | 6    |
| 1.1 ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑΤΟΣ .....                                                          | 6    |
| 1.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑΤΟΣ .....                                                          | 7    |
| 1.2.1 Ρηχό τηγάνισμα (pan frying) .....                                                 | 7    |
| 1.2.2 Βαθύ τηγάνισμα (deep-fat frying).....                                             | 7    |
| 1.3 ΕΙΔΗ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΠΟΥ ΤΗΓΑΝΙΖΟΝΤΑΙ .....                                                | 8    |
| 1.3.1 Είδη τροφίμων που είναι βαθέως τηγανισμένα .....                                  | 8    |
| 1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΓΑΝΙΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ .....                                                  | 9    |
|                                                                                         |      |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΛΙΠΗ ΚΑΙ ΕΛΑΙΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΟ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑ                       | 10   |
| 2.1 Τύποι ελαίων και λιπών που χρησιμοποιούνται κατά το τηγάνισμα .....                 | 10   |
| 2.2 Φυσικοχημικές μεταβολές στα ελαια και τα τροφιμα κατα το τηγανισμα .....            | 16   |
| 2.3 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ τροφίμου και ελαίου κατά το τηγάνισμα .....                  | 17   |
| 2.4 Αυτοοξειδωση .....                                                                  | 19   |
| 2.5 Αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά το τηγάνισμα .....                                  | 20   |
| 2.5.1 Υδρόλυση.....                                                                     | 21   |
| 2.5.2 Θερμική Οξείδωση.....                                                             | 21   |
| 2.5.3 Πολυμερισμός .....                                                                | 22   |
| 2.5.4 Ισομερείωση.....                                                                  | 22   |
|                                                                                         |      |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΟ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑ | 24   |
| 3.1 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ .....                                                             | 24   |

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1.1 Πυκνότητα .....                                                        | 24 |
| 3.2.2 Ιξώδες .....                                                           | 24 |
| 3.2.3 Σημείο Καπνού.....                                                     | 25 |
| 3.1.4 Χρώμα.....                                                             | 25 |
| 3.1.5 Δείκτης Διάθλασης.....                                                 | 26 |
| 3.1.6 Ύψος Αφρού .....                                                       | 27 |
| 3.1.7 Απορρόφηση Υπεριώδους Ακτινοβολίας .....                               | 28 |
| 3.1.8 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία .....                                           | 28 |
| 3.1.9 Διηλεκτρική Σταθερά.....                                               | 29 |
| <br>3.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ .....                                                | 30 |
| 3.2.1 Ελεύθερα Λιπαρά Οξέα .....                                             | 30 |
| 3.2.2 Αριθμός Ιωδίου.....                                                    | 31 |
| 3.2.3 Αριθμός Υπεροξειδίου .....                                             | 31 |
| 3.2.4 Αριθμός Ανισιδίνης .....                                               | 32 |
| 3.2.5 Αριθμός Ολικής Οξειδωσης .....                                         | 33 |
| 3.2.6 Αριθμός Καρβονυλίου.....                                               | 33 |
| 3.2.7 Αριθμός Σαπωνοποίησης.....                                             | 34 |
| 3.2.8 Ολικά Πολικά Συστατικά .....                                           | 34 |
| 3.2.9 Πολυμερισμένα Τριγλυκερίδια .....                                      | 36 |
| <br>3.3 ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΗ ΔΟΚΙΜΗ .....                                           | 36 |
| <br>3.4 ΤΑΧΕΙΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ .....                                                | 37 |
| <br>3.5 ΟΡΙΑ ΓΙΑ ΑΠΟΡΡΙΨΗ Η/ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΥ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑΤΟΣ .....  | 38 |
| <br>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ-ΕΠΙΚΥΝΔΙΝΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑΤΟΣ ..... | 42 |
| 4.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΚΙΝΔΥΝΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΠΟΥ ΣΧΕΤΙΖΟΝΤΑΙ ΜΕ ΤΟ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑ .....  | 42 |
| 4.1.1 Υδροϋπεροξειδία .....                                                  | 43 |
| 4.1.2 Υδροξυ-οξέα.....                                                       | 43 |
| 4.1.3 Καρβονυλικές Ενώσεις .....                                             | 44 |
| 4.1.4 Κυκλικά Μονομερή .....                                                 | 44 |

|                                                 |    |
|-------------------------------------------------|----|
| 4.1.5 Διμερή και Πολυμερή.....                  | 45 |
| 4.1.6 Πολυκδικά Αρωματικοί Υδρογονανθρακές..... | 46 |
| 4.1.7 Οξειδωμένες Στερόλες.....                 | 46 |
| 4.1.8 Ακρυλαμίδιο.....                          | 47 |
| 4.1.9 <i>trans, trans</i> -2,4 δεκαδιενάλη..... | 47 |

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗΣ ΤΗΓΑΝΙΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ 50

|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.1 ΘΕΣΗ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΟΣΟΝ ΑΦΟΡΑ ΣΤΑ ΤΗΓΑΝΙΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ.....                | 50 |
| 5.1.1 Πρόσληψη και απορρόφηση λίπους κατά το τηγάνισμα.....            | 50 |
| 5.1.2 Μεταβολές σε βιταμίνες κατά το τηγάνισμα.....                    | 52 |
| 5.1.2.1 Βιταμίνη Ε.....                                                | 52 |
| 5.1.2.2 Βιταμίνη Α.....                                                | 53 |
| 5.1.2.3 Βιταμίνη Β και C .....                                         | 53 |
| 5.1.3 Μεταβολές στη σύσταση μεταλλικών ιόντων κατά το τηγάνισμα .....  | 54 |
| 5.1.3.1 Μεταβολές στο μεταβολισμό των μετάλλων κατά το τηγάνισμα ..... | 54 |
| 5.1.4 Μεταβολές στην πρωτεϊνική σύνθεση κατά το τηγάνισμα.....         | 55 |
| 5.1.5 Μεταβολές στη σύσταση σε υδατάνθρακες κατά το τηγάνισμα .....    | 55 |

## Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ.....                                         | 57 |
| 6.1 Τηγάνισμα τροφίμων .....                                                           | 57 |
| 6.2 Δείγματα και συντήρηση δειγμάτων .....                                             | 58 |
| 6.3 Λυοφυλοποίηση πατατών.....                                                         | 59 |
| 6.4 Παραλαβή <i>trans, trans</i> -2,4 δεκαδιενάλη.....                                 | 59 |
| 6.5 Κατασκευή πρότυπης καμπύλης αναφοράς της <i>trans, trans</i> -2,4 δεκαδιενάλης.... | 60 |

## Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....                                          | 62 |
| 7.1 Αποτελέσματα υγρασίας.....                                         | 63 |
| 7.1 Πρότυπη καμπύλη <i>trans, trans</i> -2,4 δεκαδιενάλης .....        | 64 |
| 7.2 Χρωματογράφημα πρότυπης <i>trans, trans</i> -2,4 δεκαδιενάλης..... | 64 |

|                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7.2 Αποτελέσματα συγκέντρωσης <i>trans, trans</i> -2,4 δεκαδιενάλης.....                                                           | 65 |
| 7.3 Χρωματογραφήματα προσδιορισμού <i>trans,trans</i> -2,4- δεκαδιενάλης στο δείγμα πατάτας κατά το τηγάνισμα σε βαμβακέλαιο ..... | 67 |
| 7.3 Αποτελέσματα προσδιορισμού απορροφηθέντος ελαίου και <i>trans, trans</i> -2,4 δεκαδιενάλης/ g απορροφηθέντος ελαίου .....      | 68 |
| <br>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ                                                                                             | 72 |
| 8.2 Συμπεράσματα .....                                                                                                             | 84 |
| <br>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ                                                                                                                   | 85 |

## ΣΚΟΠΟΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Το τηγάνισμα των τροφίμων και ειδικά της πατάτας, ως μέθοδος προετοιμασίας φαγητού θεωρείται από τους περισσότερο διαδεδομένους ανά την υφήλιο. Κατά το τηγάνισμα χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι φυτικών και ζωικών ελαίων με χαρακτηριστικό εκπρόσωπο το ηλιέλαιο. Έχει αποδειχθεί ότι με τη θέρμανση του ελαίου σχηματίζονται ενώσεις που όχι μόνο στερούνται διατροφικής-θρεπτικής αξίας αλλά προκαλούν αξιοσημείωτες συνέπειες στον οργανισμό όπως π.χ. τοξικά φαινόμενα, διαταραχές ενζυμικών συστημάτων, καταστροφή βιταμινών κτλ. Η ανησυχία όσον αφορά τις διαιτητικές πτυχές και την ασφάλεια των ελαίων και λιπών που υφίστανται αποσύνθεση κατά το τηγάνισμα ολοένα και αυξάνεται.

Η *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλη είναι μια από τις περισσότερο κυτταροτοξικές αλδεΐδες που σχηματίζεται από την οξείδωση δύο πολυακόρεστων λιπαρών οξέων, του λινελαϊκού και του αραχιδονικού και τα επίπεδά της παρέχονται εξ' ολοκλήρου από την κατανάλωση λίπους.

Η *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλη έχει ανιχνευθεί και ποσοτικοποιηθεί σε έλαια τηγανίσματος (ηλιέλαιο, ελαιόλαδο, μίγμα σπορελαίων). Έχει βρεθεί ότι η συγκέντρωσή της στο έλαιο αυξάνεται κατά τη διάρκεια διαδοχικών τηγανισμάτων με το ίδιο έλαιο τόσο κατά την εφαρμογή τηγανίσματος υπό συνθήκες οικιακού τηγανίσματος όσο και κατά το τηγάνισμα σε φριτέζα. Καθώς γνωρίζουμε ότι το έλαιο τηγανίσματος προσροφάται στο τρόφιμο, σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη αφενός του κατά πόσο η αλδεΐδη ανευρίσκεται στο τρόφιμο και αφετέρου στη περίπτωση που συμβαίνει αυτό, η ποσοτικοποίηση της στο τρόφιμο και η εύρεση της πιθανής εξάρτησης της ποσότητας δεκαδιενάλης που προσδιορίζεται στο τρόφιμο, από το είδος του ελαίου, το είδος τηγανίσματος και τον αριθμό διαδοχικών τηγανισμάτων. Για το σκοπό αυτό τηγανίστηκαν πατάτες τόσο σε φριτέζα όσο και σε τηγάνι, με χρησιμοποίηση 5 διαφορετικών ελαίων τηγανίσματος: Bonfrito, Ηλιέλαιο, Βαμβακέλαιο, Φοινικέλαιο, Ελαιόλαδο, κατά τη διάρκεια 8 διαδοχικών διαδικασιών τηγανίσματος.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλη αποτελεί παραπροϊόν τηγανίσματος ελαίου και σχηματίζεται μέσω της οξειδωτικής αποσύνθεσης των πολυακόρεστων τριγλυκεριδίων. Η αλδεΰδη αυτή έχει ανιχνευτεί και ποσοτικοποιηθεί σε έλαια τηγανίσματος, τόσο υπό συνθήκες οικιακού τηγανίσματος όσο και κατά το τηγάνισμα σε φριτέζα. Επίσης, έχει ανιχνευτεί και ποσοτικοποιηθεί σε έλαια τηγανίσματος εστιατορίων. Εμφανίζει κυτταροτοξικές και γονιδοτοξικές επιδράσεις. Επίσης μεταβάλλει τα επίπεδα γλουταθειόνης και εμπλέκεται στη διαδικασία οξειδωσης της LDL λιποπρωτεΐνης και της αθηρογένεσης.

Στην παρούσα πτυχιακή μελέτη, μελετήθηκε για πρώτη φορά η παρουσία *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης απευθείας σε τηγανισμένο τρόφιμο (πατάτα). Επιπλέον μελετήθηκε η επίδραση του είδους και του βαθμού υποβάθμισης του ελαίου που χρησιμοποιείται για τηγάνισμα. Γι' αυτό το σκοπό χρησιμοποιήθηκαν προτηγανισμένες πατάτες εμπορικά διαθέσιμες και 5 διαφορετικά έλαια τηγανίσματος: Bonfrito, Ηλιέλαιο, Βαμβάκελαιο, Φοινικέλαιο, Ελαιόλαδο, κατά τη διάρκεια 8 διαδοχικών διαδικασιών τηγανίσματος, τόσο υπό συνθήκες ρηχού όσο και βαθύως τηγανίσματος. Η παραλαβή *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης από το τρόφιμο πραγματοποιήθηκε με εκχύλιση με μεθανόλη. Η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης έγινε με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC).

Στις τηγανιτές πατάτες που μελετήθηκαν το % ποσοστό του απορροφηθέντος ελαίου στα δείγματα πατάτας κυμάνθηκε μεταξύ 5%-19% περίπου στο σύνολο των ελαίων που χρησιμοποιήθηκαν, με το υψηλότερο ποσοστό να εμφανίζεται στο ηλιέλαιο και το χαμηλότερο στο ελαιόλαδο. Όσον αφορά την παρουσία *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης στην τηγανιτή πατάτα, κατά το διαδοχικό ρηχό τηγάνισμα παρουσιάστηκε κορύφωση στην παραχθείσα ποσότητα της αλδεΰδης αυτής στο τρόφιμο, στο 3<sup>ο</sup> - 4<sup>ο</sup> τηγάνισμα σε όλα τα έλαια τηγανίσματος. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίστηκε κατά το τηγάνισμα με ηλιέλαιο και η μικρότερη κατά το τηγάνισμα με ελαιόλαδο. Κατά το διαδοχικό βαθύ τηγάνισμα παρουσιάστηκε μια πτώση στη παραγόμενη *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλη κατά το 7<sup>ο</sup> τηγάνισμα και υψηλότερη συγκέντρωση εμφανίστηκε κατά το τηγάνισμα με ηλιέλαιο. Σχεδόν σε όλα τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν, η χαμηλότερη ποσότητα *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης στην πατάτα παρουσιάστηκε κατά το 1<sup>ο</sup> τηγάνισμα. Το περιεχόμενο ποσό *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης σε μια μερίδα πατάτες βρέθηκε να εξαρτάται από το έλαιο που χρησιμοποιήθηκε, από την υποβάθμιση του

ελαίου, όσο και από τη μέθοδο τηγανίσματος. Σε όλες τις περιπτώσεις, μεγαλύτερη συγκέντρωση *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης στις πατάτες, προσδιορίστηκε κατά το βαθύ τηγάνισμα. Όπως και στην περίπτωση των ελαίων τηγανίσματος, ο σχηματισμός *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης στο τρόφιμο, βρέθηκε να ευνοείται σε υψηλής ακορεστότητας έλαια.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων της *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης στο έλαιο που απορροφάται από το δείγμα πατάτας της εργασίας αυτής με τα αποτελέσματα προσδιορισμού της στο έλαιο τηγανίσματος από προγενέστερες μελέτες, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι κρίνεται σκόπιμος ο προσδιορισμός της *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης όχι μόνο στο έλαιο τηγανίσματος αλλά και στο τηγανισμένο τρόφιμο στο οποίο φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις της αλδεΐδης είναι αυξημένες.

## ABSTRACT

*trans, trans*-2,4-decadienal is a by-product of fried oil, formed through the oxidative deterioration of polyunsaturated triglycerides. This aldehyde has been found and quantified both in oils used for domestic frying and deep frying. Furthermore, this aldehyde has been found and quantified in oils used for frying in restaurants. It has also been documented that *trans, trans*-2,4-decadienal has cytotoxic and genotoxic effects. *trans, trans*-2,4-decadienal was found to change cell glutathione levels, promote LDL oxidation in plasma and substantially the development of atherogenesis.

In the present study, *trans, trans*-2,4-decadienal was detected directly in fried foods (potatoes), for the first time. Moreover, the effect of oil type and the degree of deterioration was studied. Five different oils (bonfrito, sunflower oil, cottonseed oil, palm oil, olive oil) were used for the preparation of French-fries in two different frying conditions: deep frying and pan frying, during eight successive frying sessions. The isolation of *trans, trans*-2,4-decadienal was performed by extraction with methanol. The identification and quantification was performed by HPLC analysis.

The percentage % of the oil uptake of fried potatoes, fluctuated between 5%-19%. The quantity of *trans, trans*-2,4-decadienal, during successive pan frying shows a peak at the 3<sup>rd</sup>-4<sup>th</sup> frying session. The highest concentration of *trans, trans*-2,4-decadienal was detected in sunflower oil and the lowest in olive oil. The quantity of *trans, trans*-2,4-decadienal decreased during successive deep frying at the 7<sup>th</sup> frying session and the highest concentration was found in sunflower oil. In almost all oils used for frying, the lowest concentration of *trans, trans*-2,4-decadienal was observed during the 1<sup>st</sup> frying session. The quantities of *trans, trans*-2,4-decadienal in a portion of fried potatoes was found to be dependent on the oil used, on the oil deterioration and on the frying process. In all cases tested, the highest concentration of *trans, trans*-2,4-decadienal was detected during deep frying. The formation of *trans, trans*-2,4-decadienal was found to be promoted by high unsaturated oil.

Taking into account the quantity of *trans, trans*-2,4-decadienal found in oils from previous studies and comparing that with the quantity of that found in the oil absorbed from the food, it is concluded that quantification of *trans, trans*-2,4-decadienal should be performed directly on food, since differences between these values are observed.

## ***A. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ***

## **Κεφάλαιο 1: Το τηγάνισμα ως μέθοδος μαγειρέματος**

### **1.1.Ιστορία του τηγανίσματος**

Το τηγάνισμα ως μέθοδος προετοιμασίας φαγητού χρησιμοποιούνταν από το 1600 π.Χ. από τους αρχαίους Αιγυπτίους. Αναφορές στο τηγάνισμα μπορούν να βρεθούν από την εποχή όπου καταγράφεται η χρήση των δοχείων και των τηγανιών. Φαίνεται αργότερα, ότι από τα δοχεία και τα τηγάνια τα οποία συγκρατούσαν τους ζωμούς μαγειρέματος, ανακαλύφθηκε το τηγάνισμα ως χαρακτηριστικός τρόπος προετοιμασίας του φαγητού (Boskou, 2003).

Το τηγάνισμα είναι μια πολύ διαδεδομένη και ιδιαίτερα ευπροσάρμοστη μέθοδος που χρησιμοποιείται σε εταιρείες τροφοδοσίας και σε οικιακή χρήση. Τα τρόφιμα τηγανίζονται για να αναπτύξουν επιθυμητά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που αφορούν στα: χρώμα, γεύση και υφή. Τα έλαια και τα λίπη χρησιμοποιούνται στο τηγάνισμα ως μέσο μεταφοράς της θερμότητας από το τηγάνι ή τη φριτέζα και απορροφώνται από το τρόφιμο. Το ποσοστό ελαίου που απορροφάται από το τρόφιμο εξαρτάται από τον τύπο του τροφίμου και το μέσο που χρησιμοποιείται για το τηγάνισμα και κυμαίνεται από 4% του ολικού βάρους του τροφίμου μέχρι 14% (Boskou, 2003).

### **1.2 Μέθοδοι τηγανίσματος**

Στην ουσία τηγάνισμα αποτελεί η βύθιση και το μαγείρεμα του τροφίμου σε θερμό λάδι. Περιλαμβάνει μεταφορά θερμότητας και μάζας καθώς και πολύπλοκες αντιδράσεις μεταξύ τροφίμου και μέσου τηγανίσματος. Σκοπός του τηγανίσματος είναι το γρήγορο μαγείρεμα και η δημιουργία μοναδικής υφής, χρώματος, γεύσης και κρούστας. (Saguy, 2003).

Το τηγάνισμα είναι μια διαδικασία αφυδάτωσης με 3 ιδιαίτερα χαρακτηριστικά:

1. υψηλή θερμοκρασία ελαίου (160-180 °C), η οποία επιτρέπει την ταχεία μεταφορά θερμότητας και τη συντόμευση του χρόνου μαγειρέματος.
2. θερμοκρασία του προϊόντος που δεν ξεπερνά τους 100°C.
3. ελάχιστη διύλιση των υδατοδιαλυτών ενώσεων από το τρόφιμο στο έλαιο (Saguy, 2003).

Η διαδικασία τηγανίσματος χωρίζεται σε δύο διακριτές κατηγορίες, το τηγάνισμα σε τηγάνι, ρηχό τηγάνισμα (pan frying) και το τηγάνισμα σε φριτέζα, βαθύ τηγάνισμα (deep frying). Το βαθύ τηγάνισμα μπορεί να διακριθεί σε (α) συνεχόμενη διαδικασία, όπως στα πατατάκια (potato chips) και (β) σε διαλείπον τηγάνισμα, όπως συμβαίνει σε

πολλά εστιατόρια και σπίτια (Artman, 1969). Ο Bognar (1998) συμπεριλαμβάνει και το ψήσιμο στο φούρνο με ή χωρίς τη χρησιμοποίηση ελαίου ή λίπους, ως μέθοδο τηγανίσματος, για κυρίως πρωτεϊνούχα τρόφιμα.

### **1.2.1 Ρηχό τηγάνισμα (pan frying)**

Το τρόφιμο τηγανίζεται σε έλαιο ή λίπος του οποίου η στάθμη δεν ξεπερνά το ύψος του τροφίμου. Χρησιμοποιούνται εστίες θέρμανσης, τηγάνια ρηχά με χοντρό ή λεπτό πάτο, κεραμικά τηγάνια κ.α. Το τηγάνισμα σε ρηχό επίπεδο ελαίου και συνεχή ανάδευση ονομάζεται σοτάρισμα. Τα έλαια ή λίπη που χρησιμοποιούνται είναι ελαιόλαδο, σπορέλαια, μείγματα σπορελαίων, φοινικέλαιο, μαργαρίνες, φρέσκο βούτυρο, λαρδί, ξύγκι. Σκοπός του ρηχού τηγανίσματος είναι να αποκτήσει το τρόφιμο τα ιδιαίτερα εκείνα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τηγανιτού που οφείλονται κυρίως στην ομοιογενή θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία και την απορρόφηση εδωδίου ελαίου (Boskou, 2003). Η θερμότητα μεταδίδεται με μεταφορά στο έλαιο ή στο λίπος και η θερμοκρασίες κυμαίνονται από 120 μέχρι 180° C. Κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος σε ρηχό επίπεδο ελαίου, υπάρχει μια υψηλή αναλογία επιφάνειας/όγκου, επαφή με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες. Το προϊόν το οποίο πρόκειται να τηγανιστεί παραμένει ακάλυπτο από το έλαιο. Ως αποτέλεσμα η απώλεια αντιοξειδωτικών αναμένεται να λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερη έκταση.

Παρόλο που τα λίπη τα οποία χρησιμοποιούνται στο ρηχό τηγάνισμα υφίστανται αποσύνθεση σε μικρό χρονικό διάστημα, ελάχιστη ποσότητα είναι διαθέσιμη για απορρόφηση από το τρόφιμο, αφού οι ποσότητες που χρησιμοποιούνται είναι μικρές (Boskou, 2003).

### **1.2.2. Βαθύ τηγάνισμα (deep-fat frying)**

Το βαθύ τηγάνισμα είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος που χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες τροφίμων και σε υπηρεσίες τροφοδοσίας (Boskou, 2003). Κατά την εκτέλεση του τηγανίσματος, νωπή ύλη αφήνεται σε ζεστό έλαιο, σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 140 μέχρι 220° C. Χρησιμοποιείται αρκετό έλαιο ώστε να καλύψει το τρόφιμο. Το έλαιο είναι αρκετά καυτό ώστε να σφραγίσει την επιφάνεια του τροφίμου και να δημιουργήσει μια μορφή κρούστας. Η θερμότητα μεταφέρεται με αγωγή από το καυτό έλαιο στην επιφάνεια του κρούου προϊόντος (Vitrac *et al.*, 2000). Το αποτέλεσμα προερχόμενο από το βαθύ τηγάνισμα είναι η δημιουργία ενός τροφίμου με

χαρακτηριστική μορφή. Η εξωτερική ζώνη αποτελείται από την περιοχή επιφάνειας, η οποία είναι γενικά ομαλή και έχει χρυσο-καφέ χρώμα το οποίο είναι αποτέλεσμα αμαύρωσης ή αντίδρασης Maillard, που λαμβάνει χώρα όταν υδατάνθρακες και πρωτεΐνες βρίσκονται στο προϊόν και αντιδρούν, παρουσία θερμότητας. Το δεύτερο τμήμα της εξωτερικής ζώνης είναι η κρούστα εξωτερικής επιδερμίδας που σχηματίζεται στο τρόφιμο με αφυδάτωση κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος (Stevenson *et al.*, 1984).

Η εσωτερική ζώνη ή πυρήνας είναι μαγειρεμένη και υγρή και παράγεται μεμονωμένα, από το τρόφιμο το οποίο τηγανίζεται. Το γεγονός ότι η εσωτερική ζώνη μπορεί να ψηθεί, οφείλεται στην εισχώρηση της θερμότητας και συνεπάγεται αλλαγές στη γεύση και στην υφή.

### **1.3 Είδη τροφίμων που τηγανίζονται**

Για δεκαετίες, οι καταναλωτές επιθυμούσαν τηγανιτά προϊόντα εξαιτίας του μοναδικού συνδυασμού γεύσης-υφής. Η τεχνολογία του τηγανίσματος έχει ρίζες και εξελίχθηκε γύρω από τη Μεσόγειο λόγω της επιρροής του ελαιολάδου (Varela *et al.*, 1988).

Παραδοσιακά, μπορούν να παραχθούν διαφορετικά τελικά προϊόντα και αυτό εξαρτάται από τον ειδικό τους όγκο: υδαρή προϊόντα καλυμμένα από μια ξηρή κρούστα, όπως είναι οι τηγανιτές πατάτες, οι λουκουμάδες (doughnuts), τηγανιτό κοτόπουλο, κροκέτες κτλ. και εντελώς ξηρά, εύθραυστα προϊόντα όπως πατατάκια (potato chips) (Vitrac *et al.*, 2000).

#### **1.3.1 Είδη τροφίμων που είναι βαθέως τηγανισμένα :**

Τα συνηθέστερα τηγανισμένα τρόφιμα είναι τα ακόλουθα: τρόφιμα ευκολίας, όπως διάφορες μερίδες κοτόπουλου, ψαριού και προϊόντα λαχανικών, βουτυρωμένες και επικαλυμμένες με ψωμί, προτηγανισμένες πατάτες, πατατάκια διαφόρων γεύσεων, προϊόντα ξηρών καρπών, σνακ που βασίζονται στο καλαμπόκι, τα οποία τηγανίζονται και πακετάρονται, αποθηκεύονται σε θερμοκρασία δωματίου και ακολούθως καταναλώνονται πριν τη λήξη τους (Kochhar, 1999).

### **1.4 Ιδιότητες τηγανιτών τροφίμων**

Τα λίπη και τα έλαια παίζουν σημαντικό λειτουργικό και οργανοληπτικό ρόλο στα τηγανισμένα τρόφιμα. Είναι υπεύθυνα για τη μεταφορά, την προαγωγή και την απελευθέρωση της γεύσης άλλων συστατικών, όπως επίσης και για την αλληλεπίδραση

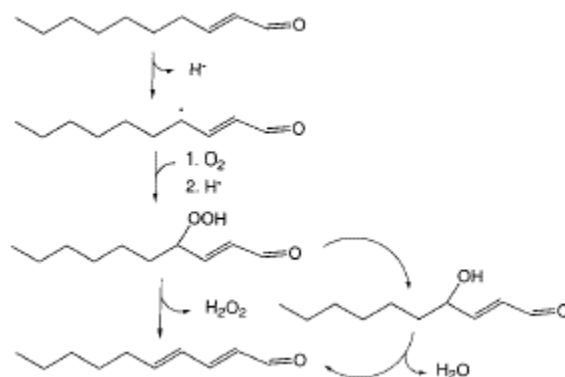
τους με άλλα συστατικά του τροφίμου ώστε να αναπτύξουν την υφή και τα γευστικά χαρακτηριστικά των τηγανιτών τροφίμων (Giese, 1996).

Ένας από τους βασικότερους σκοπούς του τηγανίσματος είναι να γίνονται τα τρόφιμα πιο αποδεκτά προς βρώση. Όταν τα τρόφιμα τηγανίζονται, το καυτό λίπος που χρησιμοποιείται και εισχωρεί στο προϊόν, αντικαθιστά μέρος του νερού που περιέχει και το κάνει αισθητά πιο εύγευστο. (Varela *et al.*, 1988).

Η τυπική γεύση που έχουν τα τηγανιτά τρόφιμα αποδίδεται κυρίως στην αποικοδόμηση που υφίσταται το λίπος και στα προϊόντα του (Pokorny, 1988). Τα πτητικά προϊόντα της οξειδωσης του λινελαϊκού οξέος, όπως είναι οι διενάλες, οι αλκανάλες, οι λακτόνες, οι υδρογονάνθρακες και διάφορες κυκλικές ενώσεις είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες γεύσης που βρέθηκαν στα τηγανιτά τρόφιμα. Τα προϊόντα οξειδωσης του ελαϊκού οξέος δεν παίζουν σημαντικό ρόλο, ως παράγοντες συμβολής στη γεύση των τηγανιτών τροφίμων (Pokorny, 1988).

Η 2,4-δεκαδιενάλη και η 2-επτανάλη είναι προϊόντα αποικοδόμησης του λινολενικού οξέος και υποστηρίζεται ότι συμβάλλουν σημαντικά στην οσμή που προσδίδει το βαθύ τηγάνισμα. Η επίδραση αυτών των προϊόντων, όταν παράγονται έμμεσα και σε χαμηλά επίπεδα, στη γεύση που προσδίδουν στα βαθέως τηγανισμένα τρόφιμα δεν είναι απόλυτα αντιληπτή, αν και τρόφιμα τηγανισμένα σε έλαια υψηλής περιεκτικότητας σε ελαϊκό οξύ έχουν μικρότερη ένταση όσον αφορά στη γεύση των βαθέως τηγανιτών τροφίμων.

Η 2,4-δεκαδιενάλη πιθανόν να σχηματίζεται από τη 2-δεκενάλη, η οποία παράγεται από την αποσύνθεση των ακόρεστων ανθρακικών αλυσίδων τριγλυκεριδίων (Warner *et al.*, 2001).



**Σχήμα 1:** Πιθανός μηχανισμός παραγωγής 2,4-δεκαδιενάλης από τη 2-δεκενάλη (Warner *et al.*, 2001).

Διάφορα ειδικά συστατικά από τηγανισμένες ουσίες συμβάλλουν στη δημιουργία της συνολικής γεύσης. Έτσι είναι εύκολο να διακρίνουμε μεταξύ διαφορετικών γεύσεων τηγανιτών τροφίμων. Οι κύριες χημικές διαδικασίες που έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία γεύσης μελετήθηκαν από τον Pokorny (1999).

## **Κεφάλαιο 2: Λίπη και έλαια που χρησιμοποιούνται κατά το τηγάνισμα**

### **2.1 Τύποι ελαίων και λιπών που χρησιμοποιούνται κατά το τηγάνισμα**

Η σταθερότητα κατά την θέρμανση των λιπών και ελαίων κατά το τηγάνισμα είναι ζωτικό κριτήριο στην επιλογή τους για τη βιομηχανία τροφοδοσίας, σε αντιπαράθεση με το μαγείρεμα στο σπίτι, όπου τα λίπη συνήθως χρησιμοποιούνται μία με δύο φορές και μετά απορρίπτονται. Οι διατροφικές και διαιτητικές απαιτήσεις όπως είναι το χαμηλό περιεχόμενο σε trans λιπαρά οξέα και ένα χαμηλό επίπεδο σε κορεσμένα λιπαρά οξέα παίζουν κι αυτά ρόλο στην επιλογή του λίπους ή του ελαίου που χρησιμοποιείται κατά το τηγάνισμα (Gertz *et al.*, 2000). Σημαντικά χαρακτηριστικά του βιομηχανικού τηγανίσματος είναι επίσης το υψηλό σημείο καπνού, ο μικρός αφρισμός, το χαμηλό σημείο τήξης και ο ήπιος χρωματισμός (Kochhar, 2000).

Οι λιπαρές ύλες που χρησιμοποιούνται στο τηγάνισμα, μπορεί να αποτελούνται από μη υδρογονωμένα λίπη και έλαια ή από υδρογονωμένα προϊόντα τα οποία παρασκευάζονται με ειδικές μεθόδους:

- Τα ρευστά λίπη που χρησιμοποιούνται στο τηγάνισμα παρασκευάζονται από εξευγενισμένα, άοσμα και έλαια όπως είναι το αραβοσιτέλαιο, το φοινικέλαιο, το βαμβακέλαιο, το ηλιέλαιο, το σογιέλαιο, το φυσικέλαιο, το συναπποσπορέλαιο, το έλαιο από σπόρους canola και το έλαιο από σπόρους καρδάμου. Επίσης χρησιμοποιείται το ελαιόλαδο, σε διάφορα είδη: παρθένο, εξευγενισμένο κτλ.
- Διαχωρισμένα σε κλάσματα υδρογονωμένα έλαια. Τα στερεά λίπη αποτελούνται από την παλμιτική στεαρίνη, το λίπος καρύδας, το φοινικοπηρυνέλαιο, το λαρδί, το ζωικό λίπος (ξύγκι) και διάφορα μείγματα βουτύρου με διαφορετικά σημεία τήξης και διαφορετικούς δείκτες στερεού λίπους (Boskou, 2003).

Στις μέρες μας, στο Ηνωμένο Βασίλειο και σε άλλες Ευρωπαϊκές χώρες, χρησιμοποιούνται εναλλακτικά φυτικά έλαια για το τηγάνισμα, τα οποία τιτλοφορούνται ως εξευγενισμένο έλαιο από σπόρους καρδάμου, μερικώς υδρογονωμένο έλαιο από σπόρους καρδάμου, μίξεις φοινικέλαιου/ ελαίου από σπόρους καρδάμου ή σογιελαίου.

### **Αραβοσιτέλαιο**

Το έλαιο αυτό χρησιμοποιείται στις σαλάτες και στο τηγάνισμα, ενώ αποτελεί επίσης συστατικό της μαργαρίνης (Yanishlieva *et al.*, 2001). Είναι ένα από τα περισσότερα ακόρεστα έλαια με τιμή Ιωδίου IV=110-128 (Sherwin, 1990).

Το αραβοσιτέλαιο είναι προϊόν του υγρού ή ξηρού αλέσματος του καλαμποκιού *Zea Mays* και το περιεχόμενό του σε λιπαρά οξέα είναι μεγαλύτερο από 1,5%, ποσοστό μεγαλύτερο από άλλα κοινότυπα φυτικά σπορέλαια. Οι τοκοφερόλες αντιπροσωπεύουν το 0,1% του ασαπωνοποίητου κλάσματος, συνεπώς αυτές ευθύνονται για την υψηλή του σταθερότητα (Sonntag, 1979).

Όταν εξετάστηκε και συγκρίθηκε η οξειδωτική σταθερότητα ορισμένων φυτικών ελαίων και λιπών στη θερμοκρασία τηγανίσματος, οι Gertz *et al.*, (2000) συμπέραναν ότι το αραβοσιτέλαιο είναι πιο σταθερό από το σογιέλαιο και το έλαιο από σπόρους σιναπιού. Αυτό υποδεικνύει ότι η σταθερότητα των φυτικών ελαίων στη θερμοκρασία τηγανίσματος είναι μια λειτουργία που δεν εξαρτάται μόνο από τη περιεκτικότητα σε ακόρεστα λιπαρά οξέα (Gertz *et al.*, 2000).

### **Βαμβακέλαιο**

Το Βαμβακέλαιο προέρχεται από τους σπόρους του φυτού *Gossipium hirsutum* και είναι ένα από τα κύρια εδώδιμα έλαια στις ΗΠΑ (Sonntag, 1979). Το εξευγενισμένο βαμβακέλαιο χρησιμοποιείται κυρίως για εδώδιμους σκοπούς, για την παρασκευή μαργαρίνης και μειγμάτων βουτύρου, ως έλαιο για τηγάνισμα αλλά και ως έλαιο για τις σαλάτες. Ένα χαρακτηριστικό με το οποίο μπορούμε να διακρίνουμε το βαμβακέλαιο από άλλα έλαια του εμπορίου, είναι η περιεκτικότητά του στα κορεσμένα λιπαρά οξέα αραχιδικό (C20), βεχενικό (C22) και λιγνοκηρικό (C24), κορεσμένα λιπαρά οξέα (Yanishlieva *et al.*, 2001).

Το βαμβακέλαιο περιέχει τοκοφερόλες, οι οποίες συμβάλλουν στη σταθερότητά του, το εξευγενισμένο όμως βαμβακέλαιο μπορεί να εμπλουτιστεί με επιπρόσθετα αντιοξειδωτικά (Lagouri and Boskou, 1996). Η συγκέντρωση του ελαίου σε τοκοφερόλες κυμαίνεται από 136 μέχρι 674 mg/ Kg για την α-τοκοφερόλη και από 138 μέχρι 750 mg/ Kg για την γ-τοκοφερόλη (Codex Alimentarius Commission, 1997).

### **Ελαιόλαδο**

Είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο έλαιο σε χώρες που βρίσκονται γύρω από τη Μεσόγειο. Σε αντίθεση με άλλα φυτικά έλαια, το ελαιόλαδο μπορεί να καταναλωθεί ως

τρόφιμο χωρίς να έχει εξευγενιστεί ή να έχει περάσει από οποιαδήποτε άλλη χημική επεξεργασία (Sonntag, 1979). Στο ελαιόλαδο πέραν των τριγλυκεριδίων που περιέχει, ανευρίσκονται σε μικρές ποσότητες και ελεύθερα λιπαρά οξέα, γλυκερόλη, φωσφατίδια, χρωστικές ουσίες, πολυφαινόλες, υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, ενώσεις που προσδίδουν γεύση, στερόλες και αταυτοποίητες ρητινώδεις ουσίες (Kiritsakis, 1991).

Σε μεγαλύτερο ποσοστό τα λιπαρά οξέα των τριγλυκεριδίων του ελαιολάδου είναι το ελαϊκό οξύ (18:1), το λινελαϊκό οξύ (18:2), το παλμιτικό οξύ (16:0), το στεατικό οξύ (18:0) και το παλμιτελαϊκό οξύ (16:2) (Kiritsakis, 1991).

Οι Andrikopoulos *et al.*, (2002a) εξέτασαν την συμπεριφορά του Παρθένου Ελαιολάδου και ενός Μείγματος Φυτικών Ελαίων εμπορικά διαθέσιμου, κατά τη διάρκεια 10 διαδοχικών διαδικασιών τηγανίσματος σε τηγάνι (ρηχό τηγάνισμα) χρησιμοποιώντας πατάτες εμπορίου σε θερμοκρασία 180°C για μια περίοδο 60 λεπτών και κατά τη διάρκεια 10 διαδοχικών τηγανισμάτων σε φριτέζα (βαθύ τηγάνισμα) σε θερμοκρασία 170°C για μια περίοδο 120 λεπτών. Αυτές είναι τυπικές συνθήκες Ελληνικού εγχώριου τηγανίσματος. Η αύξηση του σχηματισμού πολικών ενώσεων κατά τη διάρκεια διαδοχικών τηγανισμάτων αυξάνει με το βαθμό ακορεστότητας του ελαίου και γι' αυτό το λόγο υψηλά επίπεδα ολικών πολικών ενώσεων παρατηρήθηκαν για μείγματα φυτικών ελαίων, και αυτό αποδίδεται στο υψηλό τους περιεχόμενο σε λινελαϊκό οξύ. Ακόμα το βαθύ τηγάνισμα σε παρθένο ελαιόλαδο, φάνηκε ότι διατηρεί μια υψηλότερη περίοδο επαγωγής κατά τη διάρκεια της διαδικασίας του τηγανίσματος χωρίς αναπλήρωση ελαίου (Andrikopoulos *et al.*, 2002a).

Το ελαιόλαδο έχει σχετικά χαμηλή ολική ακορεστότητα, αριθμό ιωδίου IV=76-90, όπως και χαμηλή περιεκτικότητα σε λινελαϊκό οξύ και συμπερασματικά βρέθηκε να έχει μεγαλύτερη οξειδωτική σταθερότητα από άλλα εδωδιμα έλαια (Sherwin, 1990).

### **Φοινικέλαιο**

Το φοινικέλαιο προέρχεται από το σαρκώδες μεσοκάρπιο του φρούτου φοίνικα (*Elaeis guineensis*). Σε εύκρατα κλίματα, το φοινικέλαιο είναι ένα ημιστερεό λίπος με συνύπαρξη βουτύρου αλλά κλασματοποιείται ώστε να αποδώσει περίπου 75% τριελαΐνη και 25% τριστεαΐνη (Pantzaris, 1999).

Η παλμιτική στεαΐνη, είναι ένα υγρό κλάσμα το οποίο προέρχεται από την κλασματοποίηση του φοινικέλαιου. Γενικά το φοινικέλαιο ή/και το ελαφρώς υδρογονωμένο φοινικέλαιο χρησιμοποιείται στην παρασκευή προτηγανισμένων και κατεψυγμένων πατατών. Τα τελευταία χρόνια το φοινικέλαιο χρησιμοποιείται όλο και

περισσότερο από τους παρασκευαστές μικρογευμάτων σε χώρες της Ευρώπης εξαιτίας της καλής του απόδοσης οφειλόμενης στην υψηλή οξειδωτική σταθερότητα του (Kochhar, 2000).

Το φοινικέλαιο και η ελαΐνη φοινικελαίου ουσιαστικά έχουν την ίδια απόδοση κατά το τηγάνισμα και παρόμοια σύνθεση, και μόνο μια σημαντική διαφορά η οποία είναι ο βαθμός ρευστότητας. Το φοινικέλαιο έχει σημείο τήξης περίπου 36°C, η ελαΐνη περίπου 22°C και η υπερ-ελαΐνη περίπου 18°C (Pantzaris, 1999). Μερικά χαρακτηριστικά του φοινικελαίου και της ελαΐνης που χρησιμοποιούνται από τις βιομηχανίες τροφοδοσίας παρατίθενται στον Πίνακα 1.

**Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά γνωρίσματα του φοινικελαίου και της ελαΐνης φοινικελαίου (IV-τιμή Ιωδίου, IP- περίοδος επαγωγής που υποδεικνύει την οξειδωτική σταθερότητα του ελαΐου).**

| Λιπαρά οξέα                   | Φοινικέλαιο<br>(Βάρος %) | Ελαΐνη Φοινικελαίου<br>(palm olein) |
|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| C14:0                         | 1.1                      | 1.1                                 |
| C16:0                         | 44.0                     | 39.8                                |
| C18:0                         | 4.5                      | 4.4                                 |
| C18:1                         | 39.2                     | 42.5                                |
| C18:2                         | 10.1                     | 11.2                                |
| C18:3                         | 0.4                      | 0.6                                 |
| Άλλα                          | 0.7                      | 0.4                                 |
| <b>IV</b>                     | 53                       | 58                                  |
| <b>IP (Ωρες) στους 120° C</b> | 15-16                    | 12-14                               |

### **Φυστικέλαιο**

Το φυστικέλαιο έχει μεγάλη οικονομική σημασία. Η συστασή του φυστικελαίου σε λιπαρά οξέα επηρεάζεται σημαντικά από την περιοχή στην οποία καλλιεργούνται τα φυτικά. Σε αντίθεση με το φυστικέλαιο προερχόμενο από την Αφρική, το προερχόμενο από την Βόρεια Αμερική εμπλουτίζεται με λινελαϊκό οξύ εις βάρος του ελαϊκού οξέος. Χαρακτηριστικά λιπαρά οξέα του φυστικελαίου είναι το αραχιδονικό (C20:0), εικοσανοϊκό (C20:1), βεχενικό (C22:0), ερουκικό (C22:1), λιγνοκερικό (C24:0) οξύ (Yanishlieva *et al.*, 2001).

Το φυσικέλαιο το οποίο περιέχει μόνο ίχνη λινολενικού οξέος παρουσιάζει εξαιρετική οξειδωτική σταθερότητα σε σχέση με τα έλαια που είναι πλούσια σε ελαϊκό/λινολεϊκό οξύ και θεωρείται ένα εξαιρετικά ποιοτικό έλαιο όσον αφορά στη χρήση του στο μαγείρεμα και στο τηγάνισμα. Η εκτίμηση της οσμής του φυσικέλαιου καθώς και διάφορων άλλων ελαίων μαγειρικής, με την προσθήκη ή όχι πρόσθετων, σε συνθήκες δωματίου, υποδεικνύει την υπεροχή στην ποιότητα και την απόδοση του φυσικέλαιου (Sonntag, 1979).

### **Σογιέλαιο**

Οι σπόροι από σόγια θεωρούνται η μεγαλύτερη πηγή εδωδιμου ελαίου στον κόσμο (Medina-Juares *et al.*, 1998). Το σογιέλαιο λαμβάνεται από τους σπόρους (περιεχόμενο σε λίπος 20%) του φυτού *soja max* (Sonntag, 1979). Το αγνό σογιέλαιο περιέχει μέχρι 54% λινελαϊκό οξύ, 22.3% ελαϊκό οξύ και μέχρι 8.3% λινολενικό οξύ (Goburdhun *et al.*, 2001). Το υψηλό περιεχόμενο του σογιέλαιου σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα συμβαδίζει με τις απαιτήσεις του ανθρώπινου οργανισμού σε απαραίτητα λιπαρά οξέα, όταν αυτό καταναλώνεται ακατέργαστο (Medina-Juares *et al.*, 2000), είναι όμως ακατάλληλο για συνεχές τηγάνισμα (Gertz *et al.*, 2000). Το λινολενικό οξύ αναγνωρίζεται από διάφορους ερευνητές ως ο κύριος παράγοντας που συμβάλλει στην αποσύνθεση του σογιέλαιου κατά τη χρήση του σε υψηλές θερμοκρασίες. Το υψηλό περιεχόμενο σε λινολενικό οξύ ευθύνεται για την οσμή ψαριού που απελευθερώνεται κατά το τηγάνισμα σε θερμοκρασίες πάνω από 150°C. Η ανεπιθύμητη αυτή οσμή απορροφάται από το τρόφιμο που τηγανίζεται, καταλήγοντας έτσι σε μείωση της περιόδου κατανάλωσης του τροφίμου (Warner and Mounts, 1993).

Μερικοί συγγραφείς έχουν αναφερθεί σε στοιχεία που δείχνουν βελτίωση της οξειδωτικής σταθερότητας του σογιέλαιου με την προσθήκη διαφόρων αντιοξειδωτικών: το  $\beta$ -καροτένιο βρέθηκε ότι είναι αποτελεσματικό αντιοξειδωτικό για το σογιέλαιο (Yanishlieva *et al.*, 2001).

## Ηλιέλαιο

Το ηλιέλαιο είναι το τέταρτο μεγαλύτερο σε κατανάλωση εδώδιμο έλαιο, στον κόσμο (Veldstra and Klere, 1989). Λαμβάνεται από τους καρπούς του φυτού *Helianthus annuus*, οι οποίοι περιέχουν 22-36% λίπος (Sonntag, 1979). Το έλαιο αυτό χαρακτηρίζεται από υψηλή συγκέντρωση λινελαϊκού οξέος και μέτρια επίπεδα ελαϊκού οξέος, πολύ χαμηλή συγκέντρωση λινολενικού οξέος και λιγότερο από 15% κορεσμένα λιπαρά οξέα (Veldstra and Klere, 1989). Η σύνθεση του ηλιέλαιου σε λιπαρά οξέα δίνεται στον Πίνακα 2.

Η οξειδωτική σταθερότητα του ελαίου μπορεί να αυξηθεί μέσω της μείωσης του περιεχομένου του σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, όπως γίνεται για παράδειγμα στην περίπτωση του « υψηλού περιεχομένου σε ελαϊκό ηλιελαίου» (High Oleic acid Sunflower Oil-HOSO) (Guinda *et al.*, 2003). Το τροποποιημένο ηλιέλαιο με υψηλή περιεκτικότητα ελαϊκού αποδείχτηκε ότι προάγει την διατροφική αξία και τη θερμική σταθερότητα του ελαίου (Haumann, 1996).

Πίνακας 2: Σύσταση ηλιελαίου σε λιπαρά οξέα (Rossell, 1983).

| Λιπαρά Οξέα      | Βάρος % | Λιπαρά Οξέα     | Βάρος %   |
|------------------|---------|-----------------|-----------|
| <b>Κορεσμένα</b> |         | <b>Ακόρεστα</b> |           |
| Παλμιτικό        | 5.7-6.9 | Ελαϊκό          | 14.0-34.4 |
| Στεατικό         | 3.0-6.3 | Λινελαϊκό       | 55.5-73.2 |
| Αραχιδικό        | 0.2-0.3 | Λινολενικό      | < 0.1     |
| Βεχενικό         | 0.6-0.9 | Γαδελαϊκό       | 0.1-0.2   |
| Λιγνοκηρικό      | 0.2-0.3 | Εκτελαϊκό       | 0.0-0.15  |

Πρόσφατα έχει παραχθεί ένα καινούριο τροποποιημένο ηλιέλαιο το οποίο περιέχει αυξημένα επίπεδα ελαϊκού και παλμιτικού οξέος και πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις λινελαϊκού οξέος στους λιπαρούς του σπόρους (High Oleic and High Palmitic Sunflower Oil-HOHP SO) (Guinda *et al.*, 2003). Η σύσταση του HOHP SO σε λιπαρά οξέα και τριακυλογλυκερόλες, η θερμο-οξειδωτική σταθερότητα και οι φυσικές ιδιότητες του HOHP SO έχουν καθοριστεί και συγκριθεί με αυτές των τυπικών και υψηλών σε ελαϊκό οξύ ηλιέλαιων όπως και αυτών που περιέχουν ένα υγρό κλάσμα φοινικελαίου (ελαΐνης). Τα κύρια λιπαρά οξέα που περιέχονται στο HOHP SO είναι μονοακόρεστα

(57.7% ελαϊκό, 7.3% παλμιτελαϊκό) και παλμιτικό οξύ (27.8%), ενώ το περιεχόμενο σε λινελαϊκό οξύ είναι χαμηλό (2.3%) (Guinda *et al.*, 2003). Το HOHPSO, ως εκ τούτου, είναι λιγότερο δεκτικό στην οξειδωση απ' ό,τι το φοινικέλαιο εξαιτίας του χαμηλού περιεχομένου του σε λινελαϊκό οξύ (Guinda *et al.*, 2004).

### **Ζωικό Λίπος-ξύγκι και Λαρδί**

Λόγω τοπικών επιλογών και ειδικών εφαρμογών τα ζωικά λίπη μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως μέσα τηγανίσματος (Kochhar, 2000). Τα ζωικά λίπη όπως είναι το λαρδί περιέχουν λιγότερα ακόρεστα λιπαρά οξέα απ' ό,τι τα φυτικά έλαια και για αυτό το λόγο έχουν μικρότερη τάση για πολυμερισμό και σχηματισμό κόμμεων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας τηγανίσματος (Stevenson *et al.*, 1984). Είναι γνωστό ότι η σύνθεση των ζωικών λιπών και ειδικά του λιπώδους ιστού, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο τροφής που καταναλώνεται και το είδος του λίπους που απορροφάται. Αυτό σημαίνει ότι ζώα τα οποία τρέφονται με φυτά τα οποία περιέχουν σχετικά αυξημένη συγκέντρωση ακόρεστων λιπαρών οξέων, θα περιέχουν όμοιο λίπος στον οργανισμό τους (Morton, 1998).

Αυτές οι πρακτικές χρησιμοποιούνται μόνο σε μικρά παραδοσιακά εστιατόρια. Ωστόσο τα περισσότερα ταχυεστιατόρια αποφεύγουν τη χρήση ζωικών λιπών εξαιτίας των ενδεχόμενων κινδύνων που προκαλούν στην υγεία (Paul and Mittal, 1997).

### **2.2 Φυσικοχημικές Μεταβολές στα Έλαια και τα Τρόφιμα κατά το Τηγάνισμα**

Το βαθύ τηγάνισμα και άλλες βιομηχανικές διαδικασίες όσον αφορά στην παρασκευή φαγητού απαιτούν λίπη και έλαια με υψηλή θερμο-οξειδωτική σταθερότητα (Guinda *et al.*, 2003). Η ευπάθεια των φυτικών ελαίων στην αποσύνθεση εξαρτάται από το είδος και το περιεχόμενο των ακόρεστων λιπαρών οξέων, την παρουσία αντιοξειδωτικών, την επαφή με το οξυγόνο, τη θερμοκρασία, το φως και την παρουσία ιχνοστοιχείων (Ayrançi, 1994). Η σύσταση σε λιπαρά οξέα και η κατανομή τους στα τριγλυκερίδια των λιπών και ελαίων που χρησιμοποιούνται κατά το τηγάνισμα είναι μερικώς υπεύθυνα για λειτουργικές και οργανοληπτικές ιδιότητες των τροφίμων που παρασκευάζονται (Brinkmann, 2000).

Τα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα και κυρίως το ελαϊκό οξύ, είναι σχετικά σταθερά έναντι της οξειδωσης. Τα πλούσια σε ελαϊκό οξύ έλαια, όταν χρησιμοποιούνται κατά το τηγάνισμα προσδίδουν μια "απαλή γεύση" στο τηγανισμένο τρόφιμο σε σχέση με το

ζωικό λίπος ή το σογιέλαιο. Τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα έχουν χαρακτηριστικά μειονεκτήματα όταν χρησιμοποιούνται για βιομηχανικό τηγάνισμα.

Το λινολενικό οξύ έχει αναγνωριστεί από πολλούς ερευνητές ως ο κύριος παράγοντας που συμβάλλει στην αποσύνθεση των ελαίων κατά τη διάρκεια της χρήσης τους σε υψηλές θερμοκρασίες (Wamer and Mounts, 1993). Το έλαιο από σπόρους *canola*, το σογιέλαιο και άλλα έχουν υψηλότερη αναλογία σε λινολενικό οξύ. Αυτός είναι και ένας από τους λόγους που το σογιέλαιο και το έλαιο από *canola* δε θεωρούνται ικανοποιητικά έλαια για τηγάνισμα (Paul and Mittal, 1997). Ο σχηματισμός πολυμερών, κυκλικών λιπαρών οξέων και άλλων ανεπιθύμητων παραπροϊόντων αποικοδόμησης του ελαίου, αυξάνονται κατά το τηγάνισμα με έλαια τα οποία περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις λινελαϊκού ή λινολενικού οξέος. Το λινελαϊκό οξύ οξειδώνεται 100 φορές πιο γρήγορα απ' ό,τι το ελαϊκό (Brinkmann, 2000). Μέσω μιας διαδικασίας μερικής υδρογόνωσης, η οποία μειώνει το περιεχόμενο σε λινολενικό οξύ ξεπερνιέται αυτή η αδυναμία (Paula and Mittal, 1997).

Μερικές γενικές οδηγίες και χαρακτηριστικά ενός καλού ελαίου για τηγάνισμα δίνονται πιο κάτω:

1. Το έλαιο που χρησιμοποιείται για το βαθύ τηγάνισμα πρέπει να επιλεγεί όχι μόνο με βάση μια καλή τιμή Rancimat, αλλά και βάση της συστασής του σε λιπαρά οξέα.
2. Για την αποφυγή της οξειδωσης, το έλαιο που θα επιλεγεί για το τηγάνισμα δεν θα πρέπει να περιέχει μεγάλο ποσοστό λινολενικού οξέος (πολλές χώρες θέτουν ως όριο 2% περιεχόμενο σε λινολενικό οξύ).
3. Τα υψηλά επίπεδα κορεσμένων λιπαρών οξέων (παλμιτικό, στεατικό) θα πρέπει να αποφεύγονται λόγω των επιδράσεων τους στις οργανοληπτικές ιδιότητες των τηγανισμένων τροφίμων.
4. Αναμειξεις θα πρέπει επίσης να αποφεύγονται, εκτός και αν εξετάζονται προσεκτικά και δεν προκαλούν αφρισμό (Boskou, 2003).

### **2.3 Αλληλεπιδράσεις μεταξύ τροφίμου και ελαίου κατά το τηγάνισμα**

Τα φυσικά και χημικά φαινόμενα που συμβαίνουν στο εσωτερικό του τηγανιτού τροφίμου κατά το τηγάνισμα συνοψίζονται στα ακόλουθα:

1. φαινόμενα μεταφοράς / μεταβίβασης θερμότητας, απώλειας νερού, μετακίνησης ελαίου κτλ

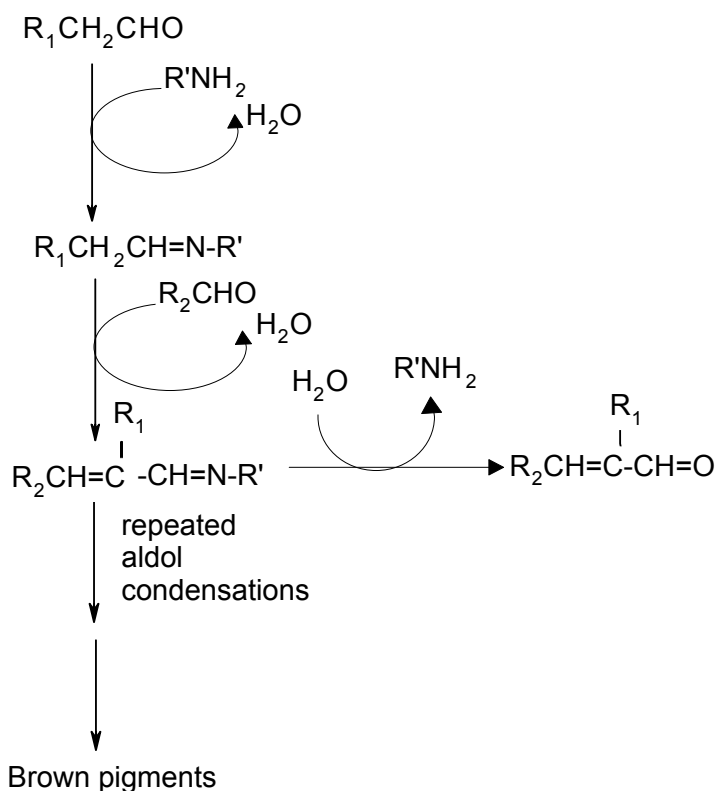
2. μηχανικές αλλοιώσεις συμπεριλαμβανομένης της συρρίκνωσης, διαστολής, διάσπασης στερεάς ύλης, σχηματισμό πόρων και τράχυνση της επιφάνειας κτλ
3. αντιδράσεις όπως αντίδραση Maillard, αποικοδόμηση πρωτεϊνών κτλ
4. φυσικοχημικές μετατροπές όπως ζελατινοποίηση, κτλ (Vitrac *et al.*, 2000).

Κατά το τηγάνισμα, η θερμότητα μεταφέρεται στο τρόφιμο το οποίο θερμαίνεται ταχέως και καλύπτεται με ατμό, όταν το νερό στην επιφάνεια θερμανθεί μέχρι το σημείο ζέσεως του (Dobarganes *et al.*, 2000). Η θερμότητα μεταφέρεται στην επιφάνεια του τροφίμου μέσω αγωγής θερμότητας και στο γεωμετρικό κέντρο του τροφίμου μέσω αγωγιμότητας. Κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος σε φριτέζα (βαθύ τηγάνισμα) τροφίμων που περιέχουν λίπος υπάρχουν δύο περίοδοι μεταφοράς λίπους: στην πρώτη γίνεται η απορρόφηση λίπους, κατά την οποία το λίπος διαχέεται από το περιβάλλον στο τρόφιμο και στην δεύτερη γίνεται η απομάκρυνση του λίπους από το τρόφιμο προς το περιβάλλον μέσω τριχοειδικούς ροής (Ateba and Mittal, 1994).

Τα λίπη και τα έλαια είναι υγρά με υψηλά σημεία ζέσεως, μεγαλύτερα από το Σ.Ζ. H<sub>2</sub>O. Επομένως το έλαιο παραμένει υγρό στη φριτέζα, ενώ το νερό στο τηγανιτό τρόφιμο εξατμίζεται και ακολούθως απομακρύνεται (Costa *et al.*, 1999). Ως αποτέλεσμα της απομάκρυνσης του νερού από το τρόφιμο παρατηρείται γενικά μια μείωση στη μάζα του τρόφιμο όταν τηγανίζεται (Ateba and Mittal, 1994).

Παρά το γεγονός ότι οι κύριες αντιδράσεις που συμβάλλουν στο χρυσό χρώμα του τηγανιτού τροφίμου θεωρούνται ότι είναι αντιδράσεις πρωτεϊνών-υδατανθράκων, για παράδειγμα αντίδραση Maillard, τα λίπη παίζουν εξίσου σημαντικό ρόλο στη μη ενζυμική αμαύρωση. Συγκεκριμένα η αντίδραση των παραπροϊόντων οξείδωσης του λίπους, με αμίνες, αμινοξέα και πρωτεΐνες έχουν συσχετιστεί με την αμαύρωση που παρατηρείται σε πολλά τρόφιμα κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας και αποθήκευσης (Dobarganes *et al.*, 2000).

Το σχήμα 2 παρουσιάζει τον πρώτο μηχανισμό που περιγράφει τη μη ενζυμική αμαύρωση. Δείχνει πως καρβονυλικές ενώσεις που προέρχονται από ακόρεστα λίπη αντιδρούν με προϊόντα που διαθέτουν ελεύθερες αμινοομάδες για την παραγωγή βάσεων Schiff οι οποίες ακολούθως πολυμερίζονται με αλδολική συμπύκνωση και οδηγούν στα τελικά προϊόντα αμαύρωσης (Dobarganes *et al.*, 2000).



**Σχήμα 2:** Μη ενζυμική αμαύρωση (Dobarganes *et al.*, 2000).

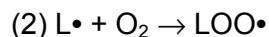
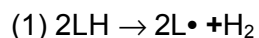
## 2.4 Αυτοοξειδωση

Η αυτοοξειδωση των λιπών και ελαίων είναι μια αλυσιδωτή αντίδραση που συμβαίνει σε τμήματα τριγλυκεριδίων (LH) που παρουσιάζουν ακορεστότητα (Dziezak, 1986). Βαίνει μέσω ενός μηχανισμού ελευθέρων ριζών που περιλαμβάνει τα εξής στάδια: έναρξη, διάδοση και τερματισμό (Kubow, 1992). Η αυτοοξειδωση καταλύεται από διάφορους παράγοντες όπως οξυγόνο, θέρμανση, βαρέα μέταλλα, χρωστικές ουσίες και από το βαθμό ακορεστότητας (Frankel, 1984).

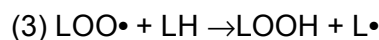
Ο σχηματισμός των λιπιδικών ριζών στις ακόρεστες ανθρακικές αλυσίδες είναι το σημείο κλειδί για την έναρξη. Τα υπεροξειδία είναι τα κύρια προϊόντα της οξειδωσης (Yanishlieva *et al.*, 2001). Επιπλέον προάγουν την κατάλυση της αντίδρασης ώστε ο βαθμός οξειδωσης να αυξάνει με το χρόνο (Dziezak, 1986). Τα υπεροξειδία είναι ασταθείς ενώσεις οι οποίες παράγουν διάφορα δευτερογενή προϊόντα όπως, αλκάνια, αλκοόλες, αλδεΐδες και οξέα (Yanishlieva *et al.*, 2001). Οι αλδεΐδες και οι κετόνες, οι οποίες παράγονται από αλυσιδωτές αντιδράσεις οξειδωσης είναι υπεύθυνες για την εμφάνιση της γεύσης και της οσμής των τηγανιτών τροφίμων (Dziezak, 1986). Το στάδιο διάδοσης είναι μια συνεχής διαδικασία, όσο είναι διαθέσιμα τα ακόρεστα λίπη. Το στάδιο αυτό τερματίζεται με αντιδράσεις όπου δυο ελεύθερες ρίζες συνδυάζονται για να

δημιουργήσουν προϊόντα παύουν πλέον να έχουν τάση σχηματισμού νέων ελευθέρων ριζών (Wagner and Elmadfa, 1999).

#### **Έναρξη**

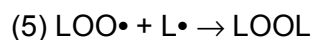


#### **Διάδοση**



Οι ελεύθερες ρίζες αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας ανενεργά προϊόντα:

#### **Τερματισμός**



**Σχήμα 3:** Αλυσιδωτή αντίδραση οξείδωσης (Yanishlieva *et al.*, 2001).

Η ταχύτητα αυτοοξείδωσης αυξάνεται με τη θέρμανση του ελαίου. Σε υψηλή θερμοκρασία, όλες οι αντιδράσεις αυτοοξείδωσης επιταχύνονται και το ποσό των παραπροϊόντων που σχηματίζονται, εξαρτάται από το χρόνο κατά τον οποίο θερμαίνεται το λίπος ή το έλαιο. Σε θερμοκρασίες κοντά στους 200°C, η διάσπαση και άλλες αντιδράσεις των υπεροξειδίων γίνονται πιο γρήγορα από τον σχηματισμό τους (Navar, 1984).

Η εκτίμηση της αντίστασης των ελαίων στην αυτοοξείδωση μπορεί να γίνει: με μέτρηση της απορρόφησης του οξυγόνου, μέσω της αλλαγής της αγωγιμότητας διαλυμάτων που περιέχουν δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης, ή με τη μέτρηση του χρόνου που απαιτείται για να επιτευχθεί μια προκαθορισμένη τιμή υπεροξειδίου (Wagner and Elmadfa, 1999).

### **2.5. Αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά το τηγάνισμα**

Εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος σε φριτέζα (βαθύ τηγάνισμα), το λίπος αλλοιώνεται ταχέως. Ο βαθμός αλλοίωσης εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως το είδος του λίπους, το τρόφιμο που τηγανίζεται και οι συνθήκες τηγανίσματος (Swarz, 2000).

Τα φυσικά φαινόμενα που συμβαίνουν στο τρόφιμο που τηγανίζεται με την επίδραση του οξυγόνου, της θερμότητας, του ελαίου και του ίδιου του τροφίμου είναι: αερισμός, εξάτμιση, αφρισμός, δημιουργία καπνού, διύλυση και χρωματισμός. Οι

αλλαγές που συμβαίνουν στο μέσο που χρησιμοποιείται για τηγάνισμα, προκαλούν μεταβολές: στο ιξώδες, στην πυκνότητα, στη διηλεκτρική σταθερά και στην αγωγιμότητα.

Οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο τρόφιμο είναι: υδρόλυση, αυτοοξειδωση, αφυδάτωση, διμερισμός και πολυμερισμός, σχηματισμός κυκλικών προϊόντων και αντιδράσεις Maillard. Οι αλλαγές που συμβαίνουν στο έλαιο, οδηγούν στον σχηματισμό ολικών πολικών ενώσεων όπως: αλδεΐδες, κετόνες, διμερή και πολυμερή τριγλυκερίδια, μόνο- και διγλυκερίδια και ελεύθερα λιπαρά οξέα (Andrikopoulos *et al.*, 2003).

### **2.5.1 Υδρόλυση**

Το νερό που περιέχει το τρόφιμο και οι ατμοί υδρολύουν τα τριγλυκερίδια με αποτέλεσμα την παραγωγή μόνο- και δι- γλυκεριδίων, ελεύθερων λιπαρών οξέων και γλυκερόλης και τελικά την αύξηση της οξύτητας του ελαίου. Το είδος του ελαίου στην υδρόλυση δεν είναι τόσο σημαντικό (Lawson, 1985). Κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος το έλαιο εκτίθεται στην επίδραση της υγρασίας από το τρόφιμο, το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και στις υψηλές θερμοκρασίες (140-180°C). Η κύρια συνέπεια του σχηματισμού των ελεύθερων λιπαρών οξέων είναι ότι συμβάλλει στο σχηματισμό πτητικών ενώσεων και στη μείωση του σημείου καπνού (Dobarganes *et al.*, 2000).

### **2.5.2 Θερμική οξείδωση**

Στην θερμοκρασία τηγανίσματος, η οξειδωτική διαδικασία προχωρά ταχέως, όσο πιο αυξημένη είναι η θερμοκρασία τηγανίσματος, τόσο πιο ταχύς είναι και ο βαθμός οξείδωσης.

Οι ακόλουθοι παράγοντες μπορούν επίσης να επηρεάσουν το ρυθμό οξείδωσης:

- Ο ρυθμός με τον οποίο το έλαιο απορροφάται από το τρόφιμο.
- Το μέγεθος της επιφάνειας του ελαίου που εκτίθεται στο οξυγόνο.
- Η υψηλή θερμοκρασία.
- Η παρουσία αντιοξειδωτικών.
- Η παρουσία μετάλλων όπως χαλκού.
- Η ποιότητα του ελαίου που χρησιμοποιείται για τηγάνισμα (Lawson, 1985).

Η κύρια αντίδραση, υπό την παρουσία του ατμοσφαιρικού οξυγόνου, είναι η οξείδωση η οποία καταλήγει στο σχηματισμό οξειδωμένων μονομερών, διμερών και πολυμερών προϊόντων.

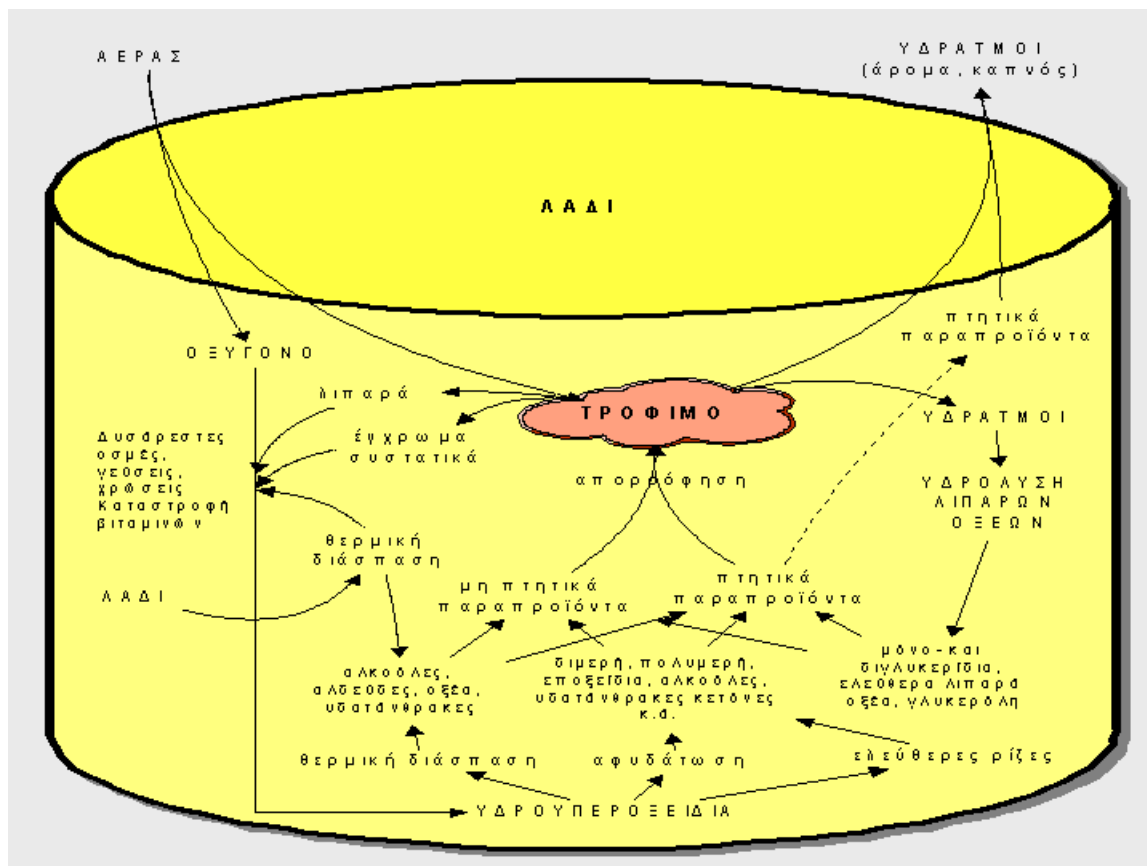
### **2.5.3 Πολυμερισμός**

Είναι γενικά αποδεκτό ότι κάτω από θερμικές οξειδωτικές διαδικασίες, ο σχηματισμός των πολυμερών συμβαίνει μέσω αντιδράσεων ελεύθερων ριζών μεταξύ μεγάλης αλύσου λιπαρών εστέρων (Gardner and Sanders, 1990). Τα σχηματιζόμενα πολυμερή είναι μεγάλα μόρια, κυρίως διμερή και τριμερή τριγλυκερίδια, με χαμηλή πτητικότητα, οπότε και παραμένουν στο έλαιο ακόμα και σε υψηλή θερμοκρασία (Gardner and Sanders, 1990).

Καλά αποτελέσματα για την επιβράδυνση του οξειδωτικού πολυμερισμού έχουν οι σιλικόνες (μεθυλο-πολυσιλοξάνια). Ο τρόπος με τον οποίο δρουν δεν έχει ακόμα εξηγηθεί πλήρως. Φαίνεται ότι οι ενώσεις αυτές ελαττώνουν τα ρεύματα μεταφοράς θερμότητας και περιορίζουν την επαφή με το οξυγόνο (Boskou D., 1997).

### **2.5.4 Ισομερείωση**

Η διαδικασία μετατροπής των ακόρεστων λιπαρών οξέων από cis σε trans διαμόρφωση ευνοείται από υψηλές θερμοκρασίες και καλείται ισομερείωση (Goburdhun *et al.*, 2001). Τα περισσότερα λάπη και έλαια περιέχουν εκ φύσεως μόνο cis διπλούς δεσμούς (Mensink and Katan, 1990). Η οξείδωση και η μερική υδρογόνωση προάγουν την ισομερείωση cis δεσμών σε trans (Steiner, 1993). Η παρατεταμένη θέρμανση οδηγεί σε αυξημένο σχηματισμό trans διπλών δεσμών (Kiritsakis *et al.*, 1989). Σύμφωνα με τους Kiritsakis *et al.*, το ελαιόλαδο έχει τη μεγαλύτερη αντοχή στην ισομερείωση σε σύγκριση με το αραβοσιτέλαιο, το ηλιέλαιο, το έλαιο από σπόρους καρδάμου και τα μερικώς υδρογονωμένα φυτικά έλαια, μετά την πάροδο 3,5 και 7 ωρών τηγανίσματος σε θερμοκρασία 200°C. Τα trans λιπαρά οξέα αυξάνουν την LDL χοληστερόλη και μειώνουν την HDL χοληστερόλη. Επιδημιολογικές έρευνες συσχετίζουν την πρόσληψη trans λιπαρών οξέων με τα καρδιαγγειακά νοσήματα σε μεγάλο βαθμό (Willett and Ascherio, 1994).



Σχήμα 4: Τα φυσικά και χημικά φαινόμενα που συμβαίνουν στο εσωτερικό του ελαίου τηγανίσματος.

### **Κεφάλαιο 3: Μέθοδοι ελέγχου ποιότητας των ελαίων που χρησιμοποιούνται κατά το τηγάνισμα**

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό της επίδρασης της θέρμανσης στα έλαια κατά το τηγάνισμα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει σχετικά απλές πρότυπες μεθόδους όπως το χρώμα, η τιμή υπεροξειδίου, η τιμή *p*-ανισιδίνης, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, ο αφρισμός, το σημείο καπνού και η πυκνότητα του ελαίου, αλλά και γρήγορες δοκιμές βασισμένες σε μετρήσεις της διηλεκτρικής σταθεράς και χρωματικούς δείκτες. Οι μέθοδοι αυτής της κατηγορίας αποτελούν μια εύκολη διαδικασία για αναλύσεις ρουτίνας. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει πιο πολύπλοκες μεθόδους, βασισμένες σε τεχνικές χρωματογραφίας υγρής, αέριας ή υγρής υψηλής πίεσης (Boskou, 2003).

Οι μέθοδοι ελέγχου της ποιότητας των ελαίων που χρησιμοποιούνται κατά το τηγάνισμα κατηγοριοποιούνται επίσης με βάση τις φυσικές τους ιδιότητες ή τις χημικές αλλαγές που συμβαίνουν στο έλαιο κατά το τηγάνισμα (Gertz, 2000).

#### **3.1 Φυσικές Μέθοδοι**

##### **3.1.1 Πυκνότητα**

Κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος η πυκνότητα του τροφίμου μειώνεται εξαιτίας της εξάτμισης του περιεχόμενου νερού, της δημιουργίας πόρων και της προσρόφησης ελαίου. Καθώς κατά το τηγάνισμα η θερμοκρασία του ελαίου και η μεταφορά μάζας αυξάνεται, παρατηρείται μείωση της πυκνότητας του τηγανιτού τροφίμου μέσω της αύξησης του όγκου (Math *et al.*, 2004).

Επίσης κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος, σχηματίζονται αυξημένα επίπεδα πολυμερών εξαιτίας αύξησης της πυκνότητας του ελαίου (Gertz, 2000).

##### **3.1.2 Ιξώδες**

Η γνώση του ιξώδους χρησιμεύει στην εκτίμηση του οξειδωτικού πολυμερισμού που συμβαίνει όταν ένα έλαιο μείνει για πολύ σε υψηλή θερμοκρασία (τηγάνισμα). Επίσης το ιξώδες επηρεάζεται από το μήκος των ανθρακικών αλυσίδων των τριγλυκεριδίων και το βαθμό ακορεστότητας τους. Οι αλλαγές που συμβαίνουν κατά το τηγάνισμα σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλούν αύξηση των επιπέδων των πολυμερών, τα οποία και προκαλούν αύξηση στο ιξώδες του ελαίου. Ο Gertz (2000) καθόρισε το

ιξώδες σε ένα μείγμα ελαίων και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με το περιεχόμενο σε ολικά πολικά συστατικά (Total Polar Materials-TPM). Με την ανάλυση 50 δειγμάτων βρέθηκε υψηλός βαθμός συσχέτισης (0,8985) (Gertz, 2000).

Το ιξώδες μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος ελέγχου της ποιότητας του ελαίου, εφόσον η αλλαγή στο ιξώδες σχετίζεται με το ποσοστό των πολικών συστατικών, το οποίο θεωρείται ευρέως ότι ελέγχει τις μεταβολές που συμβαίνουν στο έλαιο (Benedito *et al.*, 2002).

### **3.1.3 Σημείο Καπνού**

Το σημείο καπνού είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό που πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν στα εστιατόρια όσον αφορά στην απόφαση για αλλαγή του ελαίου που χρησιμοποιείται για το τηγάνισμα. Η τιμή αυτή εξαρτάται από το σχηματισμό πτητικών ενώσεων (Boskou, 2003), από τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και το μοριακό βάρος των λιπαρών οξέων (Pantzaris, 1999). Ωστόσο, αφού τα περισσότερα έλαια που χρησιμοποιούνται κατά το τηγάνισμα βασίζονται μόνο σε αλυσίδες λιπαρών οξέων μήκους C16 και C18, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι μια ελεγχόμενη μεταβλητή (Pantzaris, 1999).

Για τον προσδιορισμό του σημείου καπνού το υγρό λίπος ή έλαιο θερμαίνεται με ρυθμό 5-6°C / λεπτό σε μια ηλεκτρική συσκευή Cleveland, καθορισμένου σχήματος και επιφάνειας κυπέλλου. Η θερμοκρασία του ελαίου καταγράφεται όταν από το δείγμα αρχίζει να εκπέμπεται ένας λεπτός συνεχής γαλάζιος καπνός (Rossel, 1986).

Παρόλο που η διαδικασία είναι πρότυπη, ο καθορισμός του σημείου καπνού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό, από την ικανότητα του τεχνικού να καθορίσει το σημείο στο οποίο το έλαιο αρχίζει να εκπέμπει πραγματικά καπνό. Οι κανονισμοί στις περισσότερες χώρες επιμένουν ότι το σημείο καπνού θα πρέπει να είναι πάνω από 170°C. Συνήθως στην πράξη, το χρώμα του ελαίου κατά το τηγάνισμα γίνεται ανεπιθύμητο πριν το σημείο καπνού του ελαίου μειωθεί κάτω από 170°C (Paul and Mittal, 1997).

### **3.1.4 Χρώμα**

Το χρώμα είναι μια σημαντική παράμετρος του ελαίου και χρησιμοποιείται ευρέως ως δείκτης ποιότητας του ελαίου (Fritsch 1981, Stevenson *et al.*, 1984; Melton *et al.*, 1994; Takeoka *et al.*, 1997; Gloria and Aguilera, 1998; Qing Xu, 2003). Τα περισσότερα ακατέργαστα έλαια είναι έγχρωμα και έχουν συνήθως μια πορτοκαλί απόχρωση εξαιτίας της παρουσίας διαλυμένων καροτενοειδών. Περιστασιακά, παρουσιάζουν καφέ

αποχρώσεις ως αποτέλεσμα οξειδωσης, ενώ οι πράσινες αποχρώσεις ορισμένων ελαίων (σογιέλαιο και συναποσπορέλαιο) αποδίδονται κυρίως στην παρουσία χλωροφύλλης (Rossell, 1986).

Κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος, το χρώμα του ελαίου σκουραίνει (Boskou, 2003). Μεταβάλλεται από διαυγές ή ωχρό κίτρινο σε ελαφρώς καφέ απόχρωση και τελικά καταλήγει σε σκούρο καφέ (Qing Xu, 2003). Το χρώμα που αποκτά το έλαιο επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες συμπεριλαμβανομένου και του είδους και ποσού του τροφίμου που τηγανίζεται (Krishnamurthy, 1982). Τα διαφορετικά είδη τροφίμων τα οποία τηγανίζονται εισάγουν διάφορα συστατικά στο έλαιο, όπως υδατάνθρακες, λίπη, πρωτεΐνες, φωσφορικές ενώσεις και ιχνοστοιχεία (Orthoefer, 1996). Τα συστατικά των τροφίμων αυτά, μπορούν να αντιδράσουν με το έλαιο και τα προϊόντα αποδόμησης του ελαίου προς σχηματισμό έγχρωμων ενώσεων όπως προϊόντων αμαύρωσης Maillard (Takeoka *et al.*, 1997). Τα προϊόντα αποσύνθεσης έχουν άμεση επίδραση στην αμαύρωση του ελαίου και προκαλούν αρνητικές συνέπειες στην ποιότητα του ελαίου, στη γεύση και τη διατροφική αξία του τηγανιτού τροφίμου (Qing Xu, 2003). Τα έλαια που χρησιμοποιούνται στη μαγειρική αμαυρώνουν εξαιτίας του σχηματισμού παραπροϊόντων, συμπεριλαμβανομένων πολυμερών, και της παρουσίας λιποδιαλυτών προϊόντων από το τηγανισμένο τρόφιμο (Krishnamurthy, 1982). Μια μεταβολή στο χρώμα του ελαίου εξαιτίας της οξειδωσης που λαμβάνει χώρα, μπορεί να μετρηθεί χρησιμοποιώντας ένα χρωσίμετρο (Boskou, 2003) ή με μια απλή φασματοφωτομετρική μέθοδο (Paul and Mittal, 1997).

Η χρησιμοποίηση του χρώματος ως δείκτη για τον έλεγχο της ποιότητας του ελαίου κατά το τηγάνισμα, είναι μια πολύ καλή παράμετρος και επαρκεί για τον προσδιορισμό της αποδοχής ενός φυτικού ελαίου που έχει ήδη χρησιμοποιηθεί (Qing Xu, 2003).

### **3.1.5 Δείκτης Διάθλασης (ΔΔ)**

Ο δείκτης διάθλασης είναι η αναλογία της ταχύτητας του φωτός σε ένα καθορισμένο μήκος κύματος (συνήθως της γραμμής-D του Νατρίου: 589.6 nm) στο κενό, προς την ταχύτητα του στο έλαιο του οποίου μετράμε το δείκτη διάθλασης. Ο δείκτης διάθλασης αυξάνεται με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας των λιπαρών οξέων και του αριθμού των διπλών δεσμών και χρησιμοποιείται επομένως, για το χαρακτηρισμό λιπών και ελαίων (IUPAC, 2001).

Ο δείκτης διάθλασης ενός ελαίου, σχετίζεται με το βαθμό κορεσμού (τιμή Iωδίου), με την αναλογία των cis/trans διπλών δεσμών και μπορεί να επηρεαστεί από την οξείδωση που συμβαίνει στο έλαιο (Rossell, 1986). Οι Yoon *et al.*, (1987), Al-Kahtani (1991) και Al-Harbi (1993), βρήκαν ότι οι δείκτες διάθλασης ελαίων που χρησιμοποιήθηκαν για τηγάνισμα είναι υψηλότεροι από αυτούς των φρέσκων ελαίων.

Μια απότομη αύξηση στο δείκτη διάθλασης συμπίπτει με την ανίχνευση δυσάρεστων οσμών. Ο ΔΔ μεταβάλλεται σύμφωνα με τα τρία στάδια της αυτοοξείδωσης του ελαίου. Στην επαγωγική περίοδο, όταν ο σχηματισμός υπεροξειδίων είναι μικρός, ο ΔΔ παραμένει σταθερός. Κατά τη διάρκεια του δεύτερου σταδίου στο οποίο σχηματίζονται περισσότερα υπεροξειδία, ο ΔΔ αυξάνεται απότομα μέχρι ο αριθμός των υπεροξειδίων να φθάσει το μέγιστο. Στο τελευταίο στάδιο αποσύνθεσης των υπεροξειδίων, ο ΔΔ συνεχίζει να αυξάνεται, με χαμηλότερο όμως ρυθμό απ' ότι στο δεύτερο στάδιο. Ο πολυμερισμός των μερικώς οξειδωμένων λιπών φαίνεται ότι ευθύνεται για την μεταβολή στο δείκτη διάθλασης (Gray, 1978).

### **3.1.6 Ύψος Αφρού**

Ο υπερβολικός αφρός που δημιουργείται στο έλαιο κατά το τηγάνισμα είναι ανεπιθύμητος. Ο αφρισμός οφείλεται στο ιξώδες, σε γαλακτοματοποιητές και σταθεροποιητές που σχηματίζονται από το έλαιο και το τρόφιμο το οποίο τηγανίζεται (Boskou, 2003). Υπάρχουν διάφοροι τύποι αφρού. Με τη χρησιμοποίηση ενός φρέσκου ελαίου, ο αφρός αποτελείται από μεγάλες φουσκάλες, φθάνει σε μια μέγιστη τιμή μόλις το τρόφιμο εμβάπτιστεί στο έλαιο και φύγει η υγρασία και μετά μειώνεται γρήγορα σε μια πολύ χαμηλότερη τιμή. Με τη χρησιμοποίηση ενός ελαίου το οποίο έχει αποσυντεθεί, ο αφρός αποτελείται από μικρές, πυκνές, συμπιεσμένες φουσκάλες οι οποίες παραμένουν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια του τηγανίσματος (Pantzaris, 1999).

Οι υπηρεσίες τροφοδοσίας τροφίμων και οι επεξεργαστές τροφίμων θεωρούν τον αφρισμό ως ένδειξη ότι το έλαιο που χρησιμοποιήθηκε για τηγάνισμα πρέπει να απορριφθεί. Ωστόσο στο σημείο αυτό, ήδη υπάρχει στο έλαιο ένα σημαντικό ποσό προϊόντων αποσύνθεσης τα οποία προκαλούν ανάστροφα φαινόμενα στην ασφάλεια του τροφίμου, στη σταθερότητα της γεύσης, στο χρώμα και την υφή του τηγανιτού τροφίμου. Το τρόφιμο το οποίο τηγανίζεται σε έλαιο που έχει τάση για αφρισμό είναι συνήθως λιπαρό και λιγότερο τραγανό (Chang *et al.*, 1978).

### **3.1.7 Απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας**

Η μέτρηση της απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας αποτελεί εκτίμηση της αποσύνθεσης του ελαίου, της παρουσίας συζυγών διπλών δεσμών στην δομή των λιπαρών οξέων και στην επακόλουθη οξειδωσή τους (Llorca, 2003).

Βρίσκει εφαρμογή στον ποσοτικό προσδιορισμό των πολυακόρεστων οξέων ή την εκτίμηση του βαθμού οξειδωσης μέσω της μέτρησης ειδικής σταθεράς  $K_{232}$  στο ελαιόλαδο.

Όταν το λινελαϊκό οξύ οξειδώνεται προς σχηματισμό του υδροϋπεροξειδίου, ο διπλός δεσμός στα λίπη μετατρέπεται σε συζυγή. Αυτό συμβαίνει επίσης και όταν το λινολενικό οξύ οξειδώνεται προς σχηματισμό του υδροϋπεροξειδίου (Rossell, 1989). Τα έλαια που περιέχουν λινελαϊκό εστέρα ή έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ακόρεστα λιπαρά οξέα, οξειδώνονται σε συζυγή διένια τα οποία μπορούν να μετρηθούν με απορρόφηση υπεριώδους στα 232nm. Η απορρόφηση αυξάνεται αναλογικά με την λαμβανόμενη ποσότητα οξυγόνου και το σχηματισμό υπεροξειδίων στα αρχικά στάδια της οξειδωσης (Gray, 1978).

Κατά τη διαδικασία τηγανίσματος παρατηρείται μια αύξηση στις τιμές απορρόφησης στα 232nm και στα 270nm, που υποδεικνύει το σχηματισμό συζυγών ενώσεων αντιστοίχα στα διένια και τριένια εξαιτίας της μετατόπισης που συμβαίνει στους διπλούς δεσμούς κατά το τηγάνισμα (Al-Kahtani, 1991). Τα περισσότερα έλαια που χρησιμοποιούνται στο τηγάνισμα με υψηλό περιεχόμενο σε Ολικά Πολικά Συστατικά (Total Polar Materials-TPM), έχουν αυξημένη περιεκτικότητα σε διένια και τριένια. (Peled *et al.*, 1975; Yoon *et al.*, 1987).

### **3.1.8 Υπέρυθρη φασματοσκοπία**

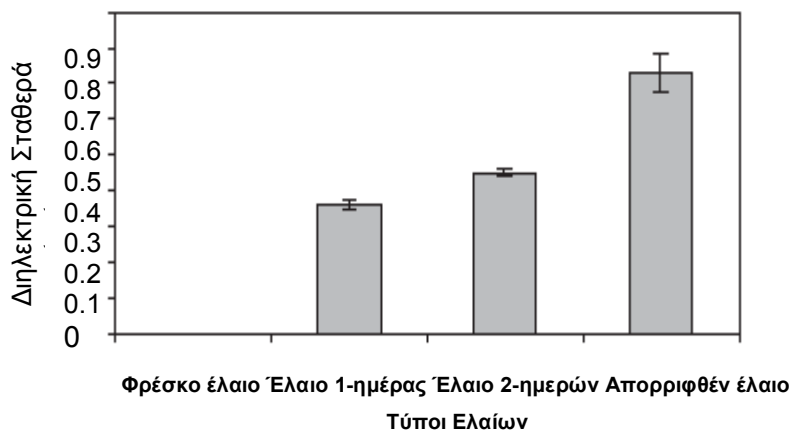
Η υπέρυθρη φασματοσκοπία συμβάλλει στην αναγνώριση ασυνήθιστων λειτουργικών ομάδων και trans διπλών δεσμών στο έλαιο. Έχει αναφερθεί ότι η παρουσία απορροφήσεων στα 2,93  $\mu\text{m}$  περίπου, οφείλεται στο σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων, ενώ η απουσία στα 3,2  $\mu\text{m}$  περίπου, υποδεικνύει την αντικατάσταση του υδρογόνου στο διπλό δεσμό με ελεύθερες ρίζες. Αυτό μπορεί να υποδηλώνει πολυμερισμό. Έχει επίσης προταθεί ότι η παρουσία επιπλέον απορροφήσεων στα 5,72  $\mu\text{m}$  περίπου, η οποία είναι ισοδύναμη με το τέντωμα του δεσμού  $\text{C}=\text{O}$ , υποδεικνύει το σχηματισμό αλδεϋδων, κετονών ή οξέων. Επίσης, μια αύξηση στην απορρόφηση στα 10,3  $\mu\text{m}$  υποδηλώνει το σχηματισμό επιπλέον trans διπλών δεσμών, πιθανώς εξαιτίας της ζημίας που προκαλείται κατά τη διάρκεια της οξειδωσης (Rossell, 1989).

Τα λίπη είναι σύνθετες ενώσεις και επομένως η μέθοδος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας είναι κατάλληλη μόνο ως ποιοτικός δείκτης (Gray, 1978).

### **3.1.9 Διηλεκτρική Σταθερά**

Μεταξύ των φυσικών ιδιοτήτων, ο καθορισμός της διηλεκτρικής σταθεράς θεωρείται η πλέον κατάλληλη για τον ποιοτικό έλεγχο (Fritsch *et al.*, 1979). Οι μεταβολές που παρατηρούνται στη διηλεκτρική πυκνότητα ροής για ένα δεδομένο ηλεκτρικό πεδίο έντασης σε έλαια που χρησιμοποιήθηκαν κατά το τηγάνισμα, αποδίδονται σε μεταβολές στη διηλεκτρική σταθερά του ελαίου τηγανίσματος (Graziano, 1979). Καθώς το έλαιο αποσυντιθεται κατά το τηγάνισμα, παρατηρείται μια αύξηση στον αριθμό των πολικών μορίων και αυτό αυξάνει άμεσα τη διηλεκτρική σταθερά (White, 1991). Ένα όργανο, το οποίο μπορεί να μετρήσει τη διηλεκτρική σταθερά του ελαίου που χρησιμοποιείται κατά το τηγάνισμα, είναι το αισθητήριο όργανο εδωδίων ελαίων (Food Oil Sensor) (Northern Technologies International). Το όργανο μετρά τις αλλαγές που συμβαίνουν στη διηλεκτρική σταθερά του θερμαινόμενου ελαίου και που καταλήγουν στη συσσώρευση πολικών μορίων κατά την αποσύνθεση του ελαίου. Δοκιμές οι οποίες έγιναν με τη χρήση του οργάνου αυτού, έχουν δείξει ότι τα προϊόντα οξείδωσης είναι κυρίως υπεύθυνα για τη μεταβολή στη διηλεκτρική σταθερά και τα ολικά πολικά συστατικά (TPM), εμφανίζουν υψηλή συσχέτιση με τις τιμές του οργάνου (Kaufmann *et al.*, 2001a).

Σε μια μελέτη που έχει διεξαχθεί από τους Innawong *et al.* (2004), η διηλεκτρική σταθερά για το έλαιο που πρέπει να απορριφθεί ήταν αυξημένη σε ποσοστό 73% και αυτό αποδίδεται στην αύξηση των πολικών προϊόντων στο έλαιο τηγανίσματος.



Σχήμα 5: Προσδιορισμός Διηλεκτρικής σταθεράς σε έλαιο τηγανίσματος που χρησιμοποιείται από εστιατόρια κατά το τηγάνισμα κοτόπουλου (Innawong *et al.*, 2004).

### **3.2 Χημικές Μέθοδοι**

#### **3.2.1 Ελεύθερα Λιπαρά Οξέα (ΕΛΟ)**

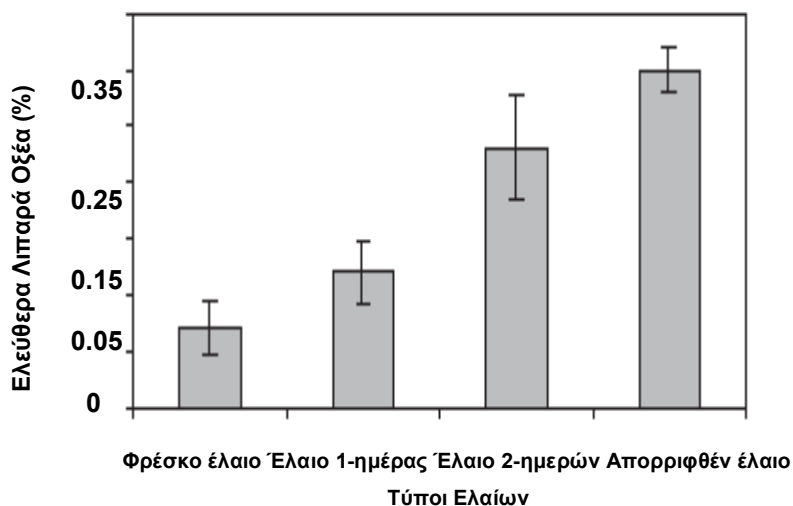
Ο προσδιορισμός των ελεύθερων λιπαρών οξέων φαίνεται να είναι η επιλογή των περισσότερων βιομηχανιών για έλεγχο της ποιότητας των ελαίων που χρησιμοποιούνται στο τηγάνισμα (Stevenson *et al.*, 1984). Τα καλά αποσμημένα έλαια τηγανίσματος, έχουν επίπεδα ελεύθερων λιπαρών οξέων χαμηλότερα από 0.05%. Κατά το τηγάνισμα παρατηρείται σχηματισμός ελεύθερων λιπαρών οξέων. Στα αρχικά στάδια του τηγανίσματος, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα παράγονται μέσω οξειδωτικής αποσύνθεσης. Στα επόμενα στάδια παρατηρείται υδρόλυση του ελαίου η οποία προκαλείται από την παρουσία υγρασίας στο τρόφιμο που τηγανίζεται και προκαλεί αύξηση των επιπέδων των ελεύθερων λιπαρών οξέων. Επιπλέον, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα καταλύουν την υδρόλυση του ελαίου κατά το τηγάνισμα (Krishnamurthy, 1982).

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ελεύθερων λιπαρών οξέων, δεν επιτρέπει την διαφοροποίηση μεταξύ των ελεύθερων λιπαρών οξέων που σχηματίζονται μέσω υδρόλυσης και αυτών που σχηματίζονται μέσω οξείδωσης (Fritsch, 1979).

Τα επίπεδα των ελεύθερων λιπαρών οξέων που ανιχνεύονται στο έλαιο τηγανίσματος, αντανakλούν όχι μόνο σε αυτά που σχηματίστηκαν κατά το τηγάνισμα αλλά και στα αρχικά επίπεδα των ελεύθερων λιπαρών οξέων στο έλαιο πριν από τη θέρμανσή του (Fritsch, 1981).

Κατά το τηγάνισμα τα έλαια υδρολύονται προς σχηματισμό ΕΛΟ και μόνο- και διγλυκεριδίων. Επίσης το έλαιο οξειδώνεται, προς σχηματισμό πλήθους πτητικών ενώσεων. Μια αύξηση σε αυτά τα πτητικά προϊόντα μπορεί να συμβάλει στην επιπλέον αύξηση του περιεχομένου του ελαίου σε ΕΛΟ (Innawong *et al.*, 2004).

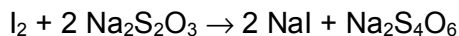
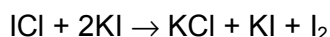
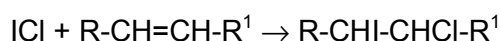
Ο προσδιορισμός των ΕΛΟ είναι μια παραπλανητική δοκιμή όταν χρησιμοποιείται απερίσκεπτα για τη σύγκριση διαφόρων ελαίων, όμως είναι αρκετά χρήσιμη για την αξιολόγηση της ποιότητας διαφορετικών παρτίδων του ίδιου ελαίου, ή ως κριτήριο για την εύρεση του σημείου απόρριψης ενός δεδομένου ελαίου (Pantzaris, 1999).



Σχήμα 6: Περιεχόμενο ελαίων τα οποία χρησιμοποιούνται σε εστιατόρια για τηγάνισμα κοτόπουλου, σε Ελεύθερα Λιπαρά Οξέα (Innawong *et al.*, 2004).

### 3.2.2 Αριθμός Ιωδίου (Iodine Value-IV)

Ο Αριθμός Ιωδίου (IV) μετρά το βαθμό ακορεστότητας λιπών και ελαίων και εκφράζεται σε γραμμάρια απορροφηθέντος ιωδίου ανά 100 γραμμάρια λίπους ή ελαίου (IUPAC, 2001). Είναι κατάλληλη δοκιμή μόνο για έλαια στα οποία δεν περιέχουν συζυγιακούς διπλούς δεσμούς (AOCS, 1983). Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη μέτρηση του αριθμού ιωδίου είναι:



Μια μείωση στην Τιμή Ιωδίου σχετίζεται με μείωση στον αριθμό των διπλών δεσμών, σε ένα θερμαινόμενο έλαιο καθώς αυτό οξειδώνεται (Boskou, 2003).

Η Τιμή Ιωδίου είναι ανεπαρκής για την εκτίμηση υποβάθμισης ενός ελαίου, καθώς και της ολικής ποιότητας των αλλοιωμένων ελαίων (Paul and Mittal, 1997).

### 3.2.3 Αριθμός Υπεροξειδίου (Peroxide Value-PV)

Τα κύρια προϊόντα της οξείδωσης των ελαίων είναι τα υδροϋπεροξειδία και επομένως είναι ευνόητος ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των υδροϋπεροξειδίων, ως μέτρο του βαθμού οξείδωσης. Τα υπεροξειδία είναι ενδιάμεσα προϊόντα στο

σχηματισμό των καρβονυλικών και υδρόξυ-ενώσεων (Gray, 1978). Η τιμή αυτή είναι πρότυπος δείκτης οξειδωσης και πρέπει να χρησιμοποιείται με προσοχή, αφού σε υψηλές θερμοκρασίες, η αποσύνθεση των υδροϋπεροξειδίων μπορεί να συμβεί πιο γρήγορα απ' ό τι ο σχηματισμός των υπεροξειδίων (Boskou, 2003). Οι ιωδομετρικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται ευρέως βασίζονται στη μέτρηση του παραγόμενου ιωδίου που παράγεται από το ιωδιούχο κάλιο μέσω των υπεροξειδίων που υπάρχουν στο έλαιο.

Η τιτλοδότηση του ελεύθερου ιωδίου γίνεται με τη χρησιμοποίηση πρότυπου διαλύματος θειοσουλφικού νατρίου. Η PV εκφράζεται σε χιλιοστοισοδύναμα (meq) ενεργού οξυγόνου ανά κιλά (Kg) ελαίου :

$$P.V. = V \times T \times 1000 / m \quad (\text{meq [O]} / \text{kg})$$

Όπου V είναι τα mL του πρότυπου διαλύματος θειοσουλφικού νατρίου που χρησιμοποιείται στη δοκιμή, T είναι η ακριβής κανονικότητα του διαλύματος θειοθειικού νατρίου που χρησιμοποιείται και m είναι η μάζα σε γραμμάρια (g) του δείγματος (IUPAC, 1992).

Έχουν προταθεί και άλλες μέθοδοι, που βασίζονται στο σχηματισμό συμπλόκων σιδήρου, με σκοπό τη βελτίωση της ευαισθησίας των κλασσικών ιωδομετρικών διαδικασιών (Dobarganes *et al.*, 2002).

Η Τιμή Υπεροξειδίου μπορεί να γίνει αρκετά παραπλανητική όταν χρησιμοποιείται σε έλαια κατά τη διάρκεια τηγανίσματος. Σύμφωνα με τη θεωρία, τα υπεροξειδία καταστρέφονται σε συνθήκες τηγανίσματος και η PV αυξάνεται μόνο κατά την επακόλουθη ψύξη, δειγματοληψία και αποθήκευση του ελαίου (Pantzaris, 1999).

#### **3.2.4 Αριθμός Ανισιδίνης (Anisidine Value- AnV)**

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό του βαθμού οξειδωσης και είναι πιο χρήσιμη για τον καθορισμό της ποιότητας των ακατέργαστων ελαίων παρά των επεξεργασμένων ελαίων κατά την αποθήκευση (Krishnamurthy, 1982). Η Τιμή Ανισιδίνης είναι μέτρο της παραγωγής αλδεϋδών κατά την οξείδωση των ελαίων (IUPAC, 2001).

Η τιμή αυτή εκφράζει την απορρόφηση του ελαίου το οποίο αντιδρά με την p-ανισιδίνη (p-μεθοξυ-ανιλίνη), κάτω από καθορισμένες συνθήκες. Χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της οξειδωτικής διαδικασίας καθώς οι αλδεϋδες συνήθως προέρχονται από την οξείδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων (IUPAC, 2001). Η AnV καθορίζεται ως 100 φορές η τιμή απορρόφησης ενός διαλύματος που προκύπτει από την αντίδραση

1 γραμμαρίου ελαίου σε 100 ml ενός μείγματος διαλύτη και p-ανισιδίνης και μετράται στα 350 nm σε κυψελίδα 10mm κάτω από τις συνθήκες της δοκιμής.

Ο Αριθμός Ανισιδίνης είναι υψηλότερος στα φοινικέλαια απ' ότι στα υπόλοιπα έλαια. Τα μερικώς υδρογονωμένα και υδρογονωμένα έλαια είναι λιγότερο επιρρεπή στην οξείδωση εξαιτίας της απουσίας των σχετικών διπλών δεσμών στις αλυσίδες των λιπαρών οξέων (Al-Kahtani, 1991). Το πιθανό μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι τα ενεργά αλδεϋδικά προϊόντα μπορούν να λάβουν μέρος στη διαδικασία πολυμερισμού (Bessler, 1983).

### **3.2.5 Αριθμός Ολικής Οξείδωσης (Totox Value-TV)**

Ο Αριθμός Ανισιδίνης χρησιμοποιείται συχνά σε συνδυασμό με τον Αριθμό Υπεροξειδίου για τον υπολογισμό της Ολικής Τιμής Οξείδωσης (Rossell, 1989). Αυτός ο αριθμός ορίζεται ως:  $2 \times PV + AnV$  οπότε και δίνει διπλάσια βαρύτητα στη PV απ' ότι στην AnV, όμως κατά το τηγάνισμα η AnV αυξάνεται σε μεγαλύτερο βαθμό απ' ότι η PV, και είναι η κυρίαρχη μεταβλητή σε αυτή την εξίσωση (Pantzaris, 1999). Ο Αριθμός Ολικής Οξείδωσης συχνά θεωρείται χρήσιμος λόγω του γεγονότος ότι συνδυάζει στοιχεία από το ακατέργαστο έλαιο, την AnV με την παρούσα κατάσταση του ελαίου και την PV (Rossell, 1989). Η δοκιμή αυτή μειονεκτεί ως προς το γεγονός ότι κάτω από συνθήκες τηγανίσματος, η PV δεν είναι σημαντική (Pantzaris, 1999).

### **3.2.6 Αριθμός Καρβονυλίου**

Μια εναλλακτική προσέγγιση για τον προσδιορισμό του βαθμού οξείδωσης του ελαίου τηγανίσματος, είναι η μέτρηση των καρβονυλικών ενώσεων που σχηματίζονται με την αποσύνθεση των υπεροξειδίων (Gray, 1978). Η τιμή αυτή μετρά τα δευτερεύοντα προϊόντα οξείδωσης και καθορίζεται με τη μέθοδο της 2,4-δινιτρο-φαινυλυδραζίνης (Boskou, 2003). Η διαδικασία βασίζεται στο σχηματισμό 2,4-δινιτρο-φαινυλυδραζιδίων από καρβονυλικές ενώσεις με την παρουσία ως καταλύτη του τρίχλωρο-οξικού οξέος (Gray, 1978). Ο Αριθμός Καρβονυλίου αυξάνει όσο το έλαιο αποσυντίθεται. Η τιμή αυτή μετρά μόνο μερικώς τον σχηματισμό των ολικών προϊόντων της οξειδωτικής αποσύνθεσης και επομένως θεωρείται λιγότερο σημαντική στην αντιπροσώπευση της ολικής αποσύνθεσης που λαμβάνει χώρα στο έλαιο (Paul and Mittal, 1997).

### **3.2.7 Αριθμός Σαπωνοποίησης**

Ο Αριθμός Σαπωνοποίησης είναι το ποσό του αλκαλίου που χρειάζεται για τη σαπωνοποίηση μιας καθορισμένης ποσότητας ελαίου. Εκφράζεται ως αριθμός χιλιοστογραμμαρίων υδροξειδίου του καλίου (KOH) που χρειάζεται για τη σαπωνοποίηση 1 γραμμαρίου δείγματος ελαίου (White, 1991). Ο Αριθμός Σαπωνοποίησης αυξάνεται με την αποσύνθεση του ελαίου. Ωστόσο οι σάπωνες αποτελούν μόνο μια μικρή μερίδα των ολικών προϊόντων αποσύνθεσης. Γι' αυτό το λόγο, ο Αριθμός Σαπωνοποίησης είναι ανεπαρκές μέτρο για την αντιπροσώπευση της ολικής αποσύνθεσης που συμβαίνει στο έλαιο (Paul and Mittal, 1997).

### **3.2.8 Ολικά Πολικά Συστατικά**

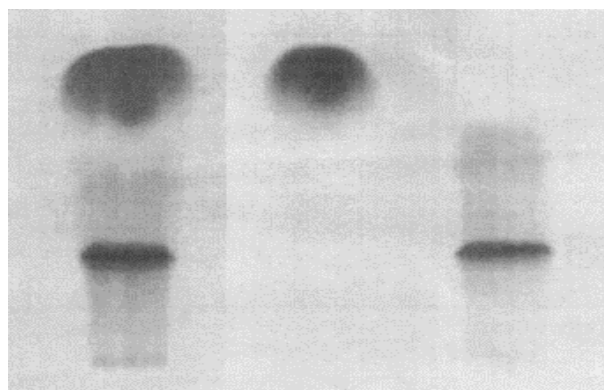
Η θεμελιώδης οργανική ή χημική μέθοδος για τον καθορισμό του χρόνου στον οποίο το έλαιο θα πρέπει να απορριφθεί δεν έχει ακόμα βρεθεί. Ωστόσο, στα χρόνια που έχουν περάσει, η μέτρηση των Ολικών Πολικών Συστατικών (Total Polar Materials-TPM) έχει προταθεί ως μια πιθανή μέθοδος και πολλοί ερευνητές πιστεύουν ότι είναι ένας από τους καλύτερους δείκτες όσον αφορά στην ποιότητα του ελαίου τηγανίσματος (Blumenthal, 1988). Τα Ολικά Πολικά Συστατικά (TPM) είναι αντιπροσωπευτικό μέτρο της ολικής μεταβολής του ελαίου. Στα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν κατά το τηγάνισμα, υπάρχουν προϊόντα αποσύνθεσης ως αποτέλεσμα της διαδικασίας τηγανίσματος. Γι' αυτό το λόγο, η μέθοδος αυτή θεωρείται ένας καλός δείκτης των αλλαγών που συμβαίνουν εξαιτίας αυτής της διαδικασίας (Quiles *et al.*, 2002).

Η ποσοτική αύξηση των TPM κατά την αποσύνθεση του ελαίου στο τηγάνισμα, καθορίζεται από το σύνολο των ολικών προϊόντων τα οποία δεν είναι τριγλυκερίδια (Blumenthal, 1988). Οπότε τα TPM στα αχρησιμοποιήτα έλαια τηγανίσματος περιλαμβάνουν στερόλες, τοκοφερόλες, μόνο- και διγλυκερίδια, ελεύθερα λιπαρά οξέα και άλλα λιποδιαλυτά συστατικά, τα οποία είναι περισσότερο πολικά απ' ό τι τα τριγλυκερίδια (Melton *et al.*, 2001).

Σύμφωνα με τον Jacobson (1991), τα TPM σε ένα χρησιμοποιημένο έλαιο τηγανίσματος συντίθενται από τα ολικά επίπεδα των προϊόντων αποσύνθεσης μέσω της οξειδωτικής διαδικασίας. Η IUPAC (1992), καθορίζει τα TPM ως μονογλυκερίδια, διγλυκερίδια και ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα οποία απαντώνται σε αχρησιμοποιήτα έλαια, καθώς επίσης και πολικά προϊόντα μετασχηματισμού τα οποία δημιουργούνται κατά το τηγάνισμα τροφίμων ή κατά τη θέρμανση.

Για να ελεγχθεί η ποιότητα των ελαίων τηγανίσματος αναπτύχθηκε μια μέθοδος που στηρίζεται στη βαρυμετρική χρωματογραφία στήλης. Αυτή η μέθοδος έχει εγκριθεί από διεθνείς οργανισμούς όπως είναι ο IUPAC και ο AOAC, ως επίσημη για τον έλεγχο της ποιότητας των ελαίων τηγανίσματος (Gertz, 2000).

Η πρότυπη μέθοδος για προσδιορισμό των πολικών ενώσεων βασίζεται στο διαχωρισμό των ελαίων που χρησιμοποιήθηκαν κατά το τηγάνισμα μέσω χρωματογραφίας στήλης, σε πολικές και μη-πολικές ενώσεις και στον καθορισμό των πολικών ενώσεων μέσω του υπολογισμού της διαφοράς βάρους μεταξύ του ποσού του δείγματος που προστίθεται στη στήλη και του μη-πολικού κλάσματος που εκλούεται (IUPAC, 1992).



Σχήμα 7: Αποδοτικότητα της κλασματοποίησης σε δείγμα ελαίου: 1: Ολικό Δείγμα; 2: Μη-Πολικό Κλάσμα; 3: Πολικές Ενώσεις (IUPAC, 2000).

Το υλικό προσρόφησης που χρησιμοποιείται στη στήλη, πυριτική πηκτή (silica gel), θα πρέπει να είναι πρότυπο ώστε να επιτευχθεί καθαρός διαχωρισμός των πολικών συστατικών από τα τριγλυκερίδια (Melton *et al.*, 1994).

Η πληρότητα του διαχωρισμού μεταξύ τριγλυκεριδίων και πολικών ενώσεων για οποιαδήποτε μέθοδο χρησιμοποιείται, πρέπει να επιβεβαιώνεται και με άλλα αναλυτικά μέσα όπως χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (AOCS, 1983). Ένα ποσοστό 25 με 27 % TPM είναι το ρυθμιστικό όριο σε πολλές Ευρωπαϊκές χώρες (Romero *et al.*, 1999; Andrikopoulos *et al.*, 2002a).

Τα επίπεδα των TPM σχετίζονται με την συγκέντρωση του λινελαϊκού οξέος (Takeoka *et al.*, 1997). Επίσης εξαρτώνται από τη σύσταση του ελαίου τηγανίσματος (Lumley, 1988). Ο σχηματισμός πολικών ενώσεων κατά τη διάρκεια διαδοχικών

διαδικασιών τηγανίσματος έχει δείξει ότι αυξάνεται με την αύξηση του βαθμού ακορεστότητας του ελαίου (Quiles *et al.*, 2002). Ένα μειονέκτημα που παρουσιάζει η δοκιμή αυτή, είναι ότι μερικά έλαια όταν είναι φρέσκα έχουν έμφυτα υψηλότερο επίπεδα πολικών ενώσεων τα οποία διαφέρουν από τα επιζήμια προϊόντα που σχηματίζονται κατά την παρατεταμένη χρήση του ελαίου (Pantzaris, 1999).

### **3.2.9 Πολυμερισμένα Τριγλυκερίδια**

Τα Πολυμερισμένα Τριγλυκερίδια αποτελούν ένα σημαντικό κλάσμα των πολικών ενώσεων για ένα αξιόπιστο έλεγχο των μεταβολών στο έλαιο κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος (Boskou, 2003).

Τα φρέσκα έλαια έχουν περιεχόμενο πολυμερών κάτω από 0,5% και μετά από επανειλημμένη χρήση, οι τιμές μπορεί να αυξηθούν σε ποσοστό 30 ή 40% (Peled, 1975). Η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης μοριακού αποκλεισμού με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (SE-HPLC) φαίνεται να είναι η πιο χρήσιμη μέθοδος για την ανάλυση των πολυμερισμένων τριγλυκεριδίων (White and Wang, 1986; Dobarganes *et al.*, 1988; Horia *et al.*, 1992; Dobarganes and Marquez-Ruiz, 1993).

Το περιεχόμενο των πολυμερισμένων τριγλυκεριδίων ενός δείγματος καθορίζεται από σύνολο των διμερών και ολιγομερών τριγλυκεριδίων, και εκλούεται πριν την κορυφή των μονομερών τριγλυκεριδίων. Εκφράζεται σε ποσοστό που βασίζεται στο εμβαδόν κορυφής (Gertz, 2001).

Σε πρόσφατες μελέτες το όριο για απόρριψη του ελαίου έχει οριστεί σε 12% περιεκτικότητα σε πολυμερισμένα τριγλυκερίδια (Andrikopoulos *et al.*, 2003).

### **3.3 Οργανοληπτική αξιολόγηση (Sensory analysis)**

Η αξιολόγηση με βάση τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά της οσμής και γεύσης των ελαίων τηγανίσματος ή και των τηγανιτών τροφίμων παραμένει η απόλυτη δοκιμή ελέγχου, η οποία αναγνωρίζεται από τις περισσότερες χώρες που έχουν κανονισμούς για καθορισμό του χρόνου στον οποίο το έλαιο πρέπει να απορριφθεί. Η πλειοψηφία των πτητικών αρωματικών ουσιών που σχηματίζονται κατά το τηγάνισμα (αλκοολών, αλδεϋδων, οξέων, υδρογονανθράκων, κετονών, κτλ) δημιουργείται μέσω οξειδωσης. Τα διάφορα πτητικά συστατικά που σχηματίζονται και η συγκέντρωσή τους καθορίζουν τη γεύση των τηγανιτών τροφίμων και ελαίων. Αυτοί οι παράγοντες περιλαμβάνουν συνθήκες τηγανίσματος όπως χρόνο, θερμοκρασία, εξοπλισμό για τηγάνισμα, συντηρητικά και τεχνικές ανεφοδιασμού (Melton *et al.*, 1994).

Το έλαιο τηγανίσματος επηρεάζει άμεσα τη γεύση των τηγανιτών τροφίμων καθώς τα τηγανιτά τρόφιμα περιέχουν ένα μεγάλο ποσοστό ελαίου. Επίσης οι διάφορες χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν, και τα προϊόντα τους, μεταβάλλουν τη γεύση των τηγανιτών τροφίμων (Pokorny, 1989). Τα προϊόντα του ελαίου τηγανίσματος, τα οποία είναι πιθανότερο να επηρεάσουν την ποιότητα των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών, είναι: αλκανάλες, 2-αλκενάλες, και 2,4-αλκαδιενάλες με ανθρακική αλυσίδα 7-11 ατόμων (Dixon, 1984). Στην αξιολόγηση ενός ελαίου ή λίπους για πιθανή οξειδωτική αποσύνθεση, θα πρέπει να συμμετέχουν ειδικά εκπαιδευμένα άτομα τα οποία να εφαρμόζουν πολλαπλές μεθόδους συλλογής δεδομένων με στόχο την επαλήθευση των αποτελεσμάτων (Hudson, 1989).

Η οργανοληπτική αξιολόγηση των χρησιμοποιημένων ελαίων τηγανίσματος απαιτεί μεγάλη εμπειρία. Τα έλαια που έχουν υποστεί αποσύνθεση μυρίζουν έντονα, έχουν πικρή και τραχιά γεύση. Τα κατάλληλα έλαια τηγανίσματος μπορεί να είναι σκουρόχρωμα ενώ τα έλαια που έχουν υποστεί κατάχρηση μπορεί να είναι ανοικτόχρωμα. Οπότε, η οργανοληπτική δοκιμή πρέπει να υποστηρίζεται και να επιβεβαιώνεται και μέσω του καθορισμού των πολικών ενώσεων και πολυμερισμένων τριγλυκεριδίων (German Society for Fat Science, Hagen, 2000).

### **3.4 Ταχείες Δοκιμές (Quick Tests)**

Οι γρήγορες δοκιμές είναι ένας τρόπος υπολογισμού της ποιότητας των βαθέως τηγανισμένων ελαίων (σε φριτέζα) σε τυποποιημένη βάση στις μικρές βιομηχανίες τροφίμων (Schwarz, 2000). Οι γρήγορες δοκιμές μπορεί να βασίζονται σε χημικές αντιδράσεις ή φυσικές ιδιότητες. Οι γρήγορες χημικές δοκιμές που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία βασίζονται σε μετρήσεις χρώματος, αφρισμού ή ελεύθερων λιπαρών οξέων. Οι δοκιμές αυτές είναι χρήσιμες όταν η αρχική σύσταση του ελαίου και του τηγανιτού τροφίμου είναι οι ίδιες και οι συνθήκες τηγανίσματος παραμένουν σταθερές (Boskou, 2003).

Διάφορες δοκιμασίες έχουν αναπτυχθεί για τη μέτρηση του βαθμού αποσύνθεσης των ελαίων. Η δοκιμή Oxifrit (Merck) καθορίζει το ποσό των οξειδωμένων ενώσεων. Η δοκιμή Fritest (Merck), χρησιμοποιεί την αρχή της «alkali colour count» («μέτρηση αλκαλικού χρώματος») για τη μέτρηση των καρβονυλικών ενώσεων (Takeoka, 1997). Και οι δύο αυτές δοκιμές χρησιμοποιούνται για διάγνωση και μέτρηση του βαθμού αποσύνθεσης των απορριφθέντων ελαίων μέσω αλλαγής χρώματος. Η δοκιμή χρώματος

Οxifrit με ένδειξη “κακό” υποδηλώνει κατάχρηση ελαίων τηγανίσματος, ενώ η Fritest με ένδειξη “αντικατάσταση” υποδηλώνει το σωστό χρόνο για αλλαγή (Al-Harbi, 1993).

Η δοκιμή Ver-fry (Libra Laboratory Inc.) περιλαμβάνει οξειδοαναγωγικούς δείκτες οι οποίοι μεταβάλλονται από μπλέ σε πράσινους με την αύξηση των πολικών ενώσεων. Η ανάπτυξη χρώματος μετά από ανάμειξη του αντιδραστηρίου με το έλαιο, συγκρίνεται με μια βαθμολογημένη κλίμακα 5 χρωμάτων. Μια τιμή της τάξεως του τέσσερα (πράσινο) υποδηλώνει απόρριψη ελαίου (Dobarganes and Marques-Ruiz, 1998).

Η δοκιμή Spot είναι επίσης χρωματομετρική. Είναι μια δοκιμή υπολογισμού των ελεύθερων λιπαρών οξέων που βρίσκονται στο έλαιο. Τοποθετείται μια σταγόνα ελαίου στην επιφάνεια δοκιμής για να μας δώσει κάποιο από τα 3 χρώματα διάγνωσης μπλέ, πράσινο ή κίτρινο. Αν το μπλε χρώμα παραμένει, τα επίπεδα των ελεύθερων λιπαρών οξέων είναι αμελητέα, ενώ ένα πράσινο χρώμα υποδηλώνει μέτρια επίπεδα και ένα κίτρινο χρώμα υποδηλώνει υψηλά επίπεδα ελεύθερων λιπαρών οξέων στο έλαιο (Paul and Mittal, 1997).

### **3.5 Όρια για την απόρριψη ή/και αντικατάσταση του ελαίου τηγανίσματος**

Στο εμπορικό τηγάνισμα είναι συχνά απαραίτητη η αναπλήρωση της φριτέζας με φρέσκο έλαιο, η οποία αλλάζει την ολική σύσταση του ελαίου κατά τη διάρκεια παρατεταμένου τηγανίσματος. Στην πρακτική του βιομηχανοποιημένου τηγανίσματος είναι σύνηθες να γίνεται απόρριψη του ελαίου όταν:

1. το παρατεταμένο τηγάνισμα προκαλεί υπερβάλλοντα αφρισμό του ελαίου
2. στο έλαιο τείνει να αυξάνει σημαντικά η παραγωγή καπνού
3. αναπτύσσεται ανεπιθύμητη γεύση ή σκούρο χρώμα (Clark and Serbia, 1991).

Ως δείκτης για απόρριψη του ελαίου χρησιμοποιείται το επίπεδο των ελεύθερων λιπαρών οξέων στη φριτέζα: δεν πρέπει να ξεπερνούν το 0,3% και στις περισσότερες περιπτώσεις να είναι λιγότερο από 0,25% (Burdon, 1989). Οι πολικές ενώσεις και τα ολιγομερή της τριακυλογλυκερόλης χρησιμοποιούνται ως βάση για απόρριψη ελαίων τηγανίσματος στην Ευρώπη, με ποσοστό απόρριψης 25-27% όσον αφορά στις πολικές ενώσεις και 10-16% όσον αφορά στο περιεχόμενο σε ολιγομερή τριακυλογλυκερόλης (Boskou, 2003).

Για την ανάλυση ύποπτων ελαίων τηγανίσματος προτείνονται οι ακόλουθες δύο δοκιμές, για επιβεβαίωση της κατάχρησης:

1. Ολικά Πολικά Προϊόντα (<24%)

2. Πολυμερισμένα Τριγλυκερίδια (<12%) (German Society for Fat Science, Hagen, 2000).

Τα έλαια τηγανίσματος θα πρέπει να απορριφθούν όταν ικανοποιείται κάποια από τις συνθήκες που ακολουθούν:

1. τα έλαια τηγανίσματος είναι μη αποδεκτά οργανοληπτικά
2. η οξύτητα στο έλαιο δεν ξεπερνά το 2,5%
3. το σημείο καπνού του ελαίου είναι χαμηλότερο από 170° C (Paul and Mittal, 1997)
4. το έλαιο τηγανίσματος θερμαίνεται πάνω από 180° C (Dobarganes and Marquez-Ruiz, 1998).

**Πίνακας 3:** Περιληπτική Σύνοψη των μεθόδων για έλεγχο της ποιότητας των ελαίων που χρησιμοποιούνται κατά το τηγάνισμα

| Μέθοδος              | Αρχή                                                                        | Μεταβλητή                                                                         | Σχόλια                                                                                                                                                                                    |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Πυκνότητα</b>     | Πυκνόμετρο                                                                  | Kg /m <sup>3</sup>                                                                | Όλες οι σταθμίσεις πρέπει να γίνουν στη θερμοκρασία δωματίου.                                                                                                                             |
| <b>Ιξώδες</b>        | Ιξωδόμετρο τύπου Brookfield ή vibrating read sensor ή Fri-Check             | Ιξώδες (pascal-second (pas) centipoise (Cps )<br><br>1 cps = 10 <sup>-3</sup> pas | Η μέτρηση επηρεάζεται από το ύδωρ, το αλάτι και άλλες ουσίες που διυλίζονται έξω από τα τηγανισμένα τρόφιμα. Απαιτεί ένα σημείο αναφοράς.                                                 |
| <b>Σημείο καπνού</b> | Cleveland                                                                   | Θερμοκρασία (° C)                                                                 | Έλλειψη αντικειμενικότητας. Η μέθοδος εξαρτάται από την ικανότητα του χειριστή τηγανίσματος να καθορίσει τη θερμοκρασία καπνού.                                                           |
| <b>Χρώμα</b>         | Χρωσίμετρο Lovibond<br>Φασματοφωτομετρική μέθοδος<br><br>Αισθητήρας χρωμίου | Δείκτης χρώματος                                                                  | Είναι ένας καλός δείκτης για ένα δεδομένο έλαιο του οποίου ο βαθμός αμαύρωσης είναι εμπειρικά γνωστός. Δεν χρησιμοποιείται για αξιολόγηση της ποιότητας διαφορετικών ελαίων τηγανίσματος. |

|                                         |                                            |                                                                  |                                                                                                                                                    |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Δείκτης Διάθλασης</b>                | Βουτυροδιαθλασίμετρο<br>Διαθλασίμετρο Abbe | Δείκτης Διάθλασης (nm)                                           | Χρειάζεται ακριβή έλεγχο θερμοκρασίας                                                                                                              |
| <b>Ύψος Αφρού</b>                       | Μέτρηση αφού                               | Ύψος Αφρού (cm)                                                  | Η δοκιμή συσχετίζεται με την ποιότητα του ελαίου τηγανίσματος αλλά είναι χρονοβόρα.                                                                |
| <b>Απορρόφηση UV</b>                    | Φασματοφωτόμετρο                           | Απορρόφηση (nm)                                                  | Έλλειψη ευαισθησίας                                                                                                                                |
| <b>Φασματομετρία Υπέρυθρου</b>          | Φασματομετρητής υπέρυθρου                  | Ενέργεια δόνησης (μm)                                            | Καλός ποιοτικός δείκτης, ειδικά στα πρώτα στάδια του σχηματισμού υπεροξειδίων.                                                                     |
| <b>Διηλεκτρική σταθερά</b>              | Αισθητήρας εδωδιμων ελαίων                 | Διηλεκτρικότητα                                                  | Κατάλληλο για παρακολούθηση της ποιότητας του ελαίου, αυξάνεται άμεσα με την αύξηση του αριθμού των πολικών μορίων.                                |
| <b>Τιμή Ιωδίου</b>                      | Τιτλοδότηση                                | g ιωδίου που απορροφώνται από 100g λίπους (βαθμός ακορεστότητας) | Δεν είναι επαρκής για την αντιπροσώπευση του βαθμού αποσύνθεσης του ελαίου.                                                                        |
| <b>Ελεύθερα Λιπαρά Οξέα (ΕΛΟ) (FFA)</b> | Τιτλοδότηση                                | % ΕΛΟ                                                            | Η τιμή αυτή αντιπροσωπεύει όχι μόνο τα σχηματιζόμενα ΕΛΟ κατά το τηγάνισμα αλλά και το ποσοστό % ΕΛΟ που βρίσκεται στο έλαιο πριν τη θέρμανσή του. |
| <b>Τιμή Καρβονυλίου</b>                 | Τιτλοδότηση                                | Καρβονυλικές ενώσεις                                             | Δεν εκφράζει απόλυτα την ολική αποσύνθεση του ελαίου.                                                                                              |
| <b>Τιμή Σαπωνοποίησης</b>               | Τιτλοδότηση                                | (mg KOH /g δείγματος)                                            | Δεν επαρκεί για την αντιπροσώπευση των ολικών μεταβολών αποσύνθεσης, στο έλαιο.                                                                    |
| <b>Τιμή Υπεροξειδίου (PV)</b>           | Τιτλοδότηση                                | mili-equivalent υπεροξειδίου / Kg / δείγμα                       | Είναι καλός δείκτης για τα φρέσκα έλαια, αλλά κατά το τηγάνισμα μπορεί να παραπλανεί.                                                              |

|                                                  |                      |                                                          |                                                                                                                            |
|--------------------------------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Τιμή<br/>Ανισιδίνης<br/>(A.V.)</b>            | Φασματοφωτομετρία    | Η απορρόφηση του ελαίου όταν αντιδρά με p-ανισιδίνη (nm) | Είναι καλύτερος δείκτης από την PV, αλλά μειονεκτεί στο ότι τα ενεργά αλδεϋδικά προϊόντα λαμβάνουν μέρος στον πολυμερισμό. |
| <b>Πολυμερισμένα<br/>Τριγλυκερίδια<br/>(PTG)</b> | SE-HPLC-RI           | % Πολυμερισμένα Τριγλυκερίδια                            | Είναι αξιόπιστη αλλά πρέπει να εκτελείται σε ένα επαρκώς εξοπλισμένο εργαστήριο.                                           |
| <b>Ολικά<br/>Πολικά<br/>Συστατικά<br/>(TPM)</b>  | Χρωματογραφία στήλης | % Ολικά Πολικά Συστατικά                                 | Είναι η πιο αξιόπιστη δοκιμή για αξιολόγηση της ποιότητας των ελαίων τηγανίσματος.                                         |

## **Κεφάλαιο 4: Ασφάλεια τηγανισμένων τροφίμων-Επικίνδυνα παραπροϊόντα τηγανίσματος**

### **4.1. Παράγοντες κινδύνου για την υγεία που σχετίζονται με τα τηγανιτά τρόφιμα**

Η ανησυχία όσον αφορά τις διατροφικές πτυχές και την ασφάλεια των ελαίων και λιπών που υφίστανται υποβάθμιση κατά το τηγάνισμα, ολοένα και αυξάνεται. Έχουν ήδη διεξαχθεί πολλά πειράματα θρέψης σε αρουραίους, με έλαια τηγανίσματος που έχουν υποστεί υποβάθμιση (Paul and Mittal, 1997).

Έχει αποδειχθεί ότι με τη θέρμανση του ελαίου σχηματίζονται ενώσεις χωρίς διατροφική αξία όπως αναστολείς ενζύμων, καταστροφείς βιταμινών, προϊόντα οξειδωσης λιπών, ενώσεις που ερεθίζουν το γαστρεντερικό ή/και πιθανά μεταλλαξιογόνα (Clark and Serbia, 1991).

Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι έλαια τα οποία υπερθερμάνθηκαν και δόθηκαν ως τροφή σε πειραματόζωα, ήταν τοξικά (Billek, 2000). Στις περισσότερες περιπτώσεις παρατηρήθηκαν υψηλά ποσοστά θνησιμότητας. Επίσης ως συνέπεια της χρήσης υποβαθμισμένου ελαίου, έχει αναφερθεί ηπατομεγαλία και αύξηση του όγκου των νεφρών (Paul and Mittal, 1997). Ωστόσο, ορισμένα κλάσματα των θερμασμένων ελαίων, τα επονομαζόμενα Ολικά Πολικά Συστατικά (TPM), προκαλούν αξιοσημείωτες συνέπειες σε δοκιμές θρέψης σε μεγάλες δόσεις: καθυστέρηση ανάπτυξης, αύξηση του βάρους των νεφρών και διαταραχές του ενζυμικού συστήματος (Billek, 2000).

Σε αντίθεση με τα προαναφερόμενα, έλαια τα οποία θερμαίνονται σε φριτέζα κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες, δεν δημιουργούν ανεπιθύμητες συνέπειες ακόμα και αν χρησιμοποιούνται σε μακροχρόνιες δοκιμές θρέψης (Billek, 2000).

Υπάρχουν διάφορες τάξεις ενώσεων που προκαλούν τοξικά φαινόμενα, στο οξειδωμένο έλαιο. Οι τοξικές ενώσεις είναι: (Sanders, 1989)

- Υδροϋπεροξειδία
- Υδρόξυ- οξέα
- Καρβονυλικές ενώσεις
- Κυκλικά μονομερή
- Διμερή και Πολυμερή
- Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες
- Οξειδωμένες στερόλες
- Ακρυλαμίδιο
- Δεκαδιενάλη (*trans, trans*- 2,4-δεκαδιενάλη)

#### **4.1.1 Υδροϋπεροξειδία**

Το πρώτο στάδιο στην οξειδωση των ελαίων και των λιπών είναι ο σχηματισμός υδροϋπεροξειδίων, τα οποία είναι ασταθή σε καυτό έλαιο αλλά μπορούν να ξαναδημιουργηθούν όταν το έλαιο αφηθεί σε ηρεμία για να κρυώσει και κατά την διάρκεια αποθήκευσης των τηγανιτών τροφίμων (Billek, 2000). Τα λιπιδικά υδροϋπεροξειδία μπορούν να ενεργοποιήσουν ή να απενεργοποιήσουν συγκεκριμένα ένζυμα (Sanders, 1988). Έχει αναφερθεί ότι τα υδροϋπεροξειδία του λινελαϊκού οξέος αναστέλλουν τη δράση των ριβονουκλεασών, της πεψίνης, της θρυψίνης και των παγκρεατικών λιπασών in vitro (Matsushita, 1975). Οι Kanazawa και Ahida (1991) ανέφεραν ότι η ηπατική δυσλειτουργία που προκαλείται από τα λιπιδικά υπεροξειδία μπορεί να οφείλεται στη μειωμένη δραστηριότητα των ηπατικών ενζύμων όπως η 6-φωσφο-αφυδρογονάση της γλυκόζης, της γλυκοκινάσης και του συνενζύμου Α. Τα λιπιδικά υδροϋπεροξειδία μπορούν να οδηγήσουν σε οξειδωση των σουλφιδρυλικών ομάδων στις πρωτεΐνες με αποτέλεσμα τη μετουσίωση των πρωτεϊνικών μορίων (Sanders, 1989). Η βιταμίνη Ε καταστρέφεται από υπεροξειδία στις κυτταρικές μεμβράνες ή από την επακόλουθη αντίδραση ελευθέρων ριζών (Viola and Bianchi, 1988).

Τα υδροϋπεροξειδία απορροφώνται σε πολύ μικρό ποσοστό από τον οργανισμό αλλά υδρολύονται από τις λιπάσες με τον ίδιο ρυθμό που υδρολύονται και τα αρχικά τριγλυκερίδια. Όλα τα υδροϋπεροξειδία χαμηλού μοριακού βάρους είναι πολύ τοξικά, όταν χορηγούνται ενδοφλέβια, αλλά είναι σχετικά αβλαβή όταν δίνονται ως τροφή μέσω του γαστρεντερικού σωλήνα, όπου και μετατρέπονται μέσω της ενζυμικής δράσης μιας υπεροξειδάσης, σε υδρόξυ-οξέα (Billek, 2000).

#### **4.1.2 Υδρόξυ- Οξέα**

Τα δευτερεύοντα προϊόντα της οξειδωσης των ελαίων είναι τα κυρίως υπεύθυνα για τις οξείες βιολογικές συνέπειες. Το κοινό σύμπτωμα που προκαλείται από το σχηματισμό των λιπαρών οξέων που φέρουν ομάδες υδροξυλίου από τα υδροϋπεροξειδία των λιπαρών οξέων, είναι η διάρροια (Alexander, 1986).

Οι Lang *et al* (1963) μελέτησαν εκτεταμένα τα υδροξυλιωμένα λιπαρά οξέα. Έτρεφαν αρουραίους για 8 εβδομάδες χρησιμοποιώντας δίαιτες που περιείχαν μέχρι και 20% λιπαρά οξέα που σχηματίζονταν από την υδρόλυση εποξειδωμένου σογιέλαιου. Το υδροξυλιωμένο έλαιο είχε μεγάλη απορρόφηση από τον οργανισμό, εκτός από αυτό με τον υψηλότερο βαθμό υδροξυλίωσης όπου παρατηρήθηκε μειωμένη απόδοση θρέψης και υψηλή θνησιμότητα. Τα υδροξυλιωμένα έλαια προκάλεσαν βλάβη στο ήπαρ, αύξηση

των τριγλυκεριδίων και της χοληστερόλης του αίματος και βλάβη στη διαδικασία σπερματογένεσης (Lang *et al.*, 1963). Τα υδρόξυ-οξέα που απομονώθηκαν από οξειδωμένο αραβοσιτέλαιο, απορροφήθηκαν στη λέμφο και εναποτέθηκαν στους ιστούς του σώματος (Artman, 1969).

#### **4.1.3 Καρβονυλικές Ενώσεις**

Οι καρβονυλικές ενώσεις είναι δευτερεύοντα προϊόντα οξείδωσης που σχηματίζονται από την αποσύνθεση των υδροϋπεροξειδίων (Gray, 1978). Οι καρβονυλικές ενώσεις έχουν ασθενή μεταλλαξιογόνο δράση όπως αποδείχθηκε στην ανάλυση Ames (Takeoka, 1996). Η μηλονική διαλδεϋδη, η οποία σχηματίζεται από την υπεροξείδωση των λιπών, είναι τόσο μεταλλαξιογόνα όσο και καρκινογόνα ουσία (Sanders, 1989). Η μηλονική διαλδεϋδη μπορεί να συνδεθεί με λιπίδια και πρωτεΐνες, να αδρανοποιήσει ριβονουκλεοτίδια και να σχηματίσει ομοιοπολικούς δεσμούς με νουκλεϊνικά οξέα. Σε καλλιέργειες κυττάρων θηλαστικών, προκαλεί χρωμοσωμικές ανωμαλίες (Madhavi and Salunkhe, 1994).

Η συγκέντρωση μηλονικής διαλδεϋδης χρησιμοποιήθηκε ως μέτρο της υπεροξείδωσης του λίπους σε τρόφιμα, κατά το μαγείρεμα (ανάλυση θειοβαρβιτουρικού οξέος). Το βράσιμο ή το ψήσιμο σε φούρνο μικροκυμάτων οδηγεί σε χαμηλότερη προσαύξηση στη συγκέντρωση μηλονικής διαλδεϋδης, ενώ το τηγάνισμα οδηγεί σε αυξημένες συγκεντρώσεις (Newburg and Conlon, 1980).

#### **4.1.4 Κυκλικά Μονομερή**

Ο σχηματισμός κυκλικών μονομερών θεωρείται ανάλογος του βαθμού ακορεστότητας του ελαίου και του χρόνου έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες τηγανίσματος (Paul and Mittal, 1997). Τα μονομερή κυκλικά λιπαρά οξέα σχηματίζονται κυρίως από το λινελαϊκό και λινολενικό οξύ, κατά τη θέρμανση των φυτικών ελαίων σε θερμοκρασίες 200° C και άνω. Τέτοιες θερμοκρασίες αναπτύσσονται κατά το τηγάνισμα και κατά τον εξευγενισμό των ελαίων, ειδικά κατά το στάδιο της απόσμησης (Christie and Dobson, 2000).

Μετά την κατανάλωση του τροφίμου, τα λιπαρά οξέα αυτής της μορφής, μπορούν να απορροφηθούν από τον εντερικό σωλήνα και να μεταβολιστούν (Christie and Dobson, 2000).

Οι Artman *et al* (1972) θέρμαναν διάφορα έλαια κάτω από φυσιολογικές συνθήκες και απομόνωσαν ένα συγκεκριμένο κλάσμα, τα απομονωμένα λιπαρά οξέα

που δεν αντέδρασαν με την ουρία. Το κλάσμα αυτό περιείχε κυκλικά μονομερή και αποδείχθηκε τοξικό, όταν δόθηκε ως τροφή σε υψηλές δόσεις σε πειραματόζωα. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν ανησυχητικό καθώς το κλάσμα απομονώθηκε από θερμασμένα έλαια υπό τις συνθήκες πρακτικές τηγανίσματος.

Έχει αναφερθεί ότι τα κυκλικά μονομερή ως παραπροϊόντα τηγανίσματος επηρεάζουν τη δράση μεταβολικών ενζύμων αλλά η τοξικότητά τους δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί, αφού και άλλες ενώσεις άγνωστης δομής μπορεί να είναι υπεύθυνες για την παρατηρούμενη τοξικότητα (Andrikopoulos *et al.*, 1991). Επίσης, πρόσφατες μελέτες διατροφής που διεξήχθησαν κάτω από αποστειρωμένες συνθήκες προετοιμασίας των κυκλικών λιπαρών οξέων, εξάλειψαν πιθανές αμφιβολίες όσον αφορά στις τοξικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών (Christie and Dobson, 2000).

#### **4.1.5 Διμερή και Πολυμερή**

Η χρήση των πολυμερισμένων κλασμάτων, από θερμαινόμενα έλαια είναι εδραιωμένη και συχνή σε διατροφικές μελέτες, εξαιτίας της σχετικής ευκολίας απομόνωσής τους. Εξαιτίας της περιορισμένης απορρόφησης των πολυμερών από τα θερμασμένα έλαια, δεν υπάρχουν βιολογικά συμπτώματα σε πειραματόζωα μετά από χορήγηση τέτοιων ουσιών (Mahungu *et al.*, 1999).

Τα ακόρεστα τριγλυκερίδια πολυμερίζονται σε θερμοκρασίες τηγανίσματος. Δημιουργούνται καινούργιοι δεσμοί μεταξύ των μορίων του λίπους που οδηγούν στη δημιουργία διμερών, τριμερών και υψηλά πολυμερισμένων τριγλυκεριδίων. Τα άθικτα λιπαρά οξέα των καινούργιων μορίων μεταβολίζονται και μόνο τα υψηλού βαθμού πολυμερή αντιστέκονται στην εξυμική υδρόλυση (Billek, 2000).

Η τοξικότητα των διμερών που απομονώνονται από το βαμβάκέλαιο, το οποίο θερμάνθηκε σε αέρα, αποδίδονται στο γεγονός ότι τα διμερή περιέχουν καρβονυλικές ομάδες, υδροξυλιωμένες ομάδες και ακορεστότητα που δύσκολα απομακρύνεται μέσω υδρογόνωσης. Τα διμερή που απομονώνονται από οξειδωμένο ηλιέλαιο απεδείχθησαν ότι είναι τοξικά και καθυστερούν την ανάπτυξη, όταν δόθηκαν σε αρουραίους σε δόσεις 100mg/αρουραίος/μέρα για 12-14 εβδομάδες (Artman, 1969).

Τα πολυμερή έχουν φτωχή πέψη αλλά μπορεί να αντιδράσουν με το εντερικό περιεχόμενο και να επηρεάσουν την απορρόφηση των λιποδιαλυτών βιταμινών (Sanders, 1989).

Τα μονομερή, διμερή και τριμερή οξέα κατατάσσονται ως μη τοξικά προς κατανάλωση. Επίσης δεν θεωρούνται ερεθιστικά δέρματος ή ματιών, μια και οι όροι αυτοί χρησιμοποιούνται για την κατάταξη σε τοξικές ουσίες (Leonard, 1979).

#### **4.1.6 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες**

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι πιθανόν τοξικές ουσίες και γνωστά καρκινογόνα (Sanders, 1989).

Η ποσότητα τους σε έλαια μετά το τηγάνισμα είναι χαμηλότερη από ότι σε φρέσκα έλαια. Το 3,4-βενζοπυρένιο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μείωση και δεν ανιχνεύεται στο λαρδί ακόμα και μετά από θέρμανση. Ως προς το σχηματισμό καρκινογόνων υδρογονανθράκων, η θέρμανση των λιπών και ελαίων σε θερμοκρασίες μαγειρέματος μπορεί να θεωρηθεί ασφαλής (Clark and Serbia, 1991).

#### **4.1.7 Οξειδωμένες Στερόλες**

Υπάρχει ένα συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον όσον αφορά στα προϊόντα οξείδωσης των στερολών εξαιτίας των ενδεχομένων δυσμενών συνεπειών στην υγεία του ανθρώπου. Τα προϊόντα οξείδωσης της χοληστερόλης έχουν διερευνηθεί για πιθανές μεταλλαξιόνες, κυτταροτοξικές και καρκινογόνες δράσεις (Boskou, 2003).

Το ενδιαφέρον με τις οξυστερόλες έχει αυξηθεί με την αναγνώριση των βιολογικών τους δράσεων. Ενώ πολλές όξυστερόλες έχουν τοξικές ιδιότητες, άλλες είναι ενδιάμεσα προϊόντα στο σχηματισμό χολικού οξέος, επηρεάζοντας τη μεταφορά της χοληστερόλης ή ρυθμίζοντας την έκφραση γονιδίου. Τα τρόφιμα που περιέχουν χοληστερόλη μπορεί να περιέχουν επίσης και οξυστερόλες, σε μικρότερες συγκεντρώσεις από τη χοληστερόλη, οι οποίες παράγονται μέσω ενζυμικών μηχανισμών ή μηχανισμών αυτοοξείδωσης (Bodin and Diczfalusy, 2002). Παρόλο που η χοληστερόλη που περιέχουν τα τρόφιμα είναι ουσιαστικά ελεύθερη οξυστερολών, κατά την επεξεργασία αυξάνεται σημαντικά η συγκέντρωση αυτών των ενώσεων. Ο ανθρώπινος οργανισμός απορροφά τις οξυστερόλες από τα τρόφιμα κατευθείαν στο κυκλοφορικό σύστημα (Emanuel *et al.*, 1991).

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

#### **4.1.8 Ακρυλαμίδιο**

Το ακρυλαμίδιο πιθανολογείται γονιδοτοξικό, καρκινογόνο και ότι προκαλεί περιφερική νευροπάθεια. Μεταβολίζεται στην εποξειδική γλυκιδαμίδη, η οποία επίσης θεωρείται νευροτοξική (Gertz and Klostermann, 2002).

Όπως έχει μελετηθεί σε πειράματα σε αρουραίους, το ακρυλαμίδιο έχει παρόμοια καρκινογενετική δράση με άλλα γνωστά καρκινογόνα τα οποία σχηματίζονται κατά το μαγείρεμα, όπως είναι ορισμένοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες που σχηματίζονται στο κρέας όταν αυτό τηγανίζεται ή ψήνεται στη σχάρα. Επομένως το ζήτημα του ακρυλαμιδίου στα τρόφιμα χρήζει σημαντικής προσοχής (Gertz and Klostermann, 2002).

Το ακρυλαμίδιο υπάρχει σε 2 μορφές: ως μονομερές και ως πολυμερές και φαίνεται να δημιουργείται ως παραπροϊόν της αντίδρασης Maillard. Η αντίδραση Maillard είναι γνωστή για την παραγωγή της γευστικής κρούστας και του χρυσού χρώματος στα τηγανιτά και στα ψητά φαγητά. Η αντίδραση αυτή μπορεί να συμβεί κατά το ψήσιμο ή το τηγάνισμα, όταν υπάρχει ο σωστός συνδυασμός υδατανθράκων, λιπιδίων και πρωτεϊνών στα τρόφιμα (Tareke *et al.*, 2000).

Είναι γενικά αποδεκτό ότι το ακρυλαμίδιο σχηματίζεται μέσω της οξειδωσης της ακρολεΐνης σε ακρυλικό οξύ, το οποίο αντιδρά με αμμωνία, προερχόμενο από άζωτο που περιέχεται σε αμινοξέα (ασπαραγίνη, γλουταμίνη) (Gertz and Klostermann, 2002).

Η ασπαραγίνη είναι το κύριο αμινοξύ που βρίσκεται στις πατάτες, στο ρύζι και στα δημητριακά, και αποτελεί ένωση κλειδί για το σχηματισμό ακρυλαμιδίου, ειδικά παρουσία αναγωγικών υδατανθράκων. Η γλουταμίνη, η κυστεΐνη, η αργινίνη, η μεθειονίνη και το ασπαραγινικό οξύ οδήγησαν σε σχηματισμό ακρυλαμιδίου σε ελάχιστο ποσοστό. Άλλοι παράγοντες που ευνοούν το σχηματισμό μπορεί να περιλαμβάνουν τη θερμοκρασία, την υγρασία και το pH. Οι Gertz και Klostermann (2002), τηγάνισαν 40g προτηγανισμένων πατατών σε σιναποσπορέλαιο για 2,5 λεπτά και 3,5 λεπτά, δηλαδή σε κανονικό χρόνο τηγανίσματος εστιατορίων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε θερμοκρασίες άνω των 175° C, ο σχηματισμός ακρυλαμιδίου επιταχύνεται. Τα ίδια φαινόμενα παρατηρήθηκαν και με τη χρησιμοποίηση διαφόρων ελαίων τηγανίσματος. Η συγκέντρωση ακρυλαμιδίου αυξάνεται και με το χρόνο τηγανίσματος (Gertz and Klostermann, 2002).

#### **4.1.9 trans, trans-2,4- δεκαδιενάλη**

Η οξειδωτική αποσύνθεση των πολυακόρεστων τριγλυκεριδίων οδηγεί στο σχηματισμό ενός μείγματος αλδεϋδών. Οι πολυακόρεστες αυτές αλδεϋδες είναι δραστικά

προϊόντα για τα οποία έχει τεκμηριωθεί ότι εμφανίζουν διάφορες κυτταροτοξικές και γονιδιοτοξικές επιδράσεις (Uchida, 1999). Αρκετές  $\alpha,\beta$ -ακόρεστες αλδεΐδες είναι γνωστό, ότι αντιδρούν με κυτταρικές πρωτεΐνες και ένζυμα (Witz, 1989), όπως επίσης και με γενετικό υλικό (DNA) και ένζυμα όπως Ο6-μεθυλγουανίνη-DNA μεθυλτρανσφεράση (Krokan *et al.*, 1985) και DNA πολυμεράση (Waura *et al.*, 1986). Αντιδρώντας με βάσεις DNA σχηματίζονται DNA παράγωγα τα οποία μπορεί να οδηγήσουν σε μετάλλαξη, που λαμβάνει χώρα κατά την αντιγραφή του DNA, και μπορεί να συμβάλει στην ανάπτυξη καρκίνου.

Η *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλη σχηματίζεται από την οξείδωση δύο πολυακόρεστων (PUFA) λιπαρών οξέων, του λινελαϊκού και του αραχιδονικού οξέος και τα επίπεδα της παρέχονται εξολοκλήρου μέσω της πρόσληψης λίπους. Έχει αποδειχθεί ότι εμποδίζει την κυτταρική ανάπτυξη, μεταβάλλει τα επίπεδα γλουταθειόνης και εμπλέκεται στη διάσπαση του DNA (Loureiro *et al.*, 2000). Η κυτταροτοξικότητα αυτής της αλδεΐδης οφείλεται στην ικανότητα της, να αντιδρά ταχέως με σουλφυδρυλικές ομάδες (-SH) σε φυσιολογικά επίπεδα pH (Napetsching, 1981).

Η *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλη σε συγκέντρωση 50  $\mu$ M, εμφάνισε σημαντική βιολογική δράση η οποία προκάλεσε κυτταροτοξικότητα στα ανθρώπινα μακροφάγα THP-1. Όταν τα THP-1 μακροφάγα εκτέθηκαν σε *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλη για 24 ώρες, εμποδίστηκε η έκφραση της κυτοκίνης TNF- $\alpha$  (παράγοντας νέκρωσης όγκων) στο mRNA αλλά παρέμειναν σταθερά ή αυξήθηκαν, σε ορισμένες περιπτώσεις, τα επίπεδα της IL-1 $\beta$  λιποπρωτεΐνης στο mRNA (Girona *et al.*, 2001).

Παρόλο που η *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλη δεν είναι το κύριο οξειδωτικό προϊόν της οξειδωμένης LDL, εμπλέκεται στη διαδικασία της αθηρογένεσης. Πειράματα που διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας ανθρώπινα αγγειακά λεία μυϊκά κύτταρα τα οποία επωάστηκαν με *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλη, έδειξαν ότι έκθεση στην αλδεΐδη αυτή για 24 ώρες σε συγκέντρωση 50  $\mu$ M, προκάλεσε κυτταρικό θάνατο. Η ανίχνευση έγινε μέσω αυξημένης διαρροής LDH (γαλακτική δεϋδρογονάση), κυτταρικής καταστροφής και μέσω μορφολογικών αλλοιώσεων στα ανθρώπινα αγγειακά λεία μυϊκά κύτταρα (Cabre *et al.*, 2003).

Ορισμένα μεσαίας πολικότητας παραπροϊόντα του τηγανίσματος, (Medium Polarity Materials-MPM), παράγονται κατά το οικιακό βαθύ τηγάνισμα, σε φριτέζα, πατατών σε εδώδιμα φυτικά έλαια. Το κύριο συστατικό των MPM βρέθηκε να είναι η *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλη. Σε πειραματικές δοκιμασίες ποσοτικού προσδιορισμού της αλδεΐδης αυτής σε λίπη και έλαια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν κατά το τηγάνισμα σε

εστιατόρια στην Αθήνα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης-HPLC με άμεση έγχυση των διαλυμάτων των δειγμάτων ελαίου. Η συγκέντρωση *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης βρέθηκε να εμφανίζει εύρος τιμών: 0,3- 119,7 mg/ Kg για το ηλιέλαιο, 13,3- 92,7 mg/ Kg για το βαμβακέλαιο, 4,1- 44,9 mg/ Kg για το φοινικέλαιο και 2,0- 11,3 mg/ Kg για φυτικά λίπη μαγειρέματος. Λαμβάνοντας υπόψιν τις συνηθισμένες πρακτικές τηγανίσματος, η *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλη έχει τις περισσότερες πιθανότητες να σχηματιστεί στο ηλιέλαιο, μετά από τηγάνισμα της πατάτας σε φριτέζα. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα πειραματικών δοκιμασιών περιεκτικότητας *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης που διεξήχθησαν από τους N.K.Andrikopoulos *et al.* σε έλαια τηγανίσματος από εστιατόρια, με τα αποτελέσματα κατά το οικιακό τηγάνισμα ( 8 διαδοχικά τηγανίσματα σε ηλιέλαιο), βρέθηκε ότι η πιθανότητα κατανάλωσης μιας ποσότητας αυτής της αλδεΐδης από τρόφιμο που παρασκευάστηκε σε εστιατόριο, είναι μεγαλύτερη κατά περίπου 1/3 από αυτή σπιτικού τροφίμου (Andrikopoulos *et al.*, 2004)

| Έλαιο τηγανίσματος/<br>Λίπος | Αριθμός<br>Δειγμάτων | 2,4-Δεκαδιενάλη (mg/Kg) |                  |                 |
|------------------------------|----------------------|-------------------------|------------------|-----------------|
|                              |                      | Μέση<br>Τιμή            | Ελάχιστη<br>Τιμή | Μέγιστη<br>Τιμή |
| Σύνολο                       | 40                   | 36.66                   | 0.3              | 119.9           |
| Ηλιέλαιο                     | 27                   | 42.5                    | 0.3              | 119.9           |
| Αραβοσιτέλαιο                | 1                    | 42.2                    | -                | -               |
| Βαμβακέλαιο                  | 5                    | 63.3                    | 13.3             | 92.7            |
| Φοινικέλαιο                  | 16                   | 22.4                    | 4.1              | 44.9            |
| Σογιέλαιο                    | 1                    | 12.9                    | -                | -               |

Πίνακας 3: Μέση τιμή, μέγιστη και ελάχιστη τιμή 2,4-δεκαδιενάλης που βρέθηκε σε έλαια και λίπη τηγανίσματος σε εστιατόρια στην Αθήνα (Andrikopoulos *et al.*, 2004).

Τα οξειδωμένα λίπη, τα οποία μπορεί να προσλάβει ένα άτομο μέσω τροφίμων και ελαίων που έχουν υποστεί θερμική οξείδωση (τηγάνισμα), έχουν ενοχοποιηθεί ότι προκαλούν αθηροσκλήρυνση, μέσω προαγωγής της οξείδωσης της LDL λιποπρωτεΐνης (Staprans *et al.*, 1993). Η κατανάλωση τηγανιτών πατατών οι οποίες τηγανίστηκαν μόνο μια φορά σε φριτέζα, αποδείχτηκε χαμηλότερου κινδύνου απ' ότι η κατανάλωση μετά

από 5 διαδοχικά τηγανίσματα. Αυτά τα ευρήματα υποδηλώνουν ότι τα MPM ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις επηρεάζουν την LDL και η επίδρασή τους εξαρτάται από το μέσο τηγανίσματος που χρησιμοποιείται, το είδος του ελαίου και το βαθμό αποσύνθεσής του. Τα πολυακόρεστα έλαια προάγουν την παραγωγή MPM σε μεγαλύτερο βαθμό απ' ό,τι τα μονοακόρεστα έλαια, γι' αυτό και το παραγόμενο κλάσμα MPM από το τηγάνισμα σε μείγμα φυτικών ελαίων κατά τη διάρκεια 8 διαδοχικών διαδικασιών τηγανίσματος ήταν μεγαλύτερο απ' αυτό στο ηλιέλαιο (Kaliora *et al.*, 2003). Γι' αυτό το λόγο, ο σχηματισμός της *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης βρέθηκε να έχει μεγαλύτερη συσχέτιση με φυτικά έλαια υψηλής ακορεστότητας (Andrikopoulos *et al.*, 2004).

## **Κεφάλαιο 5: Διατροφική Αξιολόγηση κατανάλωσης Τηγανιτών Τροφίμων**

### **5.1 Θέση Διατροφής όσον αφορά στα Τηγανιτά Τρόφιμα**

Υπάρχει μια συνεχής ανησυχία όσον αφορά στις επιδράσεις στην υγεία που προκαλούνται από διάφορους παράγοντες που εμπλέκονται στην θερμική επεξεργασία παρασκευής τηγανισμένων τροφίμων. Καθώς το λίπος εισχωρεί στο τρόφιμο, μπορεί να τροποποιήσει εκλεκτικά τη σύνθεσή του τροφίμου. Οι αλλαγές που συμβαίνουν εξαρτώνται από παράγοντες όπως η σύσταση του ελαίου/ λίπους τηγανίσματος, την υφή, το σχήμα και το μέγεθος του τροφίμου και τις συνθήκες τηγανίσματος όπως θερμοκρασία, διάρκεια κτλ. Όλοι αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν τις μεταβολές στη διατροφική αξία του τηγανιτού τροφίμου (Varela *et al.*, 1988). Παράλληλα με τις επιθυμητές τροποποιήσεις που θα επέλθουν, μπορεί να συμβαίνουν και ανεπιθύμητες μεταβολές όπως απώλεια διατροφικών στοιχείων και ειδικά βιταμινών, κατά τη διαδικασία τηγανίσματος (Fillion and Henry, 1998).

Το τηγάνισμα σε φριτέζα (βαθύ τηγάνισμα), έχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι άλλων μεθόδων μαγειρέματος: η θερμοκρασία εντός του προϊόντος (εκτός από την περιοχή της κρούστας) είναι σχετικά χαμηλή, ο χρόνος τηγανίσματος είναι βραχύς και υπάρχει αδιαλυτότητα όσον αφορά στις υδατοδιαλυτές βιταμίνες (Saguy *et al.*, 2003).

#### **5.1.1 Πρόσληψη και Απορρόφηση Λίπους κατά το Τηγάνισμα**

Η πρόσληψη μεγάλης ποσότητας κορεσμένου λίπους, θερμίδων και χοληστερόλης από ζωικά λίπη που χρησιμοποιούνται στο τηγάνισμα, αποτελεί μεγάλο πρόβλημα με το οποίο ασχολήθηκαν πολλές ιατρικές και διατροφικές μονάδες. Το κοινό δεν είναι πλήρως ενημερωμένο για τους κινδύνους που σχετίζονται με την

αθηροσκλήρυνση και άλλες ασθένειες (Boskou, 2003). Η ολική πρόσληψη λίπους μπορεί να επηρεάσει σημαντικούς παράγοντες κινδύνου για στεφανιαία νόσο ειδικά μέσω της επίδρασής του στην παχυσαρκία και στο διαβήτη τύπου 2. Τελευταίες έρευνες έχουν δείξει ότι ένα γεύμα πλούσιο σε λίπος μπορεί να μειώσει την ενεργότητα των αιμοφόρων αγγείων και να επηρεάσει παροδικά την ενδοθηλιακή λειτουργία (Mehta and Swinburn, 2001).

Στην εμφάνιση στεφανιαίας νόσου σημαντικό ρόλο διαδραματίζει το είδος του λίπους που καταναλώνεται (Kennel *et al.*, 1986). Είναι αποδεδειγμένο ότι η σύσταση ενός συγκεκριμένου λίπους σε λιπαρά οξέα, είναι περισσότερο σημαντική από την απόλυτη συγκέντρωσή τους όσον αφορά σε αυτές τις ασθένειες (Quiles *et al.*, 2003).

Η υψηλή πρόσληψη κορεσμένου λίπους και trans λιπαρών οξέων, έχει αναγνωριστεί ως παράγοντας κινδύνου για στεφανιαία νόσο (Kennel *et al.*, 1986). Το είδος και ο βαθμός ακορεστότητας του ελαίου που χρησιμοποιείται για τηγάνισμα σε φριτέζα (βαθύ τηγάνισμα), αντανακλάται στο περιεχόμενο των τηγανιτών πατατών σε λίπος και αυτό το γεγονός, επηρεάζει την έμφυτη τάση στα άτομα για ανάπτυξη αθηροσκλήρυνσης και θρόμβωσης (Mehta and Swinburn, 2001).

Η μελέτη της προσροφώμενης ποσότητας ελαίου κατά το τηγάνισμα των τροφίμων, είναι πολύπλοκη και εξαρτάται από το μέγεθος της επιφάνειας του τροφίμου που τηγανίζεται (Kolakowska and Sikorski, 2003). Η απορρόφηση ενός τηγανιτού τροφίμου σε έλαιο αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου τηγανίσματος. Τρόφιμα φυτικής προέλευσης εμφανίζουν μεγαλύτερη απορρόφηση λίπους από τρόφιμα ζωικής προελεύσεως (Pokorny, 1999).

Πίνακας 4: Μεταβολές στο απορροφηθέν έλαιο κατά το τηγάνισμα (Pokorny, 1999).

| Τύπος Τροφίμου που τηγανίζεται         | Απορροφηθέν Έλαιο % |
|----------------------------------------|---------------------|
| Πατάτες (τηγανιτές, πατατάκια)         | 15-36               |
| Δημητριακά προϊόντα (λουκουμάδες κτλ.) | 18-30               |
| Ψωμί σε φέτες                          | 35-50               |
| Λαχανικά (παναρισμένα και μη-)         | 35-75               |
| Μανιτάρια (παναρισμένα)                | 65-80               |
| Βοδινό, χοιρινό                        | 10-25               |
| Κοτόπουλο, βουτυρομένο και παναρισμένο | 10-30               |
| Ψάρι παναρισμένο                       | 20-42               |
| Λουκάνικα                              | 38-70               |

Η μεγαλύτερη απορρόφηση λίπους παρατηρήθηκε σε τηγανιτά λαχανικά, όπως μελιτζάνες, ντομάτες, κρεμμύδια, μανιτάρια και σε φρέσκο ανανά. Επίσης, το λευκό ψωμί

εμφανίζει μεγάλη απορρόφηση λίπους. Χαμηλές μεταβολές στην περιεκτικότητα του τροφίμου σε λίπος παρατηρήθηκαν σε τηγανιτό βοδινό, χοιρινό, αρνί ή λουκάνικα (Pokorny, 1999).

Τα λιπη και έλαια που χρησιμοποιούνται κατά το τηγάνισμα, απορροφώνται από τα τρόφιμα και επομένως αποτελούν μέρος της διατροφής μας. Η ποσοστιαία προσρόφηση του ελαίου που απορροφάται κυμαίνεται μεταξύ 4% με 14% του ολικού βάρους του τροφίμου και εξαρτάται από το τρόφιμο και το μέσο τηγανίσματος (Andrikoopoulos *et al.*, 2003). Η ποιότητα του ελαίου τηγανίσματος επηρεάζει την προσρόφηση του ελαίου στο τρόφιμο. Η επιφανειακή τάση μεταξύ του ελαίου τηγανίσματος και της επιφάνειας της πατάτας είναι υψηλή στα φρέσκα έλαια. Κατά τη διάρκεια επαναλαμβανόμενων διαδικασιών τηγανίσματος, η πολικότητα του ελαίου αυξάνεται και η επιφανειακή τάση μειώνεται. Επομένως, η πρόσληψη λίπους αυξάνεται κατά τη διάρκεια διαδοχικών διαδικασιών τηγανίσματος πατατών (Pinthus and Saguy, 1994).

#### **5.1.2 Μεταβολές στη σύσταση σε βιταμίνες κατά το τηγάνισμα**

Αρκετές βιταμίνες είναι ευαίσθητες σε υψηλές θερμοκρασίες, όμως οι υψηλές αυτές θερμοκρασίες προσεγγίζονται μόνο στα επιφανειακά στρώματα του τηγανιτού τροφίμου, όπου η απώλειά τους είναι ιδιαίτερα αυξημένη. Η ολική απώλεια εξαρτάται κυρίως από την εσωτερική θερμοκρασία, η οποία συνήθως ποικίλει μεταξύ 70 και 90° C (Pokorny, 1999).

##### **5.1.2.1 Βιταμίνη E**

Απώλεια βιταμίνης E παρατηρείται κατά την οξείδωση των ακόρεστων λιπιδικών αλυσίδων κατά τη θέρμανση (Androkoopoulos *et al.*, 2002b). Παρατηρήθηκε μια αξιοσημείωτη αντίσταση στα ομόλογα τοκοφερόλης κατά τη διάρκεια προσομοίωσης οικιακού τρόπου τηγανίσματος με παρθένο ελαιόλαδο και ηλιέλαιο, που αφορούσε 8 διαδοχικές διαδικασίες τηγανίσματος. Η βιταμίνη E διατηρήθηκε σε ποσοστό 50% μετά από 4 με 5 συνεχόμενα τηγανίσματα, ανάλογα με το είδος του ελαίου (Androkoopoulos *et al.*, 2003).

Τα φυτικά έλαια τηγανίσματος είναι εξαιρετικές πηγές βιταμίνης E (Carlson and Tabacchi, 1986). Όλα τα φυτικά έλαια που χρησιμοποιούνται στο τηγάνισμα περιέχουν βιταμίνη E σε συγκεντρώσεις μεταξύ 15 και 49 mg ισοδύναμα α-τοκοφερόλης /100 g. Τα τηγανιτά τρόφιμα, εξαιτίας της προσρόφησης ελαίου, εμπλουτίζονται με αξιοσημείωτη

ποσότητα της βιταμίνης. Για παράδειγμα, μια μερίδα 100 g σπιτικών τηγανιτών πατατών παρέχει μέχρι και 50% της συνιστώμενης διαιτητικής πρόσληψης (RDA) για βιταμίνη E (Saguy *et al.*, 2003).

**Πίνακας 5:** Βιταμίνη E σε 100g πατάτας (Saguy *et al.*, 2003)

| Προϊόντα Πατάτας                                | Βιταμίνη E (% RDA) |
|-------------------------------------------------|--------------------|
| Ωμές πατάτες                                    | 0.6                |
| Τηγανιτές πατάτες, κατεψυγμένες (Αραβοσιτέλαιο) | 32.7               |
| Σπιτικές τηγανιτές πατάτες (Αραβοσιτέλαιο)      | 49.0               |

#### 5.1.2.2 Βιταμίνη A

Στα φυτικά τρόφιμα βρίσκονται κυρίως καροτενοειδή. Αν η διαδικασία τηγανίσματος είναι σύντομη, η απώλεια του β-καροτένιου, το οποίο είναι ο σημαντικότερος εκπρόσωπος της ομάδας αυτής, διατηρείται χαμηλή. Στα βαθύς τηγανισμένα λαχανικά, η απώλεια β-καροτένιου ήταν διπλάσια απ'ότι στα ρηχώς τηγανισμένα. Ορισμένα β-καροτένια μεταναστεύουν στο έλαιο τηγανίσματος. Κατά το τηγάνισμα του λάχανου, το 29% του β-καροτένιου είχε καταστραφεί (Pokorny, 1999). Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας στο περιεχόμενο των καροτενοειδών στα λαχανικά Thai μελετήθηκαν από τον Speek *et al.* (1988). Ανακάλυψε μια μέση απώλεια της δραστηριότητας της βιταμίνης A της τάξεως του 14% κατά το βράσιμο, 24% κατά το τηγάνισμα, 44% κατά τη ξήρανση στον ήλιο και 60% κατά τη ξήρανση στον ήλιο ακολουθώμενη από βράσιμο. Ορισμένα καροτενοειδή χάθηκαν στο νερό που χρησιμοποιήθηκε κατά το μαγείρεμα αλλά οι απώλειες κατά το τηγάνισμα ήταν μεγαλύτερες εξαιτίας της μετανάστευσης στο έλαιο τηγανίσματος (Speek *et al.*, 1988)

#### 5.1.2.3 Βιταμίνες B και C

Οι βιταμίνες B1, B2, B6 και C διατηρούνται καλύτερα κατά το τηγάνισμα απ' ότι κατά το βρασμό (Boskou, 2003).

Η θειαμίνη είναι μια από τις σημαντικότερες βιταμίνες του συμπλέγματος B. Η απώλεια θειαμίνης είναι μικρότερη στην περίπτωση του τηγανίσματος παρά με τη χρησιμοποίηση άλλων μεθόδων προετοιμασίας του τροφίμου (Pokorny, 1999). Η μεγαλύτερη απώλεια θειαμίνης παρατηρήθηκε κατά το βράσιμο (70%) και το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην υδατοδιαλυτή φύση της βιταμίνης (Kimura *et al.*, 1990).

Η ριβοφλαβίνη είναι και αυτή σημαντική βιταμίνη του συμπλέγματος Β και συχνά δεν εξασφαλίζεται επάρκειά της μέσω της διατροφής. Η ριβοφλαβίνη εμφάνισε καλύτερη διατήρηση από τη θειαμίνη κατά το τηγάνισμα κρέατος. Η απώλεια ριβοφλαβίνης κατά το βρασμό πατατών, λαχανικών, κρέατος και ψαριού παρατηρείται εξαιτίας διήθησης της υδατοδιαλυτής βιταμίνης. Η αύξηση που συμβαίνει στο περιεχόμενο της κατά το τηγάνισμα, είναι σημαντική και οφείλεται στη δημιουργία ριβοφλαβίνης από πρόδρομη ουσία κατά το τηγάνισμα (Bognar, 1998).

Η νιασίνη είναι σχετικά σταθερή. Ωστόσο αναφέρθηκαν απώλειες της τάξεως του 45% κατά το τηγάνισμα χοιρινού, βοδινού και κοτόπουλου. Το περιεχόμενο σε νιασίνη στα φυστίκια, αυξάνεται κατά το τηγάνισμα (Pokorny, 1999).

Η διατήρηση της βιταμίνης C ( ασκορβικό οξύ), στα πράσινα λαχανικά κάτω από διαφορετικές συνθήκες μαγειρέματος όπως βρασμό, μαγείρεμα σε φούρνο μικροκυμάτων και τηγάνισμα με ανάδευση, μελετήθηκε από τους Eheart και Gott (1965). Το τηγάνισμα υπό ανάδευση (stir-frying) είχε ως αποτέλεσμα καλύτερη διατήρηση της βιταμίνης C.

### **5.1.3 Μεταβολές στη σύσταση μεταλλικών ιόντων κατά το τηγάνισμα**

Παρουσιάζονται σημαντικές μεταβολές στη σύσταση των μετάλλων κατά τη διάρκεια διαφορετικών τρόπων μαγειρέματος όπως κατά το βράσιμο, εξαιτίας της υδατοδιαλυτής τους φύσης. Οι μεταβολές αυτές είναι σχεδόν αμελητέες κατά το τηγάνισμα, καθώς στο έλαιο τηγανίσματος διαλύονται μόνο ίχνη των μετάλλων. Εξαιτίας της απώλειας νερού κατά το τηγάνισμα, το βάρος του τηγανιτού τροφίμου μειώνεται. Τα περισσότερα μέταλλα που περιέχονται στα τρόφιμα, δεν είναι πτητικά και επομένως το περιεχόμενο τους σε μέταλλα θα αναμένεται να είναι αυξημένο. Την ίδια στιγμή ωστόσο, λαμβάνει χώρα και μια άλλη διαδικασία, η προσρόφηση ελαίου τηγανίσματος. Το βάρος του τηγανιτού τροφίμου αυξάνεται και αν το περιεχόμενο σε μέταλλα εκφράζεται σε ξηρό βάρος, θα παρατηρηθεί μια μέτρια μείωση στο περιεχόμενο σε μέταλλα (Pokorny, 1999).

#### **5.1.3.1 Μεταβολές στο μεταβολισμό των μετάλλων κατά το τηγάνισμα**

Η επίδραση της κατανάλωσης θερμασμένων και αθέρμαστων ελαίων τηγανίσματος, ελαιολάδου, ηλιέλαιου και φοινικελαίου, από αρουραίους, στη βιοδιαθεσιμότητα μαγνησίου, ασβεστίου και φωσφόρου, μελετήθηκαν από τους Perez-Granados *et al.* (2000). Το είδος του ελαίου που καταναλώθηκε δεν είχε επίδραση στη βιοδιαθεσιμότητα του μαγνησίου, όμως και τα τρία έλαια που χρησιμοποιήθηκαν στο

τηγάνισμα αύξησαν την απορρόφηση του μαγνησίου και την απώλεια του μέσω των ούρων χωρίς να επηρεάζουν το ισοζύγιο του μετάλλου στον οργανισμό. Η απορρόφηση ασβεστίου αυξήθηκε στα ζώα που κατανάλωναν και τις δύο μορφές ηλιελαίου (τηγανισμένο και μη-). Η πρόσληψη των ελαίων που χρησιμοποιήθηκαν κατά το τηγάνισμα δεν προκάλεσε σημαντικές μεταβολές στη βιοδιαθεσιμότητα του ασβεστίου (Perez-Granados, 2000).

#### **5.1.4 Μεταβολές στην πρωτεϊνική σύνθεση κατά το τηγάνισμα**

Εαν το τρόφιμο τηγανίζεται χωρίς την προσθήκη πρόσθετων συστατικών, όπως συμβαίνει συνήθως, το τηγάνισμα δεν μεταβάλλει την πέψη των πρωτεϊνών. Όταν προστίθενται αναγωγικές ουσίες στο τρόφιμο που τηγανίζεται όπως για παράδειγμα, υδατάνθρακες, η πέψη των πρωτεϊνών μειώνεται σε σημαντικό βαθμό (Varela, 1988).

Ο Bognar (1998) εξέτασε την επίδραση συγκεκριμένων μεθόδων τηγανίσματος στο πρωτεϊνικό περιεχόμενο επιλεγμένων τροφίμων. Η διατήρηση της πρωτεΐνης στα μαγειρεμένα τρόφιμα που εξετάστηκαν, ποικίλει από 90% στο βραστό κρέας και 96% με 100% σε βαθέως τηγανισμένες πατάτες, κρέας και ψάρι. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής βρέθηκαν σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Gall (1983) και των Varela *et al.* (1988): το τηγάνισμα δεν μετέβαλε την πέψη των πρωτεϊνών.

#### **5.1.5 Μεταβολές στη σύσταση σε υδατάνθρακες κατά το τηγάνισμα**

Οι μεταβολές που συμβαίνουν κατά το τηγάνισμα στο περιεχόμενο σε υδατάνθρακες, εξετάστηκαν σε πατάτες και προϊόντα πατάτας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διατήρηση των υδατανθράκων ποικίλει από 95% μέχρι 100%, ανάλογα με το είδος του τροφίμου, υποδεικνύοντας έτσι πως η μέθοδος τηγανίσματος δεν ασκεί επίδραση (Bognar, 1998).

Παρόλο που το τηγάνισμα μειώνει την ποσότητα του εύπεπτου αμύλου στις πατάτες, το περιεχόμενο σε φυτικές ίνες αυξάνεται. Οι διαιτητικές ίνες παίζουν σημαντικό ρόλο στην πρόληψη ασθενειών όπως είναι ο καρκίνος του κόλον, οι καρδιαγγειακές παθήσεις και ο διαβήτης (Fillion and Henry, 1998).

## ***Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ***

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ**

### **6.1 Τηγάνισμα Τροφίμων**

A) Βαθύ Τηγάνισμα (τηγάνισμα σε φριτέζα)

#### Υλικά:

Προτηγανισμένες πατάτες κλασσικές, εμπορικά διαθέσιμες.

Έλαια που χρησιμοποιήθηκαν:

1. Παρθένο ελαιόλαδο, ποικιλία Κορωνέικη, εμπορικά διαθέσιμο.
2. Ηλιέλαιο, εμπορικά διαθέσιμο.
3. Φοινικέλαιο, εμπορικά διαθέσιμο.
4. Βαμβακέλαιο, εμπορικά διαθέσιμο.
5. Bonfrito, μείγμα ελαίων: φοινικέλαιο, βαμβακέλαιο, ηλιέλαιο.

#### Όργανα:

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στο τηγάνισμα σε φριτέζα είναι: Φριτέζα Kenwood (Havant, UK) model DF SSO, PK OOS/WGR

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

#### Μέθοδος:

2 L ελαίου τοποθετούνται σε φριτέζα οικιακού τηγανίσματος και θερμαίνονται στους 170° C σύμφωνα με την ένδειξη του θερμοστάτη που ελέγχεται με τη χρήση υδραργυρικού θερμομέτρου. Γίνονται 8 διαδοχικά τηγανίσματα με το ίδιο έλαιο. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για 5 διαφορετικά έλαια: ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, φοινικέλαιο, βαμβακέλαιο και Bonfrito. Οι πατάτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι προτηγανισμένες εμπορικά διαθέσιμες. Στο κάθε τηγάνισμα τοποθετούνται  $400 \pm 10\text{g}$  πατάτες. Η διάρκεια του τηγανίσματος είναι 9 λεπτά και μετά την ολοκλήρωση του τηγανίσματος οι πατάτες παραμένουν στο δικτυωτό καλάθι της φριτέζας για την απομάκρυνση όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ποσότητας απορροφηθέντος ελαίου. Το έλαιο αφήνεται να κρυώσει και ακολουθεί το επόμενο τηγάνισμα. Από τη διαφορά του βάρους του ελαίου μεταξύ των τηγανισμάτων υπολογίσθηκε το ποσοστό του απορροφηθέντος ελαίου.

B) Ρηχό Τηγάνισμα (τηγάνισμα σε τηγάνι)

### Υλικά

Προτηγανισμένες πατάτες κλασσικές, εμπορικά διαθέσιμες.

Έλαια που χρησιμοποιήθηκαν:

1. Παρθένο ελαιόλαδο, ποικιλία Κορωνέικη, εμπορικά διαθέσιμο.
2. Ηλιέλαιο, εμπορικά διαθέσιμο.
3. Φοινικέλαιο, εμπορικά διαθέσιμο.
4. Βαμβακέλαιο, εμπορικά διαθέσιμο.
5. Bonfrito, μείγμα ελαίων: φοινικέλαιο, βαμβακέλαιο, ηλιέλαιο.

### Όργανα

Ακάλυπτο ανοξείδωτο τηγάνι

Τυπική ηλεκτρική κουζίνα οικιακού τύπου

Θερμόμετρο υδραργύρου

### Μέθοδος

0,3 L ελαίου τοποθετούνται σε ανοξείδωτο τηγάνι οικιακού τηγανίσματος και θερμαίνονται στους 160° C που ελέγχεται με τη χρήση υδραργυρικού θερμομέτρου. Γίνονται 8 διαδοχικά τηγανίσματα με το ίδιο έλαιο. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για 5 διαφορετικά έλαια: ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, φοινικέλαιο, βαμβακέλαιο και Bonfrito. Οι πατάτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι προτηγανισμένες εμπορικά διαθέσιμες. Στο κάθε τηγάνισμα τοποθετούνται  $200 \pm 10$ g πατάτες. Η διάρκεια του τηγανίσματος είναι 6 λεπτά. Το έλαιο αφήνεται να κρυώσει και ακολουθεί το επόμενο τηγάνισμα. Από τη διαφορά του βάρους του ελαίου μεταξύ των τηγανισμάτων υπολογίσθηκε το ποσοστό του απορροφηθέντος ελαίου.

## **6.2 Δείγματα και συντήρηση δειγμάτων**

### Υλικά

Σακουλάκια κατάψυξης για αποθήκευση τηγανισμένης πατάτας

Δοκιμαστικοί Σωλήνες με βιδωτό πώμα για συλλογή δειγμάτων ελαίου τηγανίσματος

Μεμβράνη για αεροστεγές κλείσιμο (parafilm)

### Μέθοδος

Συλλέγονται τα τηγανισμένα δείγματα πατάτας, τα οποία τηγανίστηκαν σε φριτέζα (8 συνολικά δείγματα) και τηγάνι (8 συνολικά δείγματα) και τοποθετούνται σε σακουλάκια κατάψυξης τα οποία κλείνονται αεροστεγώς. Αφού διεκπεραιωθούν τα βήματα αυτά, τα δείγματα φυλάσσονται στην κατάψυξη, στους -40°C. Τα δείγματα ελαίου αποθηκεύθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες με βιδωτό πώμα, κλείστηκαν με parafilm και τοποθετήθηκαν

στην κατάψυξη, στους  $-40^{\circ}\text{C}$ . Στην κατάψυξη επίσης, τοποθετήθηκαν και τα φρέσκα δείγματα ελαίου, που χρησιμοποιήθηκε κατά το τηγάνισμα.

### **6.3 Λυοφυλοποίηση πατατών**

#### Όργανα

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στο στάδιο αυτό είναι:

A) ζυγός ακριβείας: ANALYTICAL Standard, Model AS1120 (Serial No 19750) της εταιρίας OHAUS

B) Λυοφυλοποιητής: CRYODOS της εταιρίας TELESTAR

#### Μέθοδος

Δείγματα τηγανισμένης πατάτας (30-35g) ζυγίστηκαν ξεχωριστά σε ειδικές προζυγισμένες φιάλες λυοφυλοποίησης. Τα δείγματα τοποθετούνται στη συσκευή λυοφυλοποίησης υπό πίεση 1 mbar και σε θερμοκρασία  $-40^{\circ}\text{C}$  για 24 ώρες. Μετά την πάροδο 24 ωρών, οι φιάλες επαναζυγίστηκαν. Η ελάττωση του βάρους αντιστοιχεί στην απώλεια υγρασίας από το τρόφιμο. Τα αποτελέσματα για την περιεχόμενη υγρασία των τροφίμων που μελετήθηκαν φαίνονται στους πίνακες 7.1A και 7.1 B. Μετά τη λυοφυλοποίηση των δειγμάτων ακολούθησε πολτοποίησή τους σε ειδικό γουδί και ακολούθως αποθηκεύτηκαν σε καθαρά σακουλάκια στην κατάψυξη ( $-40^{\circ}\text{C}$ ).

### **6.4 Παραλαβή *trans, trans*-2, 4-δεκαδιενάλης**

#### Όργανα- Αντιδραστήρια

Μεθανόλη χρωματογραφικής καθαρότητας

Πιπέτες Pasteur

Πιπέτες σταθερού όγκου Eppendorf και τα αντίστοιχα tips

Φυγόκεντρος, Hermle z320

Vortex

#### Μέθοδος παραλαβής *trans, trans*-2, 4-δεκαδιενάλης από τηγανισμένες πατάτες

Μη λυοφιλοποιημένη τηγανιτή πατάτα (1g) ζυγίζεται με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων, σε σωληνάκι με βιδωτό πώμα και ακολούθως προστίθεται μεθανόλη (2 mL). Ακολουθεί ανάδευση σε vortex για 2 λεπτά, φυγοκέντρωση για 10 λεπτά στα 3000 rpm και παραλαβή της υπερκείμενης στοιβάδας με πιπέτα Pasteur. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται ακόμη 2 φορές με 2 mL MeOH κάθε φορά. Τα μεθανολικά εκχυλίσματα συλλέγονται σε σωληνάκι με βιδωτό πώμα και διατηρούνται στην κατάψυξη μέχρι την ανάλυση με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC).

### **6.5 Κατασκευή πρότυπης καμπύλης αναφοράς της trans-trans, 2,4-δεκαδιενάλης**

#### Όργανα- Αντιδραστήρια:

Μεθανόλη Χρωματογραφικής Καθαρότητας

Πρότυπη ουσία trans-trans, 2,4- decadienal (Aldrich)

#### Αναλυτική Πορεία:

Ζυγίστηκαν με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων 10 mg trans-trans, 2,4-Δεκαδιενάλης σε αναλυτικό ζυγό. Προστέθηκε μεθανόλη (10 mL), οπότε παρασκευάζεται διάλυμα εργασίας συγκέντρωσης 1000 µg/ mL. Η πρότυπη καμπύλη έγινε με χρήση 5 διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων τα οποία παρασκευάστηκαν με διαδοχικές αραιώσεις από το αρχικό διάλυμα. Το πρότυπο δεκαδιενάλης που χρησιμοποιήθηκε ήταν καθαρότητας 85% και η καθαρότητα αυτή ελήφθη υπόψιν στους υπολογισμούς συγκεντρώσεων *trans, trans*-2, 4-δεκαδιενάλης. Τα πρότυπα αναλύθηκαν με HPLC.

| Συγκέντρωση (mg/mL)<br><i>trans, trans</i> -2, 4-<br>δεκαδιενάλης | <i>trans, trans</i> -2, 4-<br>δεκαδιενάλη (µg) | Εμβαδό (Au*s) |
|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------|
| 0,1037                                                            | 0,0052                                         | 0,0501        |
| 0,5185                                                            | 0,0259                                         | 0,2854        |
| 1,0370                                                            | 0,0519                                         | 0,5803        |
| 2,5925                                                            | 0,1296                                         | 1,5531        |
| 5,1850                                                            | 0,2593                                         | 3,1198        |
| 7,7775                                                            | 0,3889                                         | 4,5945        |
| 10,3705                                                           | 0,5185                                         | 6,2940        |

## **6.6 Χρωματογραφία στήλης υψηλής απόδοσης (HPLC)**

Μέθοδος Ανάλυσης HPLC: Χρωματογραφία HPLC αναστρόφου φάσεως με βαθμιδωτή έκλυση.

Στήλη: C18 Nucleosil 100 (5  $\mu$ m) (125  $\times$  4,6mm)

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

Ροή διαλυτών: 1 mL/min

Πρόγραμμα Βαθμιδωτής Έκλυσης (Gradient) (N.K. Andrikopoulos *et al*, 1991):

| Χρόνος (min) | %A   | %B   | %C   | %D   |
|--------------|------|------|------|------|
| 0            | 70,0 | 17,5 | 12,5 | 0    |
| 35           | 0    | 58,3 | 41,7 | 0    |
| 45           | 0    | 58,3 | 41,7 | 0    |
| 51           | 0    | 23,4 | 16,6 | 60,0 |
| 56           | 0    | 23,4 | 16,6 | 60,0 |
| 60           | 0    | 58,3 | 41,7 | 0    |
| 65           | 70,0 | 17,5 | 12,5 | 0    |
| 70           | 70,0 | 17,5 | 12,5 | 0    |

A = υδατικό διάλυμα ορθοφωσφορικού οξέος με pH=3,

B = CH<sub>3</sub>CN,

C = CH<sub>3</sub>OH,

D = CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>

Όγκος δείγματος έγχυσης: 50  $\mu$ L.

Χρωματογραφημα προτύπου, εκχύλισμα. Σχήμα 7.2

Αποτελέσματα στους πίνακες 7.2

## ***Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ***

## Κεφάλαιο 7: Αποτελέσματα

Η περιεχόμενη υγρασία στις τηγανισμένες πατάτες προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της λυοφυλοποίησης. Στους πίνακες 7.1 Α και 7.1 Β φαίνεται η περιεχόμενη υγρασία των δειγμάτων.

7.1 Α: Περιεχόμενη υγρασία στις τηγανισμένες πατάτες κατά τη διάρκεια 8 διαδοχικών τηγανισμάτων σε φριτέζα με τη χρησιμοποίηση των 5 φυτικών ελαίων τηγανίσματος

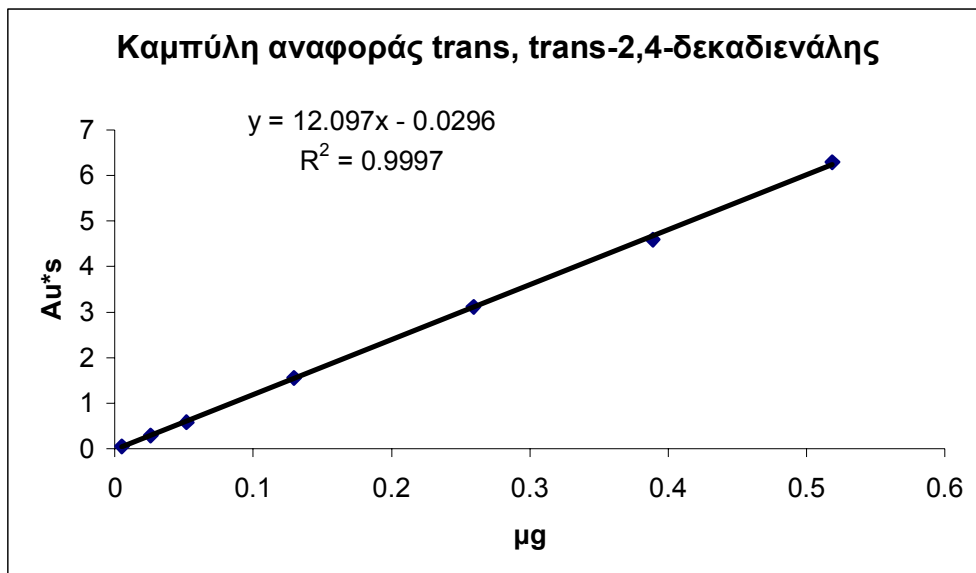
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1 Α: Περιεχόμενη υγρασία στα δείγματα τηγανισμένης πατάτας

| Βαθύ τηγάνισμα – Περιεχόμενη υγρασία % |          |             |          |             |           |
|----------------------------------------|----------|-------------|----------|-------------|-----------|
|                                        | Bonfrito | Βαμβακέλαιο | Ηλιέλαιο | Φοινικέλαιο | Ελαιόλαδο |
| 1 <sup>ο</sup> τηγάνισμα               | 56,4     | 39,1        | 40,7     | 37,9        | 49,2      |
| 2 <sup>ο</sup> τηγάνισμα               | 43,4     | 33,8        | 43,4     | 41,9        | 49,1      |
| 3 <sup>ο</sup> τηγάνισμα               | 42,3     | 38,7        | 42,0     | 45,3        | 46,8      |
| 4 <sup>ο</sup> τηγάνισμα               | 51,5     | 38,3        | 43,5     | 41,7        | 49,1      |
| 5 <sup>ο</sup> τηγάνισμα               | 43,7     | 33,0        | 39,9     | 44,5        | 44,7      |
| 6 <sup>ο</sup> τηγάνισμα               | 44,3     | 38,8        | 40,4     | 43,4        | 43,3      |
| 7 <sup>ο</sup> τηγάνισμα               | 45,6     | 44,5        | 42,2     | 39,8        | 44,9      |
| 8 <sup>ο</sup> τηγάνισμα               | 45,4     | 40,9        | 44,2     | 42,9        | 45,8      |

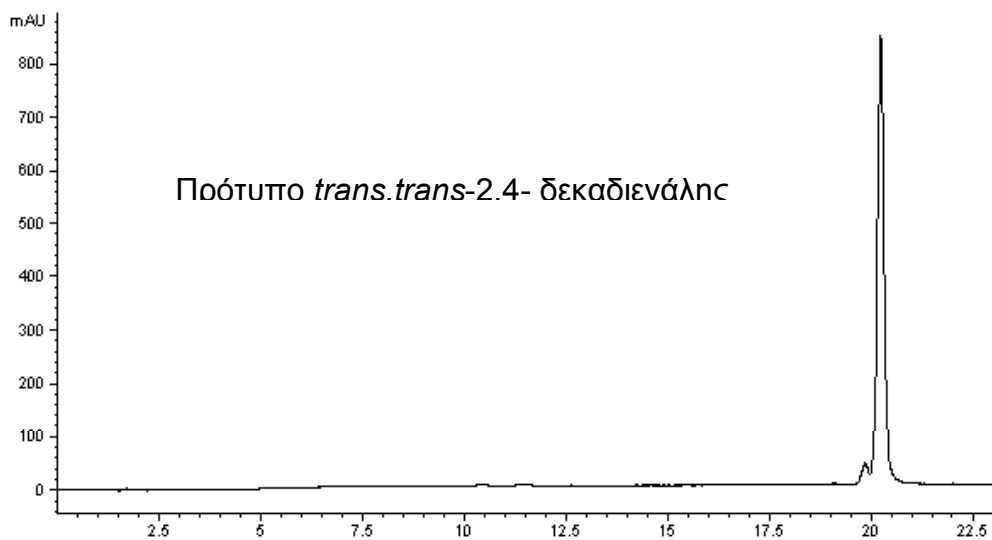
7.1 Β: Περιεχόμενη υγρασία στις τηγανισμένες πατάτες κατά τη διάρκεια 8 διαδοχικών τηγανισμάτων σε φριτέζα με τη χρησιμοποίηση των 5 φυτικών ελαίων τηγανίσματος.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1 Β: : Περιεχόμενη υγρασία στα δείγματα τηγανισμένης πατάτας

| Ρηχό τηγάνισμα – Περιεχόμενη υγρασία % |          |             |          |             |           |
|----------------------------------------|----------|-------------|----------|-------------|-----------|
|                                        | Bonfrito | Βαμβακέλαιο | Ηλιέλαιο | Φοινικέλαιο | Ελαιόλαδο |
| 1 <sup>ο</sup> τηγάνισμα               | 35,2     | 53,9        | 39,2     | 44,7        | 26,9      |
| 2 <sup>ο</sup> τηγάνισμα               | 40,2     | 42,3        | 27,6     | 39,5        | 34,2      |
| 3 <sup>ο</sup> τηγάνισμα               | 32,7     | 46,5        | 33,4     | 35,0        | 34,6      |
| 4 <sup>ο</sup> τηγάνισμα               | 39,5     | 41,4        | 42,8     | 36,2        | 30,5      |
| 5 <sup>ο</sup> τηγάνισμα               | 30,6     | 45,7        | 40,9     | 34,6        | 39,1      |
| 6 <sup>ο</sup> τηγάνισμα               | 38,8     | 43,9        | 37,2     | 31,3        | 34,0      |
| 7 <sup>ο</sup> τηγάνισμα               | 38,7     | 44,5        | 36,3     | 32,8        | 32,5      |
| 8 <sup>ο</sup> τηγάνισμα               | 48,1     | 44,5        | 35,6     | 34,9        | 25,7      |



Σχήμα 7.1: Καμπύλη αναφοράς *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης



Σχήμα 7.2: Χρωματογράφημα προτύπου *trans,trans*-2,4- δεκαδιενάλης από HPLC ανάλυση

7.2 A: Προσδιορισθείσα συγκέντρωση *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης σε τηγανισμένη πατάτα υπό συνθήκες ρηχού τηγανίσματος σε διάφορα έλαια

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.2 A: Συγκέντρωση *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης

| <i>trans, trans</i> -2,4-δεκαδιενάλη (μg / g τηγανισμένης πατάτας) |          |             |           |             |          |
|--------------------------------------------------------------------|----------|-------------|-----------|-------------|----------|
| Αριθμός<br>διαδοχικού<br>τηγανίσματος                              | Bonfrito | Φοινικέλαιο | Ελαιόλαδο | Βαμβακέλαιο | Ηλιέλαιο |
| 1                                                                  | 2,8      | 2,1         | 1,2       | 2,6         | 4,8      |
| 2                                                                  | 3,9      | 2,2         | 1,2       | 3,6         | 6,2      |
| 3                                                                  | 6,1      | 2,0         | 1,6       | 3,3         | 6,9      |
| 4                                                                  | 5,3      | 2,4         | 2,5       | 4,0         | 6,1      |
| 5                                                                  | 5,5      | 1,8         | 2,0       | 2,4         | 5,0      |
| 6                                                                  | 5,0      | 1,4         | 2,0       | 1,9         | 3,2      |
| 7                                                                  | 4,1      | 1,2         | 1,9       | 2,0         | 3,2      |
| 8                                                                  | 3,0      | 1,2         | 1,8       | 2,0         | 2,7      |

7.2 B: Προσδιορισθείσα συγκέντρωση *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης εκφρασμένη σε μg ανά 150g τηγανιτής πατάτας (μg /150 g) υπό συνθήκες ρηχού τηγανίσματος, που αντιστοιχούν σε μια μερίδα τηγανιτών πατατών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.2 B: Συγκέντρωση *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης

| <i>trans, trans</i> -2,4-δεκαδιενάλη μg/ 150g τηγανισμένων πατατών |          |             |           |             |          |
|--------------------------------------------------------------------|----------|-------------|-----------|-------------|----------|
| Αριθμός<br>διαδοχικού<br>τηγανίσματος                              | Bonfrito | Φοινικέλαιο | Ελαιόλαδο | Βαμβακέλαιο | Ηλιέλαιο |
| 1                                                                  | 420      | 315         | 180       | 390         | 720      |
| 2                                                                  | 585      | 330         | 180       | 540         | 930      |
| 3                                                                  | 915      | 300         | 240       | 495         | 1035     |
| 4                                                                  | 795      | 360         | 375       | 600         | 915      |
| 5                                                                  | 825      | 270         | 300       | 360         | 750      |
| 6                                                                  | 750      | 210         | 300       | 285         | 480      |
| 7                                                                  | 615      | 180         | 285       | 300         | 480      |
| 8                                                                  | 450      | 180         | 270       | 300         | 405      |

7.2 Γ: Προσδιορισθείσα συγκέντρωση *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης σε τηγανισμένη πατάτα υπό συνθήκες βαθέως τηγανίσματος σε διάφορα έλαια

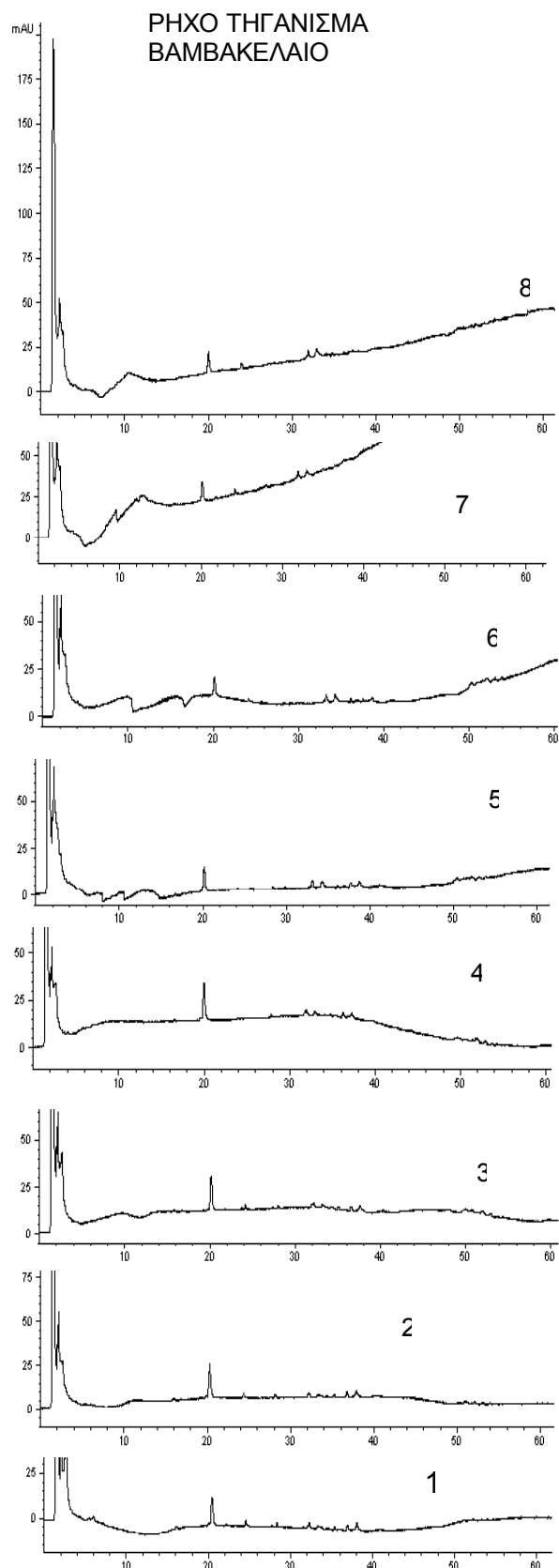
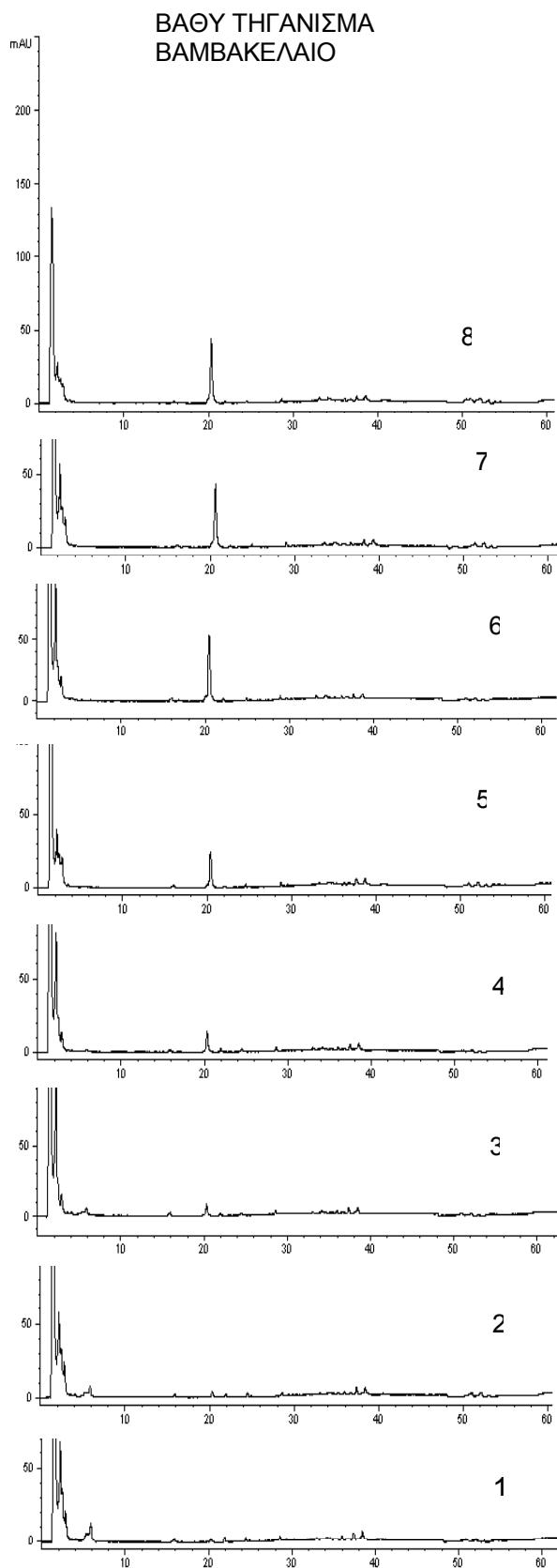
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.2 Γ: Συγκέντρωση *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης

| <i>trans, trans</i> -2,4-δεκαδιενάλη (μg / g τηγανισμένης πατάτας) |          |             |           |             |          |
|--------------------------------------------------------------------|----------|-------------|-----------|-------------|----------|
| Αριθμός<br>διαδοχικού<br>τηγανίσματος                              | Bonfrito | Φοινικέλαιο | Ελαιόλαδο | Βαμβακέλαιο | Ηλιέλαιο |
| 1                                                                  | 2,0      | 3,2         | 2,4       | 0,6         | 5,4      |
| 2                                                                  | 4,8      | 4,4         | 3,4       | 1,0         | 6,2      |
| 3                                                                  | 11       | 5,3         | 3,0       | 1,5         | 11,2     |
| 4                                                                  | 9,0      | 6,4         | 2,8       | 2,6         | 11,0     |
| 5                                                                  | 10,1     | 5,4         | 2,6       | 4,6         | 10,4     |
| 6                                                                  | 9,3      | 3,6         | 2,8       | 8,7         | 10,4     |
| 7                                                                  | 8,0      | 3,2         | 2,9       | 7,0         | 10,4     |
| 8                                                                  | 8,6      | 3,0         | 2,9       | 7,8         | 7,8      |

7.2 Δ: Προσδιορισθείσα συγκέντρωση *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης εκφρασμένη σε μg ανά 150g τηγανιτής πατάτας (μg /150 g) υπό συνθήκες βαθέως τηγανίσματος, που αντιστοιχούν σε μια μερίδα τηγανιτών πατατών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.2 Δ: Συγκέντρωση *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης

| <i>trans, trans</i> -2,4-δεκαδιενάλη μg / 150g τηγανισμένων πατατών |          |             |           |             |          |
|---------------------------------------------------------------------|----------|-------------|-----------|-------------|----------|
| Αριθμός<br>διαδοχικού<br>τηγανίσματος                               | Bonfrito | Φοινικέλαιο | Ελαιόλαδο | Βαμβακέλαιο | Ηλιέλαιο |
| 1                                                                   | 300      | 480         | 360       | 90          | 810      |
| 2                                                                   | 720      | 660         | 510       | 150         | 930      |
| 3                                                                   | 1650     | 795         | 450       | 225         | 1680     |
| 4                                                                   | 1350     | 960         | 420       | 390         | 1650     |
| 5                                                                   | 1515     | 810         | 390       | 690         | 1560     |
| 6                                                                   | 1395     | 540         | 420       | 1305        | 1560     |
| 7                                                                   | 1200     | 480         | 435       | 1050        | 1560     |
| 8                                                                   | 1290     | 450         | 435       | 1170        | 1170     |



Σχήμα 7.3: Χρωματογραφήματα προσδιορισμού *trans,trans*-2,4- δεκαδιενάλης στο δείγμα πατάτας κατά το τηγάνισμα σε βαμβάκελαιο, υπό συνθήκες ρηχού και βαθύως τηγανίσματος, από HPLC ανάλυση

7.3 Για τον υπολογισμό του απορροφηθέντος ελαίου έγιναν υπολογισμοί όπως φαίνεται στο ακόλουθο παράδειγμα:

1<sup>ο</sup> τηγάνισμα δείγματος πατάτας 200 g σε τηγάνι με τη χρησιμοποίηση ελαίου Bonfrito:

απορροφηθέν έλαιο (g / δείγμα πατάτας): αρχική μάζα ελαίου – μάζα ελαίου στο 1<sup>ο</sup> τηγάνισμα (251 g-239.3 g= 11,7 g)

απορροφηθέν έλαιο (%): 11,7g απορροφηθέντος ελαίου αντιστοιχούν σε 200g πατάτας 5,85% απορρόφηση ελαίου στην πατάτα (0,0585g ελαίου/ g τηγανιτής πατάτας)

περιεκτικότητα *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης στην τηγανισμένη πατάτα (εύρεση με HPLC):

2,8 μg/g τηγανισμένης πατάτας

περιεκτικότητα *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης στο απορροφηθέν έλαιο: στα 0,0585g απορροφηθέντος ελαίου ανευρίσκονται 2,8μg *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης, οπότε στο 1 g απορροφηθέντος ελαίου θα ανευρίσκονται 47,9μg (  $2,8 \mu\text{g} \div 0,0585 \text{ g} = 47,9 \mu\text{g}$  ) 47,9 μg *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης/ g απορροφηθέντος ελαίου.

7.3 Α. Υπολογισμός ποσοστού απορροφηθέντος ελαίου και συγκέντρωσης *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης ανά γραμμάριο ελαίου (μg / g ελαίου) κατά τη διάρκεια διαδοχικών τηγανισμάτων σε τηγάνι.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.3 Α: Προσδιορισμός απορροφηθέντος ελαίου και *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης/ g ελαίου στο ρηχό τηγάνισμα.

| ΡΗΧΟ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑ |                           |                                 |                           |                                 |                           |                                 |                           |                                 |                           |                                 |
|----------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| Τηγάνισμα      | Bonfrito                  |                                 | Βαμβακέλαιο               |                                 | Ηλιέλαιο                  |                                 | ελαιόλαδο                 |                                 | Φοινικέλαιο               |                                 |
|                | %<br>απορροφηθέν<br>έλαιο | DDAL<br>μg/g<br>απορ.<br>ελαίου | %<br>απορροφηθέν<br>έλαιο | DDAL<br>μg/g<br>απορ.<br>ελαίου | %<br>απορροφηθέν<br>έλαιο | DDAL<br>μg/g<br>απορ.<br>ελαίου | %<br>απορροφηθέν<br>έλαιο | DDAL<br>μg/g<br>απορ.<br>ελαίου | %<br>απορροφηθέν<br>έλαιο | DDAL<br>μg/g<br>απορ.<br>ελαίου |
| 1°             | 5,9                       | 47,9                            | 6,2                       | 34,1                            | 4,8                       | 32,0                            | 15,0                      | 25,3                            | 5,2                       | 50,1                            |
| 2°             | 7,5                       | 52,3                            | 13,8                      | 16,0                            | 8,6                       | 102,3                           | 6,1                       | 13,9                            | 9,8                       | 36,9                            |
| 3°             | 10,6                      | 57,7                            | 11,6                      | 17,2                            | 9,5                       | 58,8                            | 11,7                      | 16,9                            | 8,11                      | 40,7                            |
| 4°             | 10,5                      | 50,5                            | 13,9                      | 17,3                            | 10,2                      | 58,4                            | 10,5                      | 24,6                            | 14,4                      | 27,8                            |
| 5°             | 11,2                      | 49,0                            | 12,6                      | 14,2                            | 10,5                      | 26,9                            | 18,6                      | 19,0                            | 9,8                       | 24,5                            |
| 6°             | 12,2                      | 40,9                            | 12,5                      | 11,2                            | 8,9                       | 21,7                            | 14,7                      | 22,5                            | 10,5                      | 18,2                            |
| 7°             | 11,3                      | 36,2                            | 11,4                      | 10,5                            | 9,8                       | 21,2                            | 15,1                      | 19,5                            | 11,6                      | 17,2                            |
| 8°             | 12,1                      | 24,7                            | 14,0                      | 8,6                             | 11,3                      | 16,6                            | 16,3                      | 15,9                            | 12,1                      | 16,5                            |



7.3 B Υπολογισμός απορροφηθέντος ελαίου και συγκέντρωσης *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης ανά γραμμάριο ελαίου (μg / g ελαίου) κατά τη διάρκεια διαδοχικών ηγανισμάτων σε φριπέζα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.3 B: Προσδιορισμός απορροφηθέντος ελαίου και *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης/ g ελαίου στο βαθύ ηγάνισμα

| ΒΑΘΥ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑ |                           |                                 |                           |                                 |                           |                                 |                           |                                 |                           |                                 |
|----------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| Τηγάνισμα      | Bonfrito                  |                                 | Βαμβακέλαιο               |                                 | Ηλιέλαιο                  |                                 | ελαιόλαδο                 |                                 | Φοινικέλαιο               |                                 |
|                | %<br>απορροφηθέν<br>έλαιο | DDAL<br>μg/g<br>απορ.<br>ελαίου | %<br>απορροφηθέν<br>έλαιο | DDAL<br>μg/g<br>απορ.<br>ελαίου | %<br>απορροφηθέν<br>έλαιο | DDAL<br>μg/g<br>απορ.<br>ελαίου | %<br>απορροφηθέν<br>έλαιο | DDAL<br>μg/g<br>απορ.<br>ελαίου | %<br>απορροφηθέν<br>έλαιο | DDAL<br>μg/g<br>απορ.<br>ελαίου |
| 1°             | 7,1                       | 28,2                            | 8,1                       | 7,4                             | 6,9                       | 77,3                            | 8,3                       | 29,1                            | 3,0                       | 106,0                           |
| 2°             | 9,9                       | 48,4                            | 10,2                      | 9,8                             | 6,6                       | 93,5                            | 7,3                       | 46,4                            | 9,2                       | 48,0                            |
| 3°             | 10,2                      | 107,5                           | 9,9                       | 15,2                            | 8,9                       | 126,1                           | 6,5                       | 46,3                            | 7,9                       | 66,8                            |
| 4°             | 7,9                       | 114,1                           | 10,9                      | 23,7                            | 6,6                       | 165,9                           | 6,7                       | 42,0                            | 8,1                       | 79,0                            |
| 5°             | 7,6                       | 133,2                           | 11,1                      | 41,3                            | 11,0                      | 94,2                            | 6,6                       | 39,2                            | 7,5                       | 71,9                            |
| 6°             | 7,9                       | 117,9                           | 10,2                      | 85,7                            | 6,7                       | 156,4                           | 7,5                       | 37,5                            | 8,6                       | 41,8                            |
| 7°             | 7,9                       | 100,4                           | 9,7                       | 71,9                            | 11,1                      | 93,7                            | 8,3                       | 35,1                            | 8,8                       | 36,2                            |
| 8°             | 7,6                       | 113,5                           | 9,5                       | 82,5                            | 6,4                       | 121,3                           | 6,5                       | 45,0                            | 9,3                       | 32,4                            |

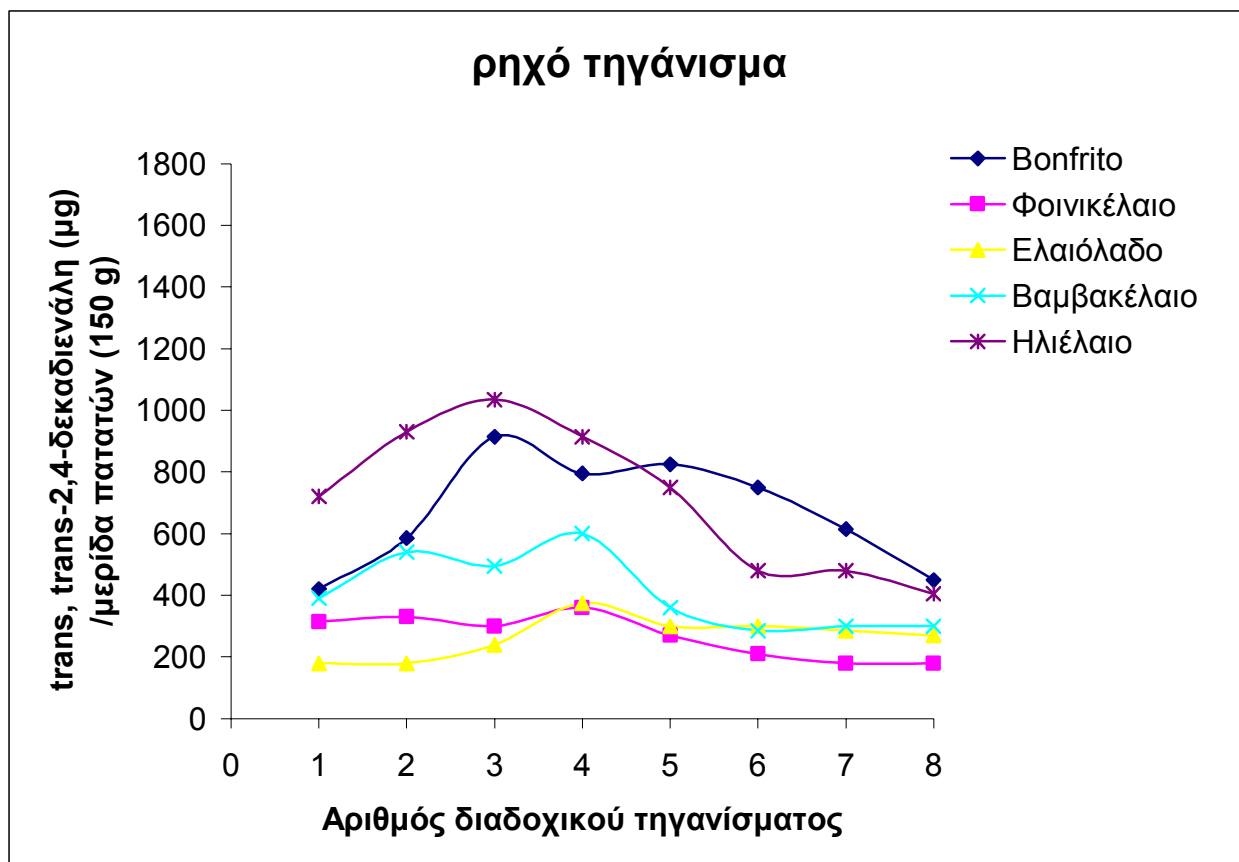
## Κεφάλαιο 8: Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Κατά τον υπολογισμό της υγρασίας του τροφίμου μετά τη διαδικασία ρηχού τηγανίσματος βρέθηκε ότι, παρουσιάζει διακυμάνσεις από 33%-56% περίπου στο σύνολο των ελαίων που χρησιμοποιήθηκαν. Το μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας εμφανίζεται στο 1<sup>ο</sup> τηγάνισμα δείγματος πατάτας σε Bonfrito (μείγμα ελαίων: φοινικέλαιο, βαμβακέλαιο, ηλιέλαιο) (56.4%), ενώ το μικρότερο εμφανίζεται στο 5<sup>ο</sup> τηγάνισμα δείγματος πατάτας σε Βαμβακέλαιο (33%). Το % ποσοστό υγρασίας στο βαθύ τηγάνισμα κυμαίνεται από 26%-54% περίπου, με το μεγαλύτερο ποσοστό να εμφανίζεται κατά το 1<sup>ο</sup> τηγάνισμα σε βαμβακέλαιο (54%) και το χαμηλότερο να εμφανίζεται κατά το 8<sup>ο</sup> τηγάνισμα δείγματος πατάτας σε Ελαιόλαδο (26%).

Όσον αφορά τον υπολογισμό της απορρόφησης του ελαίου κατά τη διάρκεια των διαδοχικών διαδικασιών τηγανίσματος στο ρηχό τηγάνισμα, το % ποσοστό του απορροφηθέντος ελαίου στα δείγματα πατάτας, παρουσιάζει διακυμάνσεις μεταξύ 5%-19% περίπου στο σύνολο των ελαίων που χρησιμοποιήθηκαν. Το υψηλότερο ποσοστό εμφανίζεται στο 5<sup>ο</sup> τηγάνισμα δείγματος πατάτας σε ηλιέλαιο (18,6%) και το χαμηλότερο ποσοστό εμφανίζεται στο 1<sup>ο</sup> τηγάνισμα σε ηλιέλαιο (4,8%). Σε όλα τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν στο ρηχό τηγάνισμα, με εξαίρεση το ελαιόλαδο, το μεγαλύτερο % ποσοστό απορροφηθέντος ελαίου εμφανίζεται στο 8<sup>ο</sup> τηγάνισμα, ενώ το μικρότερο στο 1<sup>ο</sup> τηγάνισμα. Το % ποσοστό απορροφηθέντος ελαίου στο βαθύ τηγάνισμα κυμαίνεται από 3%-11% περίπου, με το μεγαλύτερο ποσοστό να εμφανίζεται στο 5<sup>ο</sup> τηγάνισμα σε βαμβακέλαιο (11,1%) και το μικρότερο στο 1<sup>ο</sup> τηγάνισμα σε φοινικέλαιο (3,0%).

Ο προσδιορισμός της *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης έγινε με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) και η ποσοτικοποίηση πραγματοποιήθηκε με βάση πρότυπη καμπύλη αναφοράς. Στο σχήμα 8.1 παρουσιάζεται η διακύμανση των ποσοτήτων, όπου η παραχθείσα ποσότητα *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης εκφράζεται ανά μερίδα τηγανιτής πατάτας. Με βάση τα αποτελέσματα στο ρηχό τηγάνισμα, βρέθηκε ότι με τη χρησιμοποίηση Bonfrito (μείγμα ελαίων: φοινικέλαιο, βαμβακέλαιο, ηλιέλαιο) ως έλαιο τηγανίσματος οι συγκεντρώσεις της *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης κυμαίνονται από 420 μg/ μερίδα τροφίμου-915 μg/ μερίδα τροφίμου, με την μεγαλύτερη τιμή να εμφανίζεται στο 3<sup>ο</sup> τηγάνισμα και τη μικρότερη στο 1<sup>ο</sup> τηγάνισμα. Με τη χρησιμοποίηση φοινικέλαιου, βρέθηκε ότι οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται μεταξύ 180 μg/ μερίδα τροφίμου –360 μg/ μερίδα τροφίμου, με την υψηλότερη τιμή να παρουσιάζεται στο 4<sup>ο</sup> τηγάνισμα και τη χαμηλότερη στο 7<sup>ο</sup> και 8<sup>ο</sup> τηγάνισμα. Με το τηγάνισμα σε ελαιόλαδο οι συγκεντρώσεις της *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης παρουσίαζαν διακύμανση από 180 μg/ μερίδα τροφίμου-375 μg/ μερίδα τροφίμου, με τη μεγαλύτερη τιμή να εμφανίζεται στο 4<sup>ο</sup> τηγάνισμα και

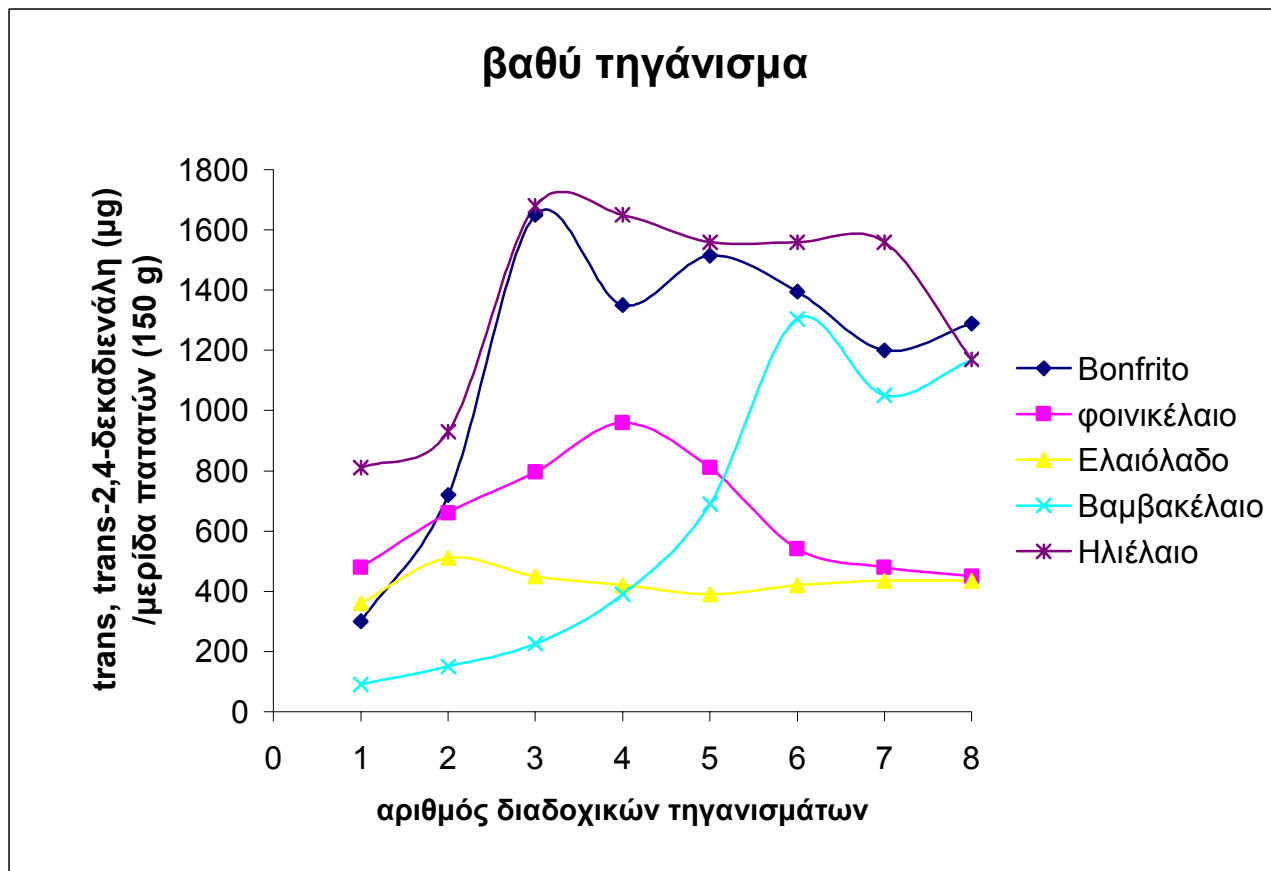
τη μικρότερη στο 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> τηγάνισμα. Χρησιμοποιώντας το βαμβακέλαιο ως έλαιο για τηγάνισμα, η συγκεντρωση κυμαίνεται μεταξύ 285 μg/ μερίδα τροφίμου-600 μg/ μερίδα τροφίμου, με την υψηλότερη τιμή να παρουσιάζεται στο 4<sup>ο</sup> τηγάνισμα και τη χαμηλότερη στο 6<sup>ο</sup>. Τέλος, με το τηγάνισμα σε Ηλιέλαιο, η συγκέντρωση της *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης εμφανίζει διακυμάνσεις από 405 μg/ μερίδα τροφίμου-1035 μg/ μερίδα τροφίμου, με τη μεγαλύτερη τιμή να προκύπτει κατά το 3<sup>ο</sup> τηγάνισμα και τη μικρότερη κατά το 8<sup>ο</sup> τηγάνισμα.



Σχήμα 8.1: Διακύμανση ποσοτήτων *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης στο τρόφιμο υπό συνθήκες ρηχού τηγανίσματος.

Από αυτά που έχουν συζητηθεί μέχρι τώρα συμπεραίνουμε πως κατά το διαδοχικό ρηχό τηγάνισμα πατάτας, εμφανίζεται μια κορύφωση στην παραγόμενη ποσότητα *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης που παρατηρείται κατά το 3<sup>ο</sup> - 4<sup>ο</sup> τηγάνισμα σε όλα τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν. Επίσης η υψηλότερη συγκέντρωση από όλα τα έλαια εμφανίζεται κατά το τηγάνισμα με Ηλιέλαιο (1035 μg/ μερίδα τροφίμου) και η χαμηλότερη κατά το τηγάνισμα με Ελαιόλαδο και Φοινικέλαιο (180 μg/ μερίδα τροφίμου).

Στο σχήμα 8.2 παρουσιάζεται η διακύμανση των ποσοτήτων, όπου η παραχθείσα ποσότητα *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης εκφράζεται ανά μερίδα τηγανιτής πατάτας υπό συνθήκες βαθέως τηγανίσματος. Βρέθηκε ότι με τη χρησιμοποίηση Bonfrito ως ελαίου τηγανίσματος, η συγκέντρωση της *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης κυμαίνεται μεταξύ 300 μg/μερίδα τροφίμου-1650 μg/μερίδα τροφίμου, με την μεγαλύτερη τιμή να εμφανίζεται στο 3<sup>ο</sup> τηγάνισμα και τη μικρότερη στο 1<sup>ο</sup> τηγάνισμα. Χρησιμοποιώντας το Φοινικέλαιο ως έλαιο για τηγάνισμα, η συγκέντρωση εμφανίζει διακυμάνσεις μεταξύ 450 μg/μερίδα τροφίμου-960 μg/μερίδα τροφίμου, με την υψηλότερη τιμή να παρουσιάζεται στο 4<sup>ο</sup> τηγάνισμα και τη μικρότερη στο 8<sup>ο</sup> τηγάνισμα (η οποία απέχει μόνο κατά -30 μg από το 1<sup>ο</sup> και 7<sup>ο</sup> τηγάνισμα). Με το τηγάνισμα σε Ελαιόλαδο, η συγκέντρωση κυμαίνεται από 360 μg/μερίδα τροφίμου-510 μg/μερίδα τροφίμου, με τη μεγαλύτερη τιμή να εμφανίζεται στο 2<sup>ο</sup> τηγάνισμα και τη μικρότερη στο 1<sup>ο</sup>. Με τη χρησιμοποίηση Βαμβακελαίου, βρέθηκε διακύμανση στη συγκέντρωση μεταξύ 90 μg/μερίδα τροφίμου-1305 μg/μερίδα τροφίμου, με την υψηλότερη τιμή να παρουσιάζεται κατά το 6<sup>ο</sup> τηγάνισμα και τη χαμηλότερη κατά το 1<sup>ο</sup> τηγάνισμα. Τέλος, με το τηγάνισμα σε Ηλιέλαιο η συγκέντρωση *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης, κυμαίνεται από 810 μg/μερίδα τροφίμου -1680 μg/μερίδα τροφίμου, με τη μεγαλύτερη τιμή να εμφανίζεται στο 3<sup>ο</sup> τηγάνισμα και τη μικρότερη στο 1<sup>ο</sup> τηγάνισμα.

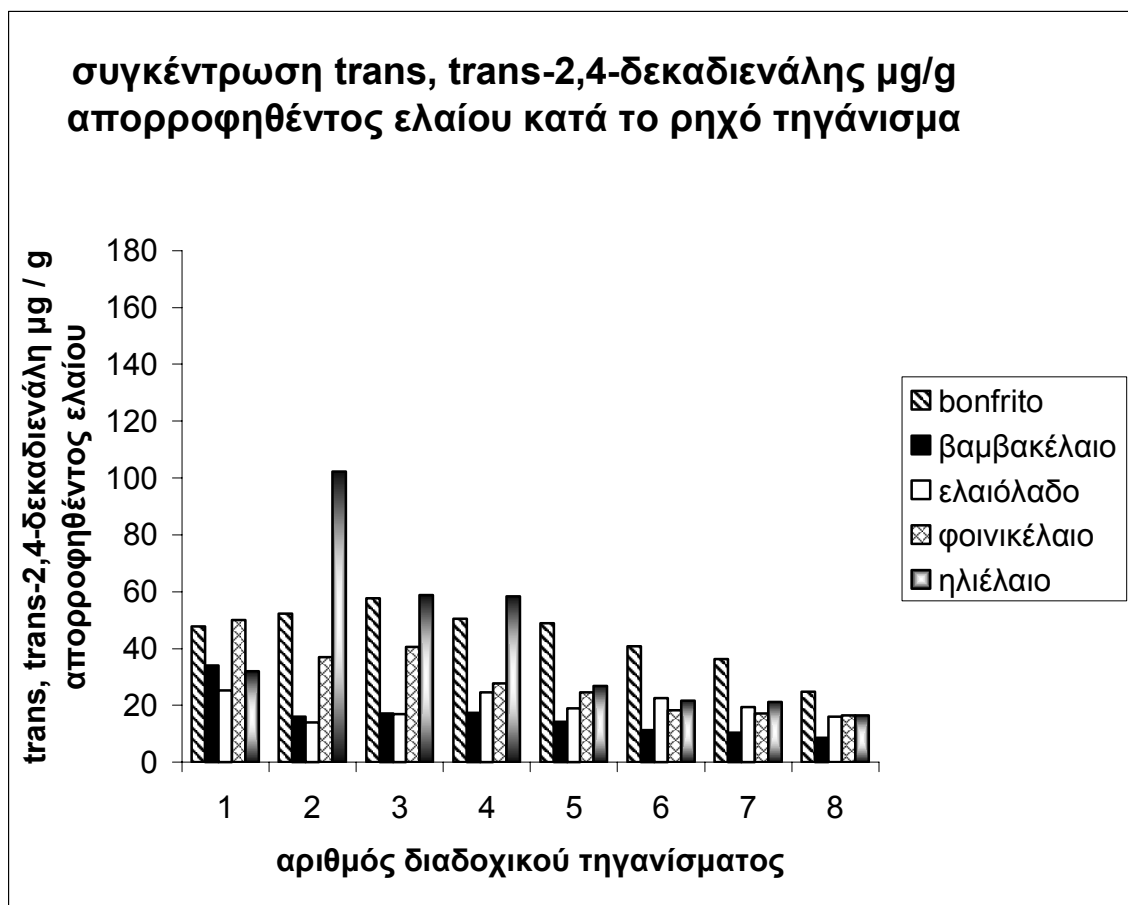


Σχήμα 8.2: Διακύμανση ποσοτήτων *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης στο τρόφιμο υπό συνθήκες βαθύως τηγανίσματος.

Λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα αυτά, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως κατά το διαδοχικό βαθύ τηγάνισμα πατάτας, η χαμηλότερη ποσότητα παραγόμενης *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης εμφανίζεται σε σχεδόν όλες τις περιπτώσεις, στο 1<sup>ο</sup> τηγάνισμα. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι λόγω του κλειστού συστήματος που περιλαμβάνει η φριτέζα, η συγκέντρωση της *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης αυξάνεται με τα διαδοχικά τηγανίσματα λόγω εμπλουτισμού του ελαίου με δεκαδιενάλη από τους ατμούς που παράγονται κατά το τηγάνισμα. Μια γενική καμπή-πτώση παρουσιάζεται κυρίως κατά το 7<sup>ο</sup> τηγάνισμα. Επίσης η υψηλότερη συγκέντρωση από όλα τα έλαια εμφανίζεται κατά το τηγάνισμα με Ηλιέλαιο στο 3<sup>ο</sup> τηγάνισμα (1680 μg/ μερίδα τροφίμου).

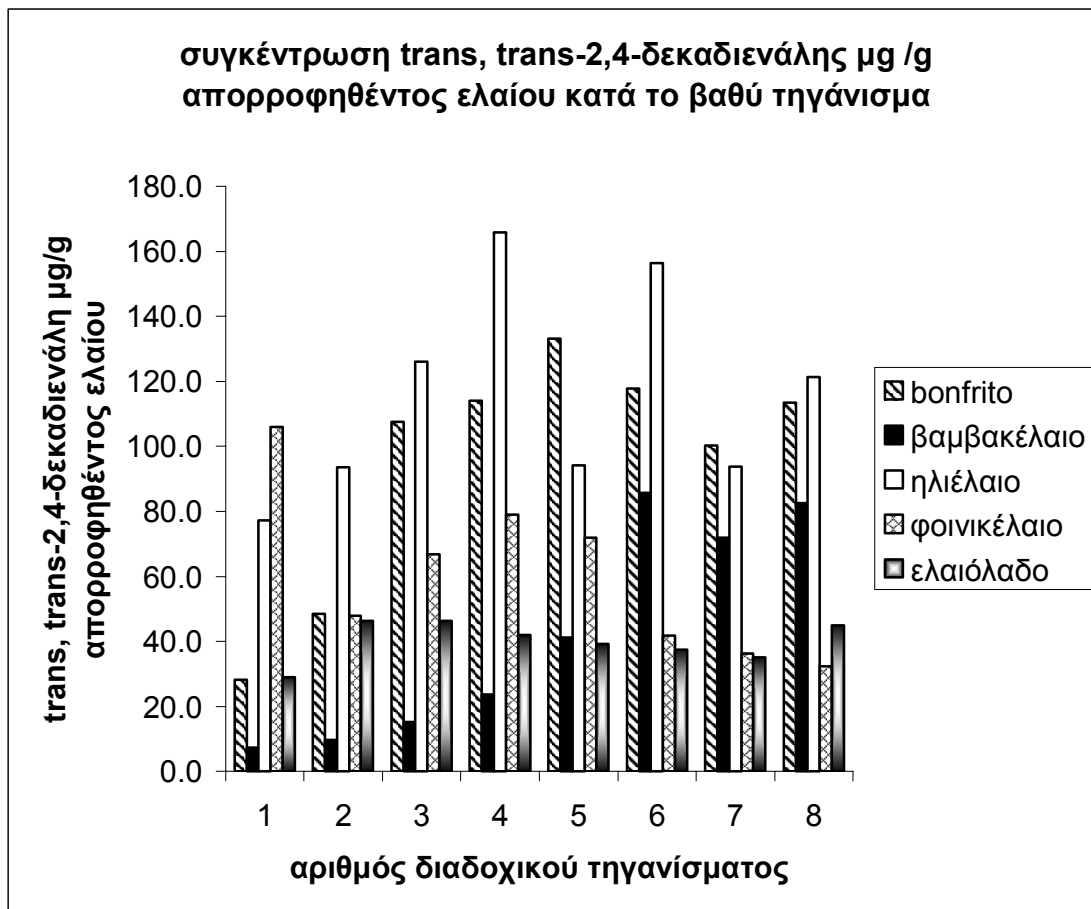
Λαμβάνοντας υπόψιν το ποσοστό του απορροφηθέντος ελαίου από το τρόφιμο λόγω της διαδικασίας τηγανίσματος συμπεραίνεται ότι: η συγκέντρωση *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης ανά γραμμάριο απορροφηθέντος ελαίου τηγανίσματος (*trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλη μg / g απορροφηθέντος ελαίου) κατά το ρηχό τηγάνισμα παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις μεταξύ 8,6

μg/ g-102,3 μg/ g στο σύνολο των ελαίων. Η μεγαλύτερη τιμή εμφανίζεται στο 2<sup>ο</sup> τηγάνισμα δείγματος πατάτας σε ηλιέλαιο και η μικρότερη τιμή, στο 8<sup>ο</sup> τηγάνισμα σε βαμβακέλαιο. Οι υψηλότερες τιμές εμφανίζονται κυρίως στο 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> τηγάνισμα σε όλα τα έλαια με μια απότομη και σημαντική αύξηση να παρατηρείται στη συγκέντρωση δεκαδιενάλης στο ηλιέλαιο, κατά το 2<sup>ο</sup> τηγάνισμα. Οι χαμηλότερες τιμές εμφανίζονται στο 8<sup>ο</sup> τηγάνισμα, σε όλα τα έλαια με εξαίρεση το ελαιόλαδο που εμφανίζεται στο 2<sup>ο</sup> τηγάνισμα.



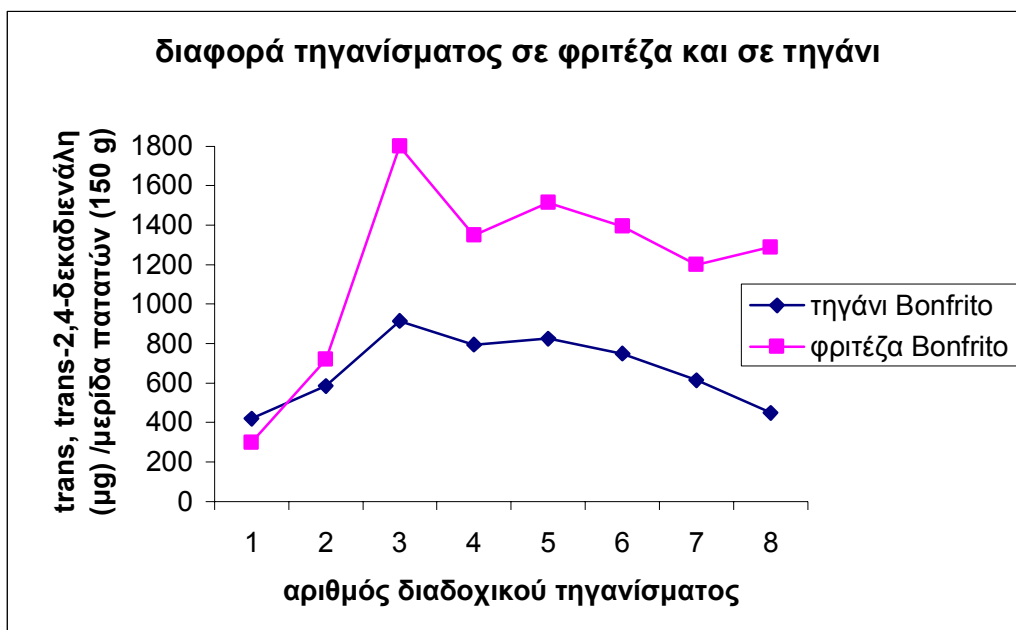
Σχήμα 8.3: Συγκέντρωση trans, trans-2,4-δεκαδιενάλης μg /g απορροφηθέντος ελαίου κατά το ρηχό τηγάνισμα

Όσον αφορά στη συγκέντρωση trans, trans-2,4-δεκαδιενάλης μg /g απορροφηθέντος ελαίου, κατά το βαθύ τηγάνισμα, παρατηρούνται διακυμάνσεις από 7,4 μg/ g-165,9 μg/ g. Η υψηλότερη τιμή εμφανίζεται στο 4<sup>ο</sup> τηγάνισμα δείγματος πατάτας σε Ηλιέλαιο και η χαμηλότερη στο 1<sup>ο</sup> τηγάνισμα σε Βαμβακέλαιο. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις trans, trans-2,4-δεκαδιενάλης μg / g απορροφηθέντος ελαίου, παρουσιάζονται κατά το διαδοχικό τηγάνισμα σε Ηλιέλαιο.



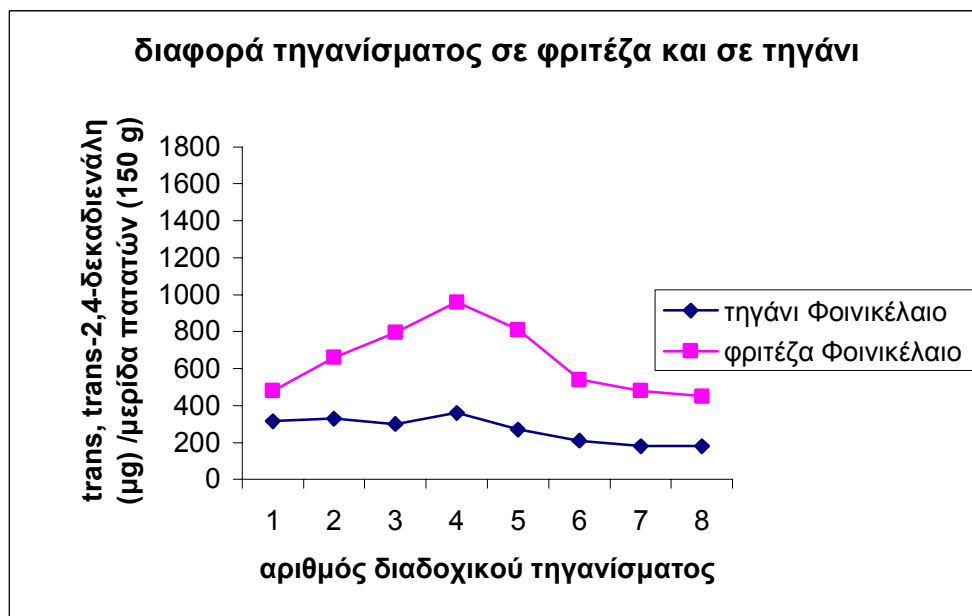
Σχήμα 8.4: Συγκέντρωση *trans, trans*-2,4- δεκαδιενάλης μg /g απορροφηθέντος ελαίου κατά το βαθύ τηγάνισμα

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης ανά μερίδα πατατών, όπως σερβίρεται σε εστιατόρια, (DDAL μg/ 150g πατάτας), μεταξύ διαδοχικών διαδικασιών τηγανίσματος σε τηγάνι και σε φριτέζα στα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν κατά το τηγάνισμα, καταλήξαμε στα ακόλουθα συμπεράσματα.



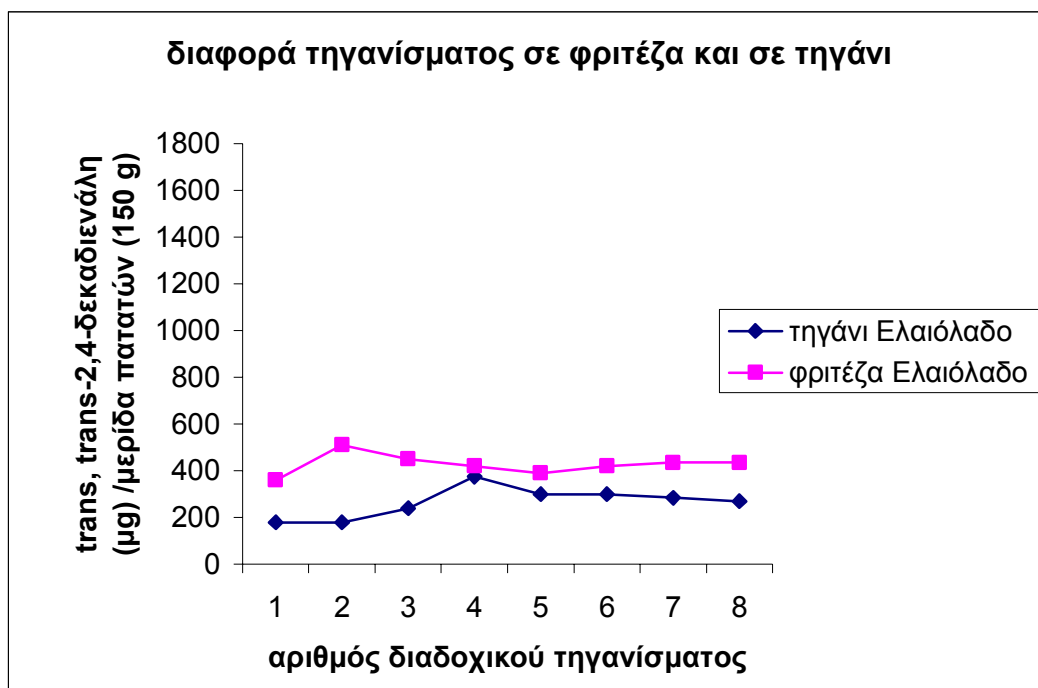
Σχήμα8.5: Διακύμανση ποσοτήτων *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης (μg) σε βαθύ και ρηχό τηγάνισμα σε έλαιο Bonfrito.

Με τη χρησιμοποίηση του ελαίου Bonfrito παρουσιάζεται και στις 2 περιπτώσεις (ρηχό και βαθύ τηγάνισμα), μια κορυφή μέγιστης συγκέντρωσης στο 3<sup>ο</sup> τηγάνισμα. Μετά την κορυφή που δημιουργείται, οι τιμές και στις 2 περιπτώσεις μειώνονται.



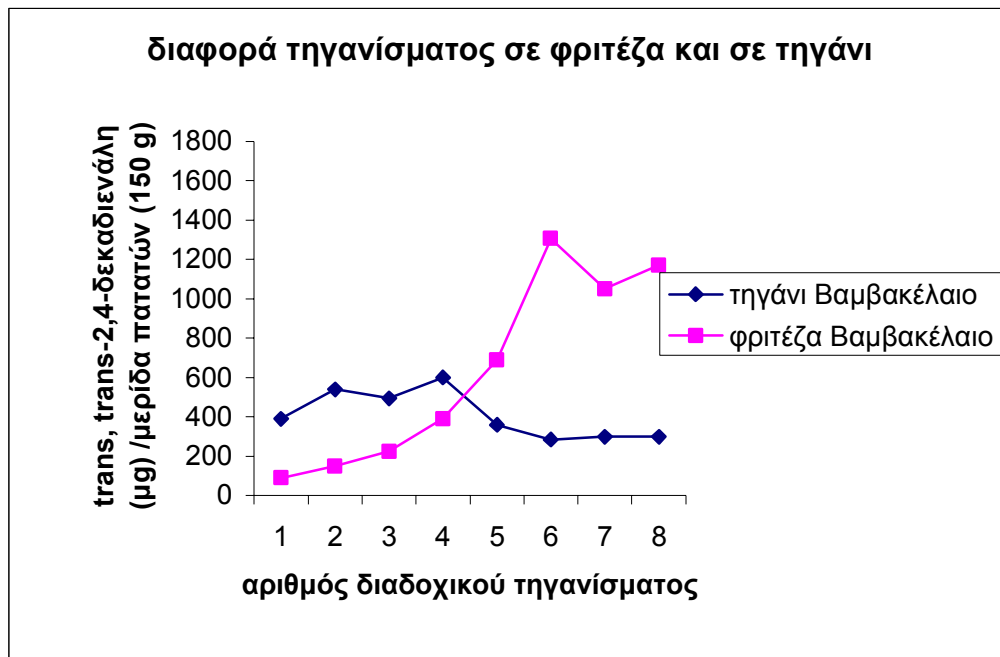
Σχήμα8.6: Διακύμανση ποσοτήτων *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης (μg) σε βαθύ και ρηχό τηγάνισμα σε Φοινικέλαιο.

Με το τηγάνισμα σε Φοινικέλαιο η κορυφή μέγιστης συγκέντρωσης εμφανίζεται και στις 2 περιπτώσεις κατά το 4<sup>ο</sup> τηγάνισμα και ακολούθως οι τιμές μειώνονται διαδοχικά με τα τηγανίσματα.



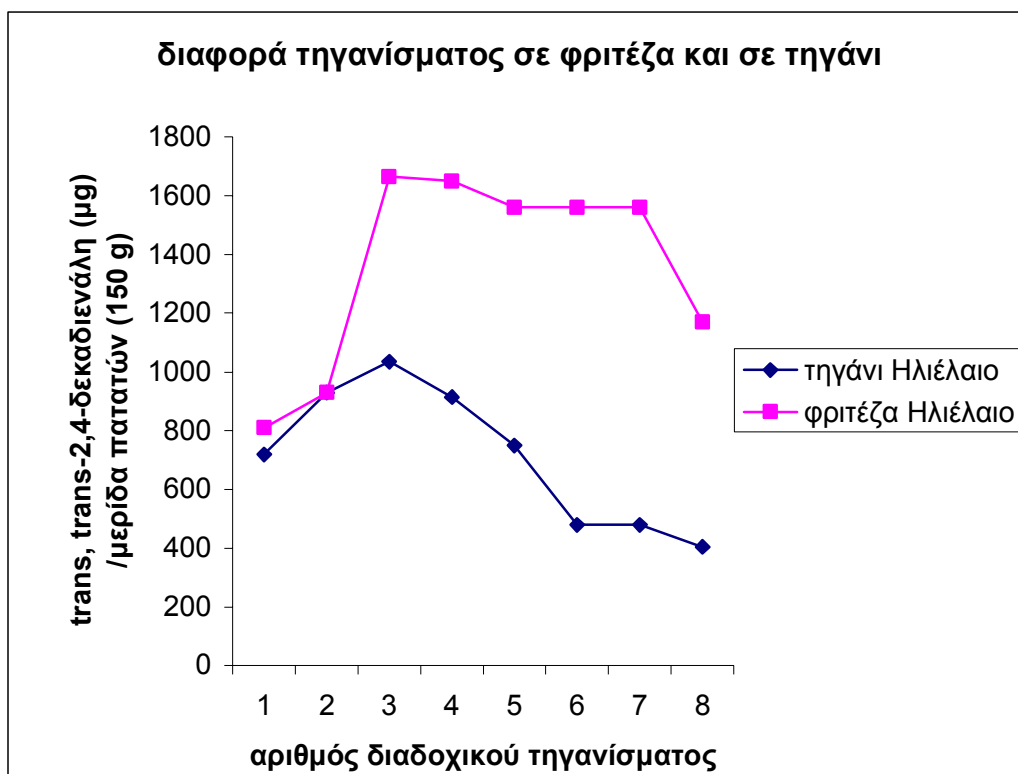
Σχήμα8.7: Διακύμανση ποσοτήτων *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης (μg) σε βαθύ και ρηχό τηγάνισμα σε Ελαιόλαδο.

Χρησιμοποιώντας το Ελαιόλαδο ως έλαιο τηγανίσματος παρατηρούμε ότι η κορυφή μέγιστης συγκέντρωσης δεκαδιενάλης εμφανίζεται σε διαφορετικά τηγανίσματα. Στο ρηχό τηγάνισμα εμφανίζεται στο 4<sup>ο</sup> τηγάνισμα μερίδας πατατών και στο βαθύ τηγάνισμα παρουσιάζεται στο 2<sup>ο</sup> τηγάνισμα. Και στις 2 περιπτώσεις, οι συγκεντρώσεις αφού προσεγγίσουν τη μέγιστη τιμή τους, στη συνέχεια μειώνονται.



Σχήμα8.8: Διακύμανση ποσοτήτων *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης (μg) σε βαθύ και ρηχό τηγάνισμα σε Βαμβακέλαιο.

Η συγκέντρωση *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης ανά μερίδα πατατών τηγανισμένων σε βαμβακέλαιο παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή της στο 6<sup>ο</sup> τηγάνισμα σε φριτέζα, ενώ η κορυφή μέγιστης συγκέντρωσης σε τηγάνι εμφανίζεται στο 4<sup>ο</sup> τηγάνισμα. Και στις 2 περιπτώσεις, οι συγκεντρώσεις αφού προσεγγίσουν τη μέγιστη τιμή τους, στη συνέχεια μειώνονται.

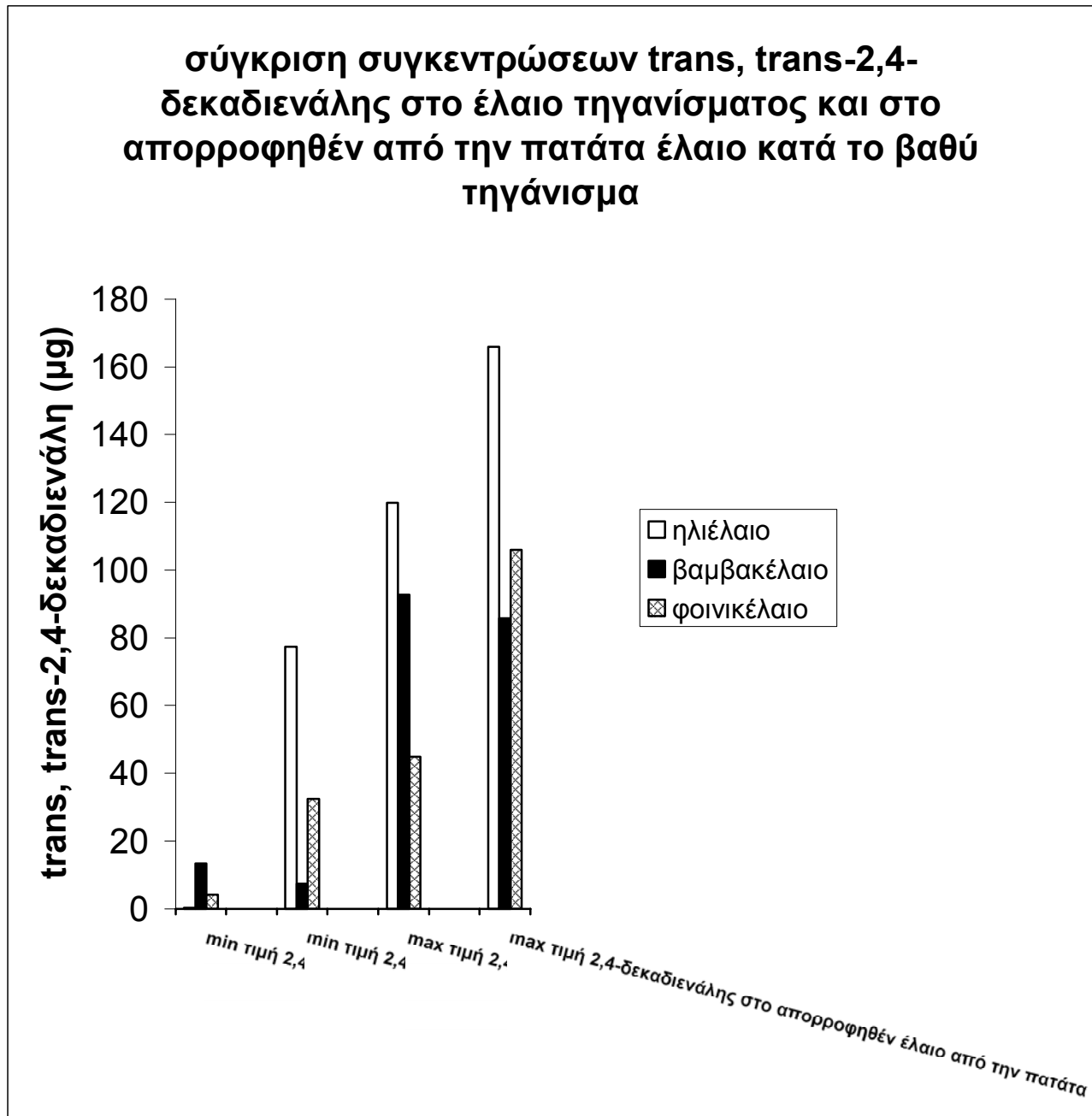


Σχήμα8.9: Διακύμανση ποσοτήτων *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης (μg) σε βαθύ και ρηχό τηγάνισμα σε Ηλιέλαιο.

Τέλος, με τη χρησιμοποίηση Ηλιελαίου στο τηγάνισμα, η κορυφή μέγιστης συγκέντρωσης δεκαδιενάλης εμφανίζεται τόσο στο ρηχό, όσο και στο βαθύ τηγάνισμα κατά το 3<sup>ο</sup> τηγάνισμα. Ακολουθώντας οι τιμές μειώνονται διαδοχικά με τα τηγανίσματα.

Ένα γενικό συμπέρασμα που προκύπτει από τα αποτελέσματα αυτά είναι ότι το περιεχόμενο ποσο της δεκαδιενάλης σε μια μερίδα πατατες εξαρτάται τόσο από το έλαιο που χρησιμοποιήθηκε, από το βαθμό υποβάθμισης του ελαίου, όσο και από την μέθοδο τηγανίσματος. Για όλα τα φυτικά έλαια που χρησιμοποιήθηκαν κατά το τηγάνισμα, αντιστοιχούν συγκεντρώσεις *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης ανα μερίδα πατατών, οι οποίες είναι σημαντικά μεγαλύτερες κατά το βαθύ τηγάνισμα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλη είναι μια πτητική αλδεΐδη η οποία διαφεύγει κατά το τηγάνισμα σε ένα ανοικτό σύστημα όπως είναι το ρηχό τηγάνισμα, ενώ στο βαθύ τηγανισμα το έλαιο εμπλουτίζεται σε δεκαδιενάλη από τους ατμούς. Η ιδιότητα αυτή της αλδεΐδης εξηγεί και το γεγονός ότι ανιχνεύθηκε αξιοσημείωτα υψηλότερη συγκέντρωσή της όταν το δείγμα τηγανισμένων πατατών ήταν ομοιογενοποιημένο και όχι λυοφυλοποιημένο, αφού μέσω της απομάκρυνσης της υγρασίας, παρατηρήθηκε και απώλεια δεκαδιενάλης. Όσον αφορά τις διαφορές μεταξύ των ελαίων

τηγανίσματος αυτές μπορούν να αποδοθούν στη διαφορά ακορεστότητας. Το ηλιέλαιο, το βαμβακέλαιο και το bonfrito είναι έλαια υψηλής ακορεστότητας σε αντίθεση με το ελαιόλαδο και το φοινικέλαιο και σε αυτά ευνοείται ο σχηματισμός της *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης (Andrikopoulos *et al*, 2004).



Σχήμα 8.10: Σύγκριση συγκεντρώσεων *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης στο έλαιο τηγανίσματος και στο απορροφηθέν, από την πατάτα, έλαιο κατά το βαθύ τηγάνισμα

Οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές συγκεντρώσεων *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης που προέκυψαν από τον προσδιορισμό της στο έλαιο τηγανίσματος υπό συνθήκες βαθέως τηγανίσματος βρέθηκαν από βιβλιογραφική ανασκόπηση (Andrikopoulos et al., 2004). Συγκρίνοντας τις τιμές αυτές με τις αντιστοιχες συγκεντρώσεις *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης στο απορροφηθέν έλαιο τηγανισμένης πατάτας καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η συγκέντρωση *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης στο απορροφηθέν έλαιο είναι μεγαλύτερη σε όλα τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν για τηγάνισμα. Η μέγιστη και ελάχιστη συγκέντρωση *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης εμφανίζει σχετική συσχέτιση στο έλαιο τηγανίσματος και στο απορροφηθέν από την πατάτα, έλαιο κατά το βαθύ τηγάνισμα με βαμβακέλαιο.

Με βάση το παραπάνω συμπέρασμα, τα δεδομένα από τη βιβλιογραφία και τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, κρίνεται σκόπιμος ο προσδιορισμός της *trans*, *trans*-2,4-δεκαδιενάλης όχι μόνο στο έλαιο τηγανίσματος αλλά κυρίως στο τηγανισμένο τρόφιμο.

## **8.2 Συμπεράσματα:**

Ανιχνεύθηκε και ποσοτικοποιήθηκε για πρώτη φορά *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλη στο τηγανισμένο τρόφιμο. Η μέθοδος προσδιορισμού της *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης στο τρόφιμο είναι απλή και σχετικά γρήγορη. Για τον προσδιορισμό της *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης στο τρόφιμο, επιβάλλεται να μην γίνει λυοφιλοποίηση.

Βρέθηκε ότι η ποσότητα *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης στο τρόφιμο εξαρτάται από: το είδος του ελαίου, την υποβάθμιση του ελαίου καθώς και τη μέθοδο τηγανίσματος. Επίσης παρατηρήθηκε μειωμένη συγκέντρωση της *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης στο τρόφιμο κατά το ρηχό τηγάνισμα σε σχέση με το βαθύ τηγάνισμα, μικρή υποβάθμιση του ελαίου.

Η σειρά των ελαίων τηγανίσματος στα οποία κατά το οικιακό ρηχό τηγάνισμα μερίδας πατατών εμφανίζεται η χαμηλότερη συγκέντρωση *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης στο τηγανισμένο τρόφιμο κατά το 1<sup>ο</sup> μέχρι και το 3<sup>ο</sup> τηγάνισμα πατάτας (που είναι το σύνηθες), είναι:

1. ελαιόλαδο (180-240 μg/150g πατάτας)
2. φοινικέλαιο (300-330 μg/150g πατάτας)
3. βαμβακέλαιο (390-540 μg/150g πατάτας)
4. bonfrito (420-915 μg/150g πατάτας)
5. ηλιέλαιο (720-1035 μg/150g πατάτας)

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Alexander, J.C., (1986). Heated and oxidized fats. In: Dietary Fat and Cancer Ip, C., D. F. Burt, A. E. Rogers and C. Mettlin, Eds: Alan R. Liss., New York. pp. 185-209
- Al-Harbi, M.M. & Al-Kahtani, H.A., (1993). Chemical and biological evaluation of discarded frying palm oil from commercial restaurants. *Food Chemistry*, 48: 395-401.
- Al-Kathani, H.A., (1991). Survey of quality of used frying Oils from Restaurants. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 68: 857-862.
- Andrikopoulos N. K., Bruschweiler H., Felber H., Taeshler Ch., (1991). HPLC analysis of phenolic antioxidants, tocopherols and triglycerides. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 68: 359-364
- Andrikopoulos N. K., Kalogeropoulos N., Falirea A., Barbagianni M. N., (2002a). Performance of virgin olive oil and vegetable shortening during domestic deep-frying and pan-frying of potatoes. *International Journal of Food Science and Technology*, 37: 177-190
- Andrikopoulos, N. K., Dedoussis, G. V.Z., Falirea, A., Kalogeropoulos N., and Hatzinikola H. S., (2002b). Deterioration of natural antioxidant species of vegetable edible oils during the domestic deep-frying and pan-frying of potatoes, *International Journal of Food Sciences and Nutrition* 53, 351–363
- Andrikopoulos, N. K., Boskou, G., Dedoussis, G.V.Z., Chiou, A., Tzamtzis, V.A., Papathanasiou, A., (2003). Quality assessment of frying oils and fats from 63 restaurants in Athens, Greece. *Food Service Technology*, 3: 49-59
- Andrikopoulos, N. K., Chiou, A., Mylona, A., Boskou, G., Dedoussis, G.V.Z., (2004). Monitoring of 2,4-decadienal in oils and fats used for frying in restaurants in Athens, Greece. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 106: 671-679
- AOCS Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society (1983), 3<sup>rd</sup> edn. American Oil Chemists' Society, Champaign.
- Artman, N. R., (1969). The chemical and biological properties of heated and oxidised fats. In: *Advances in Lipid Research*, Vol.7, ed. R.Paoletti & D. Kritchevsky. Academic Press, New York
- Artman, N. R., and Smith, D. E., (1972). Synthetic isolation and identification of minor components in heated and unheated fat. *Journal of American Oil Chemists' Society* 49: 318–326.

- Ateba, P., and Mittal, G.S., (1994). Modelling the deep fat frying of beef meatballs, *International Journal of Food Science and Technology*, 29: 429-440
- Ayranci, G., (1994). Effect of moisture content of selected foods on the stability of olive oil during frying. *Lebensm.-Wiss.u.Technol.* 27 :98-99
- Benedito, J., Mulet, A., Velasco, J., and Dobarganes, M.C., (2002). Ultrasonic Assessment of Oil Quality during Frying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 4531-4536
- Bessler, T. R. & Orthoefer, F. T., (1983). Providing lubricity in food fat systems. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 60:1765-1768
- Billek, G., (2000). Health aspects of thermoxidized oils and fats. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102: 587–593
- Blumenthal, M.M., (1991). A new look at the chemistry and physics of deep fat frying. *Food Technology*. 45:68-71, 94
- Bodin K., Diczfalussy U., (2002) Analysis of cholesterol oxidation products in plasma, tissues and food. *European Journal of Lipid Science Technology* 104, 435–439
- Bognar, A., (1998). Comparative study of frying to other cooking techniques influence on the nutritive value, *Grasas Aceites*, 49 (3, 4), 250-260.
- Boskou, D., (1997). *Food Chemistry*. Gartaganis Publications. Thessaloniki –Greece.
- Boskou, D., (2003). Frying fats In: *Chemical and functional properties of food lipids*. Eds: Kolakowska A., Sikorski Z.E, CRC Press
- Brinkmann B., (2000) Quality criteria of industrial frying oils and fats, *European Journal of Lipid Science Technology* 102: 539–541
- Burdon, T. A., (1989). Rancidity in snack foods In: *Rancidity in foods*. Second Edition. Eds: Allen, J.C., Hamilton, R.J., Elsevier Applied Science, New York
- Cabr e, A., Girona, J., Vall e, J. C., Heras, M., Masana, L., (2003). Cytotoxic effects of lipid peroxidation product 2,4-decadienal in vascular smooth muscle cells. *Atherosclerosis*, 169: 245-250
- Carlson, B. L., Tabacchi, M. H., (1986). Frying oil deterioration and vitamin loss during food service operation. *Journal Food Science*, 51: 218-221, 230
- Chang, S. S., Peterson R. J., Tang Ho C., (1978). Chemical reactions involved in deep-fat frying of foods *Journal of American Oil Chemists Society* 55(10): 718 –727
- Christie, W.W., and Dobson G., (2000). Formation of cyclic fatty acids during the frying process. *European Journal of Lipid Science Technology* 102: 515–520
- Clark, W. L., and Serbia, G.W., (1991). Safety aspects of frying fats and oils. *Food Technology*, 45: 84-89

- Codex Alimentarius Commission, (1997). ALINORM 97/17, Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Rome, Italy
- Costa R. M., Oliveira F. A. R., Delaney O., Gekas V., (1999). Analysis of the heat transfer coefficient during potato frying. *Journal of Food Engineering*, 39: 293–299.
- DGF (Deutsche Gesellschaft für Fettforschung), (2000). Meeting Report and Review, 3rd International symposium on deep-fat frying – optimal operation March 20–21, (2000) in Hagen/Westphalia, Germany Organised by the German Society for Fat Science, *Society News European Journal of Lipid Science and Technology*, 305–311
- Dixon, M.D., and Hammond, E.G., (1984). *ibid.* 51:1452
- Dziezak, J.D., (1986). Antioxidants, the ultimate answer to oxidation. *Food Technology*, 40(9) : 94-102
- Dobarganes, M. C., Marquez-Ruiz, G., (1993). Size exclusion chromatography in the analysis of lipids. In *Advances in Lipid Methodology - Two*; Christie, W. W., Ed.: The Oily Press Ltd: Dundee, Scotland; pp 113-137.
- Dobarganes, C., Márquez-Ruiz, G., (1998). Regulations of used frying fats and validity of quick tests for discarding the fats, *Grasas y Aceites* 49 (3-4):331-335
- Dobarganes C., Márquez-Ruiz G., Velasco J., (2000). Interactions between fat and food during deep-frying. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102: 521–528
- Eheart M.S., Gott C., (1965): Chlorophyll, ascorbic acid and pH changes in green vegetables cooked by stir-fry, microwave and conventional methods and comparison of chlorophyll methods. *Food Technology* 19(5): 185-188
- Emanuel, H. A., Hassel, C.A., Addis, P.B., Bergman, S.D., Zavoral, J.H., (1991). Plasma cholesterol oxidation products (or sterols) in human subjects fed a meal rich in oxysterols. *Journal of Food Science*, 56: 843-847
- Fillion, L., Henry, C.J.K., (1998). Nutrient losses and gains during frying. *International Journal of Food Science and Nutrition*, 49:157-168
- Fritsch, C. W., Egberg, D. C., Magnuson, J. S., (1979). Changes in dielectric constant as a measure of frying oil deterioration. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 56: 746-750
- Fritsch, C.W.,(1981). Measurement of frying fat deterioration. *Journal American Oil Chemists' Society*, 58: 272-274
- Gall, K. L., Otwell, W. S., Koburger, J.A., and Appledorf, H., (1983). Effects of four cooking methods on the proximate mineral and fatty acid composition of fish fillets. *Journal Food Science*, 48:1068

- Gardner, D.R., and Sanders, R.A., (1990). Isolation and characterization of polymers in heated olestra and an olestra/triglyceride blend. *Journal American Oil Chemists' Society*, 67(11):788-793
- Gertz, C., Klostermann, S., Kochhar, S. P., (2000). Testing and comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature. *European Journal of Lipid Science Technology* 102: 543–551
- Gertz, C., Klostermann, S., (2002). Analysis of acrylamide and mechanisms of its formation in deep-fried products. *European Journal of Lipid Science Technology* 104 : 762–771
- Gertz, C., and Kochhar, S.P., (2000). Meeting Report and Review 3rd International symposium on deep-fat frying – optimal operation March 20–21, 2000 in Hagen/Westphalia, Germany Organised by the German Society for Fat Science, *European Journal Lipid Science and Technology*, 305–311
- Gertz, C., (2001). Determination of polymerised triglycerides content in deep frying fats and oils. *European Journal Lipids and Science Technology* ,103: 114-116
- Giese, J., (1996). Fats, oils, and fat replacers. *Food Technology*, 50(4):78-84.
- Girona, J., Vallvé, J. C., Ribalta, J., Olivé, S., Masana, L., (2001). 2,4-decadienal downregulates TNF  $\alpha$  gene expression in THP-1 human macrophages. *Atherosclerosis* 58: 95-101
- Gloria, H., and Aguilera, J. M., (1998). Assessment of the Quality of Heated Oils by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 46: 1363-1368
- Goburdhun, D., Laulloo S. B. J., Musruck, R., (2001). Evaluation of soybean quality during conventional frying by FTIR and some chemical indexes. *International Journal of Food Science and Nutrition* 52: 31-42
- Graziano, V.J., (1979). Portable instrument rapidly measures quality of frying fat in food service operations. *Food Technology*, 33(9): 50-57
- Gray, J.I., (1978). Measurement of lipid oxidation, a review. *Journal of American Oil Chemists' Society* ,55:539-546
- Guinda, Á., Dobarganes, M. C., Ruiz-Mendez, M. V., Mancha, M., (2003). Chemical and physical properties of a sunflower oil with high levels of oleic and palmitic acids. *European Journal of Lipid Science and Technology* 105: 130–137
- Haumann, B. F.,(1996). The goal: Tastier and healthier fried foods. *Inform*, 7: 320-333
- Hopia, A. I., Pilronen, V. I., Koivistoinen, P. E., Hyvönen, L.E. T., (1992). Analysis of lipid classes by solid-phase extraction and high-performance size-exclusion chromatography. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 69: 772-776

- Hudson, B. J. F., (1989). Evaluation of Oxidative Rancidity techniques In: Rancidity in Foods. Eds: Allen J.C. and Hamilton R. J., Elsevier Applied Science London and New York
- Innawong, B., Mallikarjunan, P., Marcy, J. E., (2004). The determination of frying oil quality using a chemosensory system *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 37: 35–41
- IUPAC, (2000). Vol. 72, International Union of Pure and Applied Chemistry and the environment division commission on oils, fats and derivatives No. 8, pp. 1563–1575,
- IUPAC, (2001). International Union of Pure and Applied Chemistry and the environment division commission on oils, fats and derivatives 73, 685 –744
- IUPAC, (1992). International Union of Pure and Applied Chemistry-Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, IUPAC Standard Method 2.501: Determination of Peroxide Value, 7th ed., Pergamon, Oxford (UK)
- Quiles, J. L., Tortosa, M. C.R., Gomez, J. A., Huertasa, J. R., J., Mataix, (2002). Role of vitamin E and phenolic compounds in the antioxidant capacity, measured by ESR, of virgin olive, olive and sunflower oils after frying. *Food Chemistry* 76 : 461–468
- Quiles, J. L., Huertas, J. R., Julio J. Ochoa, Battino, M., Mataix, 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: 363–368
- Kaliora. A. C., Andrikopoulos, N. K., Dedousis, G. V. Z., Chiou, A., Mylona, A., (2003). Medium polarity lipids from fried oils promote LDL oxidation in vitro. *Ital. J. Food Sci*, 15: 511-520.
- Kanazawa, K., and Ashida, H.,(1991). Target enzymes on hepatic dysfunction caused by dietary products of lipid peroxidation. *Arch. Biochim. Biophys.* 288:71-78
- Kaufmann, A., Ryser, B., Suter, B., (2001a). HPLC with evaporative light scattering detection for the determination of polar compounds in used frying oils. *Eur Food Res Technol* , 213: 372–376
- Kaufmann, A., Ryser, B., Suter, B., (2001 b). Comparison of different methods to determine polar compounds in frying oils. *Eur Food Res Technol* , 213:,377–380
- Kiritsakis, A., Aspris, P., and Marakakis, P., (1989). Trans isomerization of certain vegetable oils during frying. In :Flavors and off-flavors.Flavour chemistry of fats and oils. Eds: Charalambous, G., Min, P.B., and Smouse, T.H. AOAS. The 6<sup>th</sup> International Flavor Conference Rethymnon, Crete, Greece5-7 July: 893-896
- Kiritsakis, A., (1991). Olive oil. A book. American Oil Chemists' Society Campaign. Illinois.
- Kochhar S. P., (2000). Stabilization of frying oils with natural antioxidative components *European Journal of Lipid Science and Technology* 102: 552–559

- Kolakowska A., Sikorski Z.E., (2003). The role of lipids in food quality. In: Chemical and functional properties of food lipids. Eds: Kolakowska A., Sikorski Z.E, CRC Press
- Krishnamurthy, (1982). Cooking oils, Salad oils and Salad dressings, Chapter nr.5 In: Bayley's Industrial Oil and Fat Products ed: Daniel Swern, Wiley – Interscience Publication
- Krokan, H., Grafstorm, R.C., Sundqvist, K., Esterbauer, H., and Harris, C. C. (1985). Cytotoxicity, thiol depletion and inhibition of O6-methylguanine-DNA methyltransferase by various aldehydes in cultured human bronchial fibroblasts. *Carcinogenesis* 6, 1755-1759.
- Kubow, S., (1992). Routes of formation and toxic consequences of lipid oxidation products in foods. *Free radical Biology and Medicine* 12:63-81
- Lagouri V., Boskou D., (1996). Nutrient antioxidants in oregano. *International Journal of Food Science and Nutrition* 47: 493–497.
- Lang, K., Kkieckebusch, W., and Griem, W., (1963). *Z. Ernährungswiss.* 7, 109
- Lawson, H.W., (1985). Deep fat frying In: Standards for fats and oils, Vol5, Chapter 8:51-112
- Leonard, E.C., (1979). Polymerization-Dimer acids *Journal of American Oil Chemist's Society*, 56 (11): 782A-785A
- Llorca, E., Hernando, I., Perez-Munuera, I., Quiles, A., Fiszman, S. M., Lluch, M.A., (2003). Effect of batter formulation on lipid uptake during frying and lipid fraction of frozen battered squid. *Eur. Food Res. Technol.* 216: 297–302.
- Loureiro, A. P. M., Di Mascio, P., Gomes, O. F., Medeiros, M. H. G., (2000). Trans, trans-2,4-Decadienal-induced 1,N<sup>2</sup>-etheno-2'-deoxyguanosine adduct formation. *Chem. Res. Toxicol.* 13: 601-609.
- Lumley, I. D., (1988). Polar compounds in heated oils. In *Frying of Food: Principles, Changes, New Approaches*; Varela, G., Bender, A. E., Morton, I. D., Eds.; Ellis Horwood Ltd.: Chichester, England and VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, Germany, pp 166-173.
- Madhavi, D. L., and Salunkhe, D.K., (1994). Antioxidants, Lipid peroxidation and health aspects of dietary lipid oxidation products In: *Food additive toxicology*, Eds: Maga, J.A., Tu, A. T., Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong
- Mahungu Symon M., Artz Willian E., Perkins Eduard G., (1999). Oxidation Products and Metabolic Processes. In: *Frying of Food*. Eds: Boskou D., Elmadfa I. CRC Press
- Math, R. G., Velu, V., Nagender, A., Rao, D. G., (2004). Effect of frying conditions on moisture, fat and density of *papad*. *Journal of Food Engineering*, 64: 429- 434
- Matsushita, S., (1975). Specific interactions of linoleic acid hydroperoxides and their secondary degradation products with enzyme proteins. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 23:150-154

- Medina-Juares L.A., Gonzalez-Diaz P., Gamez-Meza N., Ortega-Garcia J., Moreno-Varela A.B., Bringas-Alvarado L., Angulo-Guerro O., (1998). Effect of processing on the oxidative stability of soybean oil produced in Mexico. *Journal of American Oil Chemist's Society*, 75: 1729:1733
- Mehta , U., and Swinburn, B., (2001). A review of factors affecting fat absorption in hot chips. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 41(2): 133-154
- Melton S. L., Jafar S., Sykes D., Trigiano M. K., (1994). Review of Stability Measurements for Frying Oils and Fried Food Flavor. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71 1301–1308.
- Mensink, R.P., and Katan, M.B., (1990). Effect of dietary trans fatty acids on high density and low-density lipoprotein cholesterol level in healthy subjects. *The New England Journal of Medicine*, 323(7): 439-445
- Morton, I. D., (1998). Geography and history of the frying process, *Grasas Aceites*, 49, 247-249.
- Napetchnig, S., (1981). Reactions of amino acids with 4-hydroxy-2,3-trans-pentenal and therapy of Ehrlich ascites tumors with the amino acid adducts. Thesis, Austria Univ. Graz.
- Nawar, W.W., (1984). Chemical changes in lipids produced by thermal processing. *Journal Chemical Education*, 61: 299-302
- Newburg, D.S., and Conlon, J.M., (1980). Malonaldehyde-concentrations if foods are affected by cooking conditions *Journal of Food Science*, 45: 1681-1687
- Orthoefer, F.T, and Cooper, D.S., (1996). Evaluation of used frying oil In: *Deep Frying. Chemistry, nutrition and practical application*. Ed: Perkins E.G., Erickson M.D. AOAS Press, Champain, IL pp 285-297
- Pantzaris, T.P., (1999). Palm oil in frying. In: *Frying of Food*. Eds: Boskou, D., Elmadfa, I., CRC Press
- Paul, S., and Mittal, G. S., (1997). Regulating the use of degraded oil/fat in deep fat/oil food frying, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37: 635-662.
- Peled, M., Gutfinger, T., & Letan, A., (1975). Effect of water and BHT on stability of cottonseed oil during frying. *Journal of Science and Food Agriculture* , 26:1655-1666.
- Pe´rez-Granados, A. M., Vaquero, M.P., and Navarro, M.P., (2000b). Sunflower oil versus olive oil and iron metabolism in rats. Influence of a frying process. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 81:115-120
- Pokorny, J., (1988). Flavor chemisry of deep fat frying of oil. *Journal of American Oil Chemists'Society*, 65(4): 482
- Pokorny, J., (1989) In *Flavor Chemisry of Lipid Food*, ed: D. B. Min, and T. H. Smouse, American Oil Chemists'Society, Champain, ,113-115

- Pokorny, J., (1999), Changes in nutrients at frying temperatures. In: Frying of Food. Eds: Boskou D., Elmadfa I. CRC Press
- Rojo, J.A., and Perkins, E.G., (1987). Cyclic fatty acid monomer formation in frying fats. *Journal American Oil Chemists' Society* 64(3): 414-421
- 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. Food Chemistry*, 47:1168-1173
- Rossell, J.B., King, B., and Downes, M.J., (1983). Detection of adulteration. *Journal of American Oil Chemists's Society*, 65(2): 333-338
- Rossell, J.B., (1986). Classical Analysis of Oils and Fats in: *Analysis of Oils and Fats*, eds: Hamilton and Rossell
- Rossell, J.B., (1989). Measurement of Rancidity, Chapter 2 In: *Rancidity in Foods*, Second Edition, eds: J.C.Allen and R.J.Hamilton, Elsevier Applied Science London and New York
- Schwarz, K., (2000). Quick tests for used frying fats and oils. *European Journal of Lipid and Technology* 102: 573
- Sherwin, E.R., (1990). Antioxidants In: *Food Additives*, Eds: Branen, A.L., Davidson, P.M., Salminen, S., Marcel Dekker, Inc., New York and Basel
- Speek A. J., Speek-Saichun S., Schreurs W. H. P. (1988). Total carotenoid and beta carotene contents of Thai vegetables and the effect of processing. *Food Chemistry*, 27 (4): 245-25
- Saguy I. S., Dana, D. (2003). Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects *Journal of Food Engineering* 56: 143–152
- Sanders, T.A.B, (1989). Nutritional aspects of rancidity. In : *Rancidity in foods*. Second Edition. Eds: Allen, J. C., Hamilton, R. J., Elsevier Applied Science, New York
- Sonntag, N. O. V., (1979). Composition and characteristics of individual fats and oils In: *Bailey's industrial oil and fat products*, Volume 1, Fourth Edition, Ed: Swern D., John Wiley and Sons, New York
- Stevenson, S. G., Vaisey-Genser, M., Eskin, N. A. M., (1984). Quality control in the use of deep frying oils. *Journal American Oil Chemists' Society*, 61: 1102-1108
- O' Sullivan A.J., O' Callaghan Y.C., Woods J.A., O' Brien N.M., (2003) Toxicity of Cholesterol Oxidation Products to Caco-2 and Hep 2 cells: Modulatory Effects of  $\alpha$  and  $\gamma$  Tocopherol. *Journal of Applied Toxicology* 23:191-197
- Takeoka, G., Perrina, C., Buttery, R., (1996). Volatile Constituents of Used Frying Oils. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 44: 654-660

- Takeoka, G.R., Full, G.H., & Dao, L.T., (1997). Effect of heating on the characteristics and chemical composition of selected frying oils and fats. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45: 3244-3249.
- Tareke, E., Rydberg, P., Karlsson, P., Ericksson, S., and Törnqvist, M., (2000). Acrylamide: A cooking carcinogen? *Chem. Res. Toxicol.* 13: 517-522
- Uchida, K., (1999). Current status of acrolein as a lipid peroxidation product. *Trends Cardiovasc. Med.* 9: 109-113.
- Varela Moreiras O., Ruis-Rosso, Varela G., (1988). Effects of frying on the nutritional value of foods. In: *frying of Food*, Eds: G. Valera, A.E. Bender, and I.D. Morton, Ellis Horwood Ltd., Chichester, England
- Veldstra, J., and Klere, (1989). Sunflower seed oil. In: *Edible fats and oils processing. Basic principle and modern practices*. Ed: Erikson, D.R., *Proceedings of world Conf. AOAC. Netherlands*. 1-7 October: 284-288
- Viola, P., and Bianchi, A., (1988). Clinical aspects of the frying of foods In: *Frying of Food*, Eds: G. Valera, A.E. Bender, and I.D. Morton, Ellis Horwood Ltd., Chichester, England
- Vitrac O., Trystram G., Raoult-Wack A. L., (2000). Deep-fat frying of food: heat and mass transfer, transformations and reactions inside the frying material *European Journal of Lipid Science and Technology* 102: 529–538
- Warner, K., and Mounts, T.L., (1993). Frying Stability of Soybean and Canola Oil With Modified Fatty Acid Compositions, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 70(10): 983-988
- Wagner, K.H., Elmadfa I., (1999). Nutrient Antioxidants and stability of frying oils: Tocochromanols, beta carotene, phyloquinone, ubiquinone 50. In: *Frying of Food*. Eds: Boskou D., Elmadfa I. CRC Press LLC
- Warner, K., Neff, W. E., Byrdwell, W. C., and Gardner, H.W., (2001). Effect of Oleic and Linoleic Acids on the Production of Deep-Fried Odor In: *Heated Triolein and Trilinolein*, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 49: 899-905
- Wawra E., Zollner, H., Schaur, R. J., Thillian, H. M., and Schauenstein, E. (1986). The inhibitory effect of 4-hydroxy-nonenal on DNA-polymerases alpha and beta from rat liver and rapidly dividing Yoshida ascites hepatoma. *Cell Biochem. Funct.*, 4: 31-36
- Willet, W., and Ascherio, A., (1994). Trans fatty acids: Are the effects only marginal. *American Journal of Public Health*. 84(5):722-724
- Witz, G. (1989). Biological interactions of alpha,beta-unsaturated aldehydes. *Free. Radic. Biol. Med.*, 7: 333-349.

- White, P. J., Wang, Y.C., (1986). A high performance size-exclusion chromatographic method for evaluating heated oils. *Journal American Oil Chemists' Society*, 63: 914-920
- White, P. J., (1991). Methods for measuring changes in deep-fat frying oils. *Food Technology*, 45 (2): 75–80.
- Xu, X.Q., (2003). A chromametric method for the rapid assesment of deep frying oil quality. *Journal of the Science of food and Agriculture*, 83: 1293-1296
- Yanishlieva, N. V., Marinova, E. M., (2001). Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *European Journal Lipid Science Technology* 103: 752–767
- Yoon, S. H., Kim, S. K., Kim, K. H., Kwon, W.T., & Teach, Y. K., (1987). Evaluation of physicochemical changes in cooking oils during heating. *Journal of American Oil Chemists' Socciety*, 64: 870-873