

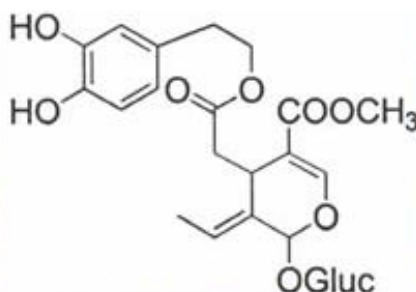


ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ & ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ευσταθίου Παναγιώτα

Διατροφική πρόσληψη αντιοξειδωτικών από φυτικά τρόφιμα
τηγανισμένα σε έλαια εμπλουτισμένα με
αντιοξειδωτικά από φυσικές πηγές
κατά το διαδοχικό τηγάνισμα



Επιβλέπουσα καθηγήτρια:
Αντωνία Χίου

Τριμελής επιτροπή:
Αντωνία Χίου
Νικόλαος Καλογερόπουλος
Νικόλαος Ανδρικόπουλος

Αθήνα 2010

Τίτλος έρευνας:

Διατροφική πρόσληψη αντιοξειδωτικών
από φυτικά τρόφιμα τηγανισμένα
σε έλαια εμπλουτισμένα με αντιοξειδωτικά από φυσικές πηγές
κατά το διαδοχικό τηγάνισμα.

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε από τη φοιτήτρια Ευσταθίου Παναγιώτα του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Εφαρμοσμένη Διαιτολογία και Διατροφή» του Χαροκοπείου Πανεπιστημίου. Το πειραματικό μέρος της μελέτης πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Χημείας - Βιοχημείας & Φυσικοχημείας Τροφίμων κατά το ακαδημαϊκό έτος 2008 – 2009 υπό την επίβλεψη της Επικουρης Καθηγήτριας Χίου Αντωνίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Αντωνία Χίου για την καθοδήγηση, την υποστήριξη και τη βοήθειά της καθ' όλη τη διάρκεια διεκπεραίωσης της παρούσας μελέτης. Την ευχαριστώ θερμά για τις γνώσεις που μου παρείχε, αλλά και για το αμείωτο ενδιαφέρον και τη συμπαράστασή της τόσο κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους όσο και κατά τη συγγραφή και διόρθωση της μελέτης.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στον κύριο Νικόλαο Καλογερόπουλο για τη βοήθειά του, το ενδιαφέρον του και το χρόνο που αφιέρωσε κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους.

Ευχαριστίες θα ήθελα επίσης να απευθύνω στον κύριο Ανδρικόπουλο για την ευκαιρία που μου έδωσε να αποτελέσω μέρος του δυναμικού του εργαστηρίου για την χρονιά αυτή και να συνεργαστώ με τον πιο εποικοδομητικό τρόπο με τα μέλη του.

Ευχαριστώ την Αγγελική Κουντούρη και την Ευαγγελία Καρβέλα, τόσο για τη βοήθεια, και συμβολή τους, όσο και για την καθοδήγησή τους σε όλα τα στάδια της μελέτης αυτής.

Τέλος, ευχαριστώ το Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο για την 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.

Περιεχόμενα

	Σελίδα
Τίτλος	2
Ευχαριστίες	3
Περιεχόμενα	4
Περίληψη.....	8
Abstract	10
Κεφάλαιο 1^ο	
Έλαια	12
1.1 Ορισμοί και είδη.....	12
1.2 Ελαιόλαδο.....	12
1.2.1 Ορισμοί και είδη.....	12
1.2.2 Σύσταση ελαιολάδου.....	13
1.2.3 Μικροσυστατικά του ελαιολάδου.....	15
1.3 Ηλιέλαιο.....	18
1.3.1 Ορισμοί.....	18
1.3.2 Σύσταση ηλιελαίου.....	19
1.3.3 Μικροσυστατικά ηλιελαίου.....	20
1.4 Σογιέλαιο.....	21
1.4.1 Ορισμοί.....	21
1.4.2 Σύσταση σογιέλαιου.....	21
1.4.3 Μικροσυστατικά του σογιέλαιου.....	22
1.5 Ήσσονα συστατικά των ελαίων:	
Βιολογικές δράσεις και επίδραση στην υγεία.....	23
1.5.1 Πολυφαινόλες: Δομή, κατηγορίες και σημασία για την υγεία.....	23
1.5.2 Τοκοφερόλες και υγεία.....	26
1.5.3 Φυτοστερόλες και υγεία.....	27

Κεφάλαιο 2°

Θερμική επεξεργασία ελαίων	28
2.1 Τηγάνισμα	28
2.2 Μεταβολές κατά το βαθύ τηγάνισμα	29
2.2.1 Μεταβολές που συμβαίνουν στο τρόφιμο.....	29
2.2.2 Μεταβολές που συμβαίνουν στο έλαιο.....	29
2.2.2.1 Φυσικές μεταβολές.....	30
2.2.2.2 Χημικές μεταβολές.....	31
2.3 Μεταβολή της διατροφικής αξίας του τηγανισμένου ελαίου.....	34
2.3.1 Μεταβολές στα λιπαρά οξέα κατά το τηγάνισμα.....	34
2.3.2 Η βιταμίνη Ε κατά το τηγάνισμα	35
2.3.3 Οι φυτοστερόλες κατά το τηγάνισμα	35
2.3.4 Οι πολυφαινόλες κατά το τηγάνισμα	36

Κεφάλαιο 3°

Τρόφιμα της μελέτης και τηγάνισμα	37
3.1 Σύσταση πατάτας	37
3.2 Μεταβολές στη σύσταση πατάτας κατά το τηγάνισμα.....	38
3.2.1 Μεταβολές στο βάρος κατά το τηγάνισμα.....	39
3.2.2 Επιθυμητά συστατικά που μεταφέρονται στην πατάτα κατά το τηγάνισμα	39
3.2.3 Ανεπιθύμητα συστατικά που παράγονται ή μεταφέρονται στο τρόφιμο κατά το τηγάνισμα	43

Κεφάλαιο 4°

Εμπλουτισμός ελαίων τηγανίσματος	47
4.1 Χημικά και φυσικά αντιοξειδωτικά για τον εμπλουτισμό των ελαίων	47
4.2 Αύξηση της σταθερότητας των ελαίων τηγανίσματος με φυσικά αντιοξειδωτικά.....	48
4.3 Επίδραση του εμπλουτισμού ελαίων με αντιοξειδωτικά από φυσικές πηγές στο περιεχόμενο ελαίου ή/και τροφίμου σε μικροσυστατικά	52
4.4 Τα φύλλα ελιάς: πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών	54
Σκοπός.....	56

Κεφάλαιο 5^ο

Πειραματικό μέρος.....	57
5.1 Γενική πορεία παρασκευής εκχυλίσματος φύλλων ελιάς	57
5.2 Γενική πορεία εμπλουτισμού ελαίων	57
5.3 Βαθύ τηγάνισμα	58
5.4 Απομάκρυνση της υγρασίας από νωπά και τηγανισμένα τρόφιμα (πατάτες).....	61
5.5 Παραλαβή πολυφαινολών	62
5.5.1 Αναλυτική πορεία παραλαβής πολυφαινολών από τηγανισμένα φυτικά τρόφιμα (πατάτα).....	62
5.5.2 Αναλυτική πορεία παραλαβής πολυφαινολών από νωπά και τηγανισμένα έλαια...	64
5.6 Προσδιορισμός ολεωρωπαΐνης με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης.....	67
5.6.1 Κατασκευή καμπύλης αναφοράς πρότυπης ουσίας ολεωρωπαΐνης	67
5.7 Προσδιορισμός απλών πολυφαινολών με αέρια χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας (GC/MS).....	68
5.7.1 Προετοιμασία δείγματος (Αντίδραση σιλυλίωσης)	68
5.7.2 Αέρια χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας.....	69
5.8 Προσδιορισμός ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου-Δοκιμή Folin-Ciocalteu.....	70
5.8.1 Αρχή της μεθόδου (Folin-Ciocalteu)	71
5.8.2 Αναλυτική πορεία	71

Κεφάλαιο 6^ο

Αποτελέσματα και συζήτηση	73
6.1 Περιεχόμενη υγρασία στις τηγανισμένες πατάτες.....	73
6.2 Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο ελαίων και τηγανισμένων τροφίμων.....	74
6.2.1 Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο ελαίων.....	75
6.2.2 Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο τροφίμων	80
6.3 Περιεχόμενο ελαίων και τηγανισμένων τροφίμων σε ολεωρωπαΐνη.....	83
6.3.1 Περιεχόμενο ελαίων σε ολεωρωπαΐνη.....	88
6.3.2 Περιεχόμενο τηγανισμένων πατατών σε ολεωρωπαΐνη	85
6.4 Ποσοτικός προσδιορισμός των επιμέρους απλών πολυφαινολών στα έλαια τηγανίσματος και στα τρόφιμα.....	89
6.4.1 Περιεχόμενες απλές πολυφαινόλες ελαίων	90
6.4.2 Περιεχόμενες απλές πολυφαινόλες πατατών	92

6.5 Διατροφική αξιολόγηση πατατών τηγανισμένων σε εμπλουτισμένα έλαια ως προς το πολυφαινολικό τους περιεχόμενο.....	94
Κεφάλαιο 7^ο	
Συμπεράσματα	96
 Παραρτήματα	103
Πίνακες	103
Σχήματα	105
 Βιβλιογραφία	107

Περίληψη

Το τηγάνισμα είναι μία δημοφιλής, εύκολη και γρήγορη μέθοδος παρασκευής φαγητού. Για το τηγάνισμα χρησιμοποιούνται διάφορα σπορέλαια και ελαιόλαδο. Κατά τη διαδικασία του τηγανίσματος το έλαιο υφίσταται οξειδωτική υποβάθμιση και τα παραπροϊόντα τηγανίσματος μπορεί να ενσωματωθούν στο τρόφιμο και να αποτελέσουν μέρος της διατροφής μας. Η σημασία των αντιοξειδωτικών ουσιών τόσο για την προστασία του ελαίου τηγανίσματος από αποικοδόμηση όσο και η ευεργετική επίδραση τους στην υγεία έχει αποδειχθεί από σειρά ερευνητικών μελετών.

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν 3 εδώδιμα φυτικά έλαια – ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, σογιέλαιο –, πριν και μετά τον εμπλουτισμό τους με εκχύλισμα φύλλων ελιάς πλούσιο σε ολεωρωπαΐνη, για το διαδοχικό τηγάνισμα -χωρίς αναπλήρωση του ελαίου τηγανίσματος- πατατών σε φριτέζα υπό συνθήκες οικιακού τηγανίσματος. Συνολικά έλαβαν χώρα 8 τηγανίσματα σε κάθε έλαιο. Τα έλαια επιλέχθηκαν με βάση το ευρύ της χρήσης τους καθώς και τη διαφορετική ακορεστότητα αυτών, ενώ το τρόφιμο που επιλέχθηκε προς τηγάνισμα είναι εκ των περισσότερο δημοφιλών τροφίμων που καταναλώνονται τηγανισμένα. Ο εμπλουτισμός με εκχύλισμα φύλλων ελιάς έγινε σε συγκέντρωση περίπου 150 mg ολικών πολυφαινόλων ανά kg ελαίου.

Στόχος αυτής της μελέτης ήταν η διερεύνηση του (α) κατά πόσον η αυξημένη συγκέντρωση πολυφαινόλων στα έλαια τηγανίσματος αντανακλάται στο πολυφαινολικό περιεχόμενο του τηγανισμένου τροφίμου κατά τη διάρκεια των διαδοχικών τηγανισμάτων (β) ο καθορισμός του κατά πόσον και σε ποιό βαθμό τα προστεθειμένα αντιοξειδωτικά επιβιώνουν στο έλαιο κατά τη διάρκεια των 8 διαδοχικών τηγανισμάτων (γ) ο καθορισμός του κατά πόσον και σε ποιό βαθμό τα προστεθειμένα στο έλαιο αντιοξειδωτικά μεταφέρονται στο τρόφιμο κατά τη διάρκεια των 8 διαδοχικών τηγανισμάτων.

Τόσο στα έλαια πριν και μετά τον εμπλουτισμό όσο και στις πατάτες προσδιορίστηκαν οι περιεχόμενες ολικές πολυφαινόλες φωτομετρικά (725nm, αφού προηγήθηκε αντίδραση Folin-Ciocalteu). Επίσης έγινε ταυτοποίηση και ποσοτικός προσδιορισμός επιμέρους πολυφαινόλων και υδροξυπεντακυκλοτριτερπενικών οξέων με GC/MS και ολεωρωπαΐνης με HPLC.

Το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο των φρέσκων ελαίων αυξήθηκε με τον εμπλουτισμό και παρότι παρατηρήθηκε μείωσή του κατά τα διαδοχικά τηγανίσματα, οι συγκεντρώσεις του εξακολούθησαν να είναι μεγαλύτερες στις περισσότερες περιπτώσεις από αυτές των αντίστοιχων μη εμπλουτισμένων ελαίων. Μετά το 8^ο διαδοχικό τηγάνισμα το παραμένον ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο των εμπλουτισμένων ελαίων κυμάνθηκε από 35-41%. Όσον αφορά στην ολεωρωπαΐνη, αυτή με τον εμπλουτισμό ενσωματώθηκε στα φρέσκα έλαια, ενώ

παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσής της σε αυτά, κατά τα διαδοχικά τηγανίσματα. Ακόμα και μετά το 8^ο διαδοχικό τηγάνισμα όλα τα εμπλουτισμένα με εκχύλισμα φύλλων ελιάς έλαια περιείχαν ολεωρωπαΐνη. Η ολεωρωπαΐνη που παρέμεινε στο εμπλουτισμένο έλαιο μετά το 8^ο διαδοχικό τηγάνισμα κυμάνθηκε από 3,4% στο σογιέλαιο έως 12,4% στο ελαιόλαδο.

Το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο των πατατών που τηγανίστηκαν σε εμπλουτισμένα έλαια ήταν στις περισσότερες περιπτώσεις μεγαλύτερο από εκείνων που τηγανίστηκαν σε μη εμπλουτισμένα. Όλες οι πατάτες που τηγανίστηκαν σε εμπλουτισμένα έλαια περιείχαν ολεωρωπαΐνη ακόμα και μετά το 8^ο διαδοχικό τηγάνισμα. Η περιεκτικότητα των πατατών σε ολεωρωπαΐνη μειωνόταν, καθώς αυξανόταν ο αριθμός του διαδοχικού τηγανίσματος.

Στα μη εμπλουτισμένα φρέσκα έλαια και τα αντίστοιχα τηγανισμένα τρόφιμα ανιχνεύθηκαν 11-15 και 12-17 πολυφαινολικά συστατικά, αντίστοιχα. Στα εμπλουτισμένα έλαια τηγανίσματος και τα αντίστοιχα τρόφιμα ανιχνεύθηκαν 17-21 και 14-17 πολυφαινολικά συστατικά, αντίστοιχα.

Από την κατανάλωση μίας μερίδας πατατών (200g) τηγανισμένων σε μη εμπλουτισμένα έλαια -1^ο έως 8^ο τηγάνισμα- οι ολικές πολυφαινόλες που θα προσληφθούν αντιστοιχούν στο 8-15%, 13-15% και 7-15% της εκτιμώμενης ημερήσιας πρόσληψης στην παραδοσιακή Ελληνική διαίτα, για το ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και σογιέλαιο αντίστοιχα, ενώ από την κατανάλωση μίας μερίδας πατατών τηγανισμένων στα εμπλουτισμένα αντίστοιχα έλαια οι ολικές πολυφαινόλες που θα προσληφθούν αντιστοιχούν στο 15-28%, 11-21% και 12-28%.

Abstract

Frying is a popular, simple and fast method for the preparation of food. During frying, a gradual deterioration of oil occurs, due to oxidative decomposition reactions. This situation leads to the production of compounds that reduce the quality of frying oils and foods. The role of antioxidants towards both the prevention of oil decomposition and the protection of human health is well documented.

In this study three different vegetable oils – namely olive oil, sunflower oil and soybean oil – were used for the deep-frying of potatoes – the most popular fried food – under domestic frying conditions. Deep frying was performed in both the commercial oils and in the respective oils after being enriched with an olive leaf extract, rich in polyphenols and especially oleuropein. The quantity of extract added corresponded to the addition of approximately 150 mg polyphenols / kg oil. Eight frying sessions were performed in each one of the 6 oils without replenishment.

The aim of this study was (a) to investigate the effect of the increased polyphenol concentrations of the frying medium on the polyphenol content of fried food during the eight frying sessions, (b) to determine and compare the retention of phenolic antioxidants during deep-frying of both the enriched and the non-supplemented oils, (c) to determine the distribution of phenolic antioxidants during the eight frying sessions between the frying oils and the potatoes fried therein.

As far as the assessments of this study are concerned, they were about the total polyphenol content (Folin – Ciocalteu reaction) of both frying oils and fried foods and the identification and quantification of individual polyphenols (oleuropein determination was performed by HPLC while other polyphenols were determined by GC / MS).

Total polyphenol (TPP) content of the enriched fresh oils was higher than that of the commercial ones. Even though it decreased during the repeated frying operations, it remained higher than that in the non – enriched oils. After the 8th frying session 35-41% of the enriched oils TPP content remained in the oil. Oleuropein was incorporated in the fresh oils, while its concentration gradually decreased during the frying sessions. However, ever after the 8th frying session, oleuropein was detected in all enriched oils. Its concentration after the 8th frying session ranged between 3,4% in the soybean oil to 12,4% in the olive oil.

The TPP content of the potatoes fried in enriched oils was, in most cases, higher than that of French fries prepared in the commercial ones. In all cases French fries prepared in enriched oils contained oleuropein ever after the 8th frying session. However, oleuropein content decreased during the repeated frying sessions.

Eleven to 15 and 12-17 polyphenols were detected in the commercial oils and the potatoes fried therein, respectively. In the case of enriched oils and the corresponding potatoes, the number of polyphenols increased to 17-21 and 14-17, respectively.

By the consumption of one portion of French fries (200g) prepared in commercial oils (1st to 8th frying session) the intake of total polyphenols will range between 8-15% (olive oil), 13-15% (sunflower oil) and 7-15% (soybean oil) of the daily estimated polyphenol intake in the traditional Greek diet. The use of enriched oils will increase the intake of total polyphenols to 15-28% (olive oil), 11-21% (sunflower oil) and 12-28% (soybean oil).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΕΛΑΙΑ

1.1 Ορισμοί και είδη

Εδώδιμα έλαια χαρακτηρίζονται οι εστέρες της γλυκερόλης με διάφορα λιπαρά οξέα, ζωικής ή φυτικής προέλευσης, τα οποία περιέχουν και μικρές ποσότητες άλλων λιποειδών, όπως φωσφολιπίδια, στερόλες, ελεύθερα λιπαρά οξέα κ.α. και τα οποία φέρονται στο εμπόριο και χρησιμοποιούνται για τη διατροφή του ανθρώπου (έχουν εύληπτους οργανοληπτικούς χαρακτήρες, όπως οσμή, γεύση, χρώμα κτλ), σύμφωνα με τις αγορανομικές διατάξεις (Ανδρικόπουλος, 1999).

Έλαια χαρακτηρίζονται τα προϊόντα, των οποίων η σύσταση σε θερμοκρασία δωματίου (20 °C) είναι ελαιώδης (Ανδρικόπουλος, 1999).

Τα εδώδιμα έλαια ανάλογα με την προέλευσή τους διακρίνονται σε:

- 1) Φυτικά έλαια, όπως ελαιόλαδο, πυρηνέλαιο, ηλιέλαιο, βαμβακέλαιο, σογιέλαιο κ.α.
- 2) Ζωικά έλαια, όπως ιχθυέλαια, κητέλαια (φωκέλαιο, φαλαινέλαιο κ.α.), ηπατέλαια (μυρουνέλαιο) (Ανδρικόπουλος, 1999).

1.2 Ελαιόλαδο

1.2.1 Ορισμοί και είδη

Ελαιόλαδο είναι το έλαιο της ελιάς και παράγεται από τον καρπό του δέντρου *Olea europaea* που αναπτύχθηκε στο αρχαίο Ιράν και τη Μεσοποταμία 5000 χρόνια πριν και που στη συνέχεια διαδόθηκε στη Συρία και την Παλαιστίνη. Ευδοκίμει κυρίως στις περιοχές της Μεσογείου, της Νότιας Ρωσίας και της Κεντρικής Αμερικής και αποτελεί πολύτιμο προϊόν της Ελλάδας. (Διατροφικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου και της Βρώσιμης ελιάς, TDC OLIVE, Ανδρικόπουλος, 1999).

Το ελαιόλαδο διακρίνεται στις εξής κατηγορίες:

1) *παρθένο ελαιόλαδο* (λαμβάνεται με μηχανική και φυσική επεξεργασία του ελαιοκάρπου) (Ανδρικόπουλος, 1999). Το παρθένο ελαιόλαδο διατίθεται στο εμπόριο στις παρακάτω ποιότητες με τις αντίστοιχες επιτρεπόμενες οξύτητες (εκφρασμένες σε % ελαϊκό οξύ w/w):

α) εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο – οξύτητα έως 0,8 %

β) παρθένο ελαιόλαδο – οξύτητα έως 2 %

γ) LAMPANTE ελαιόλαδο – οξύτητα μεγαλύτερη από 2 %

(www.efet.gr/elaiolado.html)

2) *εξευγενισμένο ή ραφινρισμένο ελαιόλαδο* (λαμβάνεται με χημικές και φυσικές μεθόδους και μετά από εξευγενισμό γίνεται βρώσιμο – οξύτητα όχι μεγαλύτερη από 0,3 %) (Ανδρικόπουλος, 1999).

3) *γνήσιο ελαιόλαδο* (λαμβάνεται από ανάμιξη εξευγενισμένου ελαιολάδου και παρθένου. Η οξύτητά του δεν υπερβαίνει το 1%) (www.efet.gr/elaiolado.html).

4) *εξευγενισμένο πυρηνέλαιο* (λαμβάνεται με εκχύλιση ελαιοπυρήνων και διαδικασίες εξευγενισμού) (Ανδρικόπουλος, 1999).

5) *πυρηνέλαιο* (μίγμα ραφινρισμένου πυρηνελαίου και παρθένου ελαιολάδου με οξύτητα μικρότερη από 1,5 %) (Ανδρικόπουλος, 1999).

1.2.2 Σύσταση ελαιολάδου

Το ελαιόλαδο ή αλλιώς «υγρός χρυσός», όπως το αποκαλούσε ο Όμηρος, ήταν ιδιαίτερα γνωστό κατά την αρχαιότητα για τις θεραπευτικές του ιδιότητες.

Η Μεσογειακή Διατροφή έχει αποδειχτεί από μακροχρόνιες έρευνες ότι έχει ευεργετική επίδραση σε ποικίλες παθήσεις (καρδιαγγειακά νοσήματα, καρκίνος κτλ) και χαρακτηρίζεται από μέτρια πρόσληψη λίπους (~35 %), χαμηλή σε κορεσμένα λιπαρά οξέα (7 – 8 %), υψηλή σε μονοακόρεστα και ισοροπημένη αναλογία ω-6 και ω-3 λιπαρών οξέων (Simopoulos, 2001). Το ελαιόλαδο, κύρια πηγή λίπους της Μεσογειακής Διατροφής, διακρίνεται για την περιεκτικότητά του σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα, καθώς επίσης και για το υψηλό περιεχόμενό του σε αντιοξειδωτικά συστατικά (De la Lastra et al., 2001).

Κυριότερο συστατικό του ελαιολάδου είναι τα τριγλυκερίδια (μικτοί εστέρες της γλυκερόλης με ανώτερα λιπαρά οξέα, των οποίων η αλυσίδα αποτελείται από 14 – 20 άτομα άνθρακα). Περιέχει επίσης ελεύθερα λιπαρά οξέα, μικρές ποσότητες στερολών, πολυφαινόλων, υδρογονανθράκων και βιταμίνης E (Ανδρικόπουλος, 1999).

Το κυριότερο λιπαρό οξύ του ελαιολάδου είναι το ελαϊκό οξύ (C 18:1, Δ⁹ cis), το οποίο είναι μονοακόρεστο και για αυτό θεωρείται πολύτιμο για την υγεία (μείωση πιθανότητας εμφάνισης στεφανιαίας νόσου και αθηρωματικής πλάκας) (Ανδρικόπουλος, 1999). Η περιεκτικότητά του

ελαιολάδου σε ελαϊκό οξύ μπορεί να φτάσει και το 75 % του συνόλου των λιπαρών οξέων του (Μπόσκου, 2004).

Η μέση σύσταση του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 1.1).

Πίνακας 1.1. Μέση σύσταση ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα

Λιπαρό οξύ (κοινή ονομασία)	Συμβολισμός	% Περιεκτικότητα
Μυριστικό	14:0	0,0 - 0,05
Παλμιτικό	16:0	7,5 – 20,0
Παλμιτελαϊκό	16:1n7	0,3 – 3,5
Μαργασικό	17:0	0,0 – 0,3
Δεκαεπτανοϊκό	17:1	0,0 – 0,3
Στεατικό	18:0	0,5 – 5,0
Ελαϊκό	18:1n9	55,0 – 83,0
Λινελαϊκό	18:2n9,12	3,5 – 21,0
α-Λινολενικό	18:3n9,12,15	0,0 – 0,9
Αραχιδικό	20:0	0,0 – 0,6
Εικοσανοϊκό	20:1n9	0,0 – 0,4
Βεχενικό	22:0	0,0 – 0,2
Λιγνοκερικό	24:0	0,0 – 0,2

(De la Lastra et al, 2001)

Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα που περιέχονται στο ελαιόλαδο είναι υπεύθυνα για την φυσική οξύτητα του ελαίου, ενώ τα μη γλυκεριδικά μόρια είναι υπεύθυνα για τη γεύση του ελαίου, αλλά και πολύ σημαντικά για τη σταθερότητά του (Ανδρικόπουλος, 1999, Μπόσκου, 2004).

Η σύσταση του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα διαφέρει από δείγμα σε δείγμα και εξαρτάται από το κλίμα, το γεωγραφικό πλάτος, την ποικιλία του ελαιοδέντρου και τον βαθμό ωριμότητας του ελαιοκάρπου (Boskou, 1996).

Τα πιο σημαντικά τριγλυκερίδια του ελαιολάδου είναι (Πίνακας 1.2):

Πίνακας 1.2. Κύρια τριγλυκερίδια ελαιολάδου

Τριγλυκερίδια	Περιεκτικότητα στο ελαιόλαδο (%)
Τριελαΐνη OOO	40 – 59
Παλμίτυλο-διελαΐνη POO	12 – 20
Διελαΐλο-λινελαΐνη OOL	12.5 – 20
Παλμίτυλο-ελαΐλο-λινελαΐνη PLO	5.5 – 7
Στεάτυλο-διελαΐνη SOO	3 – 7

(Kirck et al, 1991)

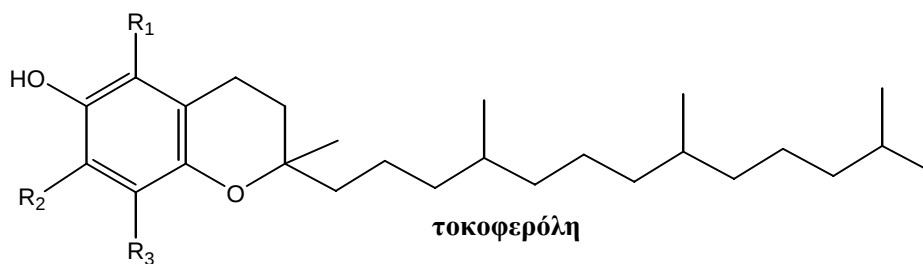
1.2.3 Μικροσυστατικά του ελαιολάδου

Πέρα από το ελαϊκό οξύ, υπάρχουν και κάποια άλλα μικροσυστατικά που προσδίδουν στο ελαιόλαδο την υψηλή διατροφική και βιολογική του αξία, (Kiritsakis, www.olivebusiness.com). Ανάμεσα στα σημαντικότερα μικροσυστατικά του ελαιολάδου είναι βιταμίνες, όπως η α- και γ-τοκοφερόλη, το β-καροτένιο, οι φυτοστερόλες, τα τερπενικά οξέα, το σκουαλένιο και μία σειρά φαινολικών ενώσεων, γνωστές ως πολυφαινόλες (Visioli et al., 2002).

Τοκοφερόλες

Η βιταμίνη E, με μητρική ένωση την τοκόλη περιλαμβάνει 8 συγγενείς δομικά ενώσεις: την α-τοκοφερόλη, β-τοκοφερόλη, γ-τοκοφερόλη και δ-τοκοφερόλη και τις α-, β-, γ-, και δ-τοκοτριενόλες (Ανδρικόπουλος, 1999, Aturki, et al, 2005). Το ελαιόλαδο περιέχει κυρίως α-τοκοφερόλη σε ποσοστό 95 % του συνόλου της βιταμίνης E που περιέχεται στο έλαιο. Αντίθετα οι β-, γ-, και δ- τοκοφερόλες υπάρχουν σε πολύ μικρές ποσότητες ή είναι μόνο ίχνη (Kiritsakis et al., 1987; Psomiadou et al., 2000). Στα υψηλής ποιότητας παρθένα ελαιόλαδα η συνολική ποσότητα των τοκοφερολών κυμαίνεται μεταξύ 100-300 mg/kg (De la Lastra et al, 2001).

Η περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε βιταμίνη E ποικίλει και εξαρτάται από την ποικιλία του ελαιοδέντρου, τις περιβαλλοντικές συνθήκες καλλιέργειας, την ωριμότητα του ελαιοκάρπου, καθώς επίσης και τις συνθήκες και διάρκεια αποθήκευσης (η βιταμίνη E καταστρέφεται με την έκθεση του ελαίου στον ήλιο, καθώς επίσης και σε θερμοκρασία >30 °C) (Andrikopoulos et al., 1989).



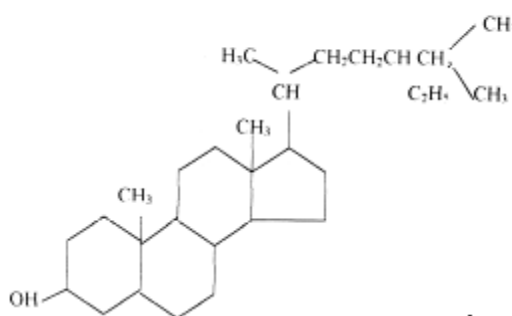
Σχήμα 1.1: Δομή τοκοφερόλης

Το ελαιόλαδο, αν και έχει μικρή περιεκτικότητα σε βιταμίνη E, σε σχέση με τα υπόλοιπα φυτικά έλαια, διαθέτει τον υψηλότερο βιολογικό δείκτη, περίπου 1,5 (ως βιολογικός δείκτης αναφέρεται ο λόγος της βιταμίνης E προς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα). Αυτό σημαίνει ότι τα τριγλυκερίδια του ελαιολάδου προστατεύονται αποτελεσματικότερα από την περιεχόμενη βιταμίνη E από ότι συμβαίνει στα σπορέλαια (Ανδρικόπουλος, 1999).

Στερόλες

Οι στερόλες είναι παράγωγα συμπυκνωμένων ενώσεων τριών εξαμελών και ενός πενταμελούς δακτυλίου με μητρικές ενώσεις το στεράνιο και τη χοληστανόλη. Κυριότερος εκπρόσωπός τους στα φυτικά έλαια είναι η β-σιτοστερόλη.

Οι στερόλες που απαντώνται στα φυτά και στις οποίες δεν περιλαμβάνεται η χοληστερόλη, ονομάζονται φυτοστερόλες (Ανδρικόπουλος, 1999).



Σχήμα 1.2: Δομή β-σιτοστερόλης

Οι Gutierrez et al (1999) αναφέρουν ότι η ποσότητα των φυτοστερολών στο ελαιόλαδο κυμαίνεται μεταξύ 113 – 265 mg / 100g ελαίου. Οι κυριότερες στερόλες του ελαιολάδου είναι η β-σιτοστερόλη, η καμπεστερόλη και η σιγμαστερόλη, με την β-σιτοστερόλη να αποτελεί το 90 –

95 % των συνολικών φυτοστερολών του ελαίου (Gutierrez et al., 1999, Kiritsakis & Markakis, 1987).

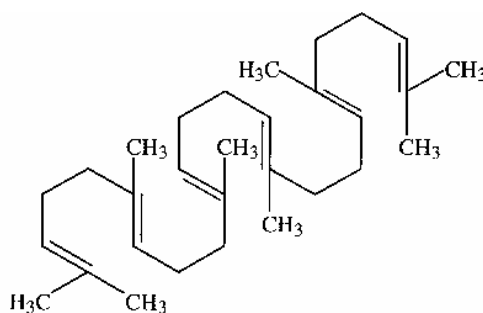
Η περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε φυτοστερόλες ποικίλλει και εξαρτάται από το βαθμό ωρίμανσης του ελαιοκάρπου και από την ποικιλία του καλλιεργούμενου ελαιοδέντρου (Gutierrez et al., 1999).

Υδρογονάνθρακες

Ο βασικότερος υδρογονάνθρακας που περιέχεται στο ελαιολάδο είναι το σκουαλένιο, το οποίο είναι ένα τριτερπένιο (μία συμμετρική ένωση με 30 άτομα άνθρακα που περιέχει έξι ομάδες ισοπρενίου) και είναι ενδιάμεσο της βιοσυνθετικής οδού της χοληστερόλης (Kelly, 1999). Μελέτες αναφέρουν ότι το σκουαλένιο μπορεί να σχετίζεται με τις αντικαρκινικές ιδιότητες του ελαιολάδου και ότι μαζί με το ελαϊκό οξύ και τα φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου είναι υπεύθυνο για τις αντιφλεγμονώδεις δράσεις του (Kelly, 1999; Owen et al, 2000).

Ο Smith (2000) αναφέρει ότι το παρθένο ελαιολάδο περιέχει 200-700 mg σκουαλένιο / 100 g ελαίου (και το ραφινρισμένο ελαιολάδο περιέχει 25 % λιγότερο από το παρθένο) (Owen et al., 2000).

Στο ελαιολάδο υπάρχουν και άλλοι υδρογονάνθρακες, εκτός του σκουαλενίου που είναι κυρίως το β-καροτένιο (0,03-0,036 mg / 100 g ελαίου) (Kiritsakis et al., 1987).



Σχήμα 1.3: Δομή σκουαλενίου

Πολυφαινόλες

Οι πολυφαινόλες είναι μεγάλης σημασίας φυσικά αντιοξειδωτικά και υπάρχουν στο ελαιολάδο. Η περιεκτικότητα του παρθένου ελαιολάδου σε πολυφαινόλες είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την ποιότητα του ελαίου, αφού οι φαινόλες σχετίζονται άμεσα με τη σταθερότητα του ελαιολάδου στην οξείδωση, ενώ φαίνεται ότι σχετίζονται άμεσα και με την πικρή του γεύση (Boskou, 1999, Andrikopoulos et al, 2002).

Η ποσότητα των πολυφαινόλων στο ελαιόλαδο εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της καλλιέργειας, του βαθμού ωρίμανσης και του κλίματος. Αυτή συνήθως μειώνεται με την υπερ-ωρίμανση των ελιών, ενώ εξαιρούνται οι ελιές που αναπτύσσονται σε θερμότερα κλίματα, οι οποίες αν και ωριμάζουν πιο γρήγορα, είναι πλουσιότερες σε πολυφαινόλες (Visioli et al., 2002, Brenes et al, 2000).

Οι σημαντικότερες πολυφαινόλες που περιέχονται στο ελαιόλαδο είναι το καφεϊκό οξύ, η τυροσόλη, η υδροξυ-τυροσόλη, το βανιλικό οξύ, το p-κουμαρικό οξύ και το συριγκικό οξύ (De la Lastra et al, 2001). Από αυτές η υδροξυτυροσόλη και το καφεϊκό οξύ έχουν ιδιαίτερα αντιοξειδωτική δράση (Papadopoulos & Boskou, 1991). Το ελαιόλαδο περιέχει επίσης και λιγνάνες και πιο συγκεκριμένα πινορεσινόλη και 1-ακετόξυ-πινορεσινόλη. Τα πολυφαινολικά συστατικά του ελαιολάδου προάγουν την αντιοξειδωτική ικανότητα του ελαίου και βελτιώνουν τη σταθερότητά του στην οξείδωση (Baldioli et al, 1996, Montedoro et al, 1992).

Το περιεχόμενο των πολυφαινόλων διαφέρει από έλαιο σε έλαιο και έχει καταγραφεί ένα μεγάλο εύρος τιμών της τάξης του 50-1000 mg/kg, όμως συνήθως η συγκέντρωσή τους κυμαίνεται από 150-350 mg/kg (Covas et al, 2006, Boskou & Visioli, 2003). Στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο οι φαινόλες υπολογίζονται στα 4,2 mg/100 g και στο ραφιναρισμένο στα 0,47 mg/100 g (Boskou 1996, Μπαλατσούρας 1997).

1.3 Ηλιέλαιο

1.3.1 Ορισμοί

Το ηλιέλαιο ανήκει στην ευρεία κατηγορία των σπορελαίων. Σπορέλαια ονομάζονται τα έλαια, που λαμβάνονται με έκθλιψη ή με εκχύλιση των ελαιούχων καρπών και σπερμάτων διαφόρων φυτών και τα οποία διατίθενται στην κατανάλωση μετά από εξευγενισμό (Ανδρικόπουλος, 1999). Στην κατηγορία των σπορελαίων ανήκουν τα: βαμβακέλαιο, αραβοσιτέλαιο, ηλιέλαιο, σογιέλαιο, σησαμέλαιο, λινέλαιο κ.α.

Ηλιέλαιο ονομάζεται το έλαιο που παραλαμβάνεται (30-40 %), με ψυχρή πίεση από τα σπέρματα του ηλιανθού, *Helianthus annuum* (Ανδρικόπουλος, 1999).

1.3.2 Σύσταση ηλιελαίου

Το ηλιέλαιο περιέχει κυρίως τριγλυκερίδια (μικτοί εστέρες της γλυκερόλης με ανώτερα λιπαρά οξέα, των οποίων η αλυσίδα αποτελείται από 14 – 20 άτομα άνθρακα), σε ποσοστό περίπου 90-95 %. Επίσης περιέχει και άλλες ενώσεις, όπως ελεύθερα λιπαρά οξέα, αρωματικές ενώσεις, στερόλες και βιταμίνες E, A και D (Ανδρικόπουλος, 1999).

Το ηλιέλαιο είναι πλούσιο σε λινελαϊκό οξύ. Το περιεχόμενό του σε λιπαρά οξέα ποικίλει και εξαρτάται από περιβαλλοντικούς και άλλους παράγοντες (http://en.wikipedia.org/wiki/Sunflower_oil). Επιπλέον, είναι πλουσιότερο σε βιταμίνη E από οποιοδήποτε άλλο έλαιο φυτικής προέλευσης.

Η μέση περιεκτικότητα του ηλιελαίου στα διάφορα λιπαρά οξέα φαίνεται παρακάτω (πίνακας 1.3):

Πίνακας 1.3. Μέση περιεκτικότητα του ηλιελαίου σε λιπαρά οξέα.

Λιπαρό οξύ	Περιεκτικότητα του ηλιελαίου
	(%)
Παλμιτικό οξύ ($C_{15}H_{31}COOH$)	6,4
Στεατικό οξύ ($C_{17}H_{35}COOH$)	5
Ελαϊκό οξύ ($C_{17}H_{33}COOH$)	29,3
Λινελαϊκό οξύ ($C_{17}H_{31}COOH$)	58,3
Αραχιδικό οξύ ($C_{19}H_{39}COOH$)	0,3
Βεχενικό οξύ	0,7

(Guinda et al, 2003)

Τα πιο σημαντικά τριγλυκερίδια του ηλιελαίου είναι: η τριλινελαΐνη (LLL), η παλμιτύλο-λινελάϋλο-ελαΐνη (PLO) και η διπαλμιτύλο-λινελαΐνη (PPL).

Πιο συγκεκριμένα η περιεκτικότητα του ηλιελαίου στα διάφορα τριγλυκερίδια φαίνεται παρακάτω (πίνακας 1.4):

Πίνακας 1.4. Κύρια τριγλυκερίδια ηλιέλαιου.

Τριγλυκερίδια	Περιεκτικότητα στο ηλιέλαιο (%)
Τριελαΐνη OOO	0,9 – 5,3
Παλμίτυλο-διελαΐνη POO	1,5 – 2,3
Διελαΐλο-λινελαΐνη OOL	5,3 – 15,3
Διπαλμίτυλο – λινελαΐνη PPL	0,9 – 3,8
Στεάτυλο-διελαΐνη SOO	0,8 – 1,4
Διπαλμίτυλο – ελαΐνη PPO	0,2 – 1,0
Παλμίτυλο-δι-λινελαΐνη PLL	9,0 – 15,8
Παλμίτυλο-ελαΐλο-λινελαΐνη POL	6,9 – 9,0
Ελαΐλο-δι-λινελαΐνη OLL	22,2 – 30,2
Τριλινελαΐνη LLL	17,1 – 23,5

(Andrikopoulos, 2002)

1.3.3 Μικροσυστατικά του ηλιέλαιου

Τοκοφερόλες

Το ηλιέλαιο περιέχει κυρίως τοκοφερόλες και όχι τόσο τοκοτριενόλες και πιο συγκεκριμένα είναι πλούσιο σε α-τοκοφερόλη, ενώ περιέχει μικρές ποσότητες β-, γ- και δ- τοκοφερόλης. Η συνολική περιεκτικότητά του σε τοκοφερόλες είναι 440 – 1520 ppm (Gupta, 2005).

Από μελέτες έχει βρεθεί ότι, ακόμα και σε έλαια ίδιου τύπου οι διαφορές στην περιεκτικότητα σε βιταμίνη Ε είναι αρκετές. Αυτό, όπως και στο ελαιόλαδο, πιθανόν να οφείλεται στην ποικιλία, στις περιβαλλοντικές συνθήκες καλλιέργειας, στην ωριμότητα του ηλιανθού, καθώς επίσης και στις συνθήκες και διάρκεια αποθήκευσης του ελαίου.

Στερόλες

Η ποσότητα των φυτοστερολών στο ηλιέλαιο είναι περίπου 0,5 – 0,6 % του ελαίου ή 349 mg / 100 g ελαίου (Sikorski, Kołakowska, 2003). Η κυριότερη στερόλη που υπάρχει στο ηλιέλαιο είναι η β-σιτοστερόλη (López Ortiz et al., 2005).

Η περιεκτικότητα του ηλιέλαιου σε φυτοστερόλες ποικίλλει και εξαρτάται από τον βαθμό ωριμότητας του ηλιανθού και από την ποικιλία που καλλιεργείται.

Υδρογονάνθρακες

Σε έρευνες αναφέρεται ότι η περιεκτικότητα του ηλιελαίου σε υδρογονάνθρακες και πιο συγκεκριμένα η περιεκτικότητά του σε σκουαλένιο είναι περίπου 13,3 – 31,4 mg / 100 g ελαίου (Kalogeropoulos & Andrikopoulos, 2004).

Πολυφαινόλες

Από έρευνες έχει φανεί ότι η περιεκτικότητα του ηλιέλαιου σε πολυφαινόλες είναι πάρα πολύ μικρή έως ανύπαρκτη (Chiou et al, 2007) και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι πολυφαινόλες καταστρέφονται κατά τα διάφορα στάδια εξευγενισμού (ραφινάρισμα) του ελαίου (Cert et al, 2000).

1.4 Σογιέλαιο

1.4.1 Ορισμοί

Σογιέλαιο είναι το έλαιο που λαμβάνεται με έκθλιψη και εκχύλιση από τα κίτρινα σπέρματα της σόγιας, τα οποία περιέχουν 20% του ελαίου. Το σογιέλαιο χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό τόσο κατά τη μαγειρική, όσο και για την παραγωγή ζωοτροφών (http://en.wikipedia.org/wiki/Soybean_oil).

1.4.2 Σύσταση σογιέλαιου

Το σογιέλαιο έχει ως κύρια συστατικά των τριγλυκεριδίων του τα ακόρεστα λιπαρά οξέα λινολενικό (C 18:3), λινελαϊκό (C 18:2) και ελαϊκό (C 18:1). Περιέχει επίσης στεατικό (C18:0) και παλμιτικό οξύ (C16:0). Η μεγάλη περιεκτικότητά του σε λινολενικό οξύ το καθιστά ιδιαίτερα ευπαθές στην οξείδωση (http://en.wikipedia.org/wiki/Soybean_oil), ενώ του δίνει και τη χαρακτηριστική οσμή ψαριού όταν χρησιμοποιείται για τηγάνισμα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (της τάξης των 150 °C) (Warner and Mounts, 1993).

Η σύσταση του σογιέλαιου μπορεί να διαφέρει ανάλογα με την ποικιλία και την ωριμότητα του καρπού, καθώς επίσης και ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες καλλιέργειας.

Πίνακας 1.5. Μέση περιεκτικότητα του σογιέλαιου σε λιπαρά οξέα.

Λιπαρό οξύ	Περιεκτικότητα στο σογιέλαιο (g/100g ελαίου)
Μυριστικό (C 14:0)	0,1
Παλμιτικό (C 16:0)	10,3
Στεατικό (C 18:0)	3,8
Ελαϊκό (C 18:1)	22,8
Λινελαϊκό (C 18:2 (n-6))	51
α-Λινολενικό (C 18:3 (n-3))	6,8
Εικοσανοϊκό (C 20:1)	0,2

(Perkins & Erickson, 1996)

1.4.3 Μικροσυστατικά του σογιέλαιου

Τοκοφερόλες

Το σογιέλαιο περιέχει κυρίως τοκοφερόλες, ενώ η σύστασή του σε τοκοτριενόλες είναι μηδαμινή.

Ενδεικτικά η περιεκτικότητα του σογιέλαιου σε τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες είναι η ακόλουθη:

Πίνακας 1.6. Περιεκτικότητα σογιέλαιου σε τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες.

Τοκοφερόλες		Τοκοτριενόλες	
	mg/kg ελαίου		mg/kg ελαίου
α-	30-120	α-	0
β-	0-20	β-	0
γ-	250-930	γ-	0
δ-	50-450	δ-	-

(Madhavi D.L., Deshpande S.S., Salunkhe D.K., 1995)

Στερόλες

Η περιεκτικότητα του σογιέλαιου σε φυτοστερόλες κυμαίνεται περίπου στο 0,2 – 0,4 % του ελαίου (Perkins & Erickson, 1996).

Ενδεικτικά η σύσταση του σογιέλαιου σε φυτοστερόλες είναι η ακόλουθη:

Πίνακας 1.7. Περιεκτικότητα σογιέλαιου σε φυτοστερόλες.

Στερόλες	mg/kg ελαίου
Ολικές στερόλες	3900
Campesterol	764
Stigmasterol	757
β-sitosterol	2312
Δ ⁷ -stigmasterol	28
Δ ⁷ -avenasterol	39

(Perkins & Erickson, 1996)

Υδρογονάνθρακες

Ο κυριότερος υδρογονάνθρακας που περιέχει το σογιέλαιο είναι το σκουαλένιο. Η περιεκτικότητά του σε σκουαλένιο κυμαίνεται από 13,3-31,4 mg/100 g ελαίου ή κατά μέσο όρο $21,5 \pm 2,1$ mg/100 g ελαίου (Kalogeropoulos & Andikopoulos, 2004).

Πολυφαινόλες

Το σογιέλαιο, όπως και τα υπόλοιπα σπορέλαια, είναι φτωχό σε πολυφαινολικά συστατικά. Σε έρευνες αναφέρεται ότι η περιεκτικότητα των ακατέργαστων σπορέλαιων σε πολυφαινόλες είναι της τάξης του <350 ppm, που στα διάφορα στάδια εξευγενισμού (ραφινάρισμα) καταστρέφονται (Cert et al, 2000).

1.5 Ήσσονα συστατικά των ελαίων: Βιολογικές δράσεις και επίδραση στην υγεία

1.5.1. Πολυφαινόλες: Δομή, κατηγορίες και σημασία για την υγεία

Τα πολυφαινολικά συστατικά και η αντιοξειδωτική τους δράση είναι ένα πολύ σημαντικό θέμα προς μελέτη και έχει απασχολήσει πολύ την επιστημονική κοινότητα την τελευταία δεκαετία. Έρευνες έχουν «αποκαλύψει» ότι οι περισσότερες χρόνιες ασθένειες, όπως καρκίνος, καρδιαγγειακά νοσήματα, διαβήτης, νοσήματα των πνευμόνων, νευρολογικές διαταραχές και αυτοάνοσα νοσήματα υποδεικνύουν δυσλειτουργίες των μονοπατιών πολλαπλασιασμού των κυττάρων, που σχετίζονται με φλεγμονή (Kuzhuvelil et al, 2008).

Οι ελεύθερες ρίζες είναι δραστικές μορφές οξυγόνου και αζώτου και μπορούν να επιφέρουν αλλαγές στη μορφολογία του κυττάρου (λιπίδια, πρωτεΐνες και DNA). Τα λιπίδια

προσβάλλονται εύκολα από τις ελεύθερες ρίζες με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υπεροξειδίων. Η δράση τους στις πρωτεΐνες έχει βρεθεί ότι μπορεί να προκαλέσει μείωση της δραστηριότητας των ενζύμων, ενώ η επίδρασή τους στο DNA μπορεί να οδηγήσει σε μεταλλάξεις και καρκινογένεση. Τα κύτταρα υπό φυσιολογικές συνθήκες είναι εφοδιασμένα με αντιοξειδωτικούς παράγοντες που μπορούν να προλάβουν τη δράση των ελευθέρων ριζών. Σε περίπτωση ανεπάρκειας αντιοξειδωτικών επέρχεται οξειδωτικό στρες που φαίνεται ότι παίζει ρόλο στην αιτιολόγηση πολλών παθήσεων και κυρίως των καρδιαγγειακών νοσημάτων, του καρκίνου, καθώς επίσης και εγκεφαλικών δυσλειτουργιών και νοσημάτων του γαστρεντερικού όπως νόσος Crohn ή κολίτιδα (Manna et al, 1997, Devasagayam et al, 2004).

Οι πολυφαινόλες αποτελούν μία ομάδα ενώσεων με ένα ή περισσότερα υδροξύλια απευθείας συνδεδεμένα σε έναν ή περισσότερους αρωματικούς ή ετεροκυκλικούς δακτυλίους. Σήμερα είναι γνωστές 8000 πολυφαινολικές ενώσεις. Η δομή των πολυφαινολών ποικίλει από απλή (πχ στα φαινολικά οξέα) έως εξαιρετικά πολύπλοκη, πολυμερή δομή όπως αυτή των ταννινών. Οι πολυφαινολικές ενώσεις κατατάσσονται βάσει Harborn σε 15 κύριες τάξεις: οι απλές φαινόλες (τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη), οι βενζοκινόνες, τα φαινολικά οξέα (γαλλικό, συριγγικό, βανιλικό), οι ακετοφαινόλες και τα φαινυλοξικά οξέα, τα οποία είναι λιγότερο συχνά στα φυτά, τα φαινυλοπροπανοειδή, τα υδροξυκιναμωμικά οξέα (φερουλικό, καφεϊκό, σιναπικό, κουμαρικό), οι κουμαρίνες και ισοκουμαρίνες, οι χρωμόνες, οι ναφθοκινόνες, οι ξανθόνες, τα στιλβένια, οι ανθρακινόνες, τα φλαβονοειδή και τέλος οι λιγνάνες, νεολιγνάνες και λιγνίνες (Χίου, 2003).

Από τις παραπάνω κατηγορίες η σημαντικότερη είναι αυτή των φλαβονοειδών, η οποία περιλαμβάνει 13 υποκατηγορίες διαθέτοντας περισσότερα από 5000 μέλη. Οι υποκατηγορίες αυτές είναι: οι χαλκόνες, οι διϋδροχαλκόνες, οι χρυσόνες, οι φλαβόνες, οι φλαβονόλες, οι διϋδροφλαβονόλες, οι φλαβονόνες, οι φλαβανόλες, οι φλαβανοδιόλες, οι ανθοκυανίδες, τα ισοφλαβονοειδή και τα διφλαβονοειδή, οι προανθοκυανιδίνες ή συμπυκνωμένες ταννίνες (Χίου, 2003).

Οι πολυφαινόλες είναι αντιοξειδωτικά που λαμβάνονται σε μεγαλύτερο ποσοστό μέσω της διατροφής και εντοπίζονται στα φρούτα και λαχανικά, στα δημητριακά, στη σοκολάτα και σε ροφήματα, όπως το τσάι, ο καφές και το κρασί. Πειραματικές μελέτες σε ζώα ή καλλιέργειες ανθρώπινων κυττάρων υποστηρίζουν το ρόλο των πολυφαινολών στην πρόληψη καρδιαγγειακών ασθενειών, διαφόρων μορφών καρκίνου, εκφυλιστικών ασθενειών, διαβήτη και οστεοπόρωσης (Scalbert et al, 2005).

Η προστατευτική δράση των πολυφαινολών και κυρίως όσων έχουν ορθοδιφαινολική, κατεχολική δομή στο μόριό τους, αποδίδεται στην αντιοξειδωτική τους δράση ως «δεσμευτές» ελευθέρων ριζών ή ως αποδομητές αλυσιδωτών οξειδωτικών αντιδράσεων (Χίου, 2003). Τα

πολυφαινολικά συστατικά έχουν την ικανότητα να εμποδίζουν την καταστροφή των κυττάρων από την οξειδωση (μέσω «εξουδετέρωσης» των σχηματισθέντων ριζών), καθώς επίσης και να εμποδίζουν τη δημιουργία ελευθέρων ριζών (μέσω της δέσμευσης απαρχητών της οξειδωσης – π.χ. ιόντα σιδήρου) (Kuzhuvilil et al, 2008).

Οι τρόποι αναλυτικά με τους οποίους οι πολυφαινόλες αναστέλλουν την οξειδωση είναι:

- Δρουν ως δεσμευτές μεταλλικών ιόντων (πχ σιδήρου), τα οποία πολλές φορές ευθύνονται για τη δημιουργία των ελευθέρων ριζών.
- Αντιδρούν με τις ελεύθερες ρίζες και τις εξουδετερώνουν. Μέσω της πορείας αυτής καθίστανται οι ίδιες ελεύθερες ρίζες, οι οποίες όμως είναι πολύ σταθερές λόγω της πολυφαινολικής δομής τους.
- Αναγεννούν τη βιταμίνη E, που είναι ένα ισχυρό αντιοξειδωτικό (Χίου, 2003).

Πολυφαινόλες και καρδιαγγειακά νοσήματα

Η πρόσληψη πολυφαινολών έχει σχετιστεί με μείωση των επιπέδων θνησιμότητας λόγω καρδιαγγειακών νοσημάτων. Πρόσφατες μελέτες έχουν επισημάνει τα οφέλη για την υγεία που παρέχει η Μεσογειακή διατροφή λόγω της συνεργιστικής δράσης των λιπαρών οξέων (ελαϊκό οξύ) και των φυτοχημικών (πολυφαινόλες) που περιέχει (Fortes, 2005, Visioli et al, 2005). Τα οφέλη για την υγεία που προκύπτουν ακολουθώντας Μεσογειακού τύπου διατροφή, πιθανόν να οφείλονται στο ελαιόλαδο (που είναι η βασική πηγή λίπους) και πιο συγκεκριμένα στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, λόγω των φαινολικών συστατικών που περιέχει και της αντιοξειδωτικής ικανότητάς τους (Conas et al, 2006). Η αντιοξειδωτική τους δράση εκδηλώνεται με την προστασία της LDL από την οξειδωση και κατά συνέπεια τη μείωση της αποτιθέμενης χοληστερόλης στους ιστούς, αλλά και με δράση έναντι των οξειδωτικών παραγόντων του επιθηλιακού ιστού, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι πιθανότητες σχηματισμού αθηρωματικής πλάκας (Χίου, 2003).

Πολυφαινόλες και καρκίνος

Επιδημιολογικές έρευνες έχουν δείξει το θετικό αποτέλεσμα της Μεσογειακού τύπου διατροφής (υψηλή κατανάλωση φρούτων, λαχανικών, ελαιολάδου και των συστατικών τους, όπως πολυφαινόλες, βιταμίνες) στην προστασία από την ανάπτυξη κακοηθειών και κυρίως στην πρόληψη του καρκίνου του μαστού, του προστάτη, του λάρυγγα, του ορθού και του πνεύμονα (Simopoulos, 2001, Menendez et al, 2008, Fini et al 2008, Fabiani et al, 2005). Έχει προταθεί ότι εφόσον οι προστατευτικοί παράγοντες (πχ μονοακόρεστα λιπαρά οξέα και/ή αντιοξειδωτικά που περιέχονται στο ελαιόλαδο και στα ωμά λαχανικά) βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στη διατροφή ενός πληθυσμού ο οποίος έχει χαμηλό κίνδυνο εμφάνισης συμπαγών όγκων (πχ

διαιτητικά σχήματα πλούσια σε ελαιόλαδο που ακολουθούν πληθυσμοί που κατοικούν γύρω από τη Μεσόγειο), τότε οι αντικαρκινικοί μηχανισμοί δράσης τους μπορεί να επηρεάζουν την εμφάνιση οποιασδήποτε μορφής καρκίνου (Menendez et al, 2008).

Τα κύρια χαρακτηριστικά των καρκινικών κυττάρων είναι ο ακανόνιστος έλεγχος του πολλαπλασιασμού, της απόπτωσης και της διαφοροποίησής τους. Πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι τα φαινορικά συστατικά του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου πιθανόν να είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την προστασία από ανάπτυξη καρκίνου (ορθού, λευχαιμίας) λόγω της ικανότητάς τους να προάγουν την απόπτωση και διαφοροποίηση των κυττάρων ή ακόμα και να αναστέλλουν την παραγωγή τους. Ωστόσο, είναι απαραίτητο να γίνουν περαιτέρω έρευνες για τη διερεύνηση του μηχανισμού μέσω του οποίου οι πολυφαινόλες επηρεάζουν τον κύκλο των κυττάρων. Τέλος, δεν μπορεί να ειπωθεί με βεβαιότητα η επίδραση της πρόσληψης πολυφαινόλων στην πρόληψη και αντιμετώπιση του καρκίνου. Ο λόγος είναι ότι η δόση των πολυφαινόλων που παρατηρείται στις έρευνες είναι σημαντικά υψηλότερη από τη συνήθη πρόσληψη πολυφαινόλων σε καθημερινή βάση. Βέβαια τέτοιου είδους μελέτες παρέχουν τις βάσεις για τη μελέτη σχετικά με την αλληλεπίδραση των φυτοχημικών αυτών με τα βιολογικά συστήματα και πιθανόν να είναι χρήσιμες για την μελλοντική παραγωγή φαρμάκων που θα βασίζονται στα συστατικά αυτά ή ακόμα και για την παραγωγή λειτουργικών τροφίμων (Fini et al, 2008, Fabiani et al, 2005, Archivio et al, 2008).

1.5.2. Τοκοφερόλες και υγεία

Η βιταμίνη Ε είναι μία φυσική αντιοξειδωτική ουσία των ελαίων, η οποία προστατεύει τα λιπαρά συστατικά από οξείδωση. Επιπλέον η βιταμίνη Ε αποτελεί ένα πολύ σημαντικό βιολογικό αντιοξειδωτικό και δρα αποτελεσματικά στην εξουδετέρωση των ελευθέρων ριζών. Η αθηροσκλήρωση ξεκινά με συσσώρευση αφρωδών κυττάρων πλούσιων σε λιποειδή στο εσωτερικό των αρτηριών. Με τη συνεχή συσσώρευση σχηματίζονται συσσωματώματα και οδηγούμαστε σε αθηροσκλήρωση. Η οξείδωση της LDL από τις ελεύθερες ρίζες επάγει την εκκαθάριση της οξειδωμένης LDL από τα μακροφάγα, τα οποία μπορούν πιο εύκολα να προσλάβουν την οξειδωμένη LDL από την μη-οξειδωμένη. Η οξειδωμένη LDL μπορεί να μειώσει την κινητικότητα των μακροφάγων στις αρτηρίες, να αυξήσει την συσσώρευση των μονοκυττάρων στα ενδοθηλιακά κύτταρα και να οδηγήσει σε αθηρογένεση. Η βιταμίνη Ε μπορεί να προλαμβάνει την οξείδωση της LDL και επομένως να αποτρέπει την αθηροσκλήρωση (Συντώσης, 2004).

Ο καταρράκτης είναι εν μέρει αποτέλεσμα της οξειδωτικής καταστροφής πρωτεϊνών που συσσωρεύονται και καθιζάνουν στους οπτικούς φακούς προκαλώντας θολερότητα του φακού.

Το οξυγόνο και οι ρίζες οξυγόνου συμβάλλουν στην ανάπτυξη του καταρράκτη. Η βιταμίνη Ε λόγω της αντιοξειδωτικής της λειτουργίας έχει δοκιμασθεί για την πρόληψη και θεραπεία του (Συντώσης, 2004).

Τέλος η βιταμίνη Ε σχετίζεται με μειωμένο κίνδυνο ανάπτυξης καρκίνου. Κάποιες μελέτες προτείνουν ότι η βιταμίνη Ε μπορεί να αναστείλει τον πολλαπλασιασμό των λείων μυών μέσω ενεργοποίησης παραγόντων μεταγραφής (Συντώσης, 2004).

1.5.3. Φυτοστερόλες και υγεία

Οι πρώτες έρευνες που έγιναν και έδειξαν την ευεργετική δράση των φυτοστερολών στην υγεία ήταν τη δεκαετία του 1950 (Pollak, 1952), όπου και φάνηκε ότι οι φυτοστερόλες και πιο συγκεκριμένα ή β-σιτοστερόλη που προσλαμβάνονταν μέσω της τροφής, είχε την ιδιότητα να μειώνει την ολική χοληστερόλη του πλάσματος στον άνθρωπο. Από τότε έγιναν πολλές έρευνες που υποστήριξαν το αρχικό εύρημα του Pollak (Wester, 2000).

Η πρόσληψη φυτοστερολών προκαλεί μείωση της συγκέντρωσης της ολικής χοληστερόλης και της LDL – χοληστερόλης στο πλάσμα (Boskou, 1998). Αυτό πιθανόν να προέρχεται από την αναστολή της εντερικής απορρόφησης της χοληστερόλης ή λόγω κάποιας μεταβολής στον μεταβολισμό της χοληστερόλης στο ήπαρ και στο έντερο (Normén et al., 2000).

Οι φυτοστερόλες έχουν επίσης και αντί-ογκογονικές επιδράσεις και κυρίως η β-σιτοστερόλη, η οποία φαίνεται να είναι αποτελεσματική στην αγωγή της καλοήθους υπερπλασίας του προστάτη (Awad et al., 2000; Boskou, 1998).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΛΑΙΩΝ

2.1 Τηγάνισμα

Το τηγάνισμα είναι μία ευρέως διαδεδομένη μέθοδος παρασκευής φαγητού, η οποία προσδίδει στο τρόφιμο ευχάριστα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά όπως ελκυστικό χρώμα αλλά και τραγανή υφή που το καθιστούν πολύ δημοφιλές στους καταναλωτές. Το τηγάνισμα είναι μία γρήγορη και εύκολη διαδικασία παρασκευής φαγητού που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία και σε άλλους χώρους μαζικής εστίασης, καθώς επίσης και στην κατ'οίκον προετοιμασία φαγητού. Είναι μια διαδικασία που γίνεται σε καυτό έλαιο, το οποίο υπόκειται σε χημικές και φυσικές μεταβολές, όπου παράγονται πτητικά και μη-πτητικά προϊόντα τα οποία προκαλούν αλλαγές στις λειτουργικές, οργανοληπτικές και διατροφικές ιδιότητές του (Warner 1999, Boskou et al., 2006, Choe and Min, 2007, Gupta, 2005).

Υπάρχουν τρεις βασικές μέθοδοι βαθέως τηγανίσματος:

- 1) τηγάνισμα σε τηγάνι (ρηχό τηγάνισμα, η θερμοκρασία τηγανίσματος κυμαίνεται από 120-180° C)
- 2) οικιακό τηγάνισμα σε φριτέζα (το τρόφιμο μαγειρεύεται σε καυτό έλαιο ή λίπος)
- 3) συνεχές τηγάνισμα σε φριτέζα (ο όγκος του ελαίου είναι μεγάλος. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται σε βιομηχανίες τροφίμων και χώρους εστίασης).

(Μπόσκου, 2006)

Το βαθύ τηγάνισμα είναι μία μέθοδος μαγειρέματος, όπου το τρόφιμο μαγειρεύεται βυθισμένο σε καυτό έλαιο (150-220 °C) και επέρχεται ταυτόχρονη μεταφορά θερμότητας και μάζας σε αυτό, διαδικασία που αποδίδει στο τρόφιμο τη μοναδική γεύση και υφή του.

Το τηγάνισμα φαίνεται ότι προκαλεί αλλοίωση στη σύσταση του ελαίου, καταστρέφοντας τα ακόρεστα λιπαρά οξέα που περιέχονται σε αυτό ενώ φαίνεται ότι αυξάνεται η περιεκτικότητα του ελαίου τόσο σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, όσο και σε πολικά και πολυμερή συστατικά (Choe and Min, 2007).

Σε μελέτη σύγκρισης έχει φανεί ότι το βαθύ τηγάνισμα (τηγάνισμα σε φριτέζα) είναι διατροφικά καλύτερο από το ρηχό τηγάνισμα (τηγάνισμα σε τηγάνι). Αυτό οφείλεται κατά κύριο

λόγο στο γεγονός ότι, στο τηγάνισμα σε τηγάνι το τρόφιμο δεν βυθίζεται στο έλαιο, με αποτέλεσμα να έρχεται σε επαφή με τον αέρα και να επιταχύνεται η οξείδωση. Έτσι ευνοείται η καταστροφή ευαίσθητων συστατικών, όπως είναι η βιταμίνη C. Ένας άλλος λόγος που κάνει το τηγάνισμα σε φριτέζα καλύτερο, είναι η πιθανή συνεργιστική δράση μεταξύ των υδρόφιλων πολυφαινολών και των τοκοφερολών που οδηγεί σε μεγαλύτερη αντοχή στην οξείδωση (Andrikopoulos et al., 2002).

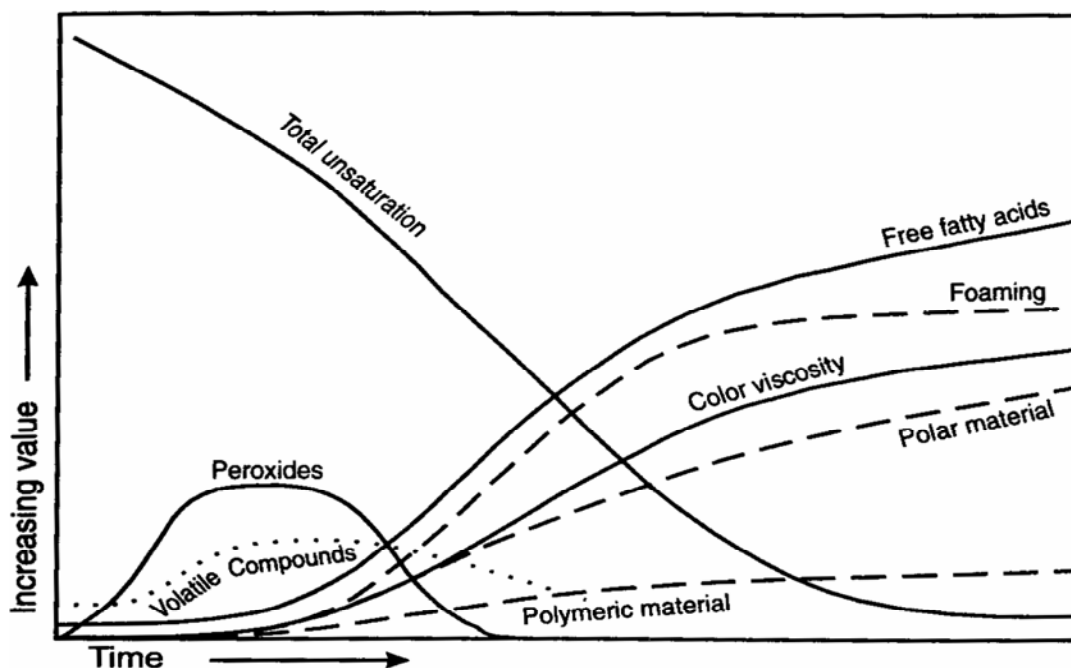
2.2 Μεταβολές κατά το βαθύ τηγάνισμα

2.2.1 Μεταβολές που συμβαίνουν στο τρόφιμο

- Απώλεια της υγρασίας του τροφίμου
- Απορρόφηση ελαίου (και αύξηση του ενεργειακού περιεχομένου)
- Σχηματισμός τοξικών ενώσεων (ακρυλαμίδιο)
- Η επιφάνεια των τροφίμων αναπτύσσει ένα πιο σκοτεινό χρώμα (και μερικές φορές και σκληρή κρούστα)
- Τα τρόφιμα αποκτούν την χαρακτηριστική γεύση και άρωμα

2.2.2 Μεταβολές που συμβαίνουν στο έλαιο

Κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος συμβαίνουν κάποιες χημικές (οξείδωση, υδρόλυση, πολυμερισμός) και φυσικές μεταβολές στο έλαιο που χρησιμοποιείται (σχήμα 2.1.).



Σχήμα 2.1. Φυσικές και χημικές μεταβολές που συμβαίνουν στο έλαιο κατά το βαθύ τηγάνισμα (Choe and Min, 2007).

2.2.2.1 Φυσικές μεταβολές

Το τηγάνισμα είναι μία μέθοδος μαγειρέματος κατά την οποία επέρχεται ταυτόχρονη μεταφορά θερμότητας και μάζας. Καθώς η θερμότητα μεταφέρεται από το έλαιο στο τρόφιμο η υγρασία στο εσωτερικό του τροφίμου μετατρέπεται σε υδρατμό και εξέρχεται του τροφίμου, ενώ έλαιο απορροφάται από το τρόφιμο (Gupta, 2005, Dobarganes et al, 2000). Πολλοί παράγοντες επηρεάζουν τη μεταφορά μάζας και θερμότητας, συμπεριλαμβανομένων των φυσικών και θερμικών ιδιοτήτων του τροφίμου και του ελαίου, καθώς επίσης και το σχήμα και μέγεθος του τροφίμου, αλλά και τη θερμοκρασία του ελαίου και τον χρόνο τηγανίσματος (Warner, 1999, Choe and Min, 2007, Dobarganes et al, 2000). Σε μελέτες έχει δειχθεί ότι το απορροφηθέν από το τρόφιμο έλαιο παραμένει στην επιφάνεια του τροφίμου κατά τη διάρκεια του μαγειρέματος, ενώ εισέρχεται σε όλη τη μάζα αυτού όταν το τρόφιμο κρύνει (Moreira et al, 1997).

Κάποιες ποιοτικές αλλαγές που συμβαίνουν στη σύσταση του ελαίου κατά το τηγάνισμα μπορούν να εκτιμηθούν μόνο οπτικά. Τέτοιες μεταβολές έχουν να κάνουν με την αύξηση του αφρισμού και της λιπαρότητας και με τη σκούριση του χρώματος του ελαίου καθώς επίσης και με τη μείωση του σημείου καπνού (Warner, 1999).

2.2.2.2 Χημικές μεταβολές

Η ποιότητα του ελαίου και η γεύση του τηγανισμένου τροφίμου φτάνουν σε ένα βέλτιστο επίπεδο. Από εκεί και πέρα τόσο η ποιότητα του ελαίου, όσο και η γεύση του τροφίμου υποβαθμίζονται (Gupta, 2005).

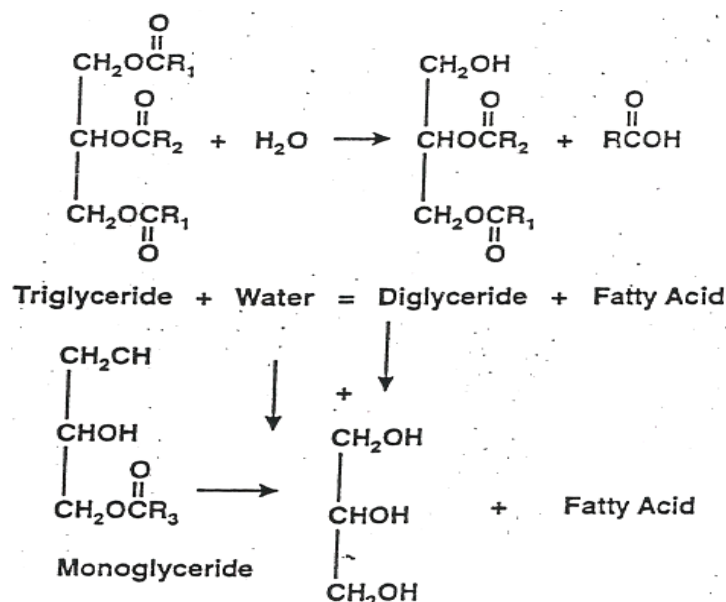
Κατά το τηγάνισμα λαμβάνουν χώρα κάποιες χημικές διαδικασίες όπως η υδρόλυση, η οξείδωση και ο πολυμερισμός και έχουν ως αποτέλεσμα την αποδόμηση του ελαίου και το σχηματισμό πτητικών και μη πτητικών μονομερών και πολυμερών ενώσεων. Όσο συνεχίζεται το τηγάνισμα αυτά τα συστατικά διασπώνται περαιτέρω με αποτέλεσμα τελικά να παράγονται τοξικά προϊόντα και να κάνουν το έλαιο ακατάλληλο προς χρήση. Παράγοντες όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος τηγανίσματος, ο τύπος του ελαίου που χρησιμοποιείται, τα αντιοξειδωτικά που περιέχει αυτό, αλλά και ο τύπος της φριτέζας επηρεάζουν τις χημικές μεταβολές που συμβαίνουν στο έλαιο κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος καθώς επίσης και τη χημική δομή και ποσότητα των παραπροϊόντων που θα παραχθούν (Choe and Min, 2007, Warner, 1999).

❖ Υδρόλυση

Κατά το τηγάνισμα ενός τροφίμου, ο αέρας και το νερό συντελούν σε μία σειρά από αντιδράσεις. Νερό και ατμός υδρολύουν τα τριγλυκερίδια και παράγονται μονογλυκερίδια, διγλυκερίδια, ελεύθερα λιπαρά οξέα και γλυκερόλη (σχήμα 2.2.). Η περιεκτικότητα του ελαίου σε ελεύθερα λιπαρά οξέα αυξάνεται με την αύξηση των τηγανισμάτων με το ίδιο έλαιο (Chung et al, 2004).

Έλαια με μικρής αλύσου ακόρεστα λιπαρά οξέα είναι πιο ευπαθή στην υδρόλυση, συγκριτικά με έλαια που περιέχουν μεγάλης αλύσου κορεσμένα λιπαρά οξέα, αφού τα ακόρεστα λιπαρά οξέα μικρής αλύσου είναι πιο ευδιάλυτα στο νερό.

Η έκταση της υδρόλυσης καθορίζεται από διάφορους παράγοντες όπως η θερμοκρασία του ελαίου, η επιφάνεια μεταξύ του ελαίου και της υδατικής φάσης και η ποσότητα του νερού και του ατμού, αφού το νερό υδρολύει το έλαιο πιο γρήγορα από ότι ο ατμός (Warner, 1997). Συχνή αναπλήρωση του τηγανισμένου ελαίου με φρέσκο καθυστερεί την υδρόλυση (Romero et al, 1998, Choe and Min, 2007), ενώ τα προϊόντα της υδρόλυσης όπως όλα τα προϊόντα υποβάθμισης του ελαίου, μειώνουν τη σταθερότητα των ελαίων τηγανίσματος και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση της ποιότητάς τους (Warner, 1999).



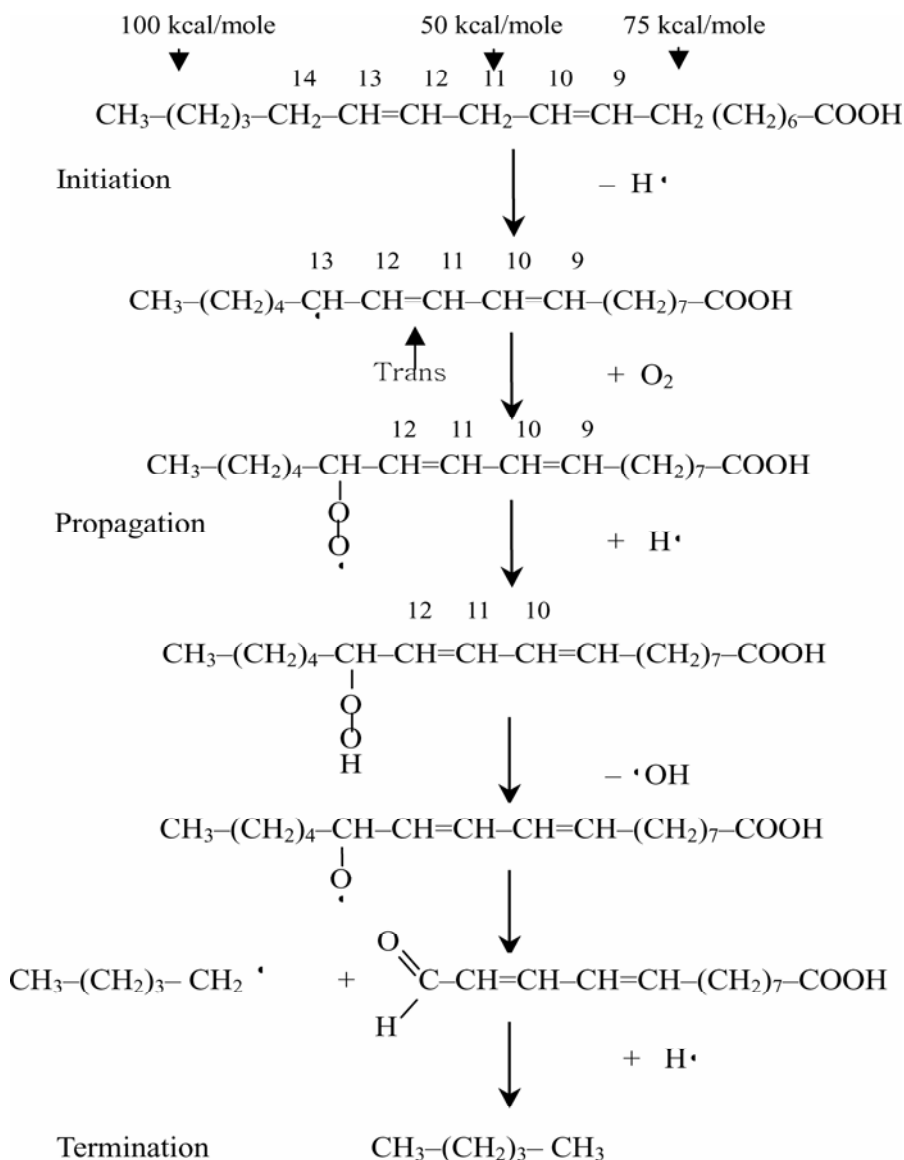
Σχήμα 2.2. Αντιδράσεις υδρόλυσης (Warner, 1999)

❖ Οξείδωση

Η οξείδωση είναι μια αντίδραση που λαμβάνει χώρα μεταξύ του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και των ακόρεστων λιπαρών οξέων του ελαίου.

Ο μηχανισμός της οξείδωσης των ελαίων είναι παρόμοιος με το μηχανισμό αυτοοξείδωσης (αυτοκαταλυόμενη αλυσωτή αντίδραση), ενώ η θερμική οξείδωση των ελαίων είναι πιο γρήγορη από την αυτοοξείδωση. Το οξυγόνο της ατμόσφαιρας έρχεται σε επαφή με το έλαιο τηγανίσματος στην επιφάνειά του και ενεργοποιεί μία σειρά αντιδράσεων που περιλαμβάνουν το σχηματισμό ελευθέρων ριζών, υδροϋπεροξειδίων και συζυγών διενίων. Οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της οξείδωσης συμβάλλουν στον σχηματισμό τόσο σταθερών όσο και ασταθών προϊόντων αποικοδόμησης (Warner, 1999, Choe and Min, 2007).

Αρχικά σχηματίζονται ελεύθερες ρίζες οι οποίες αντιδρούν προς προϊόντα που δεν είναι ελεύθερες ρίζες, έως ότου αντιδράσει όλη η ποσότητά τους (Μπόσκου, 2004). Τα πρωτογενή ασταθή προϊόντα της οξείδωσης – υδροϋπεροξειδία – μετατρέπονται γρήγορα στους 190 °C σε δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης, όπως αλδεΐδες και κετόνες. Τα δευτερογενή προϊόντα της οξείδωσης είναι αυτά που καθορίζουν την οσμή του ελαίου και τη γεύση του τηγανισμένου τροφίμου. Εάν τα δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης είναι ακόρεστες αλδεΐδες (όπως 2,4-δεκαδιενάλη, 2,4-οκταδιενάλη, 2-επτανάλη ή 2-οκτανάλη), τότε συμβάλλουν στην εμφάνιση της χαρακτηριστικής γεύσης του τηγανισμένου ελαίου (Warner, 1999, Choe and Min, 2007).



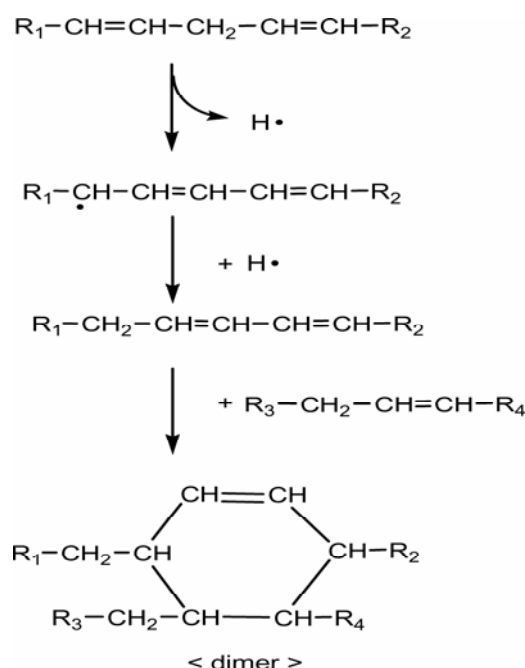
Σχήμα 2.3. Ενδεικτική παραγωγή προϊόντων οξείδωσης ελαίων (Choe and Min, 2007).

❖ Πολυμερισμός

Η έκθεση μιας λιπαρής ύλης σε υψηλές θερμοκρασίες (πχ τηγάνισμα), προκαλεί πολυμερισμό μέσω των ακόρεστων λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων, που έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του ιξώδους, του μοριακού βάρους, του χρώματος και του δείκτη διάθλασης. Οι μεταβολές αυτές που οφείλονται στο σχηματισμό, όχι μόνο πολυμερών, αλλά και άλλων ενώσεων, όπως κυκλικών μονομερών και ενδομοριακών μονομερών, ελαττώνουν τη διατροφική αξία του ελαίου και επηρεάζουν την ποιότητα των τροφίμων που παρασκευάζονται σε αυτό (Μπόσκου, 2004).

Ο πολυμερισμός συμβαίνει κατά το τηγάνισμα, προκαλώντας ένα ευρύ φάσμα αντιδράσεων που οδηγούν στον σχηματισμό ενώσεων με μεγάλο μοριακό βάρος και πολικότητα (σχήμα 2.4.).

Τα πολυμερή μπορούν να σχηματιστούν από ελεύθερες ρίζες τριγλυκεριδίων είτε με απευθείας συνένωση των ριζών (στάδιο τερματισμού) είτε μέσω αντιδράσεων Diels – Alder. Κυκλικά λιπαρά οξέα μπορούν να προκύψουν από ένα λιπαρά οξύ, ενώ διμερή λιπαρά οξέα από δύο λιπαρά οξέα, μεταξύ του ίδιου ή διαφορετικών τριγλυκεριδίων. Καθώς τα πολυμερή προϊόντα αυξάνουν στο τηγανισμένο έλαιο, αυξάνει και το ιξώδες του ελαίου (Warner, 1999).



Σχήμα 2.4. Σχηματισμός κυκλικών συστατικών από λινελαϊκό οξύ με την αντίδραση Diels – Alder κατά τη διάρκεια του βαθέως τηγανίσματος (Choe and Min, 2007)

2.3 Μεταβολή της διατροφικής αξίας του τηγανισμένου ελαίου

2.3.1 Μεταβολές στα λιπαρά οξέα κατά το τηγάνισμα

Σε έρευνες (Andrikopoulos et al, 2002) βρέθηκε ότι μετά από 8 διαδοχικά τηγανίσματα (σε τηγάνι και φριτέζα) με ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και εμπορικό έλαιο ειδικό για τηγάνισμα, η σύσταση των ελαίων σε τριγλυκερίδια δεν μεταβλήθηκε σημαντικά, ενώ υπήρξε μικρή μείωση των μονοακόρεστων και πολυακόρεστων λιπαρών οξέων. Φάνηκε ότι η σύσταση του ελαίου και όχι τόσο η διαδικασία του τηγανίσματος είναι υπεύθυνη για την έκταση των μεταβολών. Επίσης, φάνηκε ότι ο λόγος MUFA/PUFA αυξήθηκε, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα καταστρέφονται πιο γρήγορα από τα μονοακόρεστα. Η σχετική διατήρηση των μονοακόρεστων και πολυακόρεστων λιπαρών οξέων αποδόθηκε στην παρουσία των

αντιοξειδωτικών των ελαίων. Σε αυτό συνηγορεί το γεγονός ότι οι τοκοφερόλες και οι πολυφαινόλες κατά το τηγάνισμα των ελαίων θυσιάστηκαν προκειμένου να προστατευτούν από την οξείδωση τα τριγλυκερίδια που περιέχονταν σε αυτά, καθώς λίγες μεταβολές παρατηρήθηκαν στα λιπαρά οξέα των τηγανισμένων ελαίων σε σχέση με εκείνα των αρχικών δειγμάτων (Andrikopoulos et al., 2002).

2.3.2 Η βιταμίνη E κατά το τηγάνισμα

Σε έρευνες (Andrikopoulos et al, 2002) αναφέρεται ότι η α-τοκοφερόλη επιβιώνει καλύτερα κατά το βαθύ τηγάνισμα, παρά κατά το τηγάνισμα σε τηγάνι. Πιο συγκεκριμένα κατά τη διάρκεια 8 διαδοχικών τηγανισμάτων των ελαίων «παρθένο ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και μίγμα ηλιέλαιου, φοινικέλαιου και βαμβακελαίου» επιβίωσε το 20 – 30 % της α-τοκοφερόλης όταν το τηγάνισμα έγινε σε φριτέζα, ενώ όταν το τηγάνισμα έγινε σε τηγάνι ο βαθμός επιβίωσης της α-τοκοφερόλης ήταν ίδιος μόνο για το παρθένο ελαιόλαδο και για το μίγμα ελαίων. Στο ηλιέλαιο η α-τοκοφερόλη καταστράφηκε πολύ γρήγορα με αποτέλεσμα η επιβίωσή της να είναι μόλις 10% μετά το 3^ο τηγάνισμα, ενώ χάθηκε ολοκληρωτικά στα επόμενα τηγανίσματα. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην υψηλή αναλογία PUFA/SFA και στο υψηλό επίπεδο των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων που περιέχονται στο ηλιέλαιο και που είναι πιο επιρρεπή στην οξείδωση με αποτέλεσμα να απαιτούν εκτενέστερη κατανάλωση των αντιοξειδωτικών για προστασία τους. Η καταστροφή της γ- και β-τοκοφερόλης ακολουθεί γενικά τον ίδιο ρυθμό με την α-τοκοφερόλη και στις δύο μεθόδους τηγανίσματος, ενώ η δ-τοκοφερόλη σχεδόν χάνεται μετά το δεύτερο τηγάνισμα (Andrikopoulos et al, 2002).

Σε άλλη παρόμοια έρευνα (Andrikopoulos et al, 2002), φάνηκε ότι η καταστροφή της α-τοκοφερόλης ήταν εκτενέστερη στο τηγάνισμα σε τηγάνι (μετά από 10 τηγανίσματα σε τηγάνι επιβίωσε μόλις το 8% της α-τοκοφερόλης που περιεχόταν στο παρθένο ελαιόλαδο, ενώ η επιβίωση της μετά από 10 διαδοχικά τηγανίσματα σε φριτέζα ήταν της τάξης του 14%).

2.3.3 Οι φυτοστερόλες κατά το τηγάνισμα

Σε έρευνες (Salta et al., 2007), στις οποίες πραγματοποιήθηκαν 8 διαδοχικά τηγανίσματα σε φριτέζα και τηγάνι, παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των φυτοστερολών (καμπεστερόλη, β-σιτοστερόλη, στιγμαστερόλη) ελαττώθηκαν κατά τη διάρκεια των τηγανισμάτων των ελαίων (βαμβακέλαιο, φοινικέλαιο, ηλιέλαιο, παρθένο ελαιόλαδο, εμπορικό έλαιο κατάλληλο για τηγάνισμα), ενώ φάνηκε ότι η επιβίωσή τους ήταν μεγαλύτερη μετά τα τηγανίσματα που έγιναν

σε φριτέζα (τάξης 40% μετά το 8^ο τηγάνισμα, με μεγαλύτερη επιβίωση των φυτοστερολών του βαμβακελαίου), συγκριτικά με τα τηγανίσματα που έγιναν σε τηγάνι (τάξης 15% μετά το 8^ο τηγάνισμα).

2.3.4 Οι πολυφαινόλες κατά το τηγάνισμα ελαίων

Σε έρευνες (Andrikopoulos et al, 2002) αναφέρεται ότι το τηγάνισμα σε τηγάνι προκάλεσε μεγαλύτερη απώλεια του φαινολικού περιεχομένου του παρθένου ελαιολάδου από ότι το τηγάνισμα σε φριτέζα. Αυτό εξηγείται λόγω του ότι στο τηγάνισμα σε τηγάνι έρχεται μεγαλύτερη επιφάνεια του τροφίμου σε επαφή με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και η οξείδωση είναι πιο γρήγορη. Έτσι καταναλώνεται μεγαλύτερη ποσότητα αντιοξειδωτικών για την προστασία του ελαίου συγκριτικά με το τηγάνισμα σε φριτέζα, όπου το φαινόμενο της οξείδωσης είναι πιο αργού ρυθμού.

Πιο συγκεκριμένα φάνηκε ότι, μόνο το 12% του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου του παρθένου ελαιολάδου παρέμεινε μετά από 10 διαδοχικά τηγανίσματα σε τηγάνι, ενώ η επιβίωση των πολυφαινολών του ελαιολάδου μετά από 10 διαδοχικά τηγανίσματα σε φριτέζα (χωρίς αναπλήρωση με φρέσκο έλαιο) ήταν της τάξης του 30%.

Σε άλλες έρευνες (Andrikopoulos et al, 2002) φάνηκε ότι οι ταννίνες είναι ιδιαίτερα ανθεκτικές στη θερμική οξείδωση (επιβίωση 90% μετά το 4^ο τηγάνισμα, 50 % μετά το 5^ο και 20% μετά το 8^ο), ενώ η Htyr-EDA επιβιώνει έως και 80% μετά το 8^ο διαδοχικό τηγάνισμα του ελαιολάδου σε φριτέζα.

Σε άλλες μελέτες (Alonso et al, 2003), φάνηκε ότι η συγκέντρωση της υδροξυτυροσόλης και των σεκοϊριδοειδών στο παρθένο ελαιόλαδο, μειώθηκε δραστικά όταν το έλαιο υποβλήθηκε σε διαδοχικά τηγανίσματα σε φριτέζα. Στο τέλος του 1^{ου} τηγανίσματος τα υδροξυφαινολικά συστατικά είχαν μειωθεί στο 50-60% των αρχικών τιμών, ενώ μετά το 6^ο τηγάνισμα είχε παραμείνει μόνο το 10%. Αντίθετα η τυροσόλη και τα παράγωγά της φάνηκαν πολύ πιο σταθερά κατά την διάρκεια των 12 διαδοχικών τηγανισμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΤΡΟΦΙΜΑ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΚΑΙ ΤΗΓΑΝΙΣΜΑ

3.1 Σύσταση πατάτας

Η πατάτα, γνωστή και ως "γεώμηλο", είναι πλούσια σε υδατάνθρακες - περιέχει άμυλο - και μεγάλης θρεπτικής αξίας. Είναι φυτό ιθαγενές των υψιπέδων του Μεξικού, του Περού, της Χιλής και της Κολομβίας, περιοχές όπου ζούσαν Ινδιάνοι, Ίνκας και Αζτέκοι. Μεταφέρθηκε από την Νότιο Αμερική στην Ισπανία και από εκεί γρήγορα επεκτάθηκε σε ολόκληρη την Ευρώπη.

Στον ελλαδικό χώρο, η πατάτα ήταν γνωστή στα Ιόνια νησιά πριν από την επανάσταση του 1821. Στο νέο ελληνικό κράτος εισήχθη ως καλλιέργεια και τροφή χάρη στο ενδιαφέρον του κυβερνήτη Καποδίστρια για τον εκσυγχρονισμό της γεωργίας. Σήμερα είναι ευρύτατα διαδεδομένη στην Ελλάδα και αποτελεί βασικό τρόφιμο (http://www.nutrimed.gr/ArticleViewDetails.aspx?A_ID=519).



Η πατάτα περιέχει σημαντικές ποσότητες σύνθετων υδατανθράκων. Είναι επίσης πλούσια σε ωφέλιμα συστατικά και κυρίως βιταμίνη C, ενώ η περιεκτικότητά της σε αυτή είναι 19,7 mg/100 g ωμής πατάτας περίπου (USDA: National Nutrient Database).

Περιέχει ακόμα κάλιο, χαλκό, βιταμίνη B6, μαγνήσιο και διαιτητικές ίνες (<http://www.whfoods.com/genpage.php?tname=foodspice &dbid=48>). Το κάλιο είναι απαραίτητο για τη διατήρηση της φυσιολογικής ισορροπίας υγρών και ηλεκτρολυτών στα κύτταρα, καθώς επίσης και για την ομαλή καρδιακή λειτουργία και τη διατήρηση της αρτηριακής πίεσης σε χαμηλά επίπεδα. Οι διαιτητικές ίνες βοηθούν στη φυσιολογική λειτουργία του εντέρου και προστατεύουν από τον καρκίνο του παχέος εντέρου και του ορθού (Mindell, 2002), ενώ η βιταμίνη B6 συμβάλει στην ομαλή

λειτουργία του νευρικού συστήματος, καθώς επίσης και στον μεταβολισμό των πρωτεϊνών, των υδατανθράκων, των λιπιδίων και των στεροειδικών ορμονών (Συντώσης, 2004).

Η φλούδα της πατάτας είναι πλούσια σε μεταλλικά στοιχεία και κυρίως σε σίδηρο, κάλιο και διαιτητικές ίνες. Τουλάχιστον το 60 % του σιδήρου που περιέχει η πατάτα βρίσκεται στη φλούδα της, η οποία είναι εξίσου πλούσια και σε χλωρογενικό οξύ, μία πολυφαινόλη που εμποδίζει τις κυτταρικές μεταλλάξεις που οδηγούν σε καρκίνο (Mindell, 2002).

Πίνακας 3.1: Διατροφική σύσταση πατάτας

Συστατικά	/100 g
Νερό	79,34 g
Υδατάνθρακες	17,47 g
Πρωτεΐνες	2,02 g
Λίπη	0,09 g
Κάλιο	421 mg
Διαιτητικές ίνες	2,2 g
Βιταμίνη C	19,7 mg
Ασβέστιο	12 mg
Σίδηρος	0,78 mg

(USDA: National Nutrient Database)

Παρόλα αυτά το μαγείρεμα μπορεί να καταστρέψει πολλά από τα θρεπτικά συστατικά που περιέχει η πατάτα. Αναφέρεται ότι με τις συνηθισμένες μεθόδους μαγειρέματος μπορεί να καταστραφεί το 1 – 76 % των θρεπτικών στοιχείων, μετάλλων και βιταμινών, λόγω της οξείδωσης, της υψηλής θερμότητας ή της διάλυσής τους στο νερό. Αντίθετα, όταν χρησιμοποιούνται σκεύη που σφραγίζονται το πρόβλημα της οξείδωσης περιορίζεται, ενώ ταυτόχρονα απαιτείται λιγότερη θερμότητα και μικρότερη ποσότητα νερού. Έτσι μπορούν οι βιταμίνες και τα μεταλλικά στοιχεία να διατηρούνται καλύτερα (Jensen, 1998).

3.2 Μεταβολές στη σύσταση πατάτας κατά το τηγάνισμα

Το τηγάνισμα, είναι μια εξαιρετικά σύνθετη διαδικασία που επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους, μερικές από τις οποίες εξαρτώνται από τη διαδικασία και άλλες έχουν σχέση με τα ίδια τα τρόφιμα, αλλά και με τον τύπο του ελαίου που χρησιμοποιείται. Χαρακτηρίζεται κυρίως

ως μια διαδικασία αφυδάτωσης, με τρία ιδιαίτερα χαρακτηριστικά έναντι άλλων μαγειρικών μεθόδων. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι:

A) Η υψηλή θερμοκρασία του ελαίου (περίπου 180 °C) επιτρέπει τη γρήγορη μεταφορά θερμότητας και έναν πολύ σύντομο χρόνο μαγειρέματος (μόνο μερικά λεπτά) (Fillion et al, 1998).

B) Η θερμοκρασία μέσα στο προϊόν δεν υπερβαίνει συνήθως τους 100 °C (Dobarganes et al., 2000).

Γ) Στο τηγάνισμα δεν περιλαμβάνεται νερό, ως εκ τούτου δεν υπάρχει σημαντική απώλεια υδατοδιαλυτών ενώσεων. Παρόλα αυτά ποσότητα του τηγανισμένου λίπους, απορροφάται σε αντικατάσταση ή σε ανταλλαγή του ύδατος που χάνεται μέσω της εξάτμισης (Fillion et al, 1998).

3.2.1 Μεταβολές στο βάρος κατά το τηγάνισμα

Οι μεταβολές στο βάρος της πατάτας, κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος, αφορούν συνήθως τη μεταβολή στην περιεκτικότητα νερού και ελαίου. Συγκεκριμένα κατά το τηγάνισμα, αυτό που συμβαίνει είναι απώλεια νερού και απορρόφηση λίπους από τις πατάτες (Stier, 2000; Dobarganes et al., 2000). Το προσλαμβανόμενο ποσό ελαίου κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος εξαρτάται από διάφορους παράγοντες και κυρίως, από τις συνθήκες του τηγανίσματος, τον τύπο και την ποιότητα του ελαίου που χρησιμοποιείται, καθώς επίσης και από τα χαρακτηριστικά του τροφίμου που πρόκειται να τηγανιστεί. Η αρχική σύσταση των τροφίμων σε νερό και λίπος επιδρά σημαντικά στην πρόσληψη ελαίου κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος. Τρόφιμα πλούσια σε λίπος εξ αρχής φαίνεται ότι απορροφούν λιγότερο έλαιο κατά το τηγάνισμα από ότι τρόφιμα που είναι φτωχά σε αυτό (Dobarganes et al., 2000).

Το ποσοστό του ελαίου που απορροφάται από τις πατάτες είναι μεταξύ 5,7-6,5 % για αυτές που τηγανίζονται σε τηγάνι και 10,9-12,8 %, για αυτές που τηγανίζονται σε φριτέζα, γεγονός που αποδεικνύει την επίδραση του τρόπου τηγανίσματος στην απορρόφηση ελαίου (Andrikopoulos et al., 2002).

3.2.2 Επιθυμητά συστατικά που μεταφέρονται στην πατάτα κατά το τηγάνισμα

Κατά το τηγάνισμα η πατάτα αποβάλλει νερό και απορροφά έλαιο. Μέσω της απορρόφησης του ελαίου όμως, απορροφά και αρκετά από τα θρεπτικά συστατικά που υπάρχουν σε αυτό, όπως βιταμίνη E, πολυφαινόλες, φυτοστερόλες και σκουαλένιο, με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η θρεπτική της αξία (Boskou & Visioli, 2003, Owen et al, 2000).

Τοκοφερόλες

Σε έρευνες (Kalogeropoulos et al, 2006) αναφέρεται ότι πατάτες που τηγανίστηκαν (τηγάνισμα σε τηγάνι) σε παρθένο ελαιόλαδο το οποίο περιείχε 17,2 mg α-τοκοφερόλης / 100g φάνηκε ότι εμπλουτίστηκαν σε α-τοκοφερόλη μετά το τηγάνισμα. Πιο συγκεκριμένα η σύσταση των φρέσκων πατατών σε α-τοκοφερόλη ήταν 0,28 mg / 100g. Μέσω της απορρόφησης του ελαίου κατά το τηγάνισμα η περιεκτικότητα της α-τοκοφερόλης στην πατάτα αυξήθηκε στα 1,72 mg / 100 g τροφίμου.

Σε άλλες έρευνες (Chiou et al, 2009), αναφέρεται ότι κατά το ρηχό τηγάνισμα πατατών σε έλαια τηγανίσματος (ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, φοινικέλαιο), η περιεκτικότητα των πατατών σε τοκοφερόλες αυξήθηκε, εξαιτίας του ελαίου που απορροφήθηκε από το τρόφιμο. Πιο συγκεκριμένα η περιεκτικότητα του φρέσκου ηλιέλαιου σε τοκοφερόλες ήταν $51,3 \pm 5,7$ mg/100g, του ελαιολάδου $11,6 \pm 1,9$ mg/100g και του φοινικελαίου $9,7 \pm 0,3$ mg/100g, με κυρίαρχη την α-τοκοφερόλη και στα τρία έλαια. Οι ωμές πατάτες περιείχαν $0,02 \pm 0,01$ mg/100g α-τοκοφερόλη, ενώ μετά το τηγάνισμα περιείχαν $3,03 \pm 0,36$ mg/100g, $0,72 \pm 0,1$ mg/100g και $1,09$ mg/100g για τα δείγματα που τηγανίστηκαν σε ηλιέλαιο, ελαιόλαδο και φοινικέλαιο αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι το έλαιο που παρέμεινε στο τηγάνι είχε την ίδια σύσταση με το έλαιο που απορροφήθηκε από τις πατάτες και κατά συνέπεια δεν υπήρξε εκλεκτική απορρόφηση τοκοφερολών από αυτές.

Φυτοστερόλες

Σε έρευνα (Salta et al, 2008) που πραγματοποιήθηκε, χρησιμοποιήθηκαν προτηγανισμένες πατάτες, οι οποίες περιείχαν 5,3 mg φυτοστερόλες / 100g τροφίμου. Μετά το πρώτο τηγάνισμα η περιεκτικότητα των πατατών σε φυτοστερόλες αυξήθηκε στα 9,8-59,9 mg/100g. Η διακύμανση αυτή οφείλεται στους διαφορετικούς τύπους ελαίου που χρησιμοποιήθηκαν (βαμβακέλαιο, φοινικέλαιο, ηλιέλαιο, εμπορικό έλαιο κατάλληλο για τηγάνισμα, παρθένο ελαιόλαδο) και άρα στις διαφορετικές ποσότητες ελαίου που απορροφήθηκε από τις πατάτες αντίστοιχα. Η κυρίαρχη φυτοστερόλη που βρέθηκε στις πατάτες ήταν η β-σιτοστερόλη – σε συμφωνία με την αυξημένη της συγκέντρωση στα έλαια (61-88% των συνολικών φυτοστερολών των ελαίων) – ενώ ακολουθούσε η καμπεστερόλη, η Δ^5 -αβεναστερόλη και η στιγμαστερόλη, με εξαίρεση τις πατάτες που τηγανίστηκαν σε παρθένο ελαιόλαδο, που περιείχαν περισσότερη Δ^5 -αβεναστερόλη από ότι καμπεστερόλη. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων πατάτας σε φυτοστερόλες φάνηκε ότι μειωνόταν κατά τα διαδοχικά τηγανίσματα (ακολουθώντας την τάση που εμφανιζόταν και στα αντίστοιχα έλαια) και μετά το 8^ο τηγάνισμα (χωρίς προσθήκη επιπλέον φρέσκου ελαίου) κυμαινόταν μεταξύ 2,4-45,1 mg/100g με την μικρότερη συγκέντρωση να παρατηρείται στις πατάτες που τηγανίστηκαν σε φοινικέλαιο (ρηχό τηγάνισμα) και τη

μεγαλύτερη στις πατάτες που τηγανίστηκαν σε βαμβακέλαιο (βαθύ τηγάνισμα). Στις περισσότερες περιπτώσεις οι πατάτες περιείχαν περισσότερες φυτοστερόλες από ότι οι αρχικές προτηγανισμένες ακόμα και μετά το 8^ο διαδοχικό τηγάνισμα.

Σε άλλη έρευνα (Kalogeropoulos et al, 2006) η περιεκτικότητα των φρέσκων πατατών σε φυτοστερόλες ήταν 1,4 mg / 100g. Οι ωμές πατάτες περιείχαν μικρές ποσότητες καμπεστερόλης, στιγμαστερόλης και β-σιτοστερόλης, ενώ το έλαιο στο οποίο τηγανίστηκαν (ρηχό τηγάνισμα) περιείχε 3,1 mg καμπεστερόλης / 100g ελαίου, 2,4 mg στιγμαστερόλης /100 g και 95,3 mg β-σιτοστερόλης / 100g. Μετά το τηγάνισμα οι ποσότητες των φυτοστερολών στις πατάτες φάνηκε να αυξήθηκαν. Τα αποτελέσματα της μελέτης φαίνονται πιο αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.2).

Πίνακας 3.2: Περιεκτικότητα ωμών και τηγανισμένων πατατών σε φυτοστερόλες.

Τρόφιμο	Καμπεστερόλη mg/100g	Στιγμαστερόλη mg/100g	β-Σιτοστερόλη mg/100g	Σύνολο φυτοστερολών mg/100g
Πατάτα ωμή	0,1	0,1	1,2	1,4
Πατάτα τηγανισμένη	0,7	0,4	10,1	11,2

Πολυφαινόλες

Στην ίδια μελέτη (Kalogeropoulos et al, 2006), αναφέρεται ότι η τυροσόλη είναι το κύριο φαινολικό συστατικό στο φρέσκο παρθένο ελαιόλαδο και καλύπτει το 71 % των συνολικών πολυφαινολών που περιέχονται σε αυτό. Τα φρέσκα λαχανικά που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη περιείχαν μικρά ποσά πολυφαινολών αρχικά, ενώ μετά το τηγάνισμα η σύστασή τους σε πολυφαινόλες αυξήθηκε (λόγω της απορρόφησης ελαίου). Σε άλλες έρευνες (Chiou et al, 2007), αναφέρεται ότι κατά το ρηχό τηγάνισμα πατατών σε ηλιέλαιο, φοινικέλαιο, ελαιόλαδο, η περιεκτικότητα των πατατών σε πολυφαινόλες αυξήθηκε, λόγω της απορρόφησης ελαίου από το τρόφιμο. Οι πολυφαινόλες που περιέχονταν στα φρέσκα έλαια ήταν 8,2 mg/100g για το ελαιόλαδο, ενώ το ηλιέλαιο και το φοινικέλαιο περιείχαν ίχνη. Πιο αναλυτικά τα αποτελέσματα φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα (πίνακας 3.3).

Πίνακας 3.3: Περιεκτικότητα ωμού και τηγανισμένου τροφίμου σε πολυφαινόλες

	Ωμές	Πατάτες τηγανισμένες σε:		
	πατάτες	Ελαιόλαδο	Ηλιέλαιο	Φοινικέλαιο
Συνολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο (mg/100g, εκφρασμένο σε ισοδύναμα καφεϊκού οξέος)	6,4	9,4	7,8	8,2

Άλλα μικροσυστατικά

Σκουαλένιο

Οι Kalogeropoulos et al, 2006, αναφέρουν ότι μετά το τηγάνισμα πατατών σε ελαιόλαδο και εξαιτίας του ελαίου που απορροφήθηκε από αυτές, η περιεκτικότητά τους σε σκουαλένιο αυξήθηκε σημαντικά, συγκριτικά με τις αρχικές ποσότητες σκουαλενίου που περιείχαν. Πιο συγκεκριμένα οι φρέσκιες πατάτες που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη περιείχαν 0,04 mg / 100g σκουαλένιο και το ελαιόλαδο στο οποίο τηγανίστηκαν περιείχε 616 mg / 100g. Μετά το τηγάνισμα, βρέθηκε ότι τα τηγανισμένα δείγματα πατάτας περιείχαν 26,8 mg/100g σκουαλένιο, ποσό πολύ μεγαλύτερο από εκείνο που περιείχαν αρχικά.

Σε άλλη έρευνα (Chiou et al, 2009), κατά την οποία τηγανίστηκαν πατάτες σε τρία έλαια τηγανίσματος, τα αποτελέσματα φαίνεται να είναι ανάλογα με την προηγούμενη έρευνα (Kalogeropoulos et al, 2006). Πιο συγκεκριμένα τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν - ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, φοινικέλαιο - περιείχαν αντίστοιχα 177,4 mg/100g, $4,9 \pm 0,9$ mg/100g και $8,4 \pm 1,4$ mg/100g σκουαλένιο. Όσον αφορά την περιεκτικότητα των ωμών και τηγανισμένων πατατών σε σκουαλένιο, τα αποτελέσματα φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα (πίνακας 3.4):

Πίνακας 3.4: Περιεκτικότητα ωμών και τηγανισμένων πατατών σε σκουαλένιο

	Ωμές	Πατάτες τηγανισμένες σε:		
	πατάτες	Ελαιόλαδο	Ηλιέλαιο	Φοινικέλαιο
Περιεκτικότητα σε σκουαλένιο (mg/100g)	$0,05 \pm 0,02$	11,86	$0,27 \pm 0,13$	$0,82 \pm 0,32$

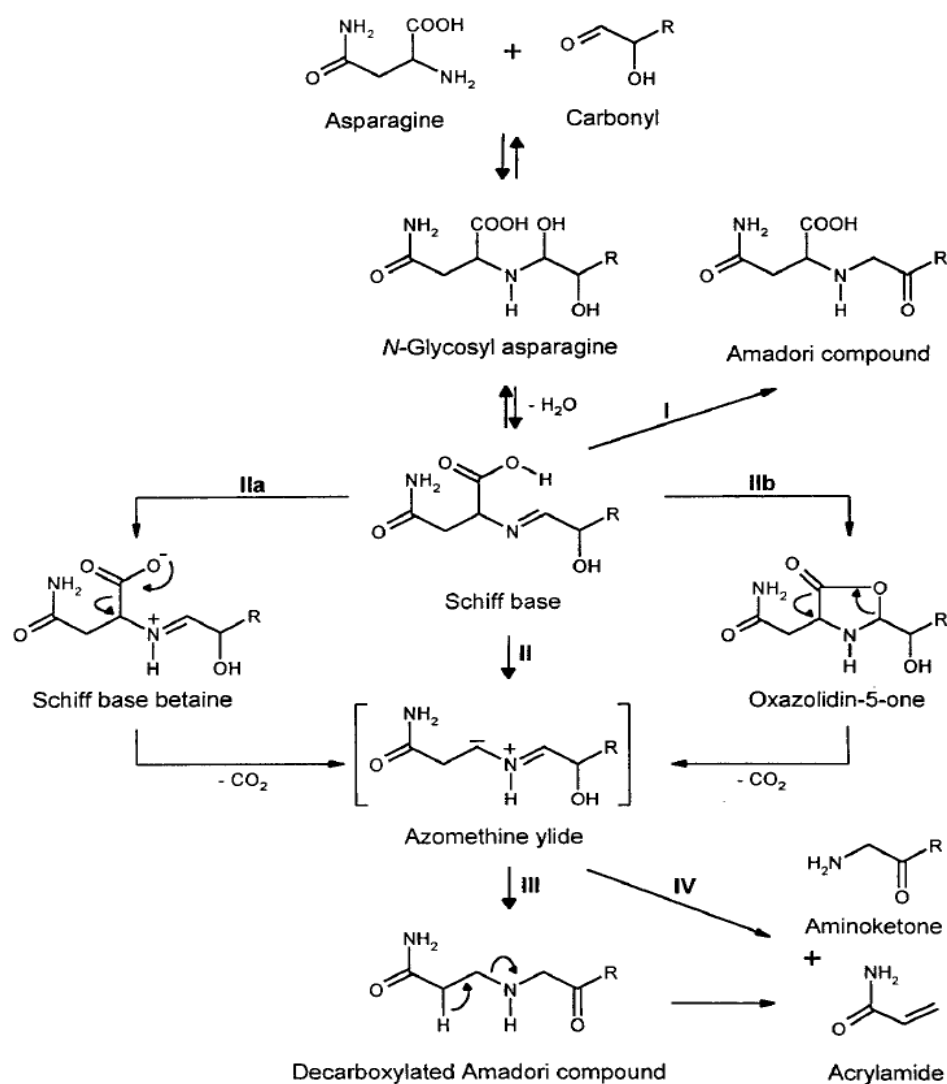
Τερπενικά οξέα

Σε μελέτη των Kalogeropoulos et al, 2006 αναφέρεται ότι οι φρέσκες πατάτες που χρησιμοποιήθηκαν περιείχαν μη ανιχνεύσιμα ποσά τερπενικών οξέων. Το τηγάνισμα των δειγμάτων αυτών σε ελαιόλαδο συνέβαλε στον εμπλουτισμό των δειγμάτων πατάτας με τα μικροθρεπτικά αυτά συστατικά.

3.2.3 Ανεπιθύμητα συστατικά που παράγονται ή μεταφέρονται στο τρόφιμο κατά το τηγάνισμα

Ακρυλαμίδιο

Το ακρυλαμίδιο σχηματίζεται μέσω της αντίδρασης Maillard - αμινοξέα και κυρίως ασπαραγίνη αντιδρούν με σάκχαρα - και υποβαθμίζει τη διατροφική αξία και την ασφάλεια του τροφίμου. Είναι μία πιθανώς καρκινογόνος ουσία για τον άνθρωπο και παράγεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 100 °C, ενώ φαίνεται ότι η παραγωγή του αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. (Blank et al, 2005, Choe and Min, 2007).



Σχήμα 3.1: Πιθανός μηχανισμός παραγωγής ακρυλαμιδίου από ασπραγίνη μέσω της αντίδρασης Maillard (Blank et al, 2005).

***trans,trans*-2,4-Δεκαδιενάλη**

Η *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλη παράγεται από την υπεροξείδωση του λινελαϊκού και αραχιδονικού οξέος. Αποτελεί επίσης συστατικό των ατμών μαγειρέματος που προέρχονται από τη θέρμανση των εδωδιμων ελαίων και θεωρείται ως το κύριο κυτταροτοξικό και μεταλλαξιογόνο συστατικό των ατμών του ελαίου. Η βιολογική δράση της 2,4-δεκαδιενάλης αναφέρεται ότι μπορεί να περιλαμβάνει την ανάπτυξη αθηροσκλήρωσης, καθώς επίσης και την παρεμπόδιση της κυτταρικής ανάπτυξης (Boskou et al, 2006). Μέσω της απορρόφησης ελαίου από τα τρόφιμα που τηγανίζονται, διάφορα παραπροϊόντα, μεταξύ των οποίων και η 2,4-δεκαδιενάλη, περνούν στα τρόφιμα και στη συνέχεια καταναλώνονται από τον άνθρωπο.

Σε έρευνα που έγινε (Boskou et al, 2006) τηγανίστηκαν πατάτες σε ηλιέλαιο, φοινικέλαιο, ελαιόλαδο, βαμβακέλαιο και μίγμα ελαίων που διατίθενται στο εμπόριο για τηγάνισμα. Βρέθηκε ότι κατά τη διάρκεια τηγανίσματος σε φριτέζα μεγαλύτερες ποσότητες 2,4-δεκαδιενάλης εμφανίζονται στα δείγματα που τηγανίστηκαν σε ηλιέλαιο και ακολουθούν τα βαμβακέλαιο, φοινικέλαιο και ελαιόλαδο, όπου και βρίσκονται οι μικρότερες ποσότητες. Σε τηγάνισμα που έγινε σε τηγάνι η ποσότητα που βρέθηκε στα δείγματα πατάτας ακολουθεί την εξής σειρά: πατάτα που τηγανίστηκε σε ηλιέλαιο > πατάτα που τηγανίστηκε στο μίγμα ελαίων > πατάτα στο βαμβακέλαιο > εκείνη που τηγανίστηκε στο φοινικέλαιο = εκείνη στο ελαιόλαδο.

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τον σχηματισμό 2,4-δεκαδιενάλης είναι:

- Ο τύπος του ελαίου που χρησιμοποιείται για το τηγάνισμα (βαθμός ακορεστότητας ελαίου). Τα πιο ακόρεστα έλαια αναμένεται να παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες δεκαδιενάλης.
- Ο τύπος τηγανίσματος (τηγάνισμα σε φριτέζα ή σε τηγάνι). Κατά το τηγάνισμα σε φριτέζα παράγονται μεγαλύτερες ποσότητες 2,4-δεκαδιενάλης συγκριτικά με το τηγάνισμα σε τηγάνι, λόγω του ότι ένα μεγάλο μέρος των ατμών που παράγονται και περιέχουν μεγάλες ποσότητες δεκαδιενάλης επιστρέφουν στο έλαιο.

(Boskou et al, 2006)

Οξειδωμένα παράγωγα λιπαρών οξέων

Τα οξειδωμένα παράγωγα των λιπαρών οξέων σχηματίζονται κατά τη θερμοοξείδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων ελαϊκό και λινελαϊκό. Έχουν προσδιορισθεί έξι οξειδωμένα λιπαρά οξέα, τα trans-9,10-εποξυ-στεατικό οξύ, cis-9,10-εποξυ-στεατικό οξύ (που προέρχονται από το ελαϊκό οξύ), cis-9,10-εποξυ-ελαϊκό οξύ, trans-9,10-εποξυ-ελαϊκό οξύ, cis-12,13-εποξυ-ελαϊκό οξύ και trans-12,13-εποξυ-ελαϊκό οξύ (που προέρχονται από το λινελαϊκό οξύ). Απορροφούνται πολύ εύκολα από τον γαστρεντερικό σωλήνα, ενώ τα εποξυελαϊκά οξέα είναι ιδιαίτερα ενεργά σε διάφορα βιολογικά συστήματα και τοξικά σε πειραματόζωα.

Σε έρευνα (Kalogeropoulos et al, 2007), πραγματοποιήθηκαν 8 διαδοχικά τηγανίσματα πατάτας (τηγάνι και φριτέζα) σε φοινικέλαιο, ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, βαμβακέλαιο και μίγμα ελαίων κατάλληλο για τηγάνισμα. Μελετήθηκε η περιεκτικότητα των τηγανισμένων ελαίων και τροφίμου στα 2 ισομερή εποξυστεατικά οξέα, 2 ισομερή κετοστεατικά οξέα και 4 ισομερή εποξυελαϊκά οξέα. Τα οξειδωμένα λιπαρά οξέα που σχηματίστηκαν κατά το τηγάνισμα φαίνεται να παρουσιάζουν γραμμική συσχέτιση με τον χρόνο τηγανίσματος, ενώ ενισχύονται κατά το ρηχό τηγάνισμα (συγκριτικά με το βαθύ) και κατανέμονται μεταξύ ελαίου και τροφίμου. Τα πλούσια σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα έλαια, φάνηκε να προάγουν την παραγωγή των

εποξυστεατικών και κετοστεατικών οξέων, ενώ τα πλούσια σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα έλαια φάνηκε να προάγουν την παραγωγή των εποξυελαϊκών οξέων. Δεν φάνηκε ωστόσο να υπάρχει εκλεκτική απορρόφηση των οξειδωμένων λιπαρών οξέων από το τρόφιμο της μελέτης (πατάτες).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Εμπλουτισμός ελαίων τηγανίσματος

4.1 Χημικά και φυσικά αντιοξειδωτικά για τον εμπλουτισμό ελαίων

Αντιοξειδωτικά είναι οι ουσίες που προστίθενται στα λίπη και στα έλαια για να επιβραδύνουν την οξείδωση και να καταστήσουν τα έλαια και κατ'επέκταση τα τρόφιμα που τηγανίζονται σε αυτά εύληπτα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

Οι σημαντικότερες ιδιότητες που πρέπει να συνδυάζει ένα αντιοξειδωτικό είναι:

1. να είναι αποτελεσματικό σε πολύ μικρή περιεκτικότητα
2. να μην έχει καμιά βλαβερή επίδραση στην υγεία του ανθρώπου
3. να μην προσδίνει στο τρόφιμο δυσάρεστη οσμή και γεύση
4. να είναι έστω και ελάχιστα λιποδιαλυτό
5. να είναι όσο γίνεται πιο σταθερό στα διάφορα στάδια επεξεργασίας του τροφίμου.

(Μπόσκου, 2004)

Τα αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιούνται για τον εμπλουτισμό των ελαίων τηγανίσματος διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τα συνθετικά και τα φυσικά.

Τα πιο γνωστά από τα συνθετικά αντιοξειδωτικά είναι η βουτυλιωμένη υδροξυανισόλη (BHA), το βουτυλιωμένο υδροξυτολουένιο (BHT), η δι-τρι-βούτυλο-υδροκινόνη (TBHQ) και οι εστέρες του γαλλικού οξέος, όπως ο προπυλικός (PG). Αντιοξειδωτικά, όπως τα BHT και BHA χάνονται με εξάτμιση και έτσι τα επιθυμητά επίπεδά τους δεν διατηρούνται κατά το τηγάνισμα. Άλλες ουσίες, οι οποίες έχουν ελεγχθεί για την επίδρασή τους στη σταθερότητα των ελαίων τηγανίσματος περιλαμβάνουν το έλαιο σιλικόνης, πολυμερή αντιοξειδωτικά και δευτεροταγή αντιοξειδωτικά, όπως τα κιτρικό οξύ, EDTA, τρυγικό οξύ και παλμιτικό εστέρα του ασκορβικού οξέος (Μπόσκου, 2004).

Οι πηγές των φυσικών αντιοξειδωτικών είναι ποικίλες: τα καρυκεία, τα βότανα, το τσάι, τα έλαια, οι σπόροι, τα δημητριακά, τα σιτηρά, τα φρούτα και τα λαχανικά. Οι ερευνητές επικεντρώνονται στο ασκορβικό οξύ, τις τοκοφερόλες και τα καροτενοειδή, καθώς επίσης και στα φυτικά εκχυλίσματα που περιέχουν μεμονωμένες τάξεις αντιοξειδωτικών, όπως φλαβονοειδή, κατεχίνες, φαινόλες και φαινολικά οξέα. Ο παλμιτικός εστέρας του ασκορβικού οξέος θεωρείται φυσικό αντιοξειδωτικό, καθώς η υδρόλυσή του στον ανθρώπινο οργανισμό οδηγεί στο σχηματισμό ασκορβικού και παλμιτικού οξέος (Yanishlieva et al, 2001).

Ένα από τα σημαντικότερα φυσικά αντιοξειδωτικά των λιπαρών υλών είναι οι τοκοφερόλες, η αντιοξειδωτική ικανότητα των οποίων, αυξάνεται από το α- προς το δ-ομόλογο. Οι τοκοφερόλες δρουν ως βιολογικά αντιοξειδωτικά στα φυτά και τους ζωικούς ιστούς. Στα διάφορα στάδια επεξεργασίας των ελαίων χάνεται ένα σημαντικό μέρος των συστατικών αυτών. Αυτό που μένει όμως συμβάλλει στην αύξηση του ορίου συντήρησης του εξευγενισμένου ελαίου (Μπόσκου, 2004).

Ένα εξίσου σημαντικό φυσικό αντιοξειδωτικό είναι οι πολυφαινόλες. Η δράση των φαινολικών αντιοξειδωτικών αυξάνεται όταν χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό, φαινόμενο το οποίο ονομάζεται συνέργεια ή συνεργισμός και χρησιμοποιείται για την συντήρηση κυρίως των φυσικών λιπών (Μπόσκου, 2004).

4.2. Αύξηση της σταθερότητας των ελαίων τηγανίσματος με φυσικά αντιοξειδωτικά

Τα φυσικά αντιοξειδωτικά έχουν πρόσφατα κερδίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, αφού υπάρχει η πεποίθηση ότι είναι καλύτερα και πιο υγιεινά από τα συνθετικά (Artajo et al, 2006, Yanishlieva et al, 2001).

Μεταξύ των βοτάνων της οικογένειας *Lamiaceae*, το δεντρολίβανο είναι αυτό που έχει μελετηθεί εκτενέστερα και τα εκχυλίσματά του έχουν πρώτα χρησιμοποιηθεί ως φυσικά αντιοξειδωτικά. Η ρίγανη, που ανήκει στην ίδια οικογένεια, έχει κερδίσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών το τελευταίο διάστημα, ως ισχυρό αντιοξειδωτικό (Yanishlieva et al, 2001).

Είναι ευρέως αποδεκτό ότι όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός ακορεστότητας ενός ελαίου, τόσο πιο ασταθές είναι στην οξείδωση. Ένας τρόπος αύξησης της σταθερότητας των πολυακόρεστων ελαίων είναι η ανάμιξή τους με πιο κορεσμένα (Kochhar, 2000), ενώ ο φυσικός τρόπος αύξησης της σταθερότητας των ελαίων είναι μέσω της προσθήκης σε αυτά φυσικών αντιοξειδωτικών συστατικών.

Παρόλα αυτά, έχει φανεί ότι τα πολυακόρεστα εδάδιμα έλαια είναι πολύ δύσκολο να γίνουν πιο σταθερά στην οξείδωση. Η προσθήκη αντιοξειδωτικών παραγόντων (πχ τοκοφερόλες) στα περισσότερα πολυακόρεστα έλαια είναι μη αποδοτική, λόγω του ότι η εκ φύσεως περιεκτικότητά τους σε αυτά είναι η βέλτιστη. Κάτι τέτοιο όμως δεν ισχύει για τα ζωικής προέλευσης λίπη. Πιο συγκεκριμένα σε μελέτη φάνηκε ότι η προσθήκη 0,02% βουτυλιωμένου υδροξυτολουολίου (BHT), αύξησε τη σταθερότητα στην οξείδωση του ηλιέλαιου κατά 1,4 φορές (στους 100 °C), ενώ το λαρδί έγινε 8,4 φορές πιο σταθερό στην οξείδωση (Yanishlieva et al, 2001).

Σε μελέτη των Poronici et al, 1965, όπου έγινε σύγκριση διαφορετικών αντιοξειδωτικών για την προστασία του αραβοσιτέλαιου – έλαιο με υψηλό βαθμό ακορεστότητας – από την οξείδωση, θετικά αποτελέσματα είχε ο συνδυασμός 10 mg του αμινοξέος ιστιδίνη με 10 mg ασκορβικού οξέος ανά 100g ελαίου. Θετικά αποτελέσματα επίσης είχε καθαρό εκχύλισμα από δεντρολίβανο και φασκόμηλο, αλλά και εκχυλίσματα πράσινου τσαγιού σε ακετόνη και αιθανόλη (Yanishlieva et al, 2001).

Το βαμβακέλαιο περιέχει τοκοφερόλες, που συμβάλουν στην σταθερότητά του, αλλά το ραφινारισμένο βαμβακέλαιο μπορεί να επωφεληθεί από την προσθήκη επιπλέον αντιοξειδωτικών συστατικών. Σε μελέτη (Lagouri and Boskou, 1996) για τη σταθερότητα του βαμβακελαίου στην οξείδωση στους 63 °C υπό την παρουσία εξανικών εκχυλισμάτων από διαφορετικά είδη ρίγανης (*Origanum vulgare*) βρέθηκε ότι 0,1 % εξανικού εκχυλίσματος του είδους *Origanum onites* προκαλεί αύξηση κατά 1,4 φορές της σταθερότητας του ελαίου στην οξείδωση (Yanishlieva et al, 2001).

Οι Zandi και Gordon (1999) μελέτησαν την ανασταλτική δράση που εμφάνισε εκχύλισμα από παλιά φύλλα τσαγιού στην οξείδωση δείγματος κραμβελαίου στους 60 °C. Η αντιοξειδωτική δράση του εκχυλίσματος εμφανίστηκε σε αυξημένες συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 0,02 - 0,25 % και στο υψηλότερο επίπεδο το αποτέλεσμα δεν διέφερε πολύ από εκείνο που παρατηρήθηκε για εκχύλισμα δενδρολίβανου 0,1 % (Zandi et al, 1999).

Σε έρευνα που διεξήχθη, μελετήθηκε το αποτέλεσμα που έχει ο εμπλουτισμός κραμβελαίου με εκχύλισμα δεντρολίβανου (0,05 %) στο τηγάνισμα πατατών. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι το εκχύλισμα παρεμπόδισε τη διάσπαση των πολυακόρεστων τριακυλογλυκερολών, καθώς επίσης και τον σχηματισμό πολικών συστατικών και πολυμερών στοιχείων. Τα εκχυλίσματα του δεντρολίβανου βελτίωσαν επίσης, την εμφάνιση της τηγανισμένης πατάτας (Yanishlieva et al, 2001).

Άλλη έρευνα έδειξε ότι το α-καροτένιο σε χαμηλές συγκεντρώσεις (5 - 20 ppm) παρέχει σημαντική προστασία στο σογιέλαιο ενάντια στην καταστροφή από το φως. Τέτοια αποτελέσματα δεν παρατηρήθηκαν στο σκοτάδι (Yanishlieva et al, 2001).

Η Warner (2005) σε έρευνά της μελέτησε την επίδραση των τοκοφερολών στη σταθερότητα απογυμνωμένων από τοκοφερόλες φυτικών ελαίων, μέσω της προσθήκης προτύπων α-, β-, γ- και δ- ομολόγων σε ηλιέλαιο και σογιέλαιο (απογυμνωμένα από όλα τα μικροσυστατικά τους). Οι συγκεντρώσεις των τοκοφερολών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σε αναλογία τυπική με εκείνη που περιέχεται στο ηλιέλαιο (υψηλή περιεκτικότητα σε α- και χαμηλή σε γ- και δ- τοκοφερόλη), αλλά και με εκείνη του σογιελαίου (χαμηλή περιεκτικότητα σε α- τοκοφερόλη και υψηλή σε γ- και δ-τοκοφερόλη). Μετά τον εμπλουτισμό τους, τα έλαια υποβλήθηκαν σε αυτοοξείδωση σε φούρνο στους 60 °C και στο σκοτάδι και σε φωτοοξείδωση σε 7500 lx στους 30 °C. Τα επίπεδα

οξειδωσης των επεξεργασμένων ελαίων μετρήθηκαν μέσω του σχηματισμού υπεροξειδίων και πτητικών ενώσεων, καθώς επίσης και οργανοληπτικά. Τα αποτελέσματα διέφεραν ανάλογα με το αν η οξείδωση γινόταν στο φως ή στο σκοτάδι. Για παράδειγμα κατά την αυτοοξείδωση στο σκοτάδι, το σογιέλαιο με προφίλ τοκοφερολών ανάλογο του σογιέλαιου είχε τα χαμηλότερα επίπεδα υπεροξειδίων και πτητικών ενώσεων, ενώ το ηλιέλαιο με προφίλ τοκοφερολών ανάλογο του ηλιέλαιου είχε τα υψηλότερα. Στη γευστική ανάλυση των ελαίων, το ηλιέλαιο με προφίλ τοκοφερολών ανάλογο του σογιέλαιου ήταν το σταθερότερο, ενώ το σογιέλαιο με προφίλ τοκοφερολών ανάλογο του ηλιέλαιου ήταν το λιγότερο σταθερό. Η προσθήκη τοκοφερολών σε περιεκτικότητα ανάλογη του ηλιέλαιου βελτίωσε την σταθερότητα στο φως και των δύο φυτικών ελαίων και τέλος, το προφίλ τοκοφερολών τυπικό του σογιέλαιου ήταν πιο αποτελεσματικό στην παρεμπόδιση της αυτοοξείδωσης στο σκοτάδι, ενώ το προφίλ τοκοφερολών τυπικό του ηλιελαίου ήταν σημαντικά πιο αποτελεσματικό στην παρεμπόδιση της αυτοοξείδωσης στο φως (Warner, 2005).

Οι Yanishlieva και Marinova (1997) μελέτησαν την αποτελεσματικότητα των φυσικών αντιοξειδωτικών που περιέχουν δύο γειτονικές φαινολικές ομάδες, εκείνη του καφεϊκού οξέος και εκείνη της φραζετίνης. Η σταθεροποίηση του ηλιέλαιου εξετάστηκε για διάφορες συγκεντρώσεις στους 25 °C και στους 100 °C. Η F-value¹ του 0,02 % BHT ήταν 1,2 και στις δύο θερμοκρασίες. Η αποτελεσματικότητα της φραζετίνης αυξήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ του καφεϊκού οξέος παρέμεινε πρακτικά σταθερή (Yanishlieva et al, 1997).

Σε μελέτη βρέθηκε ότι εκχύλισμα δεντρολίβανου 0,02 % αύξησε την σταθερότητα του ηλιελαίου στους 63 και 120 °C. Η F-value για 0,02 % εκχυλίσματος ήταν 1,6 στους 120 °C. Ο σταθεροποιητικός παράγοντας F για το αιθανολικό εκχύλισμα καλοκαιρινής θρούμπας (*Satureja hortensis* L.) συγκέντρωσης 0,1 - 0,5 % στο ηλιέλαιο ήταν 1,8 - 2,3 στους 100 °C, ενώ ήταν 1,2 για 0,02 % BHT (Yanishlieva et al, 2001).

Το ελαιόλαδο είναι το κυριότερο εδώδιμο έλαιο για τις χώρες της Μεσογείου. Αν και είναι γνωστό ότι η σταθερότητά του στην οξείδωση οφείλεται στη χαρακτηριστική σύστασή του σε τριακυλογλυκερόλες και στην παρουσία σε αυτό πολικών φαινολικών αντιοξειδωτικών (Papadopoulos et al, 1993, Blekas et al, 1998), πολλοί είναι οι ερευνητές που έχουν μελετήσει την πιθανότητα να αυξηθεί η σταθερότητα του ελαίου αυτού στην οξείδωση ακόμα περισσότερο (Yanishlieva et al, 2001).

Οι ερευνητές Wagner και Elmadfa (2000) μελέτησαν τη συνεισφορά των α-, γ- και δ-τοκοφερολών (μεμονωμένες και σε μίγματα) στην αντιοξειδωτική ικανότητα του ελαιολάδου, με

¹ Η F-value αναφέρεται στα αποτελέσματα μετρήσεων της οξειδωτικής σταθερότητας ενός ελαίου με την τεχνική Rancimat και είναι το πηλίκο του χρόνου επαγωγής παρουσία αναστολέα προς το χρόνο επαγωγής απουσία αυτού.

προσδιορισμό του χρόνου επαγωγής με τη συσκευή Rancimat στους 120 °C. Οι τοκοφερόλες προστέθηκαν σε ποσότητες 0,01 - 0,2 % και η ικανότητα επίδρασής τους στη σταθερότητα του ελαίου ήταν γ / δ - τοκοφερόλη > γ - τοκοφερόλη > δ - τοκοφερόλη > γ / α - τοκοφερόλη > δ / α τοκοφερόλη (Yanishlieva et al, 2001).

Σε μελέτη της αντιοξειδωτικής ικανότητας μερικών φαινολικών ενώσεων του ελαιολάδου σε ραφινρισμένο ελαιολάδο στους 97,8 °C με τη μέθοδο του ενεργού οξυγόνου, βρέθηκε ότι το 3,4-δι-υδροξυφαινυλοξικό οξύ ήταν πιο αποδοτικό σαν αντιοξειδωτικό από το BHA και το BHT. Το πρωτοκατεχικό και το καφεϊκό οξύ έδειξαν επίσης καλή αντιοξειδωτική δράση και τέλος, εκχυλίσματα δεντρολίβανου σε ελαιολάδο σταθεροποίησαν αποτελεσματικά το έλαιο στους 63 ° και 120 °C. Η F-value για 0,02 % εκχύλισματος στους 120 °C ήταν 2,0. Συμπερασματικά η αντιοξειδωτική δράση των φαινολικών προσθέτων από δεντρολίβανο και BHA είχαν την ακόλουθη κατάταξη: 0,02 % εκχύλισμα δεντρολίβανου > 0,01 % εκχύλισμα δεντρολίβανου + 0,01 % BHA > 0,02 % BHA. Το εκχύλισμα δεντρολίβανου μείωσε επίσης τα επίπεδα των *trans* λιπαρών οξέων κατά το τηγάνισμα του ελαιολάδου (Yanishlieva et al, 2001).

Οι Quiles et al (1999) διερεύνησαν το κατά πόσον ο εμπλουτισμός ραφινρισμένου ελαιολάδου με βιταμίνη E έχει επίπτωση στη σταθερότητα του ελαιολάδου. Δείγματα παρθένου ελαιολάδου, ραφινρισμένου ελαιολάδου, ραφινρισμένου ελαιολάδου εμπλουτισμένο με 200 mg / Kg βιταμίνης E και ηλιέλαιου συλλέχθηκαν πριν και μετά από 60/λεπτο τηγάνισμα. Μετά το τηγάνισμα το εμπλουτισμένο ραφινρισμένο ελαιολάδο συγκρίθηκε με το μη εμπλουτισμένο και βρέθηκε ότι είχε υψηλότερη συγκέντρωση α -τοκοφερόλης ($240,34 \text{ mg} \pm 6,07 \text{ mg / Kg}$ έναντι $131,94 \pm 8,14 \text{ mg / Kg}$) και ήταν πιο ανθεκτικό στην οξείδωση ($19,01 \pm 1,88 \%$ έναντι $10,6 \pm 2,08 \%$). Τέλος βρέθηκε ότι είχε λιγότερα πολικά συστατικά ($4,2 \pm 0,06 \%$ έναντι $5,5 \pm 0,22 \%$) (Quiles et al, 1999).

Πιο πρόσφατη έρευνα (Chiou et al, 2009), μελέτησε το κατά πόσο ο εμπλουτισμός ελαιολάδου, ηλιέλαιου και φοινικέλαιου με μεθανολικό εκχύλισμα πολυφαινολών (απομονωμένες από φύλλα ελιάς), έχει επίπτωση στη σταθερότητα των ελαίων στην οξείδωση. Τα δείγματα ελαίων εμπλουτίστηκαν με 120 mg και 240 mg ολικών πολυφαινολών ανά κιλό ελαίου και υποβλήθηκαν σε τηγάνισμα σε τηγάνι. Η σταθερότητα των ελαίων στην οξείδωση μελετήθηκε με χρήση Rancimat. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι όλα τα φρέσκα έλαια ήταν πιο σταθερά στην οξείδωση συγκριτικά με τα αντίστοιχα τηγανισμένα, ενώ η ανθεκτικότητα των ελαίων στην οξείδωση ακολουθούσε τον βαθμό ακορεστότητάς τους. Έτσι το φοινικέλαιο ήταν το πιο ανθεκτικό, ενώ το ηλιέλαιο το λιγότερο ανθεκτικό. Τα εμπλουτισμένα δείγματα ελαίων ήταν πιο ανθεκτικά στην οξείδωση συγκριτικά με τα αντίστοιχα μη εμπλουτισμένα.

4.3 Επίδραση του εμπλουτισμού ελαίων με αντιοξειδωτικά από φυσικές πηγές στο περιεχόμενο ελαίου ή/και τροφίμου σε μικροσυστατικά

Πολυφαινόλες

Σε έρευνα μελετήθηκε η διατήρηση του πολυφαινολικού περιεχομένου ελαιολάδου, ηλιέλαιου και φοινικέλαιου και των αντίστοιχων εμπλουτισμένων δειγμάτων μετά από ένα τηγάνισμα πατατών σε τηγάνι, υπό συνθήκες οικιακού τηγανίσματος. Τα έλαια εμπλουτίστηκαν με εκχύλισμα φύλλων ελιάς πλούσιο σε πολυφαινόλες - και κυρίως σε ολεωρωπαΐνη - σε δύο συγκεντρώσεις, 120 και 240 mg ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου ανά κιλό ελαίου. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι τα εμπλουτισμένα έλαια περιείχαν περισσότερες ολικές πολυφαινόλες και ολεωρωπαΐνη από τα αντίστοιχα δείγματα μη εμπλουτισμένων ελαίων πριν και μετά το τηγάνισμα. Ολεωρωπαΐνη ανιχνεύθηκε επίσης σε όλα τα δείγματα πατάτας που είχαν τηγανιστεί σε εμπλουτισμένα έλαια.

Υπολογίστηκε ότι η πρόσληψη πολυφαινολών από την κατανάλωση πατατών που έχουν τηγανισθεί σε εμπλουτισμένα έλαια είναι έως 31 φορές πιο υψηλή από εκείνη που προκύπτει από την κατανάλωση πατατών που έχουν τηγανισθεί στα μη εμπλουτισμένα αντίστοιχα έλαια (Chiou et al, 2007).

Φυτοστερόλες

Σε έρευνα μελετήθηκε ο ρόλος των εκχυλισμάτων δεντρολίβανου στην παρεμπόδιση της οξείδωσης των φυτοστερολών σε έξτρα παρθένο ελαιόλαδο κατά τη θέρμανση. Η σταθερότητα των φυτοστερολών προσδιορίστηκε μέσω της επιβίωσής τους και μέσω των προϊόντων οξείδωσης αυτών, που παράχθηκαν κατά τη διάρκεια 6 ωρών θέρμανσης, τόσο στο έξτρα παρθένο ελαιόλαδο όσο και στο έξτρα παρθένο ελαιόλαδο που είχε εμπλουτιστεί με 10 % εκχύλισμα δεντρολίβανου. Τα πειράματα θέρμανσης των ελαίων έγιναν στους 180 °C για 0, 1, 3 και 6 ώρες. Η αρχική συνολική περιεκτικότητα του έξτρα παρθένου ελαιολάδου σε φυτοστερόλες ήταν 225 mg / 100 g και η περιεκτικότητα του εμπλουτισμένου ελαίου ήταν 270 mg / 100 g. Η σιτοστερόλη ήταν η κύρια στερόλη και στα δύο δείγματα (50 % των ολικών στερολών). Το εμπλουτισμένο έλαιο εμφάνισε μικρότερη περιεκτικότητα σε οξειδία σιτοστερόλης σε σχέση με το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο κατά τη θερμική επεξεργασία. Μετά από 6 ώρες θέρμανσης μόνο 6,1 % των οξειδίων της σιτοστερόλης παρήχθησαν στο εμπλουτισμένο ελαιόλαδο, ενώ στο έξτρα παρθένο η παραγωγή οξειδίων της σιτοστερόλης κυμαινόταν περίπου στο 11,5 %. Η μελέτη αυτή κατέληξε στο συμπέρασμα ότι ο εμπλουτισμός ελαίων με δεντρολίβανο μπορεί να εμποδίσει την οξείδωση των φυτοστερολών στο έξτρα

παρθένο ελαιόλαδο κατά τη θερμική επεξεργασία, εμποδίζοντας έτσι την παραγωγή επιβλαβών ενώσεων για την υγεία του ανθρώπου (D'Evoli et al, 2006).

Τοκοφερόλες

Τα βότανα και τα καρυκεύματα έχειδειχθεί ότι μπορούν να καθυστερούν την τάγγιση των ελαίων, εντούτοις λίγες είναι οι μελέτες που αφορούν την ικανότητά τους να προστατεύουν την α-τοκοφερόλη (Beddows et al, 2000). Οι Gordon και Kourimska (1995), έδειξαν ότι το εκχύλισμα δεντρολίβανου παρέτεινε την καταστροφή της α-τοκοφερόλης στο κραμβέλαιο κατά τη διάρκεια τηγανίσματος. Σε έρευνα των Beddows et al (2000) μελετήθηκε το κατά πόσον τα πρόσθετα στα έλαια μπορούν να καθυστερήσουν την καταστροφή της α-τοκοφερόλης. Η ικανότητα μερικών εκχυλισμάτων εμπορικών βοτάνων και καρυκευμάτων να προστατεύουν την α-τοκοφερόλη στο ηλιέλαιο κατά τη θερμική επεξεργασία του στους 85 – 105 °C, εκτιμήθηκε. Η καθυστέρηση εμφάνισης της τάγγισης φάνηκε να σχετίζεται άμεσα με την αρχική συγκέντρωση της α-τοκοφερόλης. Εκχυλίσματα δεντρολίβανου, θυμαριού, χρυσόρριζας, ρίγανης και κύμινου (2000 mg / Kg) καθυστέρησαν την οξείδωση και προστατεύσαν την α-τοκοφερόλη. Μερική προστασία παρατηρήθηκε με εκχύλισμα σκόρδου, αλλά τα εκχυλίσματα κορίανδρου και κάρδαμου φάνηκε να είναι προ-οξειδωτικοί παράγοντες. Με το εκχύλισμα θυμαριού παρατηρήθηκε ότι ο λογάριθμος του χρόνου επαγωγής (ως δείκτης της καθυστέρησης εμφάνισης της οξείδωσης) ήταν ευθέως ανάλογος με την θερμοκρασία (85 – 100 °C). Εκχυλίσματα φρέσκου φασκόμηλου σε οξικό αιθυλεστέρα, εξάνιο και μεθανόλη ήταν αποτελεσματικά για την προστασία της α-τοκοφερόλης. Με τα εκχυλίσματα από θυμάρι, δεντρολίβανο, και φασκόμηλο η αύξηση της προστασίας της α-τοκοφερόλης ήταν άμεσα σχετιζόμενη με τη συγκέντρωση του εκχυλίσματος του βοτάνου και ήταν αρκετά αποδοτικά ακόμα και σε συγκέντρωση 100 mg / Kg. Η αύξηση της καθυστέρησης της οξείδωσης φάνηκε να οφείλεται στη βελτιωμένη προστασία της α-τοκοφερόλης. Σε άλλα πειράματα όταν τα εκχυλίσματα βοτάνων ή καρυκευμάτων ήταν αναμειγμένα με θυμάρι, χρυσόρριζα και δάφνη εμφάνιζαν συνεργιστική δράση, ενώ η δάφνη από μόνη της ήταν ελαφρώς ανασταλτική (Beddows et al, 2000).

Σε πιο πρόσφατη έρευνα (Chiou et al, 2009), ηλιέλαιο, ελαιόλαδο και φοινικέλαιο εμπλουτίστηκαν με εκχύλισμα από φύλλα ελιάς, πλούσιο σε πολυφαινόλες και ελεύθερο τοκοφερολών σε δύο επίπεδα εμπλουτισμού, 120 και 240 mg ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου (TPP) ανά κιλό ελαίου και τηγανίστηκαν υπό συνθήκες οικιακού τηγανίσματος. Δείχθηκε ότι η επιβίωση των τοκοφερολών βελτιώθηκε με τον εμπλουτισμό. Έτσι, ενώ πριν τον εμπλουτισμό η επιβίωση των τοκοφερολών κυμαινόταν από 39% στο ελαιόλαδο έως 75% στο

φοινικέλαιο, μετά τον εμπλουτισμό η επιβίωση κυμαινόταν από 52% στο ελαιόλαδο έως 88% στο φοινικέλαιο.

4.4 Τα φύλλα ελιάς: πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών

Τα προστατευτικά αποτελέσματα μιας δίαιτας πλούσιας σε φρούτα και λαχανικά ενάντια στα καρδιαγγειακά νοσήματα και στον καρκίνο έχουν αποδοθεί μερικώς στα αντιοξειδωτικά που περιέχει και κυρίως στο φαινολικό περιεχόμενό της (Hertog et al, 1993). Πολλοί ερευνητές αναφέρουν ότι τα φλαβονοειδή -μεγάλη ομάδα πολυφαινολικών ενώσεων- δρουν ως αντιοξειδωτικά σε πολλά βιολογικά συστήματα τα τελευταία χρόνια (Benavente-García et al, 2000). Έτσι αναφέρεται ότι αυτές οι δίαιτες και κυρίως η Μεσογειακή, οφείλουν τις προστατευτικές ιδιότητές τους στις βιταμίνες, στα φλαβονοειδή και στις πολυφαινόλες. Το κύριο λιπαρό συστατικό αυτών των διατροφών είναι το ελαιόλαδο.

Ιστορικά τα φύλλα της ελιάς χρησιμοποιούνταν για την καταπολέμηση του πυρετού, αλλά και ασθενειών όπως η ελονοσία. Ο Samuelsson (1951) αναφέρει ότι το εκχύλισμα από φύλλα ελιάς είχε τη δυνατότητα να ρίχνει τα επίπεδα της αρτηριακής πίεσης σε ζώα και ο Zarzuelo (1991) αναφέρει ότι είχε την ιδιότητα να αυξάνει την κυκλοφορία του αίματος στις στεφανιαίες αρτηρίες, ανακουφίζοντας από την αρρυθμία, καθώς επίσης και να προστατεύει ενάντια στους μυϊκούς σπασμούς (Benavente-García et al, 2000).

Η πικρή γεύση των φύλλων της ελιάς (*Olea europaea* leaves) οφείλεται στην ολεωρωπαΐνη, το κύριο συστατικό τους, το οποίο αποτελεί ισχυρό αντιοξειδωτικό και έχει αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες. Η ολεωρωπαΐνη έχει αντιμικροβιακές δράσεις ενάντια σε ιούς, ρετροϊούς, βακτήρια, μύκητες και άλλα παράσιτα (Benavente-García et al, 1999).

Οι Bouaziz και Sayadi βρήκαν ότι η ποσότητα της ολεωρωπαΐνης στα εκχυλίσματα φύλλων ελιάς κυμαινόταν από 4,45 έως 14,2 %. Για την εκχύλιση χρησιμοποιήθηκαν διάφορα μίγματα διαλυτών και η μεγαλύτερη ποσότητα ολεωρωπαΐνης παρελήφθη με τη χρήση μεθανόλης / νερού (8 : 2 vol / vol). Η ποσότητα της ολεωρωπαΐνης στα φύλλα κυμαινόταν από 12,4 έως 14,2 %, ποσοστό πολύ μεγαλύτερο συγκριτικά με τις άλλες πολυφαινόλες. Η ποσότητα της υδροξυτυροσόλης που απομονώθηκε έπειτα από όξινη υδρόλυση της ολεωρωπαΐνης υπολογίστηκε να είναι 2,3 g / 100 g φρέσκων φύλλων (Bouaziz & Sayadi, 2005).

Σε άλλη έρευνα (Chiou et al, 2007), όπου χρησιμοποιήθηκε εκχύλισμα από φύλλα ελιάς για τον εμπλουτισμό ελαίων τηγανίσματος, βρέθηκε ότι το εκχύλισμα περιείχε δεκατέσσερα πολυφαινολικά συστατικά, εκ των οποίων επικρατέστερη ήταν η ολεωρωπαΐνη και αποτελούσε το 95% του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου. Πιο συγκεκριμένα βρέθηκε ότι η

περιεκτικότητα των φύλλων ελιάς σε ολευρωπαΐνή ήταν 1252,6mg/kg φύλλων, ενώ ακολουθούσε η υδροξυτυροσόλη (30,5mg/kg φύλλων) και η κερκετίνη (6,8 mg/kg φύλλων). Η εκχύλιση έγινε με την χρήση μεθανόλης.

Σκοπός

Τα τηγανητά τρόφιμα, και ιδιαίτερα οι τηγανητές πατάτες, είναι εξαιρετικά δημοφιλή στον πληθυσμό κυρίως λόγω των μοναδικών γευστικών χαρακτηριστικών τους. Για το τηγάνισμα χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο διάφορα σπορέλαια, ενώ στις μεσογειακές χώρες χρησιμοποιείται επιπλέον και το ελαιόλαδο. Οι περισσότερες έρευνες που αφορούν το τηγάνισμα επικεντρώνονται στις μεταβολές που συμβαίνουν στο έλαιο τηγανίσματος και όχι τόσο στο τρόφιμο που τηγανίζεται, το οποίο είναι και αυτό που καταλήγει στον καταναλωτή. Επίσης, τα τελευταία χρόνια, πολλές είναι οι έρευνες που επικεντρώνονται στα μικροσυστατικά και πιο συγκεκριμένα στις πολυφαινόλες των ελαίων και κυρίως του ελαιολάδου, αφού πολλές είναι οι μελέτες που υποστηρίζουν την ισχυρή αντιοξειδωτική δράση τους και την επίδρασή τους στην πρόληψη των καρδιαγγειακών νοσημάτων, καθώς επίσης και διαφόρων μορφών καρκίνου.

Για τους παραπάνω λόγους θεωρήθηκε σκόπιμο να χρησιμοποιηθούν για το διαδοχικό τηγάνισμα πατατών σε φριτέζα υπό συνθήκες οικιακού τηγανίσματος, τρία φυτικά έλαια ευρέως διαδεδομένα και με διαφορετικό βαθμό ακορεστότητας πριν και μετά τον εμπλουτισμό τους με εκχύλισμα φύλλων ελιάς πλούσιο σε ολεωρωπαΐνη. Ο εμπλουτισμός έγινε σε συγκέντρωση περίπου 150 mg/kg ελαίου προκειμένου να συμφωνεί με το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο προσθήκης συνθετικών αντιοξειδωτικών σε εδώδιμα έλαια, που ανέρχεται στα 200 mg ολικών πολυφαινολών ανά kg ελαίου.

Στόχος αυτής της μελέτης ήταν η διερεύνηση του (α) κατά πόσον η αυξημένη συγκέντρωση πολυφαινολών στα έλαια τηγανίσματος αντανakλάται στο πολυφαινολικό περιεχόμενο του τηγανισμένου τροφίμου κατά τη διάρκεια των διαδοχικών τηγανισμάτων (β) ο καθορισμός του κατά πόσον και σε ποιο βαθμό τα προστεθειμένα αντιοξειδωτικά επιβιώνουν στο έλαιο κατά τη διάρκεια των 8 διαδοχικών τηγανισμάτων (γ) ο καθορισμός του κατά πόσον και σε ποιο βαθμό τα προστεθειμένα στο έλαιο αντιοξειδωτικά μεταφέρονται στο τρόφιμο κατά τη διάρκεια των 8 διαδοχικών τηγανισμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε προκειμένου λάβουν χώρα οι διάφοροι προσδιορισμοί. Η μελέτη αφορούσε τόσο σε εμπορικά έλαια όσο και σε έλαια τα οποία είχαν εμπλουτιστεί με πολυφαινόλες απομονωμένες από φύλλα ελιάς. Προσδιορίστηκε το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο και το περιεχόμενο σε επιμέρους πολυφαινολικά συστατικά τόσο των εμπλουτισμένων, όσο και των μη εμπλουτισμένων ελαίων καθώς και του τηγανισμένου τροφίμου. Προκειμένου να υπάρξουν συγκριτικά αποτελέσματα, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις και στα φρέσκα (μη τηγανισμένα) έλαια.

5.1 Γενική πορεία παρασκευής εκχυλίσματος φύλλων ελιάς

Η απομόνωση των πολυφαινολών έγινε σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται από τον Gariboldi το 1986 με μικρές τροποποιήσεις. Τα φύλλα ελιάς (50g) εμβαπτίσθηκαν σε μεθανόλη (250mL) και παρέμειναν για τρεις ημέρες στο σκοτάδι, σε θερμοκρασία δωματίου. Έγινε διαχωρισμός και παραλαβή του εκχυλίσματος με διήθηση και ακολούθησε απομάκρυνση του διαλύτη με εξάτμισή του σε φυγοκεντρικό εξάτμιστήρα. Το στερεό υπόλειμμα διαλύθηκε σε 50mL ακετόνης-νερού (1:1), εκλύθηκε τέσσερις φορές με εξάνιο (50mL), τέσσερις φορές με χλωροφόρμιο (50mL) και εκχυλίστηκε τέσσερις φορές με οξικό αιθυλεστέρα (50mL). Το ξηρό υπόλειμμα που παρέμεινε μετά την εξάτμιση του διαλύτη περιείχε κυρίως πολυφαινόλες και φυλάχθηκε στους 4°C.

5.2 Γενική πορεία εμπλουτισμού ελαίων

Τα έλαια της μελέτης -ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, σογιέλαιο- εμπλουτίστηκαν με κατάλληλη ποσότητα εκχυλίσματος φύλλων ελιάς που αντιστοιχούσε σε περίπου 200mg ολικών πολυφαινολών ανά κιλό ελαίου (προσδιορισμένη με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu). Επιλέχθηκε αυτή η συγκέντρωση εμπλουτισμού προκειμένου να συμφωνεί με τη βιβλιογραφία για τη μέγιστη επιτρεπόμενη προστιθέμενη συγκέντρωση αντιοξειδωτικών σε έλαια. Κατάλληλη ποσότητα ξηρού εκχυλίσματος (1,3-1,4g) αναδιαλύθηκε σε 1,2-προπανοδιόλη (1,5mL) -για την ομογενοποίηση του μίγματος- και ακολούθως προστέθηκε σταδιακά το έλαιο (2200g). Για την ομογενοποίηση του μίγματος έγινε ανάδευση σε vortex, θέρμανση και χρησιμοποιήθηκε λουτρό υπερήχων.

5.3 Βαθύ τηγάνισμα

Όργανα / Σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν

Τα σκεύη και τα όργανα που χρησιμοποιούνται είναι τα εξής:

- Φριτέζα Kenwood
- Ζυγός
- Μαχαίρια
- Πιάτο
- Πιρούνι
- Χάρακας

Δείγματα

Τα έλαια (ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και σογιέλαιο), όπως και οι πατάτες (ωμές, ελληνικής προέλευσης) προμηθεύτηκαν από συννοικιακό super-market (μεγάλης αλυσίδας). Τα εμπλουτισμένα έλαια παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο Χημείας του Χαροκοπέιου Πανεπιστημίου. Τα έλαια σε όλη τη διάρκεια της διαδικασίας τηγανίσματος ήταν τοποθετημένα σε δοχεία, σε δροσερό και σκιερό μέρος, ώστε να αποφευχθεί κατά το δυνατόν η υποβάθμισή τους.

Διαδικασία και δεδομένα βαθέως τηγανίσματος.

Έλαιο (περίπου 2 L) τοποθετήθηκε σε φριτέζα οικιακού τηγανίσματος και θερμάνθηκε στους 170°C σύμφωνα με την ένδειξη του θερμοστάτη που ελεγχόταν με τη χρήση υδραργυρικού θερμομέτρου. Έλαβαν χώρα 8 διαδοχικά τηγανίσματα με το ίδιο έλαιο κάθε φορά και χωρίς ανανέωση του ελαίου. Οι πατάτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ωμές, καθαρίστηκαν, πλύθηκαν και κόπηκαν πριν από κάθε τηγάνισμα. Με ένα χάρακα μετρήθηκαν δειγματοληπτικά οι διαστάσεις τους. Σε κάθε τηγάνισμα χρησιμοποιήθηκαν 400 g πατάτας, ζυγισμένα με ακρίβεια ενός δεκαδικού ψηφίου. Η διάρκεια του τηγανίσματος ήταν 11 min και μετά την ολοκλήρωση του τηγανίσματος οι πατάτες παρέμειναν στο δικτυωτό καλάθι της φριτέζας για την απομάκρυνση όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ποσότητας του επιφανειακώς συγκρατηθέντος ελαίου. Το έλαιο αφέθηκε να κρυώσει, έγινε λήψη δείγματος, το οποίο τοποθετήθηκε σε δοχείο για φύλαξη και ακολούθησε το επόμενο τηγάνισμα.

Πίνακας 5.1: Διαστάσεις κομμένων πατατών

Πατάτα	Μήκος (cm)	Πλάτος (cm)	Ύψος (cm)
1	11,5	1,2	1,0
2	10,3	1,6	0,9
3	6,6	1,4	1,1
4	7,3	1,6	1,5
5	8,7	1,5	1,3
6	9,5	1,1	1,0
7	10,5	1,3	0,8
8	7,9	1,7	1,2
9	8,9	1,6	1,5
Μέση τιμή	9,02 ± 1,6	1,44 ± 0,2	1,44 ± 0,25

Στους πίνακες που ακολουθούν παρατίθενται τα βάρη των πατατών που χρησιμοποιήθηκαν για τη διαδικασία του τηγανίσματος, καθώς και τα βάρη των έτοιμων προς κατανάλωση προϊόντων:

Πίνακας 5.2: Βάρη πατατών πριν και μετά το τηγάνισμα σε εμπορικά (μη εμπλουτισμένα) έλαια.

Πατάτες τηγανισμένες σε:		Ελαιόλαδο		Ηλιέλαιο		Σογιέλαιο	
Αύξων αριθμός τηγανίσματος	Βάρος πριν (g)	Βάρος μετά (g)	Βάρος πριν (g)	Βάρος μετά (g)	Βάρος πριν (g)	Βάρος μετά (g)	
1	399,1	219,5	400,6	224,7	400,9	233,7	
2	403,7	214,7	400,0	224,5	400,0	226,6	
3	399,6	222,9	399,9	221,4	400,1	232,3	
4	399,9	210,2	400,0	218,5	400,8	232,6	
5	399,6	228,3	400,3	224,8	400,5	227	
6	400,4	239,6	400,2	223,8	400,6	228,1	
7	399,9	222,5	400,4	223,0	400,0	222,6	
8	399,5	222,7	400,0	228,2	400,0	230,3	
Μέσο βάρος	400,2±1,5	222,6±8,8	400,2±0,2	223,6±2,8	400,4±0,4	229,2±3,8	

Πίνακας 5.3: Βάρη πατατών πριν και μετά το τηγάνισμα σε εμπλουτισμένα έλαια.

Πατάτες τηγανισμένες σε:	Ελαιόλαδο		Ηλιέλαιο		Σογιέλαιο	
Αύξων αριθμός τηγανίσματος	Βάρος πριν (g)	Βάρος μετά (g)	Βάρος πριν (g)	Βάρος μετά (g)	Βάρος πριν (g)	Βάρος μετά (g)
1	400,2	226,5	400,0	236,3	400,0	214,9
2	400,5	229,1	400,2	243,7	400,2	236,0
3	400	229,5	399,9	241,1	400,1	235,7
4	400,1	215,4	400,0	240,0	400,1	240,3
5	400,1	222,1	400,0	246,5	400,1	225,4
6	400,3	221,3	400,1	246,2	400,0	231,9
7	400,4	224,1	400,1	242,8	400,1	244,0
8	400,5	218,1	400,3	239,2	400,0	236,2
Μέσο βάρος	400,3±0,2	223,3±5,0	400,1±0,1	242,0±3,5	400,1±0,1	233,1±9,2

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

Πίνακας 5.4: Βάρος ελαίου πριν και μετά το πέρας των 8 διαδοχικών τηγανισμάτων.

Είδος ελαίου	Βάρος πριν (g)	Βάρος μετά (g)
Ελαιόλαδο εμπορικό	2204,4	1907,6
Ηλιέλαιο εμπορικό	2200,6	1921,4
Σογιέλαιο εμπορικό	2205,8	1983,5
Ελαιόλαδο εμπλουτισμένο	2119,7	1865,5
Ηλιέλαιο εμπλουτισμένο	2067,6	1805,9
Σογιέλαιο εμπλουτισμένο	2066,9	1784,9

Μετά από κάθε τηγάνισμα ελάμβανε δειγματοληψία 20 mL (18 g) ελαίου. Προκειμένου να γίνει μια εκτίμηση του απορροφηθέντος από τις πατάτες ελαίου κατά το τηγάνισμα ελήφθη υπόψη η ποσότητα του τηγανισμένου ελαίου που απομακρύνθηκε λόγω της δειγματοληψίας, η οποία για το σύνολο των τηγανισμάτων στο κάθε έλαιο είναι περίπου 160mL (144 g). Για την εκτίμηση της ποσότητας ελαίου που απορροφήθηκε σε κάθε τηγάνισμα χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση:

$$[\text{Βάρος ελαίου πριν το τηγάνισμα} - (\text{Βάρος ελαίου μετά το τηγάνισμα} + 144)]$$

$$8 \text{ (αριθμός τηγανισμάτων)}$$

Η % απορρόφηση ελαίου (μέση τιμή) για το κάθε έλαιο μπορεί να προκύψει ως το πηλίκο του απορροφηθέντος ελαίου πολλαπλασιασμένο επί 100 δια το μέσο βάρος τηγανισμένων πατατών. Με βάση τους υπολογισμούς αυτό είναι: 8,6%, 7,6% και 4,3% για το εμπορικό ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και σογιέλαιο αντίστοιχα και 6,2%, 6,1% και 7,4% για το εμπλουτισμένο ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και σογιέλαιο αντίστοιχα.

Συντήρηση δειγμάτων

Από κάθε τηγάνισμα λήφθηκε δείγμα ελαίου, το οποίο τοποθετήθηκε σε δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πώμα και φυλάχθηκε στη συντήρηση. Οι τηγανισμένες πατάτες παρέμειναν έως ότου αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια ζυγίστηκαν και φυλάχτηκαν σε σακούλες τροφίμων που κλείνουν αεροστεγώς στην κατάψυξη (-40°C) για να ακολουθήσει λυοφυλίωση, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία τους.

5.4 Απομάκρυνση της υγρασίας από νωπά και τηγανισμένα τρόφιμα (πατάτες)

Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν

Ζυγός ακριβείας (Analytical Standard, Model AS1120)

Συσκευή λυοφυλίωσης (Cryodos της εταιρείας Telstar)

Διαδικασία

Οι πατάτες (τηγανισμένες και νωπές) υποβλήθηκαν, πριν την εκτέλεση των αναλύσεων, σε λυοφυλίωση, διαδικασία που επιτρέπει την αφυδάτωση των τροφίμων σε ήπιες συνθήκες (χωρίς θέρμανση). Έτσι μειώνεται ο κίνδυνος καταστροφής των ευαίσθητων στις υψηλές θερμοκρασίες, συστατικών των δειγμάτων.

Τα τρόφιμα τοποθετήθηκαν στα ειδικά προζυγισμένα δοχεία και ξαναζυγίστηκαν για υπολογισμό του ακριβούς βάρους τους πριν τη λυοφυλίωση. Αφού παρέμειναν υπό ψύξη (-40°C) για 24 ώρες τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον λυοφυλιωποιητή για 48 ώρες. Τα δείγματα επαναζυγίστηκαν και από τη διαφορά του βάρους τους πριν και μετά από την λυοφυλίωση υπολογίστηκε η υγρασία που απομακρύνθηκε από τα φυτικά τρόφιμα, κατά την λυοφυλίωση.

Τα λυοφυλιωποιημένα δείγματα πατάτας, πολτοποιήθηκαν (με ιγδίο) και φυλάχτηκαν σε σακούλες τροφίμων που κλείνουν αεροστεγώς. Όλα τα δείγματα φυλάχτηκαν σε κατάψυξη (-40°C) μέχρι την ανάλυσή τους.

Πίνακας 5.5: Περιεχόμενη υγρασία των τηγανισμένων πατατών όπως προσδιορίστηκε από τη διαδικασία της λυοφυλίωσης.

Δείγμα πατάτας	Υγρασία [% w/w fw]
Τηγανισμένη σε:	
Ελαιόλαδο	61,5 ± 3,1
Εμπλουτισμένο Ελαιόλαδο	65,3 ± 2,2
Ηλιέλαιο	67,05 ± 0,9
Εμπλουτισμένο Ηλιέλαιο	67,5 ± 1,2
Σογιέλαιο	67,6 ± 1,2
Εμπλουτισμένο Σογιέλαιο	63,8 ± 3,4

5.5 Παραλαβή πολυφαινολών

Όργανα / Αντιδραστήρια / Υλικά

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

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

Όργανα: Φυγοκεντρικός εξατμιστήρας κενού Speed Vac, φυγόκεντρος, ζυγός ακριβείας: Analytical Standard, Model AS1120, αναδευτήρας (Vortex).

Δείγματα

(α) Λυοφιλοποιημένα τρόφιμα (πατάτες), τηγανισμένα. Τα δείγματα πατάτας που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αυτά του 1^{ου}, 2^{ου}, 5^{ου} και 8^{ου} τηγανίσματος. (β) Έλαια φρέσκα και τηγανισμένα, εμπλουτισμένα και μη.

5.5.1 Αναλυτική πορεία παραλαβής πολυφαινολών από τηγανισμένα φυτικά τρόφιμα (πατάτα).

1. Ζυγίστηκε λυοφιλοποιημένο τρόφιμο (0,5 g) με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων σε δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πώμα.
2. Έγινε εκχύλιση με μεθανόλη (5mL) υπό ανάδευση σε vortex για 1-2 λεπτά. Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετήθηκε σε φυγόκεντρο για 5 λεπτά στις 3000 στροφές/λεπτό (rpm).
3. Ακολούθησε παραλαβή της υπερκείμενης φάσης σε νέο δοκιμαστικό σωλήνα.
4. Τα στάδια 2 και 3 επαναλήφθηκαν 4 φορές για όλα τα δείγματα με προσθήκη στο δοκιμαστικό σωλήνα με το τρόφιμο, εκ νέου, διαλύτη για ποσοτική παραλαβή. Έγιναν επί συνόλου 5 εκχυλίσεις.

5. Αφού συλλέχθηκαν και ενοποιήθηκαν οι οργανικές φάσεις, έγινε εξάτμιση του διαλύτη μέχρι ξηρού σε φυγοκεντρικό εξατμηστήρα (Speed Vac) στους 45 °C.
6. Ακολούθησε επαναδιάλυση του στερεού υπολείμματος σε 2mL ακετονιτρίλιο.
7. Στη συνέχεια προστέθηκαν 3mL εξάνιο και έγινε vortex για 1-2 λεπτά. Η υπερκείμενη στιβάδα αποτελείται από το εξάνιο, όπου και κατανέμονται όλα τα άπολα συστατικά και η υποκείμενη από το ακετονιτρίλιο, στο οποίο παραμένουν οι πολικές πολυφαινολικές ενώσεις.
8. Ακολούθησε φυγοκέντρωση στις 3000 στροφές για 3 λεπτά και μετά το πέρας αυτής απορρίφθηκε η στιβάδα με το εξάνιο (υπερκείμενη).
9. Τα στάδια 7-8 επαναλήφθηκαν 4 φορές για όλα τα δείγματα. Επί συνόλου έγιναν 5 εκπλύσεις.
10. Το ακετονιτρίλιο εξατμίστηκε μέχρι ξηρού στο Speed Vac στους 45 °C και το στερεό υπόλειμμα επαναδιαλύθηκε σε 1mL μεθανόλη (HPLC) και μετά από ανάδευση το διάλυμα φυλάχτηκε σε φιαλίδια (vials).
11. Για κάθε δείγμα τροφίμου που χρησιμοποιήθηκε η πορεία έλαβε χώρα εις διπλούν.

Πίνακας 5.6: Βάρος τροφίμου που εκχυλίστηκε για παραλαβή πολυφαινολών.

Τρόφιμο τηγανισμένο σε	Αύξων αριθμός τηγανίσματος	Βάρος δείγματος τροφίμου (g)	
		A	B
Ελαιόλαδο	1	0,5004	0,5060
	2	0,5039	0,5083
	5	0,5008	0,5026
	8	0,5002	0,5064
Εμπλουτισμένο Ελαιόλαδο	1	0,4970	0,4985
	2	0,5055	0,4970
	5	0,5078	0,5009
	8	0,5087	0,5004
Ηλιέλαιο	1	0,5007	0,5008
	2	0,5042	0,5003
	5	0,5028	0,4986
	8	0,5000	0,5016
Εμπλουτισμένο Ηλιέλαιο	1	0,5006	0,5045
	2	0,5006	0,5022
	5	0,5019	0,5009
	8	0,5020	0,5062
Σογιέλαιο	1	0,5048	0,5009
	2	0,5064	0,5003
	5	0,5002	0,5114
	8	0,5038	0,5070
Εμπλουτισμένο Σογιέλαιο	1	0,5034	0,5023
	2	0,5003	0,5064
	5	0,4998	0,5003
	8	0,4994	0,5045

5.5.2 Αναλυτική πορεία παραλαβής πολυφαινολών από νωπά και τηγανισμένα έλαια

1. Ζυγίστηκε έλαιο (2g) με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων σε δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πώμα.
2. Έγινε εκχύλιση με μεθανόλη (5mL) υπό ανάδευση σε vortex για 1-2 λεπτά. Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετήθηκε σε φυγόκεντρο για 5 λεπτά στις 3000 στροφές/λεπτό (rpm).
3. Ακολούθησε παραλαβή της υπερκείμενης στιβάδας σε νέο δοκιμαστικό σωλήνα.

4. Τα στάδια 2 και 3 επαναλήφθηκαν 4 φορές για όλα τα δείγματα με προσθήκη στο δοκιμαστικό σωλήνα με το τρόφιμο, εκ νέου, διαλύτη για ποσοτική παραλαβή. Έγιναν επί συνόλου 5 εκχυλίσσεις.
5. Αφού συλλέχθηκαν και ενοποιήθηκαν τα μεθανολικά εκχυλίσματα, έγινε εξάτμιση του διαλύτη μέχρι ξηρού σε φυγοκεντρικό εξατμηστήρα (Speed Vac) στους 45 °C.
6. Ακολούθησε επαναδιάλυση του στερεού υπολείμματος σε 2mL ακετονιτρίλιο.
7. Στη συνέχεια προστέθηκαν 3mL εξάνιο και έγινε vortex για 1-2 λεπτά. Η υπερκείμενη στιβάδα αποτελείται από το εξάνιο, όπου και κατανέμονται όλα τα άπολα συστατικά και η υποκείμενη από το ακετονιτρίλιο, στο οποίο παραμένουν οι πολικές πολυφαινολικές ενώσεις.
8. Ακολούθησε φυγοκέντρωση στις 3000 στροφές για 3 λεπτά και μετά το πέρας αυτής απορρίφθηκε η στιβάδα με το εξάνιο (υπερκείμενη).
9. Τα στάδια 7-8 επαναλήφθηκαν 4 φορές για όλα τα δείγματα. Επί συνόλου έγιναν 5 εκπλύσεις.
10. Το ακετονιτρίλιο εξατμίστηκε μέχρι ξηρού στο Speed Vac στους 45 °C και το στερεό υπόλειμμα επαναδιαλύθηκε σε 1mL μεθανόλη (HPLC) και μετά από ανάδευση το διάλυμα φυλάχτηκε σε φιαλίδια (vials).
11. Για κάθε δείγμα τροφίμου που χρησιμοποιήθηκε η πορεία έλαβε χώρα εις διπλούν.

Πίνακας 5.7: Βάρη ελαίων τηγανίσματος που χρησιμοποιήθηκαν για την παραλαβή των περιεχόμενων πολυφαινολών.

Έλαιο / Αριθμός τηγανίσματος			Έλαιο / Αριθμός τηγανίσματος		
Βάρος (g)			Βάρος (g)		
Ελαιόλαδο	A	B	Εμπλουτισμένο Ελαιόλαδο	A	B
0	2,0138	2,0355	0	2,0177	2,0261
1	2,0363	2,0486	1	2,0021	2,0352
2	2,0158	2,0456	2	2,0222	2,0189
3	2,0352	2,0046	3	2,0074	2,0414
4	2,0441	2,0124	4	2,0144	2,0271
5	2,0095	2,0227	5	2,0274	2,0306
6	2,0127	2,0949	6	2,0161	2,0194
7	2,0483	2,0555	7	2,0533	2,0289
8	2,0068	2,0181	8	2,0713	2,0090
Ηλιέλαιο			Εμπλουτισμένο Ηλιέλαιο		
0	2,0111	2,0450	0	2,0083	2,0560
1	2,0373	2,0456	1	2,0365	2,0461
2	2,0306	2,0608	2	2,0343	2,0313
3	2,0132	2,0467	3	2,0388	2,0065
4	2,0288	2,0013	4	2,0528	2,0061
5	2,0007	2,0044	5	2,0274	2,0346
6	2,0288	2,0536	6	2,0547	2,0786
7	2,0145	2,0086	7	2,0291	2,0529
8	2,0455	2,0249	8	2,0410	2,0205
Σογιέλαιο			Εμπλουτισμένο Σογιέλαιο		
0	2,0052	2,0333	0	2,0189	2,0481
1	2,0382	1,9998	1	2,0156	2,0416
2	2,0264	2,0159	2	2,0021	2,0497
3	2,0554	2,0212	3	2,0093	2,0075
4	2,0559	2,0026	4	2,0138	2,0441
5	2,0614	2,0360	5	2,0060	2,0528
6	2,0162	2,0616	6	2,0426	2,0689
7	2,0514	2,0300	7	2,0322	2,0346
8	2,0185	2,0596	8	2,0654	2,0136

5.6 Προσδιορισμός ολευρωπαΐνης με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης

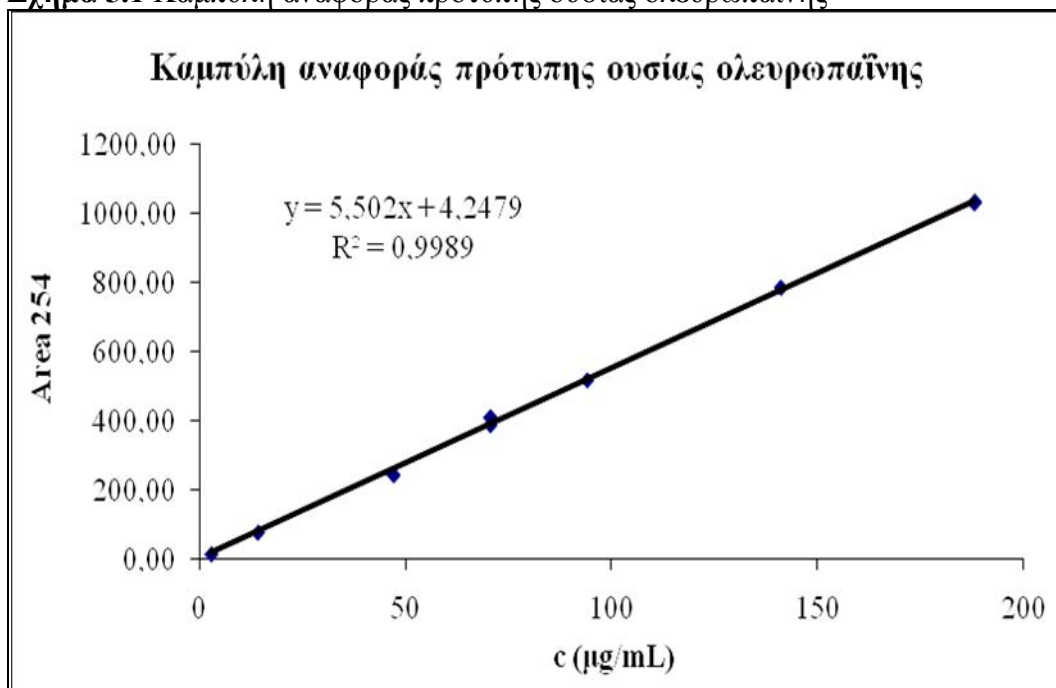
Όργανα / Αντιδραστήρια

- Μεθανόλη χρωματογραφικής καθαρότητας
- Φωσφορικό οξύ
- Νερό χρωματογραφικής καθαρότητας
- Πρότυπο ολευρωπαΐνης
- Υγρός χρωματογράφος με αυτόματο δειγματολήπτη (HP-1050 Hewlett-Packard, Walborn, Germany)
- Ανιχνευτές συστοιχίας φωτοδιόδων (DAD HP-1050) και φθορισμού (HP – 1046)
- Λογισμικό ανάλυσης αποτελεσμάτων (HP Chemstation)
- Στήλη ανάστροφης φάσης (Nucleosil C18 100-5 / 125mm x 4,6 mm, MZ, Mainz, Germany)
- Ροή διαλυτών 1mL/min
- Πρόγραμμα έκλουσης: αρχικές συνθήκες H₂O (pH 3 οξίνιση με φωσφορικό οξύ) / MeOH / ACN 95/2,5/2,5; 34/33/33 σε 50 min; 5/47,5/47,5 σε 2 min; Διατήρηση των συνθηκών για 13 min; 34/33/33 σε 5 min; Επαναφορά σε αρχικές συνθήκες σε 5 min και εξισορρόπηση συνθηκών για 10 min.
- Όγκος δείγματος στον εισαγωγέα: 10 µL από το κάθε εκχύλισμα τροφίμου ή το διάλυμα ελαίου
- Ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός: Η ανίχνευση της ολευρωπαΐνης γίνεται με φθορισμομετρικό ανιχνευτή με μήκος κύματος διέγερσης 275 nm και μήκος κύματος εκπομπής 360 nm (lex 275 nm, lem 360 nm) και ανιχνευτή υπεριώδους στα 280 nm και 254 nm. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με ανιχνευτή υπεριώδους (254 nm) χρησιμοποιώντας εξωτερική καμπύλη αναφοράς πρότυπης ουσίας ολευρωπαΐνης 5 διαφορετικών συγκεντρώσεων.

5.6.1 Κατασκευή καμπύλης αναφοράς πρότυπης ουσίας ολευρωπαΐνης

Ζυγίστηκαν περίπου 5mg ολευρωπαΐνης (0,0047mg) και διαλύθηκαν σε 5mL μεθανόλης (HPLC). Από το διάλυμα αυτό έγιναν διαδοχικές αραιώσεις της τάξης του: 1:20, 1:13, 1:10, 1:6,6 και 1:5. Τα δείγματα φυλάχθηκαν σε vials για προσδιορισμό της ολευρωπαΐνης με την μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης.

Σχήμα 5.1 Καμπύλη αναφοράς πρότυπης ουσίας ολευρωπαΐνης



5.7. Προσδιορισμός απλών πολυφαινολών με Αέρια Χρωματογραφία / Φασματομετρία μάζας (GC/MS)

5.7.1. Προετοιμασία δείγματος (Αντίδραση σιλυλίωσης)

Όργανα / Αντιδραστήρια

Υδρόλουτρο

Φυγοκεντρικός εξατμιστήρας κενού (Speed Vac)

Δις-τριμέθυλοσιλυλο-τριφθοροακεταμίδιο (BSTFA)

Αναλυτική Πορεία

1. Από τα επαναδιαλυμένα σε μεθανόλη (χρωματογραφικής καθαρότητας) εκχυλίσματα φυτικών τροφίμων και ελαίων, μεταφέρθηκαν 100 µL σε φιαλίδια (vials).
2. Σε κάθε vial προστέθηκαν 50 µL εσωτερικού προτύπου (διάλυμα 3-(4-υδροξυφαινυλο)-1-προπανόλης συγκέντρωσης 2 µg / mL).
3. Το διάλυμα εξατμίστηκε μέχρι ξηρού σε φυγοκεντρικό εξατμιστήρα (Speed Vac).
4. Το ξηρό πολυφαινολικό εκχύλισμα αναδιλύθηκε σε 250 µL σιλυλιωτικού αντιδραστηρίου BSTFA.

5. Τα vials σφραγίσθηκαν και τοποθετήθηκαν σε υδρόλουτρο στους 70° C για 20 λεπτά, οπότε οι πολυφαινόλες μετατράπηκαν στα πτητικότερα τριμεθυλσιλυλαιθερικά (TMS) παράγωγά τους.

Ακολούθησε προσδιορισμός των TMS παραγώγων των απλών πολυφαινολών με αέρια χρωματογραφία / φασματομετρία μάζας.

5.7.2 Αέρια χρωματογραφία/ φασματομετρία μάζας

Όργανα / Αντιδραστήρια

Πρότυπες ουσίες: Βανιλίνη, κινναμικό οξύ, τυροσόλη, *p*-υδροξυ – βενζοϊκό οξύ, *p*-υδροξυ – φαινυλοξικό οξύ, *p*-υδροξυ – φαινυλοπροπιονικό οξύ, βαννιλικό οξύ, υδροξυ - τυροσόλη, πρωτοκατεχικό οξύ, ομοβαννιλική αλκοόλη, 3,4- διυδροξυ – φαινυλοξικό οξύ, *p*-κουμαρικό οξύ, *o*- κουμαρικό οξύ, γαλλικό οξύ, φερουλικό οξύ, συριγγικό οξύ, καφεϊκό οξύ, σιναπικό οξύ, ρεσβερατρόλη, επικατεχίνη, κατεχίνη, καμπφερόλη, χλωρογενικό οξύ, κερκετίνη, μυρισετίνη, 3-(4-υδροξυ - φαινυλο)-1-προπανόλη.

Αέριος χρωματογράφος με αυτόματο δειγματολήπτη: Agilent (Wallborn, Germany) HP σειρά GC 6890N, HP 7683

Ανιχνευτές: φασματογράφος μάζας τύπου HP 5973 (EI, 70 eV)

Εισαγωγέας: split – splitless

Λογισμικό ανάλυσης αποτελεσμάτων: HP Chemstation

Τριχοειδής στήλη: HP-5 MS (5% phenyl – 95% methyl siloxane, 30 m x 0.25 mm x 250 μ).

Αναλυτική πορεία

Ποσότητα 1 μL από το κάθε σιλυλιωμένο δείγμα εισάγεται στον αέριο χρωματογράφο με αναλογία δείγματος προς φέροντος αερίου (split ratio) 1:20. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο με ροή 0.6 mL min⁻¹. Ο εισαγωγέας και η γραμμή μεταφοράς δείγματος προς τον ανιχνευτή μάζας ρυθμίσθηκαν στους 280°C και 300°C αντίστοιχα. Εφαρμόσθηκε το ακόλουθο θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου: αρχική θερμοκρασία 70°C για 5 min, 70 - 130°C με 15°C/min, 130 - 170°C με 4°C/min, σταθερή για 15 min και τελικά στους 170 - 300°C με 10°C/min, όπου παραμένει σταθερή για 15 min. Για την ταυτοποίηση 25 πολυφαινολικών ενώσεων εφαρμόσθηκε η τεχνική της εκλεκτικής παρακολούθησης ιόντων (Selective Ion Monitoring, SIM)

Η ταυτοποίηση των πολυφαινολών έγινε με βάση τον χρόνο κατακράτησης (± 0.05 RT) της κάθε πολυφαινόλης και τα 2 – 3 χαρακτηριστικά ιόντα που παρακολουθούνται για την κάθε μια. Τα χαρακτηριστικά ιόντα, κύριο ιόν και ιόντα ταυτοποίησης (T, Q1, Q2), για την κάθε πολυφαινόλη είχαν τις ακόλουθες τιμές m/z: βανιλίνη: 194, 209, κινναμικό οξύ: 205, 220, τυροσόλη: 179, 267, 282, *p*-ύδροξυ-βενζοϊκό οξύ: 267, 223, 193, *p*-ύδροξυ-φαινυλοξικό οξύ: 252, 296, 281, *p*-ύδροξυ-φαινυλο - προπιονικό οξύ: 192, 310, βαννιλικό οξύ: 297, 267, 312, υδροξυ-τυροσόλη: 267, 370, πρωτοκατεχικό οξύ: 193, 355, 370, ομοβαννιλική αλκοόλη: 326, 267, 311, 3,4-διύδροξυ-φαινυλοξικό οξύ: 384, 267, 179, *p*-κουμαρικό οξύ: 308, 293, 219, *o*-κουμαρικό οξύ: 293, 308, 147, γαλλικό οξύ: 281, 458, 443, φερουλικό οξύ: 338, 323, 308, συριγλικό οξύ: 327, 342, 312, καφεϊκό οξύ: 396, 219, 381 σιναπικό οξύ: 368, 353, 338, ρεσβερατρόλη: 444, 445, 443, επικατεχίνη: 368, 355, 474, κατεχίνη: 368, 355, 474, καμπφερόλη: 559, 560, χλωρογενικό οξύ: 345, 307, 324, κερκετίνη: 647, 559, 575 και μυρισετίνη: 735, 647, 575. Η 3-(4-υδροξυ-φαινυλο)-1-προπανόλη χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο με κύριο ιόν m/z 206 και ιόντα ταυτοποίησης τα 191 και 179. Η ποσοτικοποίηση έγινε με χρήση καμπύλης αναφοράς 9 σημείων (μείγμα όλων των πολυφαινολών στόχων) που περιείχαν όλα την ίδια ποσότητα εσωτερικού προτύπου με τα δείγματα. Δύο δείγματα προτύπων (υψηλής και χαμηλής συγκέντρωσης) αναλύονταν κάθε 10 δείγματα. Και για τις 25 πολυφαινόλες επιτεύχθηκε γραμμικότητα σε όλα τα δείγματα στο εύρος των ορίων ποσοτικοποίησης και πάνω από είκοσι φορές από την υψηλότερη συγκέντρωση για την κάθε ένωση.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε με λογισμικό της εταιρείας Agilent HP Chemstation 61701 BA.

5.8 Προσδιορισμός ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου – Δοκιμή Folin-Ciocalteu

Όργανα / Αντιδραστήρια

Διαλύτες: διάλυμα ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) 20%, διάλυμα Folin-Ciocalteu's reagent (πυκνό), δις-απεσταγμένο νερό.

Πρότυπη ουσία: γαλλικό οξύ (gallic acid)

Σκεύη εργαστηρίου: δοκιμαστικοί σωλήνες, ποτήρια ζέσεως, πιπέττες, φιαλίδια eppendorf, vials, ογκομετρική φιάλη.

Όργανα: Αναδευτήρας (Vortex), ζυγός ακριβείας: Analytical Standard, Model AS1120, φασματοφωτόμετρο.

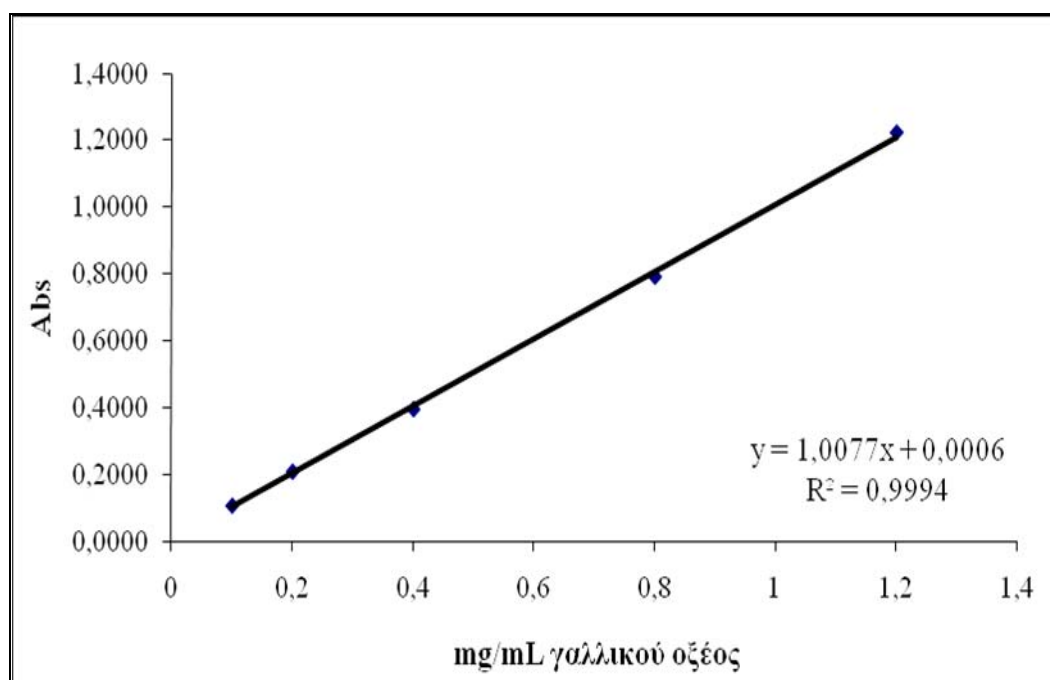
5.8.1 Αρχή της μεθόδου (Folin-Ciocalteu)

Με την χρωματομετρική οξειδοαναγωγική αντίδραση Folin-Ciocalteu γίνεται ο προσδιορισμός του συνολικού φαινολικού περιεχομένου χωρίς τον διαχωρισμό μεταξύ μονομερών, διμερών και ανώτερων φαινολικών συστατικών. Το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu (F-C) είναι μίγμα μολυβδαινικού νατρίου (Na_2MoO_4), βολφραμικού νατρίου (Na_2WO_4) και φωσφορικού οξέος (H_3PO_4) και προκαλεί οξείδωση των φαινολικών ιόντων με ταυτόχρονη αναγωγή των ετεροπολυμερών οξέων. Το προϊόν της αντίδρασης του F-C με τα φαινολικά συστατικά είναι σύμπλοκο μολυβδαινίου-βολφραμίου (Mo-W) χαρακτηριστικής μπλε χρώσης που απορροφά στο ορατό (750 nm).

5.8.2 Αναλυτική πορεία

Σε erppendorf προστίθενται 790 μL δις-απεσταγμένου νερού και 10 μL του μεθανολικού εκχυλίσματος ελαίου (φρέσκου, τηγανισμένου ή εμπλουτισμένου τηγανισμένου) ή τηγανητών πατατών. Στη συνέχεια προστίθενται 50 μL F-C και γίνεται ανάδευση (vortex). Το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για 1 min και στη συνέχεια προστίθενται 150 μL Na_2CO_3 (20%). Γίνεται ανάδευση και το διάλυμα φυλάσσεται για 2 ώρες στο σκοτάδι. Το προϊόν της αντίδρασης φωτομετρείται στα 750 nm ως προς τυφλό δείγμα, για την παρασκευή του οποίου ακολουθείται η ίδια διαδικασία με τη διαφορά ότι στη θέση του δείγματος (10 μL) βάζουμε δις-απεσταγμένο νερό. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως ισοδύναμα γαλλικού οξέος βάσει πρότυπης καμπύλης αναφοράς γαλλικού οξέος.

Σχήμα 5.2 Καμπύλη αναφοράς γαλλικού οξέος



Κεφάλαιο 6^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν 3 εδώδιμα φυτικά έλαια – ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, σογιέλαιο – πριν και μετά τον εμπλουτισμό τους με εκχύλισμα φύλλων ελιάς πλούσιο σε ολεωρωπαΐνη, για το διαδοχικό τηγάνισμα πατατών σε φριτέζα υπό συνθήκες οικιακού τηγανίσματος. Τα έλαια επιλέχθηκαν με βάση το ευρύ της χρήσης τους – το ηλιέλαιο στην Ευρώπη, το σογιέλαιο στην Αμερική, το ελαιόλαδο στη Μεσόγειο – καθώς και τη διαφορετική ακορεστότητα αυτών (ελαιόλαδο < ηλιέλαιο < σογιέλαιο). Το τρόφιμο που επιλέχθηκε προς τηγάνισμα – πατάτα – είναι εκ των περισσότερο δημοφιλών τροφίμων που καταναλώνονται τηγανισμένα. Ο εμπλουτισμός με εκχύλισμα φύλλων ελιάς έγινε σε συγκέντρωση περίπου 150 mg/kg ελαίου προκειμένου να συνάδει με το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο προσθήκης συνθετικών αντιοξειδωτικών σε εδώδιμα έλαια, ήτοι 200 mg ανά kg ελαίου συγκέντρωση ([JECFA] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. 2006). Ο αριθμός των τηγανισμάτων που έλαβε χώρα – οκτώ διαδοχικά τηγανίσματα νωπών πατατών χωρίς αναπλήρωση του ελαίου τηγανίσματος – αποτελεί τον ανώτατο αριθμό τηγανισμάτων που δύνανται να εκτελεστούν έως ότου η στάθμη του ελαίου στο σκεύος τηγανίσματος (φριτέζα οικιακού τύπου) φθάσει στο ελάχιστο. Τόσο στα έλαια όσο και στις πατάτες προσδιορίστηκαν οι περιεχόμενες πολυφαινόλες μετά από εκχύλιση. Η εκχύλιση των πολυφαινολών από τα έλαια – νωπά και τηγανισμένα – έγινε απευθείας στο έλαιο με μεθανόλη ενώ από τις πατάτες μετά από απομάκρυνση της περιεχόμενης υγρασίας με λυοφιλίωση. Το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο προσδιορίστηκε φωτομετρικά (στα 725nm, αφού προηγήθηκε αντίδραση Folin-Ciocalteu). Η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των επιμέρους πολυφαινολών και των υδροξυπεντακυκλοτριτερπενικών οξέων έγινε με GC / MS και της ολεωρωπαΐνης με HPLC.

6.1. Περιεχόμενη υγρασία στις τηγανισμένες πατάτες

Η περιεχόμενη υγρασία προσδιορίστηκε σταθμικά, από τη διαφορά βάρους προζυγισμένου δείγματος πατάτας πριν και μετά τη λυοφιλίωση. Από τα δεδομένα που ελήφθησαν προέκυψε ότι η μέση υγρασία των πατατών ήταν $65,4 \pm 2,9$ %. Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 6.1)

παρουσιάζονται οι τιμές υγρασίας της πατάτας που προσδιορίστηκαν κατά τα διαφορετικά τηγανίσματα σε διαφορετικά έλαια.

Πίνακας 6.1: Υγρασία (%) τηγανισμένων πατατών

Πατάτες	Αύξων αριθμός τηγανίσματος	Αρχικό βάρος	Βάρος μετά τη λυοφιλίωση	Υγρασία	% Υγρασία	Μέσος όρος (±std)
Τηγανισμένες σε ελαιόλαδο						
	1	52,7	20,8	31,9	60,5	61,5 (±3,1)
	2	48,1	20,2	27,9	58,0	
	5	49,8	17,3	32,5	65,2	
	8	50,0	18,8	31,2	62,5	
Τηγανισμένες σε εμπλουτισμένο ελαιόλαδο						
	1	50,0	16,1	34,0	67,9	65,3 (±2,2)
	2	50,0	16,8	33,3	66,5	
	5	50,0	18,0	32,0	64,0	
	8	50,1	18,6	31,5	62,9	
Τηγανισμένες σε ηλιέλαιο						
	1	49,6	15,7	33,9	68,3	67,1 (±0,9)
	2	50,6	16,6	34,0	67,2	
	5	49,9	16,8	33,1	66,3	
	8	49,7	16,7	33,0	66,5	
Τηγανισμένες σε εμπλουτισμένο ηλιέλαιο						
	1	49,9	17,0	32,9	65,9	67,5 (±1,2)
	2	50,1	15,6	34,5	68,8	
	5	50,6	16,4	34,2	67,6	
	8	51,2	16,5	34,7	67,8	
Τηγανισμένες σε σογιέλαιο						
	1	50,0	15,6	34,4	68,8	67,6 (±1,2)
	2	49,5	15,8	33,7	68,0	
	5	50,0	16,3	33,7	67,4	
	8	50,4	17,1	33,3	66,0	
Τηγανισμένες σε εμπλουτισμένο σογιέλαιο						
	1	51,4	21,2	30,2	58,8	63,4 (±3,4)
	2	50,3	17,6	32,7	65,0	
	5	51,5	17,8	33,6	65,4	
	8	50,9	17,3	33,6	66,0	

6.2. Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο ελαίων και τηγανισμένων τροφίμων

Το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο εκτιμήθηκε με τη μέθοδο Folin – Ciocalteu. Οι προσδιορισμοί έλαβαν χώρα στα μεθανολικά εκχυλίσματα ελαίων και λυοφυλιοποιημένων τροφίμων και στη συνέχεια έγινε αναγωγή στο έλαιο ή τρόφιμο κατά περίπτωση.

Το εκχύλισμα φύλλων ελιάς που χρησιμοποιήθηκε για τον εμπλουτισμό των ελαίων τηγανίσματος περιείχε 253mg ολικών πολυφαινολών ανά g ξηρού εκχυλίσματος. Στον πίνακα που ακολουθεί (**Πίνακας 6.2**) παρουσιάζεται πολυφαινολικό περιεχόμενο των εμπλουτισμένων ελαίων της μελέτης που θεωρητικά αναμένεται με βάση τις προστεθείσες ποσότητες εκχυλίσματος.

Πίνακας 6.2 Προσθεθείσες ολικές πολυφαινόλες (mg/kg ελαίου) στα έλαια τηγανίσματος

Έλαιο	Προσθεθέν ξηρό εκχύλισμα (g)	Βάρος ελαίου (kg)	Ολικές πολυφαινόλες (mg /kg ελαίου)
Ελαιόλαδο	1,3399	2,2	154,1
Ηλιέλαιο	1,4034	2,2	161,4
Σογιέλαιο	1,3454	2,2	154,7

Με βάση τις τιμές των ολικών πολυφαινολών που υπολογίστηκαν στα εκχυλίσματα των φρέσκων εμπλουτισμένων ελαίων– 153, 114 και 66 mg/kg ελαίου για το ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και σογιέλαιο, αντίστοιχα (**Πίνακας 6.3**) – προκύπτει ότι η αποτελεσματικότητα της εκχύλισης ήταν 61,4, 70,6 και 42,7 % αντίστοιχα, σε συμφωνία με άλλες έρευνες (Chiou et al, 2007), όπου η αποτελεσματικότητα του εμπλουτισμού για το ελαιόλαδο και ηλιέλαιο (200 mg/kg εμπλουτισμός) ήταν της τάξης του 63 και 72% αντίστοιχα. Οι τιμές που αφορούν στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης προέκυψαν διαιρώντας την τιμή Folin – Ciocalteu που υπολογίστηκε για τα εμπλουτισμένα έλαια με τη θεωρητική τιμή του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου, η οποία ήταν το άθροισμα των τιμών που Πίνακα 6.2 και της μέσης τιμής του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου του μη εμπλουτισμένου ελαίου.

6.2.1. Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο ελαίων

Το πολυφαινολικό περιεχόμενο των ελαίων – εμπλουτισμένων και μη– πριν και μετά το τηγάνισμα φαίνεται στον **Πίνακα 6.3**.

Πίνακας 6.3 Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο ελαίων (mg/100g ελαίου) τηγανίσματος.

Έλαιο	Αύξων αριθμός τηγανίσματος	Πολυφαινολικό περιεχόμενο	Έλαιο	Αύξων αριθμός τηγανίσματος	Πολυφαινολικό περιεχόμενο
Ελαιόλαδο	0	9,5 ± 0,01	Εμπλουτισμένο ελαιόλαδο	0	15,3 ± 1,79
	1	8,3 ± 0,09		1	12,3 ± 1,35
	2	8,2 ± 0,71		2	11,4 ± 0,68
	3	-		3	11,2 ± 0,26
	4	-		4	8,9 ± 0,87
	5	8,1 ± 0,94		5	8,7 ± 0,89
	6	-		6	7,9 ± 0,67
	7	-		7	7,0 ± 0,83
	8	7,0 ± 0,40		8	6,0 ± 0,23
Ηλιέλαιο	0	tr	Εμπλουτισμένο ηλιέλαιο	0	11,4 ± 0,80
	1	tr		1	9,7 ± 0,10
	2	tr		2	9,6 ± 0,73
	3	tr		3	9,7 ± 0,15
	4	tr		4	7,9 ± 0,57
	5	tr		5	6,3 ± 0,67
	6	tr		6	5,6 ± 0,25
	7	tr		7	5,0 ± 0,21
	8	tr		8	4,7 ± 0,08
Σογιέλαιο	0	tr	Εμπλουτισμένο σογιέλαιο	0	6,6 ± 0,27
	1	tr		1	5,1 ± 0,88
	2	tr		2	3,7 ± 0,75
	3	tr		3	3,2 ± 0,46
	4	tr		4	3,1 ± 0,28
	5	tr		5	2,5 ± 0,18
	6	tr		6	2,6 ± 0,33
	7	tr		7	2,4 ± 0,46
	8	tr		8	2,3 ± 0,83

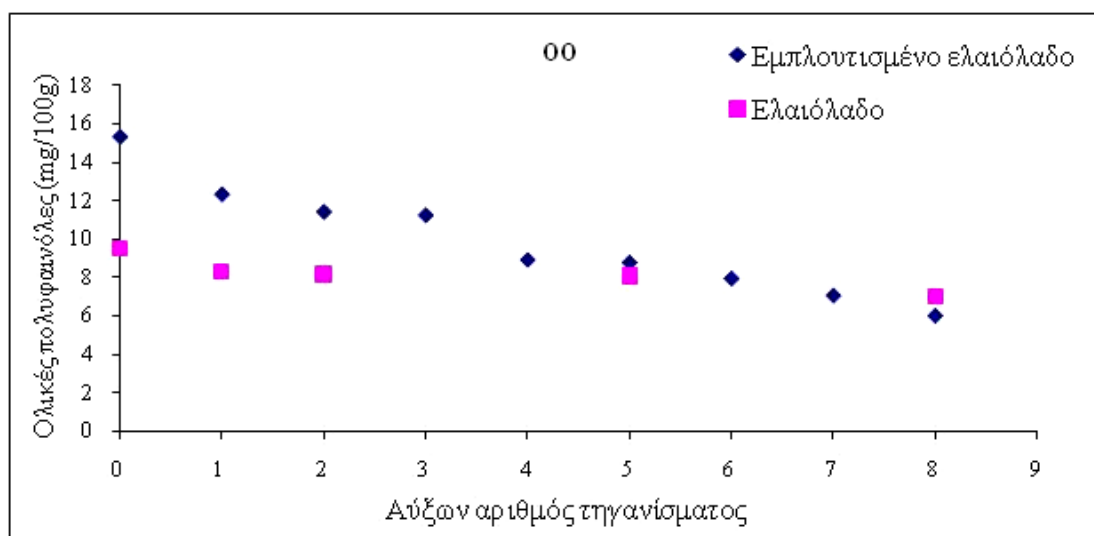
tr = traces, ίχνη μη αξιολογήσιμα, - = δεν μετρήθηκε, αύξων αριθμός τηγανίσματος 0: φρέσκο έλαιο

Το πολυφαινολικό περιεχόμενο του ελαιολάδου που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη ήταν σχετικά χαμηλό (95 mg/kg), ενώ – όπως αναμενόταν – τα σπορέλαια περιείχαν ίχνη πολυφαινολών, μη αξιολογήσιμα. Σε όλα τα φρέσκα έλαια (ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, σογιέλαιο) παρατηρείται αύξηση του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου μετά τον εμπλουτισμό. Η διαδικασία του τηγανίσματος προκάλεσε μείωση του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου τόσο στο ελαιόλαδο πριν τον εμπλουτισμό του όσο και σε όλα τα εμπλουτισμένα έλαια. Εν τούτοις σε όλα τα εμπλουτισμένα έλαια και το ελαιόλαδο προσδιορίζονται πολυφαινολικά συστατικά ακόμη και μετά τη διαδικασία των 8 διαδοχικών τηγανισμάτων (σχήματα 6.1-6.3).

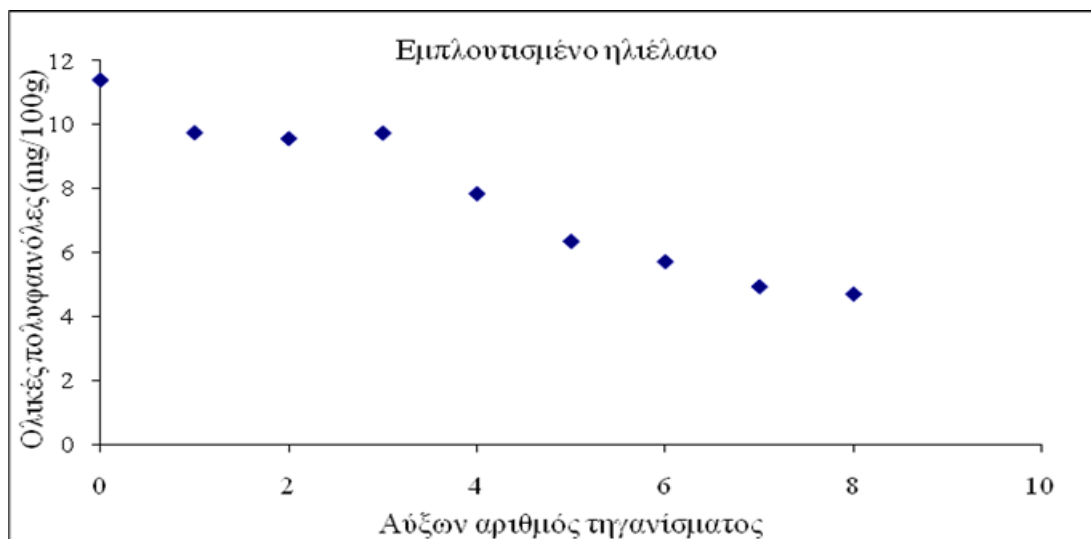
Πιο αναλυτικά, το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο του φρέσκου μη εμπλουτισμένου ελαιολάδου ήταν 9,5 mg / 100 g ελαίου, ενώ του φρέσκου εμπλουτισμένου 15,3 mg / 100 g ελαίου. Στο πρώτο τηγάνισμα το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο των ελαίων ήταν αντίστοιχα, 8,3 mg / 100 g ελαίου και 12,3 mg / 100 g ελαίου, στο δεύτερο 8,2 mg / 100 g ελαίου και 11,4 mg / 100 g ελαίου, στο πέμπτο 8,1 mg / 100 g ελαίου και 8,7 mg / 100 g ελαίου και στο όγδοο 7,0 mg / 100 g ελαίου και 6,0 mg / 100 g ελαίου.

Το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο του φρέσκου εμπλουτισμένου ηλιέλαιου ήταν 11,4 mg / 100 g ελαίου. Μετά το πρώτο τηγάνισμα ήταν 9,7 mg / 100 g ελαίου, στο δεύτερο 9,6 mg / 100 g ελαίου, στο πέμπτο 6,3 mg / 100 g ελαίου και στο όγδοο 4,7 mg / 100 g ελαίου.

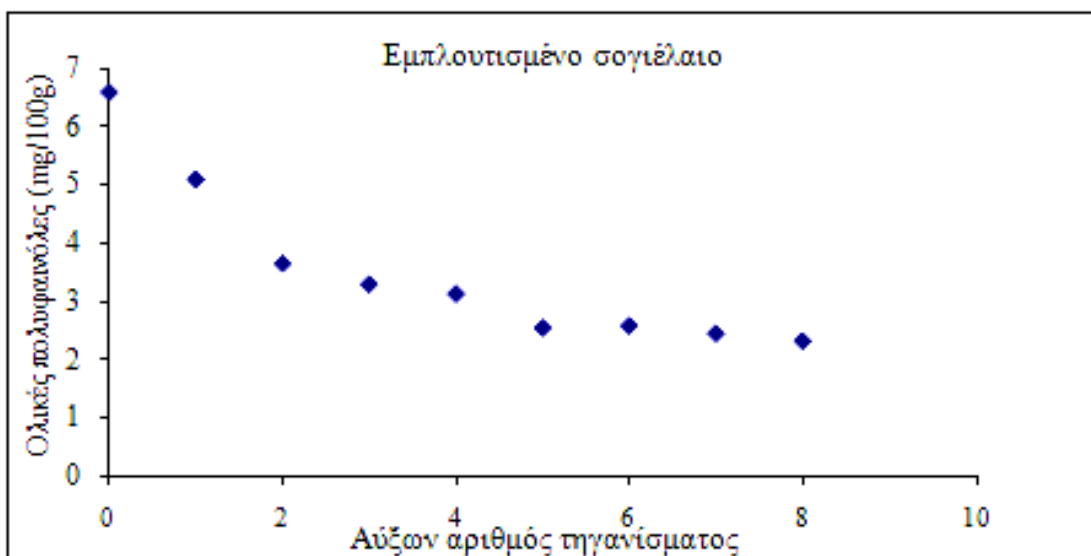
Τέλος, το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο του φρέσκου εμπλουτισμένου σογιέλαιου ήταν 6,6 mg / 100 g ελαίου. Οι τιμές στο πρώτο τηγάνισμα ήταν 5,1 mg / 100 g ελαίου, στο δεύτερο 3,6 mg / 100 g ελαίου, στο πέμπτο 2,5 mg / 100 g ελαίου και στο όγδοο 2,3 mg / 100 g ελαίου.



Σχήμα 6.1. Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο ελαιολάδου (εμπλουτισμένου και εμπορικού) κατά τα 8 διαδοχικά τηγανίσματα

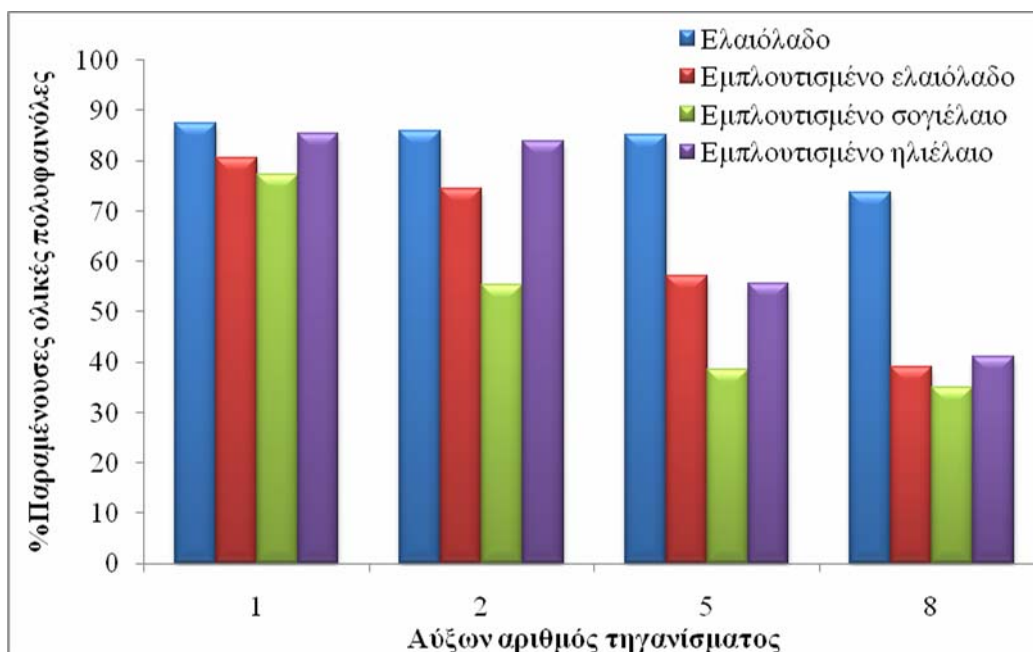


Σχήμα 6.2. Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο εμπλουτισμένου ηλιέλαιου κατά τα 8 διαδοχικά τηγανίσματα



Σχήμα 6.3 Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο εμπλουτισμένου σογιέλαιου κατά τα 8 διαδοχικά τηγανίσματα.

Όσον αφορά στις παραμένουσες ολικές πολυφαινόλες των εμπλουτισμένων ελαίων τηγανίσματος μετά το πέρας των διαδοχικών τηγανισμάτων, αυτές φαίνονται για κάθε έλαιο ξεχωριστά στο σχήμα που ακολουθεί (**Σχήμα 6.4**). Το παραμένον ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο υπολογίστηκε για κάθε έλαιο διαιρώντας την μέση τιμή Folin – Ciocalteu του τηγανισμένου ελαίου (Πίνακας 6.3) με την αντίστοιχη μέση τιμή Folin – Ciocalteu του φρέσκου ελαίου, πολλαπλασιαζόμενο επί 100. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται για το πρώτο, δεύτερο, πέμπτο και όγδοο τηγάνισμα.



Σχήμα 6.4: Παραμένουσες ολικές πολυφαινόλες (%) εμπλουτισμένων ελαίων κατά τα διαδοχικά τηγανίσματα.

Πιο συγκεκριμένα, το % παραμένον πολυφαινολικό περιεχόμενο του μη εμπλουτισμένου ελαιολάδου στο πρώτο τηγάνισμα βρέθηκε ίσο με 87,5 %, ενώ μετά το όγδοο τηγάνισμα ήταν της τάξης του 73,6%. Αντίστοιχα για το εμπλουτισμένο ελαιόλαδο το % παραμένον πολυφαινολικό περιεχόμενο ήταν της τάξης του 80,4% μετά το πρώτο τηγάνισμα, ενώ μετά το όγδοο βρέθηκε ότι ήταν της τάξης του 39,2%. Το % παραμένον πολυφαινολικό περιεχόμενο του εμπλουτισμένου ηλιέλαιου βρέθηκε ίσο με 85,5 % μετά το πρώτο τηγάνισμα, ενώ μετά το όγδοο ήταν της τάξης του 41%. Τέλος, το % παραμένον πολυφαινολικό περιεχόμενο του εμπλουτισμένου σογιέλαιου βρέθηκε ίσο με 77,3% μετά το πρώτο τηγάνισμα, ενώ μετά το όγδοο ήταν της τάξης του 34,8%. Συμπερασματικά φαίνεται ότι μεταξύ των εμπλουτισμένων ελαίων το εμπλουτισμένο ηλιέλαιο παρουσίασε την καλύτερη διατήρηση του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου, ενώ το εμπλουτισμένο σογιέλαιο τη μικρότερη. Η μείωση του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου που παρατηρείται σε κάθε τηγανισμένο έλαιο θα μπορούσε να αποδοθεί αφενός στην καταστροφή μέρους των πολυφαινολών για την προστασία του ελαίου από την οξειδωση και αφετέρου σε μετανάστευση των πολυφαινολών από το έλαιο στο τρόφιμο.

Αξίζει να αναφερθεί ότι στην παρούσα έρευνα το % παραμένον πολυφαινολικό περιεχόμενο του εμπλουτισμένου ελαιολάδου και ηλιέλαιου μετά το πρώτο τηγάνισμα βρέθηκε υψηλότερο συγκριτικά με άλλη έρευνα (Chiou et al, 2007) όπου χρησιμοποιήθηκαν ίδια έλαια με παρόμοιο βαθμό εμπλουτισμού με εκχύλισμα φύλλων ελιάς, αλλά για ρηχό τηγάνισμα. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να αποδοθεί στο γεγονός ότι κατά το ρηχό τηγάνισμα μεγαλύτερη επιφάνεια του

ελαίου έρχεται σε επαφή με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο διευκολύνοντας την οξείδωση και οδηγώντας έτσι σε καταστροφή μεγαλύτερου μέρους των περιεχόμενων στο έλαιο πολυφαινολών για την προστασία του.

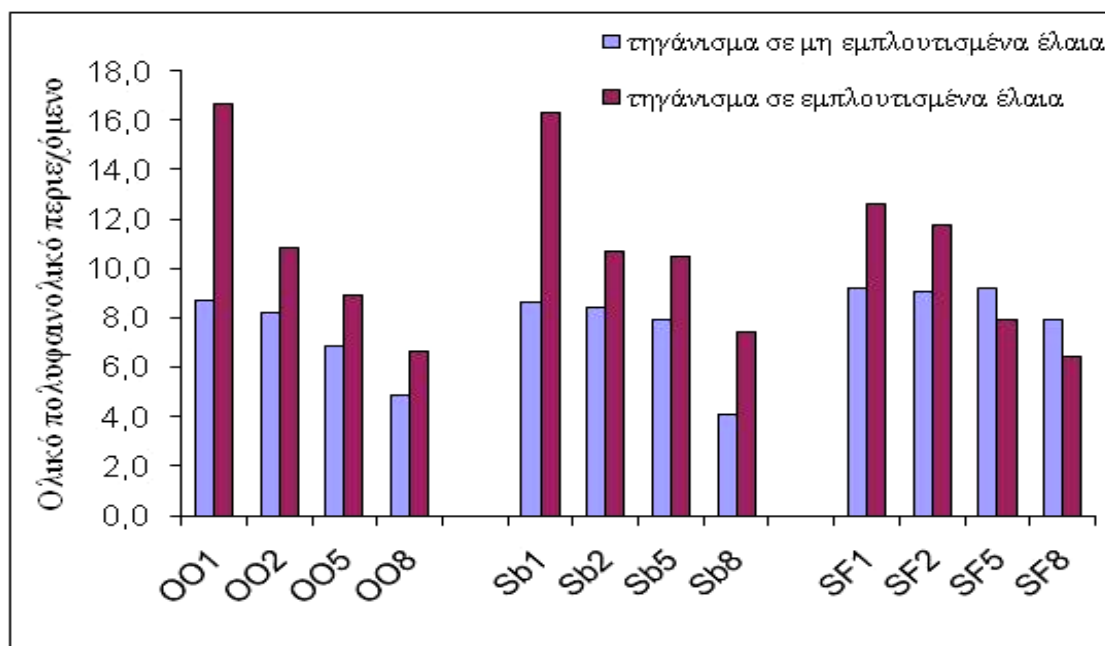
6.2.2. Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο τροφίμων

Το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο των πατατών που τηγανίστηκαν τόσο στα εμπορικά όσο και στα εμπλουτισμένα έλαια παρουσιάζεται στον **Πίνακα 6.4**. Τα αποτελέσματα αφορούν σε πατάτες του 1^{ου}, 2^{ου}, 5^{ου} και 8^{ου} τηγάνισματος. Με εξαίρεση το 5^ο και 8^ο τηγάνισμα πατατών σε ηλιέλαιο σε όλες τις περιπτώσεις οι πατάτες που τηγανίστηκαν σε εμπλουτισμένα έλαια είχαν υψηλότερο πολυφαινολικό περιεχόμενο από εκείνες που τηγανίστηκαν σε εμπορικά έλαια.

Σε όλα τα δείγματα πατάτας που τηγανίστηκαν παρατηρείται μείωση του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου κατά τα διαδοχικά τηγάνισματα (**Πίνακας 6.4, σχήμα 6.5**). Πιο συγκεκριμένα, το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο των πατατών που τηγανίστηκαν σε ελαιόλαδο ήταν 8,7 mg/100g πατάτας μετά το πρώτο τηγάνισμα, ενώ μετά το όγδοο ήταν 4,8 mg/100g πατάτας. Αντίστοιχα τα δείγματα πατάτας που τηγανίστηκαν στο εμπλουτισμένο ελαιόλαδο περιείχαν 16,6 mg πολυφαινολών/100g πατάτας μετά το πρώτο τηγάνισμα και 8,9 mg/100g πατάτας μετά το όγδοο τηγάνισμα. Η τιμή του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου των πατατών που τηγανίστηκαν σε μη εμπλουτισμένο ηλιέλαιο ήταν 9,2 mg / 100 g πατάτας μετά το πρώτο τηγάνισμα, ενώ μετά το όγδοο ήταν 7,9 mg/100g πατάτας. Αντίστοιχα οι πατάτες που τηγανίστηκαν στο εμπλουτισμένο ηλιέλαιο περιείχαν 12,6 mg/100g πατάτας μετά το πρώτο τηγάνισμα και 6,4 mg/100g πατάτας μετά το όγδοο τηγάνισμα. Τέλος η τιμή του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου των πατατών που τηγανίστηκαν σε μη εμπλουτισμένο σογιέλαιο ήταν 8,6 mg/100g πατάτας μετά το πρώτο τηγάνισμα και 4,1 mg/100g πατάτας μετά το όγδοο τηγάνισμα, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για τα δείγματα πατάτας που τηγανίστηκαν στο εμπλουτισμένο σογιέλαιο ήταν 16,3 mg/100g πατάτας και 7,4 mg/100g πατάτας.

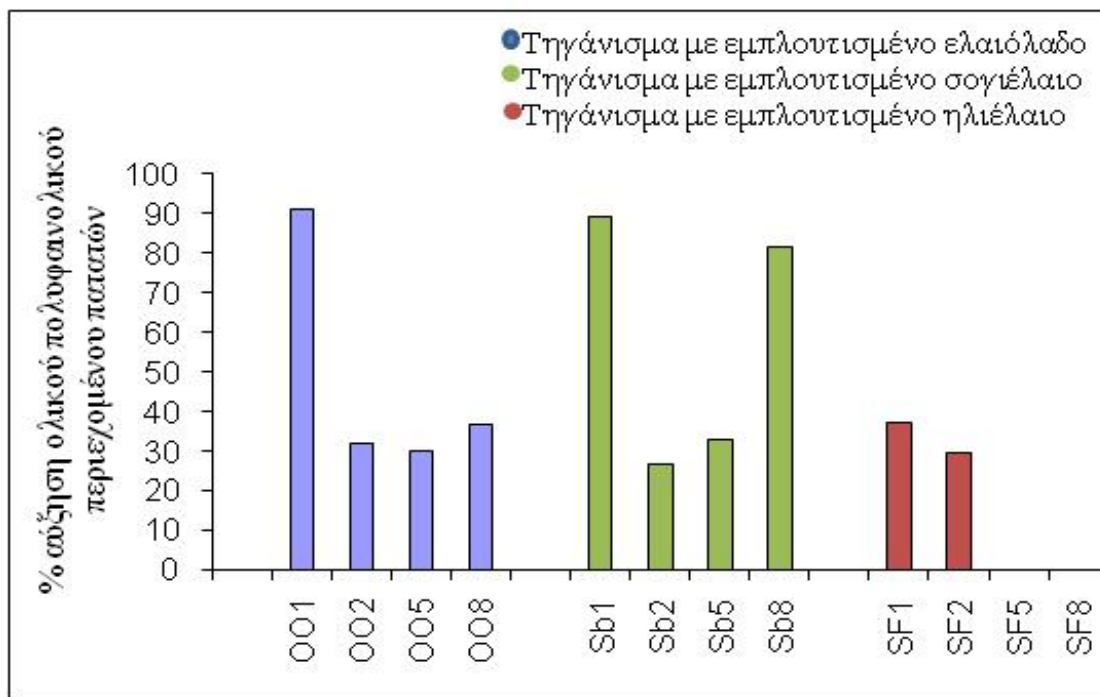
Πίνακας 6.4. Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο πατατών (mg/100g νωπής πατάτας).

Πατάτες τηγανισμένες σε:	Αύξων αριθμός τηγανίσματος	Πολυφαινολικό περιεχόμενο	Πατάτες τηγανισμένες σε:	Αύξων αριθμός τηγανίσματος	Πολυφαινολικό περιεχόμενο
Ελαιόλαδο	1	$8,7 \pm 0,3$	Εμπλουτισμένο ελαιόλαδο	1	$16,6 \pm 2,0$
	2	$8,2 \pm 1,0$		2	$10,9 \pm 0,7$
	5	$6,9 \pm 0,6$		5	$8,9 \pm 2,3$
	8	$4,8 \pm 0,1$		8	$6,6 \pm 0,5$
Ηλιέλαιο	1	$9,2 \pm 0,4$	Εμπλουτισμένο ηλιέλαιο	1	$12,6 \pm 0,8$
	2	$9,1 \pm 0,8$		2	$11,7 \pm 0,8$
	5	$9,2 \pm 0,0$		5	$7,9 \pm 0,4$
	8	$7,9 \pm 0,5$		8	$6,4 \pm 0,3$
Σογιέλαιο	1	$8,6 \pm 1,0$	Εμπλουτισμένο σογιέλαιο	1	$16,3 \pm 0,8$
	2	$8,4 \pm 0,3$		2	$10,7 \pm 1,7$
	5	$7,9 \pm 0,4$		5	$10,5 \pm 0,4$
	8	$4,1 \pm 0,9$		8	$7,4 \pm 2,3$



Σχήμα 6.5. Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο (mg/100g) πατατών που τηγανίστηκαν στους διάφορους τύπους ελαίων κατά τα τηγανίσματα 1°, 2°, 5°, 8°. (OO: ελαιόλαδο, Sb: σογιέλαιο, SF: ηλιέλαιο)

Η % αύξηση του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου των πατατών που τηγανίστηκαν στα εμπλουτισμένα έλαια παρουσιάζεται στο **Σχήμα 6.6** και υπολογίστηκε από τη διαφορά του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου των πατατών που τηγανίστηκαν σε κάποιο εμπλουτισμένο έλαιο μείον την τιμή Folin – Ciocalteu αυτών που τηγανίστηκαν στο αντίστοιχο μη εμπλουτισμένο, διαιρούμενο με τη δεύτερη και πολλαπλασιαζόμενο επί εκατό. Πιο συγκεκριμένα όσον αφορά την % αύξηση του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου των πατατών που τηγανίστηκαν στο εμπλουτισμένο ελαιόλαδο, βρέθηκε ότι είναι ίση με 91,2 % μετά το πρώτο τηγάνισμα και 36,8% μετά το όγδοο. Αντίστοιχα για τις πατάτες που τηγανίστηκαν σε εμπλουτισμένο ηλιέλαιο η αύξηση είναι της τάξης του 37,4 % μετά το πρώτο τηγάνισμα και για εκείνες που τηγανίστηκαν σε εμπλουτισμένο σογιέλαιο 89 % μετά το πρώτο τηγάνισμα και 81,6 % μετά το όγδοο τηγάνισμα.

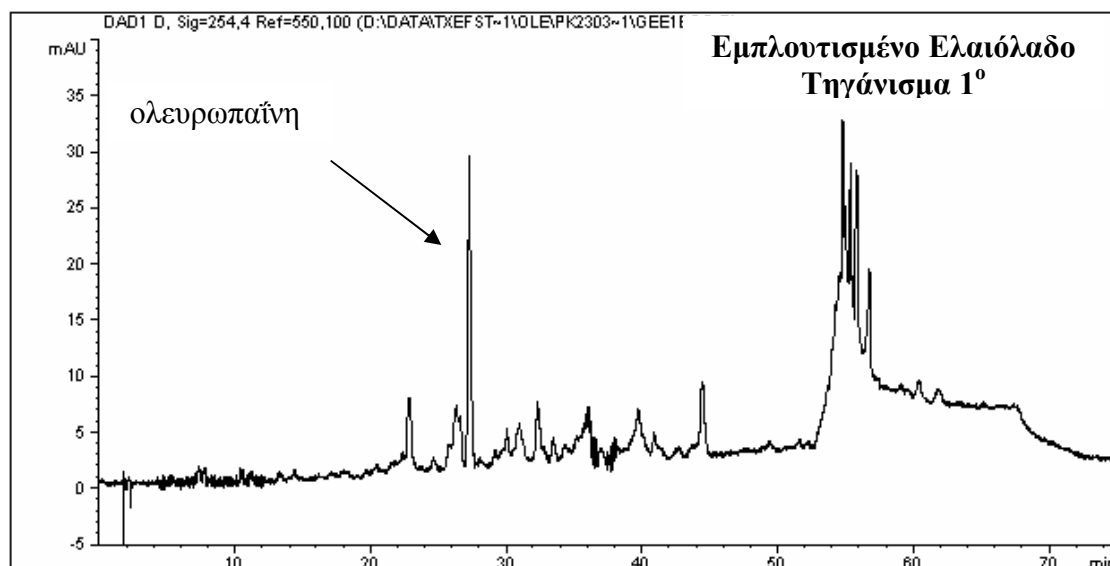


Σχήμα 6.6. % Αύξηση των ολικών πολυφαινόλων των πατατών που τηγανίστηκαν στους διάφορους τύπους ελαίων κατά τα τηγανίσματα 1^ο, 2^ο, 5^ο, 8^ο. (OO: ελαιόλαδο, Sb: σογιέλαιο, SF: ηλιέλαιο)

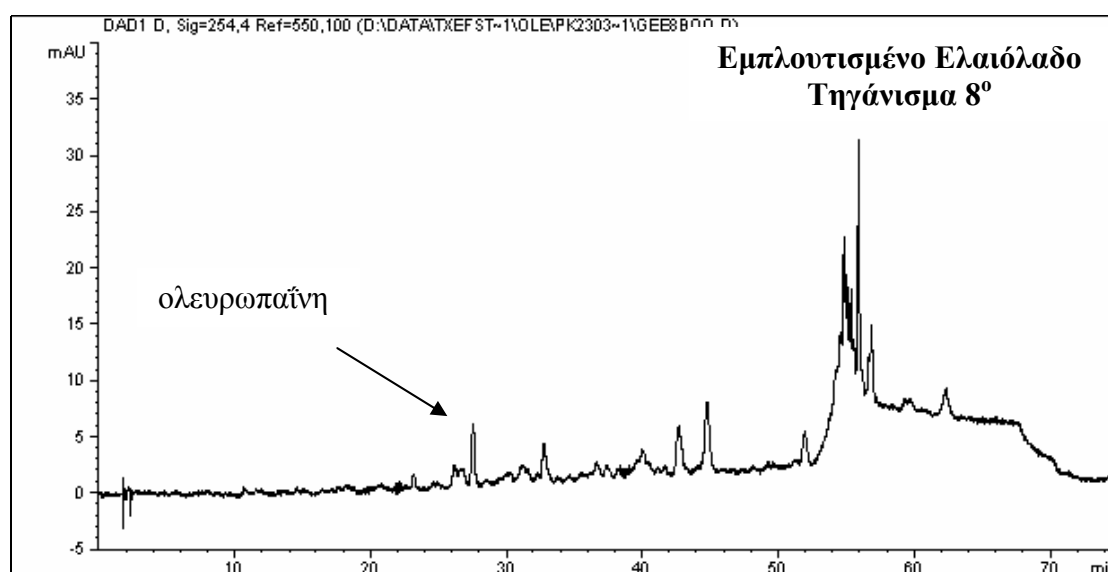
6.3 Περιεχόμενο ελαίων και τηγανισμένων τροφίμων σε ολεωρωπαΐνη

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της ολεωρωπαΐνης τόσο στα έλαια (φρέσκα και τηγανισμένα) όσο και στα τρόφιμα (τηγανισμένα) έγινε με HPLC αναστρόφου φάσεως, μετά από εκχύλισή της με μεθανόλη.

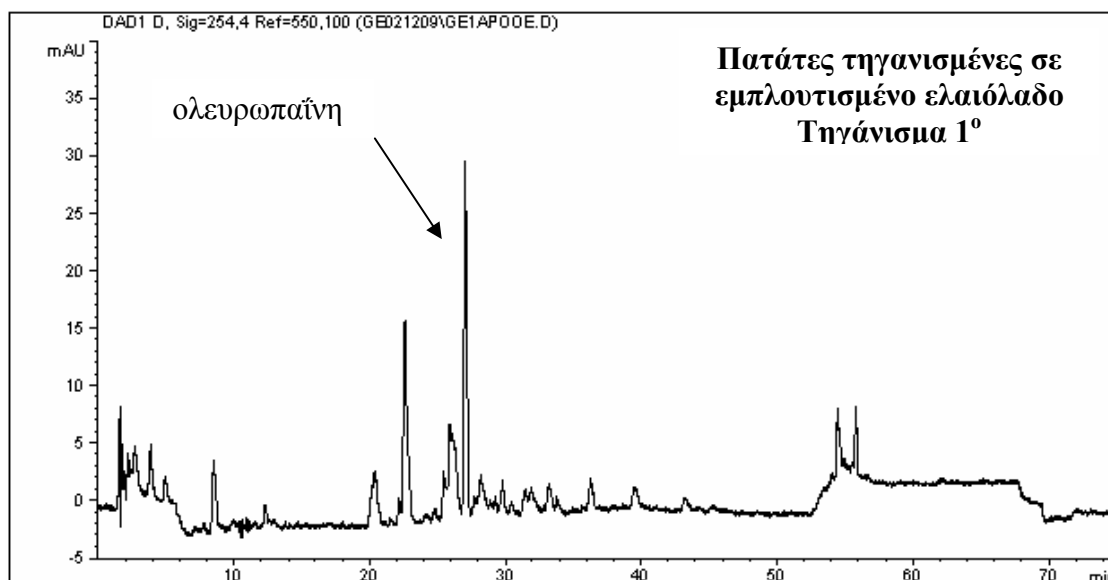
Στα σχήματα που ακολουθούν (**Σχήματα 6.7 - 6.14**) παρουσιάζονται τυπικά HPLC χρωματογραφήματα που ελήφθησαν κατά τον προσδιορισμό.



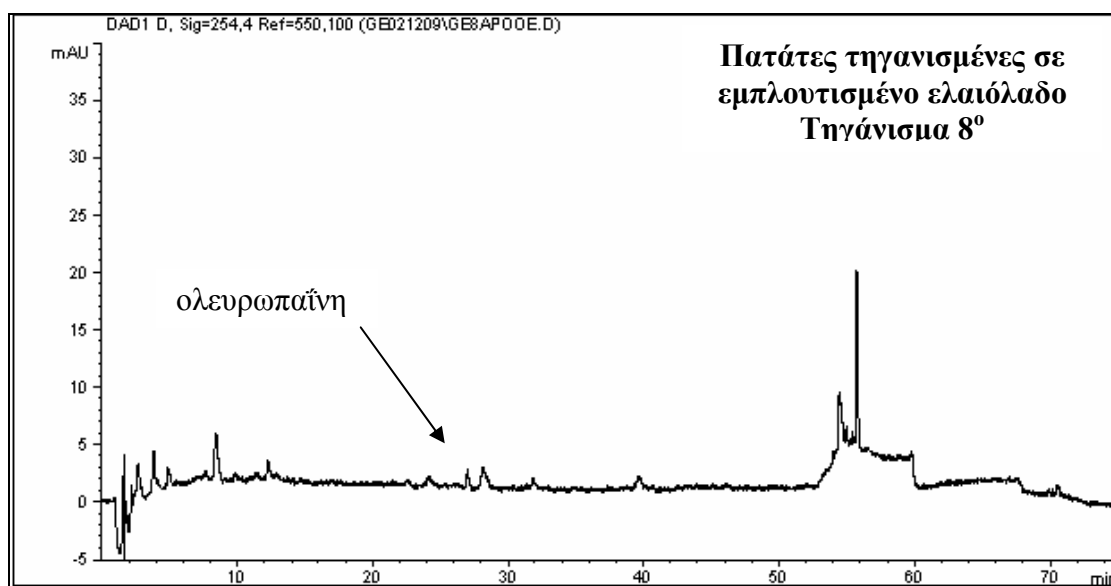
Σχήμα 6.7: Χρωματογράφημα HPLC εκχυλίσματος τηγανισμένου εμπλουτισμένου ελαιολάδου (1^ο τηγάνισμα).



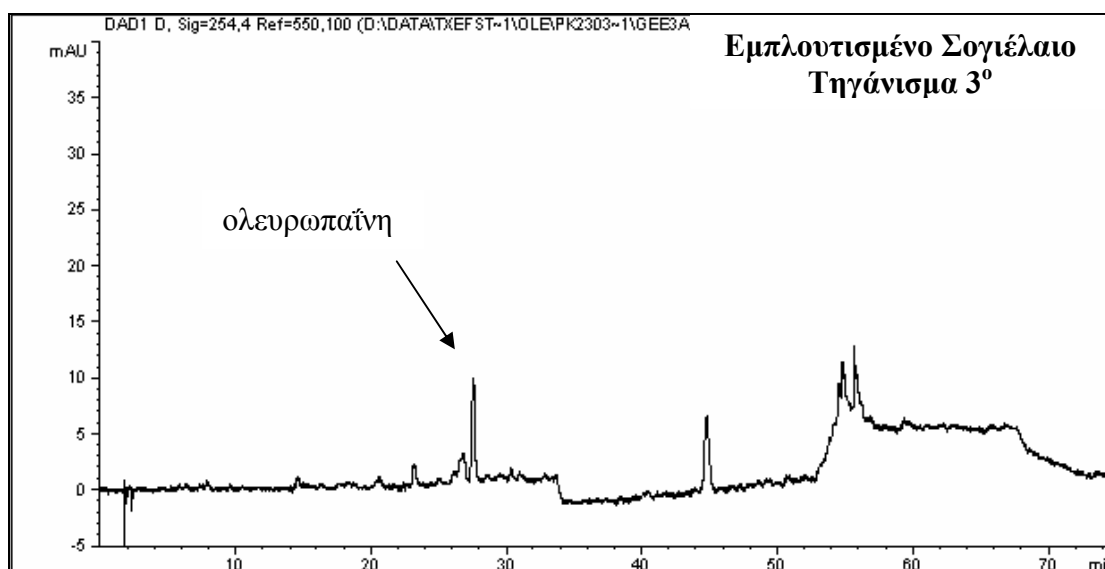
Σχήμα 6.8: Χρωματογράφημα HPLC εκχυλίσματος τηγανισμένου εμπλουτισμένου ελαιολάδου (8^ο τηγάνισμα)



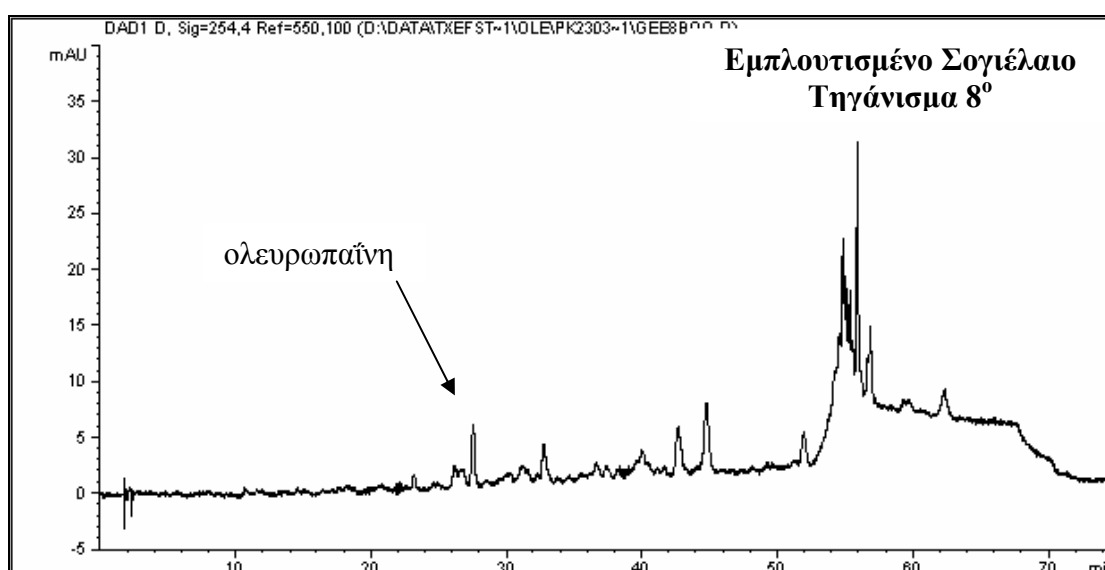
Σχήμα 6.9: Χρωματογράφημα HPLC εκχυλίσματος τηγανισμένων σε εμπλουτισμένο ελαιόλαδο πατατών (1^ο τηγάνισμα).



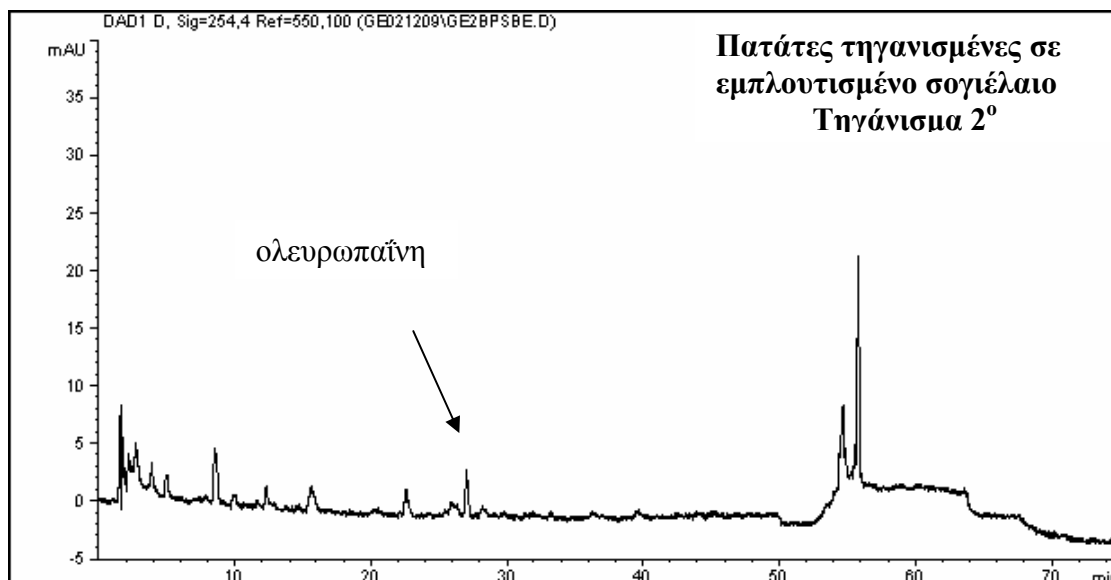
Σχήμα 6.10: Χρωματογράφημα HPLC εκχυλίσματος τηγανισμένων σε εμπλουτισμένο ελαιόλαδο πατατών (8^ο τηγάνισμα).



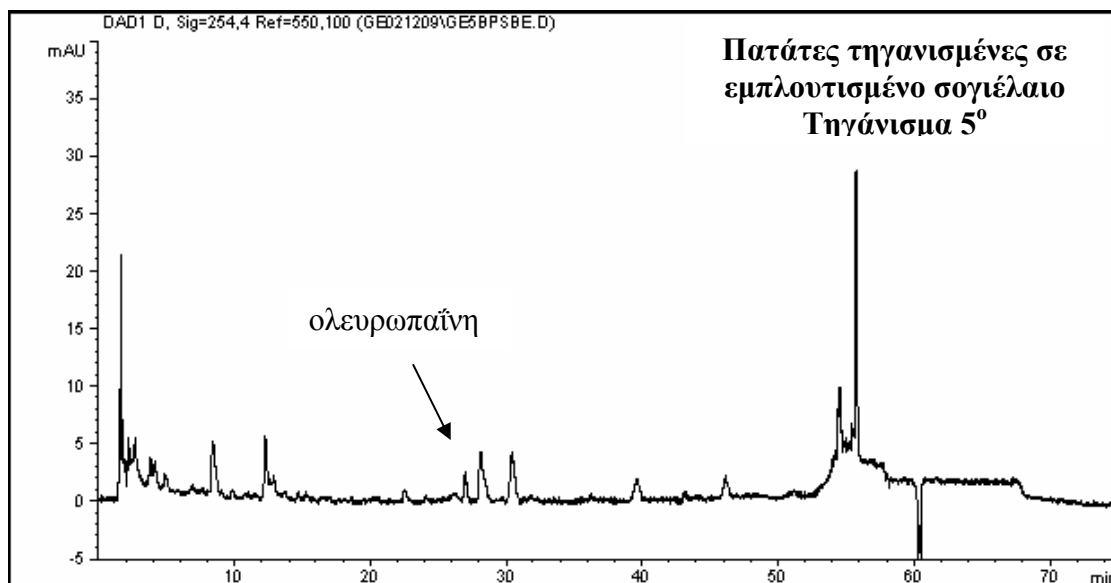
Σχήμα 6.11: Χρωματογράφημα HPLC εκχυλίσματος τηγανισμένου εμπλουτισμένου σογιέλαιου (3° τηγάνισμα)



Σχήμα 6.12: Χρωματογράφημα HPLC εκχυλίσματος τηγανισμένου εμπλουτισμένου σογιέλαιου (8° τηγάνισμα).



Σχήμα 6.13: Χρωματογράφημα HPLC εκχυλίσματος τηγανισμένων σε εμπλουτισμένο σογιέλαιο πατατών (2^ο τηγάνισμα).



Σχήμα 6.14: Χρωματογράφημα HPLC εκχυλίσματος τηγανισμένων σε εμπλουτισμένο σογιέλαιο πατατών (5^ο τηγάνισμα).

6.3.1 Περιεχόμενο ελαίων σε ολεωρωπαΐνη

Όλα τα εμπορικά έλαια που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη δεν περιείχαν ολεωρωπαΐνη. Ο εμπλουτισμός των ελαίων με εκχύλισμα φύλλων ελιάς οδήγησε στον εμπλουτισμό τους σε ολεωρωπαΐνη. Γενικά, όπως αναμενόταν, σε όλα τα έλαια παρατηρείται μείωση της περιεχόμενης ολεωρωπαΐνης κατά το τηγάνισμα η οποία είναι προοδευτική κατά τη διάρκεια των διαδοχικών τηγανισμάτων (πίνακας 6.5). Αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμα και μετά το 8^ο τηγάνισμα όλα τα έλαια περιείχαν ολεωρωπαΐνη.

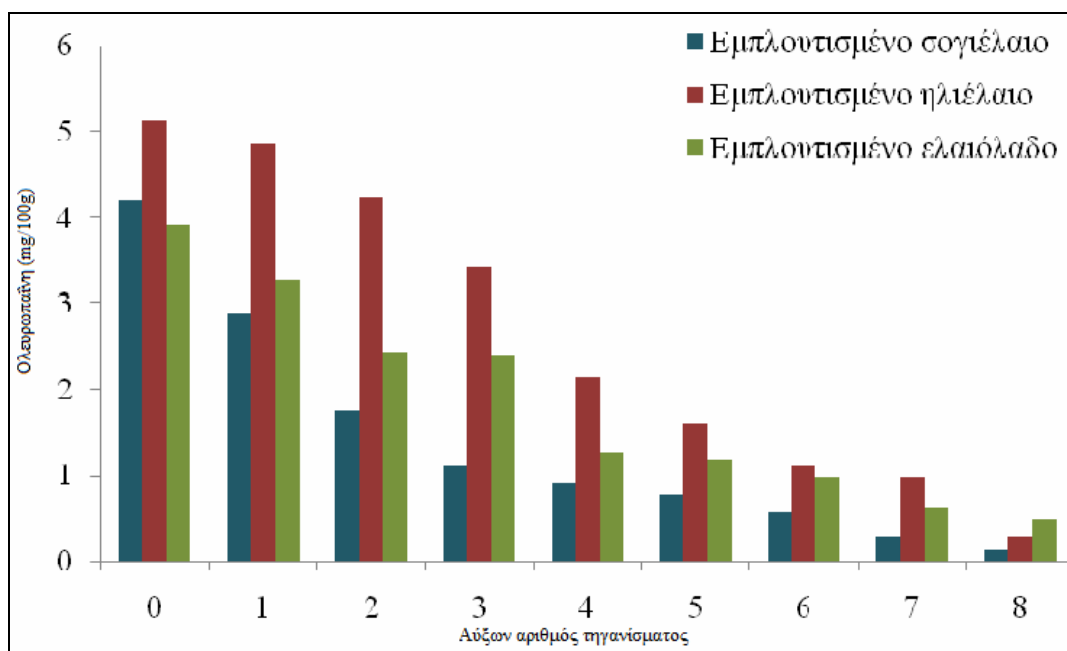
Πιο συγκεκριμένα η περιεχόμενη ολεωρωπαΐνη του φρέσκου εμπλουτισμένου ελαιολάδου βρέθηκε να είναι ίση με 3,9 mg/100g ελαίου, ενώ μετά το πρώτο τηγάνισμα η τιμή της μειώθηκε στα 3,3 mg/100g ελαίου, μετά το πέμπτο στα 1,3 mg/100g ελαίου και μετά το όγδοο στα 0,6 mg/100g ελαίου. Η περιεχόμενη ολεωρωπαΐνη του φρέσκου εμπλουτισμένου ηλιελαίου βρέθηκε να είναι ίση με 5,1 mg/100g ελαίου, ενώ μετά το πρώτο τηγάνισμα η τιμή της μειώθηκε στα 4,8 mg/100g ελαίου, μετά το πέμπτο στα 1,6 mg/100g ελαίου και μετά το όγδοο στα 0,3 mg/100g ελαίου. Αντίστοιχα όσο αναφορά στην περιεκτικότητα του φρέσκου σογιέλαιου σε ολεωρωπαΐνη, βρέθηκε ότι ήταν της τάξης των 4,2 mg/100g ελαίου, ενώ μετά το πρώτο τηγάνισμα μειώθηκε στα 2,3 mg/100g ελαίου, μετά το πέμπτο στα 0,8 mg/100g ελαίου και τέλος μετά το όγδοο στα 0,1 mg/100g ελαίου.

Σχηματική απεικόνιση της περιεχόμενης ολεωρωπαΐνης των ελαίων κατά τη διάρκεια των διαδοχικών τηγανισμάτων παρουσιάζεται στο **σχήμα 6.15**.

Πίνακας 6.5 Περιεκτικότητα εμπλουτισμένων ελαίων τηγανίσματος σε ολεωρωπαΐνη (mg /100 g ελαίου).

Έλαιο	Αύξων αριθμός τηγανίσματος	Ολεωρωπαΐνη (mg /100 g ελαίου)
Εμπλουτισμένο ελαιόλαδο	0	3,9 ± 0,00
	1	3,3 ± 0,54
	2	2,4 ± 0,32
	3	2,4 ± 0,04
	4	1,3 ± 0,75
	5	1,2 ± 0,04
	6	1,0 ± 0,18
	7	0,6 ± 0,08
	8	0,5 ± 0,25
Εμπλουτισμένο ηλιέλαιο	0	5,1 ± 0,00
	1	4,8 ± 1,03
	2	4,2 ± 0,13
	3	3,4 ± 0,13
	4	2,1 ± 0,34
	5	1,6 ± 0,15
	6	1,1 ± 0,02
	7	1,0 ± 0,18
	8	0,3 ± 0,05
Εμπλουτισμένο σογιέλαιο	0	4,2 ± 0,04
	1	2,9 ± 0,90
	2	1,8 ± 0,19
	3	1,1 ± 0,14
	4	0,9 ± 0,75
	5	0,8 ± 0,00
	6	0,7 ± 0,23
	7	0,3 ± 0,02
	8	0,1 ± 0,03

Αύξων αριθμός τηγανίσματος 0: φρέσκο έλαιο



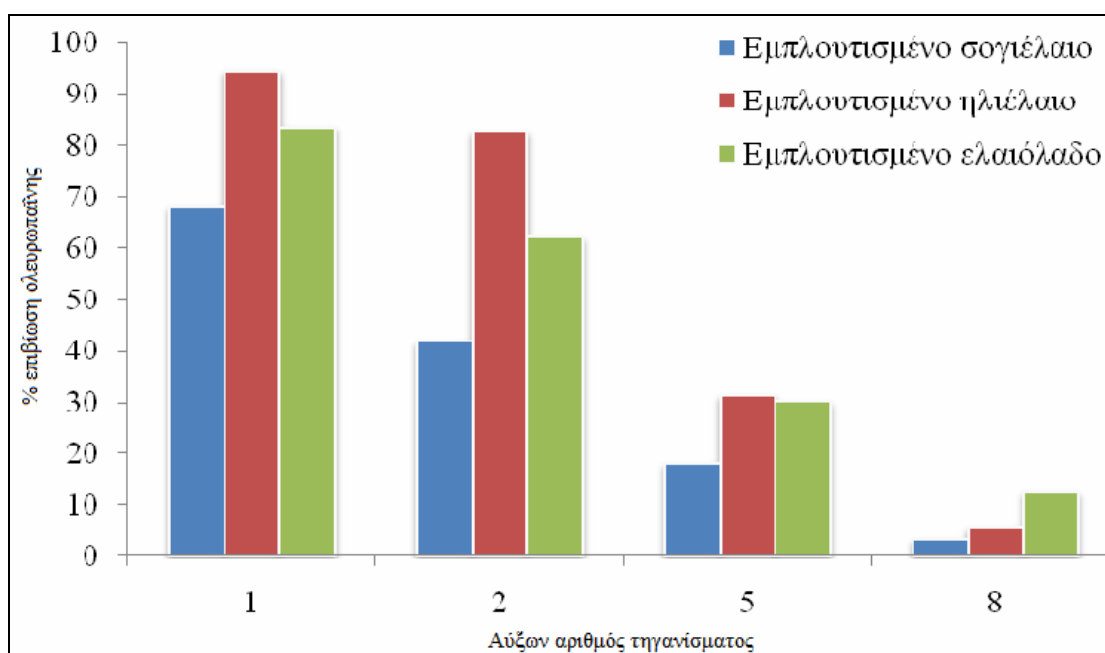
Σχήμα 6.15 Περιεκτικότητα εμπλουτισμένων ελαίων σε ολευρωπαΐνη κατά τα 8 διαδοχικά τηγανίσματα.

Όσον αφορά στην επιβίωση της περιεχόμενης στα έλαια τηγανίσματος ολευρωπαΐνης, αυτή φαίνεται για κάθε έλαιο ξεχωριστά στο **σχήμα 6.16**. Η % παραμένουσα ολευρωπαΐνη των ελαίων τηγανίσματος υπολογίστηκε για κάθε έλαιο διαιρώντας την τιμή της περιεχόμενης ολευρωπαΐνης του τηγανισμένου ελαίου με την αντίστοιχη τιμή του φρέσκου ελαίου, πολλαπλασιαζόμενο επί 100. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται για το πρώτο, δεύτερο, πέμπτο και όγδοο τηγάνισμα.

Πιο συγκεκριμένα, η ολευρωπαΐνη που παρέμεινε στο εμπλουτισμένο ελαιόλαδο μετά το πρώτο τηγάνισμα βρέθηκε ίση με 83,6 %, ενώ μετά το όγδοο τηγάνισμα ήταν της τάξης του 12,4%. Αντίστοιχα για το εμπλουτισμένο ηλιέλαιο η παραμένουσα ολευρωπαΐνη ήταν της τάξης του 94,4% μετά το πρώτο τηγάνισμα, ενώ μετά το όγδοο παρέμεινε μόνο το 5,7 % αυτής. Τέλος η % τιμή της ολευρωπαΐνης που παρέμεινε στο εμπλουτισμένο σογιέλαιο ήταν της τάξης του 68,1% μετά το πρώτο τηγάνισμα, ενώ παρέμεινε μόλις το 3,4% αυτής μετά το όγδοο τηγάνισμα.

Συμπερασματικά φαίνεται ότι μεταξύ των εμπλουτισμένων δειγμάτων ελαίου το εμπλουτισμένο ηλιέλαιο παρουσίασε την καλύτερη επιβίωση της περιεχόμενης ολευρωπαΐνης (94,4 %) μετά το πρώτο τηγάνισμα, ενώ το εμπλουτισμένο σογιέλαιο τη μικρότερη (68,1 %). Παρόλα αυτά μετά το όγδοο τηγάνισμα το εμπλουτισμένο ελαιόλαδο είναι εκείνο που φαίνεται πως διατηρεί το μεγαλύτερο ποσοστό της περιεχόμενης σε αυτό ολευρωπαΐνης (12,4%), συγκριτικά με τα άλλα δύο έλαια.

Η μείωση της περιεχόμενης ολεωρωπαΐνης που παρατηρείται σε κάθε τηγανισμένο έλαιο μπορεί να αποδοθεί στην καταστροφή μέρους της για την προστασία του ελαίου από την οξείδωση και πιθανόν σε μετανάστευσή της από το έλαιο στο τρόφιμο.



Σχήμα 6.16. % Επιβίωση της περιεχόμενης ολεωρωπαΐνης στα εμπλουτισμένα έλαια τηγανίσματος.

6.3.2 Περιεχόμενο τηγανισμένων πατατών σε ολεωρωπαΐνη

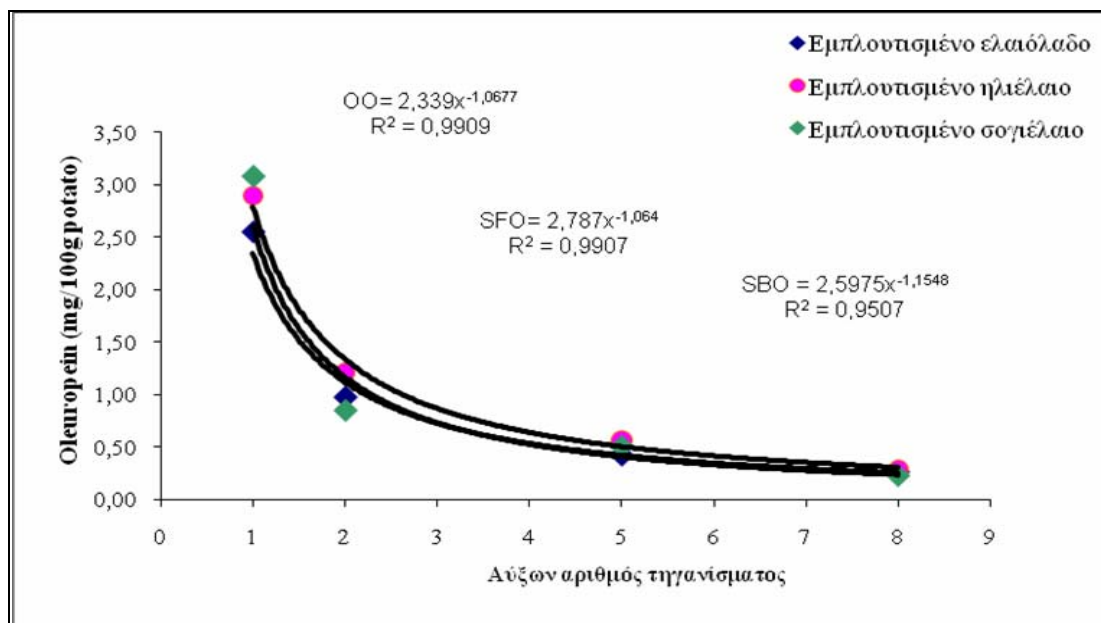
Το τηγάνισμα πατατών σε έλαια εμπλουτισμένα με εκχύλισμα φύλλων ελιάς πλούσιο σε ολεωρωπαΐνη οδήγησε στην παρασκευή πατατών που περιείχαν ολεωρωπαΐνη. Δείχθηκε λοιπόν ότι στην περίπτωση του βαθέως τηγανίσματος αντιοξειδωτικά του ελαίου τηγανίσματος μεταφέρονται στο τηγανισμένο τρόφιμο, σε συμφωνία με αποτελέσματα από άλλες μελέτες όπου αφορούσαν στην περίπτωση του εφάπαξ ρηχού τηγανίσματος σε εμπλουτισμένα έλαια (Chiou et al, 2007). Τα αποτελέσματα αυτά είναι επίσης σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του ρηχού τηγανίσματος λαχανικών (Kalogeropoulos et al, 2007) και ψαριών (Kalogeropoulos et al, 2007) σε παρθένο ελαιόλαδο. Σε όλα τα δείγματα πατάτας που τηγανίστηκαν παρατηρείται μείωση της περιεχόμενης ολεωρωπαΐνης κατά τα διαδοχικά τηγανίσματα (πίνακας 6.6, σχήμα 6.17). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται για το πρώτο, δεύτερο, πέμπτο και όγδοο τηγάνισμα. Δεδομένου ότι η περιεκτικότητα των ελαίων σε ολεωρωπαΐνη μειώνεται κατά τη διάρκεια των διαδοχικών τηγανισμάτων, η μείωση της περιεχόμενης ολεωρωπαΐνης των πατατών θα μπορούσε εν μέρει τουλάχιστον να αποδοθεί σε αυτόν τον παράγοντα.

Πιο συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα σε ολεωρωπαΐνη των πατατών που τηγανίστηκαν σε εμπλουτισμένο ελαιόλαδο βρέθηκε ότι ήταν ίση με 2,6 mg/100g πατάτας, μετά το πρώτο

τηγάνισμα, ενώ μετά το όγδοο ήταν 0,3 mg/100g πατάτας. Αντίστοιχα τα δείγματα πατάτας που τηγανίστηκαν στο εμπλουτισμένο ηλιέλαιο περιείχαν 2,9 mg ολεωρωπαΐνης/100g πατάτας μετά το πρώτο τηγάνισμα και 0,3 mg/100g πατάτας μετά το όγδοο τηγάνισμα. Τέλος η τιμή της περιεχόμενης ολεωρωπαΐνης των πατατών που τηγανίστηκαν σε εμπλουτισμένο σογιέλαιο ήταν 3,1 mg/100g πατάτας μετά το πρώτο τηγάνισμα και 0,2 mg/100g πατάτας μετά το όγδοο τηγάνισμα.

Πίνακας 6.6 Περιεκτικότητα σε ολεωρωπαΐνη (mg /100 g πατάτας) πατατών που τηγανίστηκαν σε εμπλουτισμένα έλαια.

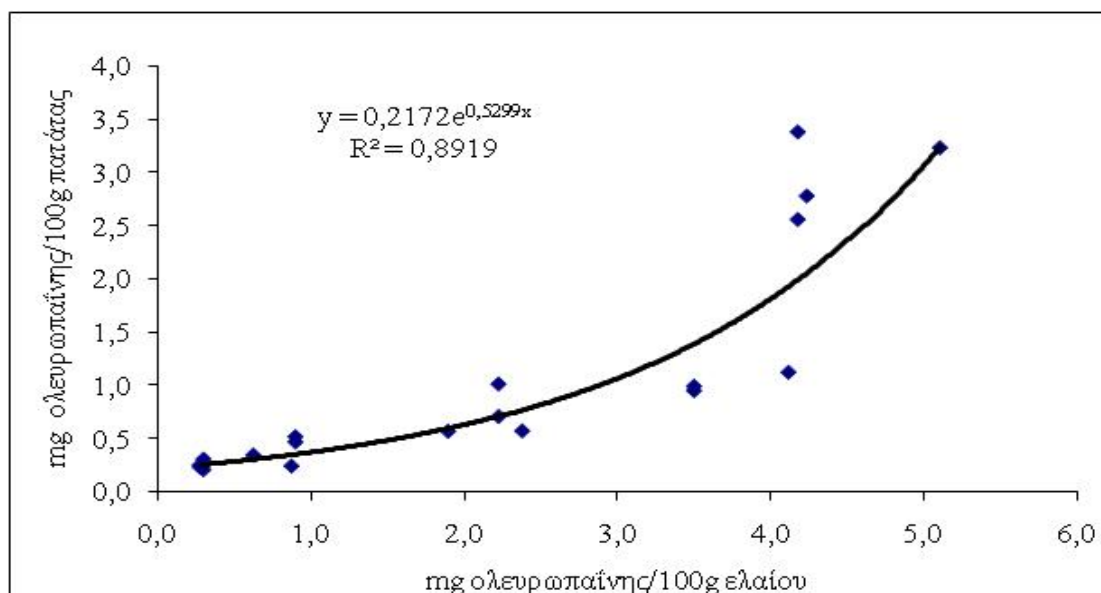
Πατάτες τηγανισμένες σε:	Αύξων αριθμός τηγανίσματος	Ολεωρωπαΐνη (mg/100g πατάτας)
Εμπλουτισμένο ελαιόλαδο	1	2,6 ± 0,00
	2	1,0 ± 0,04
	5	0,4 ± 0,06
	8	0,3 ± 0,05
Εμπλουτισμένο ηλιέλαιο	1	2,9 ± 0,47
	2	1,2 ± 0,13
	5	0,6 ± 0,00
	8	0,3 ± 0,07
Εμπλουτισμένο σογιέλαιο	1	3,1 ± 0,43
	2	0,9 ± 0,20
	5	0,5 ± 0,02
	8	0,2 ± 0,03



Σχήμα 6.17. Περιεκτικότητα σε ολευρωπαΐνη των πατατών που τηγανίστηκαν σε εμπλουτισμένα έλαια.

Όπως φαίνεται στο **σχήμα 6.17**, θα μπορούσε κανείς να παρατηρήσει μια εκθετική μείωση της περιεχόμενης ολευρωπαΐνης στις πατάτες κατά τα διαδοχικά τηγανίσματα ($R^2=0,9909$, $0,9907$, $0,9507$ για τις πατάτες που τηγανίστηκαν σε ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και σογιέλαιο αντίστοιχα), για όλα τα έλαια. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι ακόμα και μετά το όγδοο τηγάνισμα, εξακολουθεί να υπάρχει μικρή ποσότητα ολευρωπαΐνης στις τηγανισμένες πατάτες. Γενικά παρατηρείται ότι οι πατάτες δεν παρουσιάζουν κάποια σημαντική διαφοροποίηση στην περιεχόμενη ολευρωπαΐνη σε σχέση με τον τύπο – ακορεστότητα – του ελαίου στο οποίο τηγανίστηκαν. Συνεπώς δε φαίνεται ο τύπος του ελαίου να αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την περιεχόμενη ολευρωπαΐνη των πατατών.

Λαμβάνοντας υπ’όψιν την περιεχόμενη ολευρωπαΐνη σε πατάτες και έλαια μπορεί επιπλέον να παρατηρηθεί μια εξάρτηση της περιεχόμενης στις πατάτες ολευρωπαΐνης από την αντίστοιχη ποσότητα αυτής που περιέχεται στα έλαια (**σχήμα 6.18**). Δηλαδή φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα της ολευρωπαΐνης στα έλαια, καθώς προχωράμε από το όγδοο προς το πρώτο τηγάνισμα, τόσο αυξάνεται και στις πατάτες και μάλιστα μέσω μιας σχετικά καλής εκθετικής συσχέτισης.



Σχήμα 6.18 Απεικόνιση εξάρτησης της περιεχόμενης στις πατάτες ολευρωπαίνης από την αντίστοιχη περιεχόμενη ποσότητα των ελαίων

Στην περίπτωση του ρηχού τηγανίσματος πατατών σε εμπλουτισμένα έλαια (Chiou et al, 2007) είχεδειχθεί ότι η επιβίωση της ολευρωπαίνης μέσα στο τρόφιμο ήταν καλύτερη έναντι της επιβίωσης αυτής εντός του ελαίου. Προκειμένου να μελετηθεί το κατά πόσον τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης συνάδουν με αυτά του ρηχού τηγανίσματος θα πρέπει να υπολογιστεί η περιεχόμενη ολευρωπαίνη στο απορροφηθέν από την πατάτα έλαιο. Παρότι δεν έχουν λάβει χώρα ακριβείς υπολογισμοί του απορροφηθέντος από το τρόφιμο ελαίου – π.χ. μετά από εκχύλιση Soxhlet – εντούτοις υπάρχει μια εκτίμηση αυτού από τα σταθμικά δεδομένα των διαδοχικών τηγανισμάτων, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 5. Στον πίνακα που ακολουθεί (**Πίνακας 6.7**) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αφορούν στην εκτιμώμενη συγκέντρωση ολευρωπαίνης στο απορροφηθέν έλαιο καθώς και ο λόγος (A/E) των συγκεντρώσεων ολευρωπαίνης στο απορροφηθέν έλαιο (A) και στο έλαιο τηγανίσματος (E). Παρότι πρόκειται μόνο για μια εκτίμηση τα αποτελέσματα των υπολογισμών δείχνουν μια σαφή καλύτερη επιβίωση σε όλες τις περιπτώσεις ($A/E > 4$) της πολυφαινόλης αυτής εντός του ιστού του τροφίμου έναντι της επιβίωσης στο έλαιο τηγανίσματος ενώ και πάλι, σε συμφωνία με πρότερες μελέτες (Chiou et al, 2007), η εκλεκτική μεταφορά ολευρωπαίνης στο τρόφιμο δεν επιβεβαιώνεται.

Πίνακας 6.7. Περιεκτικότητα ολευρωπαΐνης στο εκτιμώμενο απορροφηθέν από το τρόφιμο έλαιο προς το έλαιο τηγανίσματος και λόγος συγκεντρώσεως στο απορροφηθέν έλαιο προς τη συγκέντρωση στο έλαιο τηγανίσματος (A/E)

		Ολευρωπαΐνη (mg/100g)			
Τηγάνισμα	% Απορροφηθέν έλαιο	Έλαιο (E)	Πατάτα	Απορροφηθέν έλαιο (A)	A/E
Ελαιόλαδο	1	3,9	2,6	42,1	10,8
	2	3,3	1	16,2	4,9
	5	1,3	0,4	6,5	5,0
	8	0,6	0,3	4,9	8,1
Ηλιέλαιο	1	5,1	2,9	47,7	9,4
	2	4,8	1,2	19,7	4,1
	5	2,1	0,6	9,9	4,7
	8	1	0,3	4,9	4,9
Σογιέλαιο	1	4,2	3,1	41,9	10,0
	2	2,9	0,9	12,2	4,2
	5	0,9	0,5	6,8	7,5
	8	0,3	0,2	2,7	9,0

6.4. Ποσοτικός προσδιορισμός των επιμέρους απλών πολυφαινολών στα έλαια τηγανίσματος και στα τρόφιμα

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των απλών πολυφαινολών τόσο στα έλαια (φρέσκα) όσο και στα τρόφιμα (τηγανισμένα) έγινε με GC/MS μετά από εκχύλισή τους με μεθανόλη. Η ποσότητα της κάθε πολυφαινόλης στα δείγματα προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας καμπύλες αναφοράς προτύπων πολυφαινολών.

Οι πολυφαινόλες που προσδιορίστηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν στα έλαια - εμπορικά και εμπλουτισμένα - καθώς και στις πατάτες είναι οι ακόλουθες: (1) τυροσόλη, (2) ομοβανιλική αλκοόλη, (3) βανιλικό οξύ, (4) πρωτοκατεχικό οξύ, (5) γαλλικό οξύ, (6) φερουλικό οξύ, (7) καφεϊκό οξύ, (8) σιναπικό οξύ, (9) ρεσβερατρόλη, (10) χρυσίνη, (11) ναριγκενίνη, (12) γενιστεΐνη, (13) χλωρογενικό οξύ, (14) κερκετίνη.

Επίσης προσδιορίστηκαν οι εξής πολυφαινόλες: (1) κινναμικό οξύ, (2) p-υδροξυ-φαινυλοξικό οξύ, (3) p-υδροξυ-βενζοϊκό, (4) φλωρετικό οξύ, (5) ομοβανιλικό οξύ, (6) ο-κουμαρικό οξύ, (7) συριγικό οξύ, (8) p-κουμαρικό οξύ, (9) επικατεχίνη, (10) κατεχίνη, (11) καμφερόλη, (12) μυρισετίνη, (13) βανιλίνη, οι ποσότητες των οποίων ήταν ίχνη μη αξιολογήσιμα.

6.4.1 Περιεχόμενες απλές πολυφαινόλες ελαίων

Γενικά σε όλα τα φρέσκα έλαια παρατηρείται διατήρηση ή μικρή αύξηση του περιεχομένου τους σε απλές πολυφαινόλες μετά τον εμπλουτισμό τους με το εκχύλισμα των φύλλων ελιάς (**πίνακας 6.8**). Πιο αναλυτικά οι ολικές απλές πολυφαινόλες του φρέσκου μη εμπλουτισμένου ελαιολάδου βρέθηκαν ίσες με 0,36 mg / 100 g ελαίου. Στο εμπλουτισμένο ελαιόλαδο αντίστοιχα οι ολικές απλές πολυφαινόλες βρέθηκαν ίσες με 0,41 mg/100g ελαίου. Μετά τον εμπλουτισμό το ελαιόλαδο εμπλουτίστηκε και σε άλλες πολυφαινόλες, τις οποίες δεν περιείχε το εμπορικό έλαιο. Αυτές είναι η ομοβανιλική αλκοόλη, το γαλλικό οξύ, η ρεσβερατρόλη, η γενιστεΐνη, το χλωρογενικό οξύ και η κερκετίνη. Οι απλές πολυφαινόλες του φρέσκου μη εμπλουτισμένου ηλιέλαιου βρέθηκαν ίσες με 0,10 mg / 100 g ελαίου ενώ στο εμπλουτισμένο ηλιέλαιο αντίστοιχα οι ολικές πολυφαινόλες βρέθηκαν ίσες με 0,26 mg/100g ελαίου. Μετά τον εμπλουτισμό το ηλιέλαιο εμπλουτίστηκε σε πρωτοκατεχικό οξύ, σιναπικό, ναριγκεΐνη, γενιστεΐνη και κερκετίνη, που δεν περιείχε το αρχικό εμπορικό έλαιο. Τέλος οι απλές ολικές πολυφαινόλες του φρέσκου μη εμπλουτισμένου σογιέλαιου βρέθηκαν ίσες με 0,08 mg / 100 g ελαίου, και 0,22 mg/100g μετά τον εμπλουτισμό του ελαίου. Το εμπλουτισμένο σογιέλαιο περιείχε και μικρές ποσότητες γαλλικού και πρωτοκατεχικού οξέος, ρεσβερατρόλης, σιναπικού και χλωρογενικού οξέος, γενιστεΐνης, κερκετίνης και ναριγκεΐνης, πολυφαινολικά συστατικά που δεν περιείχε το αρχικό εμπορικό έλαιο.

Πίνακας 6.8 Περιεχόμενες απλές πολυφαινόλες φρέσκων εμπορικών και εμπλουτισμένων ελαίων**Πολυφαινόλες φρέσκων ελαίων (mg / 100 g ελαίου)**

Εμπορικά Έλαια:	τυροσόλη	οιμοβανιλική αλκοόλη	βανιλλικό	πρωτοκατεχικό	γαλλικό	φερουλικό	καφεϊκό	σιναπικό	ρεσβερατρόλη	χρυσίνη	ναριγκενίνη	γενιστεΐνη	χλωρογενικό	κερκετίνη	Σύνολο
Ελαιόλαδο	0,19 ± 0,00	tr	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	tr	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	tr	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	tr	tr	tr	0,36 ± 0,01
Ηλιέλαιο	tr	tr	0,01 ± 0,01	tr	tr	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	tr	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,00	tr	tr	tr	tr	0,10 ± 0,01
Σογιέλαιο	tr	tr	0,01 ± 0,01	tr	tr	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	tr	tr	0,01 ± 0,00	tr	tr	tr	tr	0,08 ± 0,02
Εμπλουτισμένα Έλαια:															
Ελαιόλαδο	0,15 ± 0,04	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,41 ± 0,02
Ηλιέλαιο	tr	tr	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	tr	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,02	0,03 ± 0,00	tr	0,02 ± 0,00	0,26 ± 0,02
Σογιέλαιο	tr	tr	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,02	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,02 ± 0,01	0,22 ± 0,00

tr = traces, ίχνη μη αξιολογήσιμα

6.4.2 Περιεχόμενες απλές πολυφαινόλες πατατών

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των απλών πολυφαινολών στις τηγανισμένες πατάτες τόσο στα εμπορικά, όσο και στα εμπλουτισμένα έλαια έγινε με GC – MS μετά από εκχύλιση τους με μεθανόλη, για το πρώτο τηγάνισμα.

Γενικά παρατηρείται διατήρηση ή μικρή αύξηση των συγκεντρώσεων των απλών πολυφαινολών των πατατών που τηγανίστηκαν στα εμπλουτισμένα έλαια, συγκριτικά με εκείνες, οι οποίες τηγανίστηκαν στα αντίστοιχα μη εμπλουτισμένα (πίνακας 6.9).

Πιο αναλυτικά οι πατάτες που τηγανίστηκαν σε ελαιόλαδο περιείχαν 0,34 mg απλών πολυφαινολών/100g πατάτας, με κυρίαρχη πολυφαινόλη το χλωρογενικό οξύ (0,06 mg/100g πατάτας), ενώ ακολουθούσαν το καφεϊκό και το φερουλικό οξύ σε συγκεντρώσεις 0,05 και 0,05 mg/100g αντίστοιχα. Οι πατάτες που τηγανίστηκαν σε εμπλουτισμένο ελαιόλαδο περιείχαν, 0,35 mg απλών πολυφαινολών/100 g πατάτας με το χλωρογενικό οξύ να κυμαίνεται στα 0,09 mg/100g πατάτας. Το χλωρογενικό οξύ έχει αποδειχθεί και από άλλες μελέτες ότι είναι η κύρια πολυφαινόλη των πατατών (Kalogeropoulos 2007), η οποία προϋπάρχει στο τρόφιμο. Παρόλο που δεν υπήρξε σημαντική διαφορά ως προς το ολικό περιεχόμενο απλών πολυφαινολών των πατατών που τηγανίστηκαν σε εμπλουτισμένο ελαιόλαδο, συγκριτικά με εκείνες που τηγανίστηκαν στο μη εμπλουτισμένο, εντούτοις παρατηρείται εμπλουτισμός των πρώτων με κερκετίνη, πολυφαινόλη που δεν περιείχαν οι πατάτες που τηγανίστηκαν στο μη εμπλουτισμένο έλαιο.

Οι πατάτες που τηγανίστηκαν σε ηλιέλαιο περιείχαν 0,19 mg απλών πολυφαινολών/100g πατάτας, με τη συγκέντρωση του χλωρογενικού οξέος να ανέρχεται στα 0,10 mg/100g πατάτας. Μετά τον εμπλουτισμό του ηλιέλαιου, οι πατάτες που τηγανίστηκαν σε αυτό περιείχαν 0,29 mg απλών πολυφαινολών/100g πατάτας, ενώ η συγκέντρωση του χλωρογενικού οξέος βρέθηκε ίση με 0,11 mg/100g πατάτας. Οι πατάτες που τηγανίστηκαν στο εμπλουτισμένο ηλιέλαιο, φάνηκε πως εμπλουτίστηκαν σε κερκετίνη, χρυσίνη, σινναπικό οξύ και ρεσβερατρόλη, πολυφαινολικά συστατικά που δεν περιείχαν όταν τηγανίστηκαν στο αντίστοιχο εμπορικό έλαιο.

Τέλος όσον αφορά τις πατάτες που τηγανίστηκαν στο εμπορικό σογιέλαιο, βρέθηκε ότι περιείχαν 0,19 mg απλών πολυφαινολών/100g πατάτας με την συγκέντρωση του χλωρογενικού οξέος να είναι 0,03 mg/100g πατάτας. Αντίστοιχα εκείνες που τηγανίστηκαν στο εμπλουτισμένο έλαιο περιείχαν 0,32 mg απλών πολυφαινολών/100g πατάτας, εκ των οποίων τα 0,11 mg/100g πατάτας αντιστοιχούσαν στο χλωρογενικό οξύ.

Πρέπει να σημειωθεί ότι στο σύνολο των πολυφαινολών κάθε πατάτας συνυπολογίστηκε και η συγκέντρωση του χλωρογενικού οξέος.

Πίνακας 6.9 Περιεχόμενες απλές πολυφαινόλες πατατών που τηγανίστηκαν τόσο σε εμπορικά όσο και σε εμπλουτισμένα έλαια (τηγάνισμα 1^ο)

Πολυφαινόλες (mg / 100 g νωπής πατάτας)																	
Τηγανισμένες σε εμπορικά έλαια:	τυροσόλη	ομοβανιλική αλκοόλη	βανιλικό	πρωτοκατεχικό	γαλλικό	φερουλικό	καφεϊκό	σιναπικό	ρεσβερατρόλη	χρυσίνη	ναριγκενίνη	γενιστεΐνη	χλωρογενικό	κερκετίνη	Σύνολο		
Ελαιόλαδο	0,01	tr	0,02	0,01	0,02	0,05	0,05	0,04	tr	0,03	0,04	tr	0,06	tr	0,34		
	±		±	±	±	±	±	±		±	±		±				
Ηλιέλαιο	0,00	tr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	tr	0,00	0,00	tr	0,01	tr	0,02		
			0,02	0,01		0,04	0,04						0,10				
			±	±	tr	±	±	tr		tr	tr		tr		tr	±	tr
Σογιέλαιο	tr	tr	0,01	0,01		0,04	0,04	0,03	tr	0,01	0,02	tr	0,03	tr	0,19		
			±	±	tr	±	±	±		±	±		±		tr	±	
			0,00	0,00		0,00	0,00	0,00							0,02		0,02
Τηγανισμένες σε εμπλουτισμένα έλαια:																	
Ελαιόλαδο	0,02	tr	0,02	0,01	0,02	0,04	0,04	0,03	tr	0,03	0,03	tr	0,09	0,02	0,35		
	±		±	±	±	±	±	±		±	±		±	±	±		
Ηλιέλαιο	0,00	tr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	tr	0,00	0,00	tr	0,00	0,01	0,01		
			0,02	0,01		0,04	0,04	0,04		0,01	0,01			0,11	0,01	0,29	
			±	±	tr	±	±	±		±	±		tr	tr	±	±	±
Σογιέλαιο	tr	tr	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	tr	0,02		tr	0,02	0,00	0,00		
			0,02	0,01	0,01	0,05	0,05	0,04						0,11	0,02	0,32	
			±	±	±	±	±	±		tr	tr		tr	tr	±	±	±
Σογιέλαιο			0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00					0,01	0,00	0,00		

tr=traces, ίχνη μη ανιχνεύσιμα

6.5. Διατροφική αξιολόγηση πατατών τηγανισμένων σε εμπλουτισμένα έλαια ως προς το πολυφαινολικό τους περιεχόμενο

Η μερίδα εστιατορίου για τις τηγανητές πατάτες αντιστοιχεί περίπου σε 200g. Συνεπώς, η κατανάλωση μιας μερίδας τηγανητών πατατών σε κάθε ένα από τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη ως έλαια τηγανίσματος, έχει ως αποτέλεσμα την πρόσληψη των ποσοτήτων αντιοξειδωτικών που παρουσιάζονται στον **πίνακα 6.10**.

Φαίνεται ότι η κατανάλωση μίας μερίδας τηγανισμένων σε μη εμπλουτισμένο ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και σογιέλαιο πατατών -1^ο έως 8^ο τηγάνισμα- θα οδηγήσει σε πρόσληψη ολικών πολυφαινολών που αντιστοιχούν στο 35-76%, 57-80% και 29-75% αντίστοιχα της εκτιμώμενης ημερήσιας πρόσληψης των 23-28 mg φλαβονών και φλαβονοειδών για τις Κάτω Χώρες (Ross and Kasum, 2002). Οι τιμές που προκύπτουν για την κατανάλωση μίας μερίδας τηγανισμένων στα αντίστοιχα εμπλουτισμένα έλαια πατατών είναι 64-145%, 46-110% και 53-142%. Οι τιμές αυτές είναι έως και περίπου δύο φορές (1,9) μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των μη εμπλουτισμένων, ενώ φαίνεται ότι μπορούν ακόμα και να υπερκαλύψουν την εν λόγω εκτιμώμενη ημερήσια πρόσληψη. Στη σύγκριση αυτή αξίζει να σημειωθεί ότι η πρόσληψη ολεωρωπαΐνης μπορεί να αποτελέσει το 2-22%, 2-25% και 2-27% της ημερήσιας εκτιμώμενης πρόσληψης, όταν οι πατάτες τηγανίζονται σε εμπλουτισμένο ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και σογιέλαιο αντίστοιχα (Ross and Kasum, 2002). Όσον αφορά στην εκτιμώμενη ημερήσια πρόσληψη πολυφαινολών για την παραδοσιακή Ελληνική δίαιτα (118,6 mg), οι ολικές πολυφαινόλες που θα προσληφθούν από την κατανάλωση μίας μερίδας πατατών τηγανισμένων στα μη εμπλουτισμένα ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και σογιέλαιο, θα αντιστοιχούν στο 8-15%, 13-15% και 7-15% αυτής, ενώ οι ολικές πολυφαινόλες που θα προσληφθούν από την κατανάλωση μίας μερίδας πατατών, τηγανισμένων στα αντίστοιχα εμπλουτισμένα έλαια θα αποτελεί το 15-28%, 11-21% και 12-28% αυτής (Vasilopoulou et al, 2005).

Πίνακας 6.10: Διατροφική πρόσληψη πολυφαινολών από την κατανάλωση μιας μερίδας πατατών που τηγανίσθηκαν στα έλαια της παρούσας μελέτης.

Τηγανισμένες σε:	Αριθμός τηγανισμάτων	Διατροφική πρόσληψη πολυφαινολών						
		Αντιοξειδωτικά (mg/200g)		% ΕΗΠ*				
		Ολικές πολυφαινόλες	Ολευρωπαΐνη	Ολικές πολυφαινόλες		Ολευρωπαΐνη		
Εμπορικά έλαια:			23mg	28mg	GR (118,6mg)	23mg	28mg	
Ελαιόλαδο	1	17,4	76	62	15	-	-	
	8	9,7	42	35	8	-	-	
Ηλιέλαιο	1	18,4	80	66	15	-	-	
	8	15,9	69	57	13	-	-	
Σογιέλαιο	1	17,2	75	62	15	-	-	
	8	8,1	35	29	7	-	-	
Εμπλουτισμένα έλαια:								
Ελαιόλαδο	1	33,3	5,1	145	119	28	22	18
	8	17,8	0,5	78	64	15	2	2
Ηλιέλαιο	1	25,2	5,8	110	90	21	25	21
	8	12,9	0,6	56	46	11	3	2
Σογιέλαιο	1	32,7	6,2	142	117	28	27	22
	8	14,8	0,5	64	53	12	2	2

* Αναφέρεται στο ποσοστό της ημερήσιας εκτιμώμενης πρόσληψης αντιοξειδωτικών ουσιών, που καλύπτει η κατανάλωση μιας μερίδας πατατών τηγανισμένων στο αντίστοιχο έλαιο τηγανίσματος.

Κεφάλαιο 7^ο

Συμπεράσματα

- ❖ Το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο των φρέσκων ελαίων αυξήθηκε με τον εμπλουτισμό και για τους τρεις τύπους ελαίων.
- ❖ Το τηγάνισμα προκάλεσε μείωση του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου τόσο στο ελαιόλαδο πριν τον εμπλουτισμό του όσο και σε όλα τα εμπλουτισμένα έλαια. Εν τούτοις σε όλα τα εμπλουτισμένα έλαια και το ελαιόλαδο προσδιορίζονται πολυφαινολικά συστατικά ακόμη και μετά τη διαδικασία των 8 διαδοχικών τηγανισμάτων.
- ❖ Το % παραμένον πολυφαινολικό περιεχόμενο των εμπλουτισμένων ελαίων μετά το πρώτο τηγάνισμα, κυμάνθηκε από 77,3% για το σογιέλαιο έως 85,5% για το ηλιέλαιο, ενώ μετά το όγδοο τηγάνισμα κυμάνθηκε από 34,8% για το σογιέλαιο έως 41% για το ηλιέλαιο.
- ❖ Το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο των πατατών που τηγανίστηκαν σε εμπλουτισμένα έλαια, ήταν υψηλότερο από εκείνο των πατατών που τηγανίστηκαν στα αντίστοιχα εμπορικά έλαια, ενώ σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται μείωσή του κατά τα διαδοχικά τηγανίσματα.
- ❖ Ο εμπλουτισμός των ελαίων με εκχύλισμα φύλλων ελιάς οδήγησε στον εμπλουτισμό τους σε ολεωρωπαΐνη, ενώ παρατηρήθηκε προοδευτική μείωση της συγκέντρωσής της κατά τη διάρκεια των διαδοχικών τηγανισμάτων.
- ❖ Ακόμα και μετά το 8^ο τηγάνισμα όλα τα εμπλουτισμένα έλαια περιείχαν ολεωρωπαΐνη.
- ❖ Το τηγάνισμα πατατών σε έλαια εμπλουτισμένα με εκχύλισμα φύλλων ελιάς πλούσιο σε ολεωρωπαΐνη οδήγησε στην παρασκευή πατατών που περιείχαν ολεωρωπαΐνη.
- ❖ Η περιεχόμενη στις πατάτες ολεωρωπαΐνη μειώθηκε εκθετικά κατά τα διαδοχικά τηγανίσματα για όλα τα έλαια, ενώ ακόμα και μετά το όγδοο τηγάνισμα, εξακολουθεί να υπάρχει μικρή ποσότητα αυτής στις τηγανισμένες πατάτες.
- ❖ Η κατανάλωση μίας μερίδας τηγανισμένων πατατών σε κάθε ένα από τα εμπλουτισμένα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη ως έλαια τηγανίσματος, έχει ως αποτέλεσμα την πρόσληψη μεγαλύτερων ποσοτήτων πολυφαινολών και ολεωρωπαΐνης, σε σχέση με την κατανάλωση μιας μερίδας πατατών τηγανισμένων σε κάποιο μη εμπλουτισμένο έλαιο.

Παραρτήματα

Πίνακες

	Σελίδα
Πίνακας 1.1 Μέση σύσταση ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα	7
Πίνακας 1.2 Κύρια τριγλυκερίδια ελαιολάδου	8
Πίνακας 1.3 Μέση περιεκτικότητα του ηλιέλαιου σε λιπαρά οξέα	12
Πίνακας 1.4 Κύρια τριγλυκερίδια ηλιέλαιου	13
Πίνακας 1.5 Μέση περιεκτικότητα του σογιέλαιου σε λιπαρά οξέα	15
Πίνακας 1.6 Περιεκτικότητα σογιέλαιου σε τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες	15
Πίνακας 1.7 Περιεκτικότητα σογιέλαιου σε φυτοστερόλες	16
Πίνακας 3.1 Διατροφική σύσταση πατάτας	31
Πίνακας 3.2 Περιεκτικότητα ωμών και τηγανισμένων πατατών σε φυτοστερόλες	34
Πίνακας 3.3 Περιεκτικότητα ωμού και τηγανισμένου τροφίμου σε πολυφαινόλες	35
Πίνακας 3.4 Περιεκτικότητα ωμών και τηγανισμένων πατατών σε σκουαλένιο	35
Πίνακας 5.1 Διαστάσεις κομμένων πατατών	52
Πίνακας 5.2 Βάρη πατατών πριν και μετά το τηγάνισμα σε εμπορικά (μη εμπλουτισμένα) έλαια	52
Πίνακας 5.3 Βάρη πατατών πριν και μετά το τηγάνισμα σε εμπλουτισμένα έλαια	53
Πίνακας 5.4 Βάρος ελαίου πριν και μετά το πέρας των 8 διαδοχικών τηγανισμάτων	53
Πίνακας 5.5 Περιεχόμενη υγρασία των τηγανισμένων πατατών, όπως προσδιορίστηκε από τη διαδικασία της λυοφιλίωσης	55
Πίνακας 5.6 Βάρος τροφίμου που εκχυλίστηκε για παραλαβή πολυφαινολών	57
Πίνακας 5.7 Βάρη ελαίων τηγανίσματος που χρησιμοποιήθηκαν για την παραλαβή των περιεχόμενων πολυφαινολών	59
Πίνακας 6.1 Υγρασία (%) τηγανισμένων πατατών	67
Πίνακας 6.2 Προσθεθείσες ολικές πολυφαινόλες (mg/kg ελαίου) στα έλαια τηγανίσματος	68
Πίνακας 6.3 Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο ελαίων (mg/100g ελαίου) τηγανίσματος	69
Πίνακας 6.4 Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο πατατών (mg/100g νωπής πατάτας)	74
Πίνακας 6.5 Περιεκτικότητα εμπλουτισμένων ελαίων τηγανίσματος σε ολεωρωπαϊνή (mg/100g ελαίου)	82

Πίνακας 6.6 Περιεκτικότητα σε ολεωρωπαΐνη (mg/100g πατάτας) πατατών που τηγανίστηκαν σε εμπλουτισμένα έλαια	85
Πίνακας 6.7 Περιεκτικότητα ολεωρωπαΐνης στο εκτιμώμενο απορροφηθέν από το τρώσιμο έλαιο προς το έλαιο τηγανίσματος και λόγος συγκεντρώσεως στο απορροφηθέν έλαιο προς τη συγκέντρωση στο έλαιο τηγανίσματος (A/E)	88
Πίνακας 6.8 Περιεχόμενες απλές πολυφαινόλες φρέσκων εμπορικών και εμπλουτισμένων ελαίων	90
Πίνακας 6.9 Περιεχόμενες απλές πολυφαινόλες πατατών που τηγανίστηκαν τόσο σε εμπορικά όσο και σε εμπλουτισμένα έλαια (τηγάνισμα 1 ^ο)	92
Πίνακας 6.10 Διατροφική πρόσληψη πολυφαινολών από την κατανάλωση μιας μερίδας πατατών που τηγανίστηκαν στα έλαια της παρούσας μελέτης	94

Σχήματα

	Σελίδα
Σχήμα 1.1 Δομή τοκοφερόλης	9
Σχήμα 1.2 Δομή β-σιτοστερόλης	9
Σχήμα 1.3 Δομή σκουαλενίου	10
Σχήμα 2.1 Φυσικές και χημικές μεταβολές που συμβαίνουν στο έλαιο κατά το βαθύ τηγάνισμα	23
Σχήμα 2.2 Αντιδράσεις υδρόλυσης	25
Σχήμα 2.3 Ενδεικτική παραγωγή προϊόντων οξείδωσης ελαίων	26
Σχήμα 2.4 Σχηματισμός κυκλικών συστατικών από λινελαϊκό οξύ με την αντίδραση Diels-Alder κατά τη διάρκεια του βαθέως τηγανίσματος	27
Σχήμα 3.1 Πιθανός μηχανισμός παραγωγής ακρυλαμιδίου από ασπαραγίνη μέσω της αντίδρασης Maillard	37
Σχήμα 5.1 Καμπύλη αναφοράς πρότυπης ουσίας ολευρωπαΐνης	61
Σχήμα 5.2 Καμπύλη αναφοράς γαλλικού οξέος	65
Σχήμα 6.1 Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο ελαιολάδου (εμπλουτισμένου και εμπορικού) κατά τα 8 διαδοχικά τηγανίσματα	70
Σχήμα 6.2 Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο ηλιέλαιου κατά τα 8 διαδοχικά τηγανίσματα	71
Σχήμα 6.3 Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο σογιέλαιου κατά τα 8 διαδοχικά τηγανίσματα	71
Σχήμα 6.4 Παραμένουσες ολικές πολυφαινόλες (%) εμπλουτισμένων ελαίων κατά τα διαδοχικά τηγανίσματα	72
Σχήμα 6.5 Ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο (mg/100g) πατατών που τηγανίστηκαν στους διάφορους τύπους ελαίων κατά τα τηγανίσματα 1°, 2°, 5°, 8°.	75
Σχήμα 6.6 % Αύξηση των ολικών πολυφαινολών των πατατών που τηγανίστηκαν στους διάφορους τύπους ελαίων κατά τα τηγανίσματα 1°, 2°, 5°, 8°.	76
Σχήμα 6.7 Χρωματογράφημα HPLC εκχυλίσματος τηγανισμένου εμπλουτισμένου ελαιολάδου (1° τηγάνισμα)	77
Σχήμα 6.8 Χρωματογράφημα HPLC εκχυλίσματος τηγανισμένου εμπλουτισμένου ελαιολάδου (8° τηγάνισμα)	77

Σχήμα 6.9 Χρωματογράφημα HPLC εκχυλίσματος τηγανισμένων σε εμπλουτισμένο ελαιόλαδο πατατών (1 ^ο τηγάνισμα)	78
Σχήμα 6.10 Χρωματογράφημα HPLC εκχυλίσματος τηγανισμένων σε εμπλουτισμένο ελαιόλαδο πατατών (8 ^ο τηγάνισμα)	78
Σχήμα 6.11 Χρωματογράφημα HPLC εκχυλίσματος τηγανισμένου εμπλουτισμένου σογιέλαιου (3 ^ο τηγάνισμα)	79
Σχήμα 6.12 Χρωματογράφημα HPLC εκχυλίσματος τηγανισμένου εμπλουτισμένου σογιέλαιου (8 ^ο τηγάνισμα)	79
Σχήμα 6.13 Χρωματογράφημα HPLC εκχυλίσματος τηγανισμένων σε εμπλουτισμένο σογιέλαιο πατατών (2 ^ο τηγάνισμα)	80
Σχήμα 6.14 Χρωματογράφημα HPLC εκχυλίσματος τηγανισμένων σε εμπλουτισμένο σογιέλαιο πατατών (5 ^ο τηγάνισμα)	80
Σχήμα 6.15 Περιεκτικότητα εμπλουτισμένων ελαίων σε ολεωρωπαΐνη κατά το 8 διαδοχικά τηγανίσματα	83
Σχήμα 6.16 % Επιβίωση της περιεχόμενης ολεωρωπαΐνης στα εμπλουτισμένα έλαια τηγανίσματος	84
Σχήμα 6.17 Περιεκτικότητα σε ολεωρωπαΐνη των πατατών που τηγανίστηκαν σε εμπλουτισμένα έλαια	86
Σχήμα 6.18 Απεικόνιση εξάρτησης της περιεχόμενης στις πατάτες ολεωρωπαΐνης από την αντίστοιχη περιεχόμενη ποσότητα των ελαίων	87

Βιβλιογραφία

1. Alarcón de la Lastra C., Barranco M. D., Motilva V., Herrerías J. M. Mediterranean Diet and Health: Biological Importance of Olive oil. *Current Pharmaceutical design*, 2001; 7: 933-950.
2. Andrikopoulos N. K., Dedoussis G. V. Z., Falirea A., Kalogeropoulos N., Hatzinikola H. S. Deterioration of natural antioxidant species of vegetable edible oils during the domestic deep-frying and pan-frying of potatoes. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 2002; 53: 351 – 363.
3. Andrikopoulos N. K., Hassapidou M. N., & Manoukas A. G., The tocopherol content of Greek olive oils. *Journal of the Science of food and Agriculture*, 1989; 46: 503-509.
4. Andrikopoulos N.K., Kalogeropoulos N., Falirea A., Barbagianni M. Performance of virgin olive oil and vegetable shortening during domestic deep-frying and pan-frying of potatoes. *International Journal of Food Science and Technology*, 2002; 37: 177-190.
5. Andrikopoulos N. K., Triglyceride Species Composition of Common Edible Vegetable Oils and Methods Used for their Identification and Quantification, 2002; 18(1): 71-102.
6. Artajo S. L., Romero P. M., Morelló R. J., Motilva J. M., Enrichment of Refined Olive Oil with Phenolic Compounds: Evaluation of Their Antioxidant Activity and their Effect on the Bitter Index. *J. Agric. Food Chem.* 2006; 54: 6079-6088.
7. Aturki Z, D’Orazio G., Fanali S., Rapid assay of vitamin E in vegetable oils by reversed – phase capillary electrochromatography. *Electrophoresis*, 2005; 26(4-5): 798-803.
8. Awad A., Fink C. Phytosterols as Anticancer Dietary Components: Evidence and Mechanism of action. *J Nutr.*, 2000; 130: 2127-2130.
9. Baldioli M., Servilli M., Perretti G., Montedoro GF. Antioxidant activity of tocopherols and phenolic compounds of virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1996; 73: 1589-1593
10. Beddows G. C., Jagait C., Kelly J. M., Preservation of α -tocopherol in sunflower oil by herbs and spices. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 2000; 51: 327-339.

11. Benavente-Garcia O., Castillo J., Lorente J., Ortuno A., Rio Del J A. Antioxidant activity of phenolics extracted from *Olea europaea* L. Leaves. *Food Chem.* 2000; 68: 457-462.
12. Blank I., Robert F., Goldman T., Pollien P., Varga N., Devaud S., Saucy F., Huynh-Ba T., Stadler R.H. Mechanisms of acrylamide formation (Maillard-induced transformation of asparagine). *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 2005; 561: 171-189
13. Blekas G., Boskou D.: Antioxidative activity of 3,4-dihydroxyphenylacetic acid and α -tocopherol on the triglyceride matrix of olive oil. Effect of acidity. *Grasas y Aceites*, 1998; 49: 34–37.
14. Boskou D. Olive oil composition. In *olive Oil. Chemistry and Technology*, ed. D Boskou Champaign, IL: AOCS Press 1996.
15. Boskou D. & Visioli F. Biophenols in table olives. Bioavailability of micronutrients and minor dietary compounds. *Metabolic and technical aspects*, 2003.
16. Boskou D., Frying temperatures and minor constituents of oils and fats. *Grasas y Aceites*, 1998; 49: 326-330
17. Boskou G., Salta F., Chiou A., Troullidou E., Andrikopoulos N., Content of trans,trans-2,4-decadienal in deep-fried and pan-fried potatoes. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2006; 108: 109-115.
18. Boskou D. Non-nutrient antioxidants and stability of frying oils. In *Frying of Food*. Eds. D. Boskou & I. Elmadfa, 1999pp. 183-204. Lancaster, PA: Technomic Publishing.
19. Bouaziz M., Sayadi S. Isolation and evaluation of antioxidants from leaves of Tunisian cultivar olive tree. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2005; 107: 497-504
20. Brenes M., Garcia A., Dobarganes M. C., Velasco J., Romero C., Influence of Thermal Treatments Simulating Cooking Processes on the Polyphenol Content in Virgin Olive Oil. *J. Agric. Food Chem.*, 2002; 50: 5962-5967.
21. Cert A., Moreda W., Pérez-Camino MC. Review: Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils. *Journal of Chromatography A* 2000; 881: 131-148
22. Chiou A., Kalogeropoulos N., Salta F.N., Efstathiou P., Andrikopoulos N.K. Pan-frying of French fries in three different edible oils enriched with olive leaf extract: Oxidative stability and fate of micronutrients. *LWT-Food Science and Technology*. 2009; 42: 1090-1097

23. Chiou A., Salta F.N., Kalogeropoulos N., Mylona A., Ntalla I., Andrikopoulos N.K. Retention and distribution of polyphenols after pan-frying of French fries in oils enriched with olive leaf extract. *Journal of Food Science*. 2007; 72 (8): 574-584.
24. Choe E., Min D.B. Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. *Journal of Food Science*. 2007; 72(5): 77-86
25. Chung J., Lee J, Choe E. Oxidative stability of soybean and sesame oil mixture during frying of flour dough. *J Food Sci* 2004; 69:574–8.
26. Covas M.I., Nyyssönen K., Poulsen H.E., Kaikkonen J., Zunft H.J.F., Kiesewetter H., Gaddi A., de la Torre R., Mursu J., Bäumler H., Nascetti S., Salonen J.T., Fitó M., Virtanen J., Marrugat J. The effect of Polyphenols in Olive Oil on Heart Disease Risk Factors. *Annals of Internal Medicine*. 2006; 145:333-341.
27. D'Archivio M., Santangelo C., Scazzocchio B., Varì R., Filesì C., Masella R., Giovannini C. Modulatory Effects of Polyphenols on Apoptosis Induction: Relevance for Cancer Prevention. *International Journal of Molecular Sciences*. 2008; 9:213-228.
28. Devasagayam T.P., Tilac J.C., Bloor K.K., Sane K.S., Ghaskadbi S.S, Lele R.D. Free radicals and antioxidants in human health: current status and future prospects. *J Assoc. Physicians India*. 2004; 52: 794-804.
29. D'Evoli L., Huikko L., Lampi A. M., Lucarini M., Lombardi-Boccia G., Nicoli S., Piironen V., Influence of rosemary (*Rosmarinus officinalis*, L.) on plant oxidation in extra virgin olive oil. *Mol. Nutr. Food Res*. 2006; 50: 818-823.
30. Dobarganes C., Marquez-Ruiz G., Velasco J., Interactions between fat and food during deep-frying. *Eur J Lipid Sci Technol* 2000; 102 : 521-528.
31. Fabiani R., De Bartolomeo A., Rosignoli P., Servili M., Selvaggini R., Montedoro G.F., Di Saverio C., Morozzi G. Virgin Olive Oil Phenols Inhibit Proliferation of Human Promyelocytic Leukemia Cells (HL60) by Inducing Apoptosis and Differentiation. *Journal of Nutrition*. 2006; 136: 614-619.
32. Fillion L., Henry C. J. K., Nutrient losses and gains during frying: a review. *Int Journal Food Sci Nutr* 1998; 49: 157-168.

33. Fini L., Hotchkiss E., Fogliano V., Graziani G., Romano M., B. De Vol E., Qin H., Selgrad M., Boland C.R., Ricciardiello L. Chemopreventive properties of pinoresinol-rich olive oil involve a selective activation of the ATM-p53 cascade in colon cancer cell lines. *Carcinogenesis*. 2008; 29 (1): 139-146
34. Fortes C. Mediterranean diet health benefits may be due to a synergistic combination of phytochemicals and fatty-acids [Letter]. *BMJ*. 2005; 331-366.
35. Gomez-Alonso S., Fregapane G., Salvador M. D., Gordon H. M., Changes in Phenolic Composition and Antioxidant Activity of Virgin Olive Oil during Frying, *J. Agric. Food Chem*. 2003; 51: 667-672.
36. Gordon M. H., Kourimska L. Effect of antioxidants on losses of tocopherols during deep-fat frying. *Food Chem*. 1995; 52: 175-177.
37. Guinda A., Dobarganes M. C., Ruiz – Mendez M. V., Mancha M., Chemical and physical properties of a sunflower oil with high levels of oleic and palmitic acids. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*. 2003; 105: 130 – 137.
38. Gupta M. K, Frying Oils, Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 6th Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2005; 6: 1-32.
39. Gutierrez F., Jimenez B., Ruiz A., Albi M. A., Effect of olive ripeness on the oxidative stability of virgin olive oil extracted from the varieties picual and hojiblanca and on the different components involved. *J Agric Food Chem* 1999; 47:121-127.
40. Hertog, M. G. L., Feskeens E. J. M., Hollman C. H., Katan M. B. & Kromhout D. Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: de Zutphen elderly study. 1993, *Lancet*, 342, 1007-1011.
41. Jensen B. Food that heal. Ed Dioptra London 1998: 26-88
42. [JECFA] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. 2006. Codex Alimentarius Commission general standard for food additives. Standard Document CAC/STAN192-1995, Rev. 7-2006. Available from: http://www.codexalimentarius.net/web/standard_list.jsp. Accessed June. 15. 2007.
43. Kalogeropoulos N., Mylona A., Chiou A., Ioannou S. M., Andrikopoulos N.K. Retention and distribution of natural antioxidants (α -tocopherol, polyphenols and terpenic acids) after

shallow frying of vegetables in virgin olive oil. *LWT, Food Science and Technology*, 2007; 40 (6): 1008-1017.

44. Kalogeropoulos N., Grigorakis D., Mylona A., Falirea A., Andrikopoulos N. Dietary evaluation of vegetables pan-fried in virgin olive oil following the Greek traditional culinary practice. *Ecology of food and nutrition*, 2006; 45(2): 105-123.

45. Kalogeropoulos N., Andrikopoulos N. Squalene in oils and fats from domestic and commercial frying of potatoes. *International Journal of food sciences and Nutrition*, 2004; 55(2): 125-129.

46. Kalogeropoulos N., Chiou A., Mylona A., Ioannou M.S, Andrikopoulos N.K. Recovery and distribution of natural antioxidants (a-tocopherol, polyphenols and terpenic acids) after pan-frying of Mediterranean finfish in virgin olive oil. *Food Chem.* 2007; 100: 509-517.

47. Kalogeropoulos N., Salta F.N., Chiou A., Andrikopoulos N.K. Formation and distribution of oxidized fatty acids during deep- and pan-frying of potatoes. *Eur.J.Lipid Sci. Technol.* 2007; 109 (11): 1111-1123.

48. Kelly G.S. Squalene and its potential clinical use. *Alternative Medicine Reviews*, 1999; 4: 29-36.

49. Kiritsakis A., Markakis P. Olive oil: a review. *Adv Food Res* 1987; 31: 453-82.

50. Kirck R. S, Sawyer R., Pearson's composition and analysis of foods. Ninth Edition Longman, Edinburgh Gate 1991.

51. Kochhar S. Parkash, Stabilisation of frying oils with natural antioxidative components. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2000; 102: 552-559.

52. Kuzhuvelil B. Harikumar and Bharat B. Aggarwal. Resveratrol: A multitargeted agent for age-associated chronic diseases. *Cell Cycle*, 2008; (7:8): 1020-1035.

53. López Ortíz C., Prats Moya M., Navarro B., A rapid chromatographic method for simultaneous determination of β -sitosterol and tocopherol homologues in vegetable oils. *Journal of Food Composition and Analysis* 2006; 19:141-149.

54. Madhavi D.L., Deshpande S.S., Salunkhe D.K. Food Antioxidants (Technological, Toxicological and Health Perspectives), 1995, Marcel Dekker Inc.

55. Manna C., Galletti P., Cucciolla V., Molledo O., Leone A., Zappia V. The Protective Effect of the Olive Oil Polyphenol (3,4-dihydroxyphenyl)-ethanol Counteracts Reactive Oxygen Metabolite-Induced Cytotoxicity in Caco-2 Cells. *Journal of Nutrition*, 1997; 127: 286-292.
56. Menendez J.A, Vasquez-Martin A., Garcia-Villalba R., Carrasco-Pancorbo A., Oliveras-Ferreros C., Fernandez-Gutierrez A., Segura-Carretero A. Anti-HER2 (erbB-2) oncogene effects of phenolic compounds directly isolated from commercial Extra-Virgin Olive Oil (EVOO). *BMC Cancer*. 2008; 8: 377
57. Mindell E., *Foods as medicine*. Ed Pataki, New York 2002: 47-96.
58. Montedoro GF, Servilli M., Baldioli M., Miniati E., Simple and hydrolysable phenolic compounds in olive oil. Note 2. Initial characterization of the hydrolysable fraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1992; 40: 1577-1580
59. Moreira R.G., Sun X., Chen Y. Factors affecting oil uptake in tortilla chips in deep-fat frying. *J Food Eng*. 1997; 31:485–98.
60. Normén L., Dutta P., Lia Å., Andersson H., Soy sterol esters and β -sitosterol ester as inhibitors of cholesterol absorption in human small bowel. *Am J Clin Nutr*, 2000; 71: 908-13.
61. Owen R. W, Giacosa A., Haubner R., Wurtele G., Spiegelhalder B., Bartsch H., Olive-oil consumption and health: the possible role of antioxidants. *Lancet Oncol* 2000; 1: 107-112.
62. Papadopoulos G., Tsimodou M., Boskou D.: Stability of virgin olive oil: Assessment of natural antioxidants and other related factors. In: *Food Flavors, Ingredients and Composition*. Ed. G. Charalambous, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (Holland) 1993, pp. 321–326.
63. Papadopoulos G and Boskou D. Antioxidant effect of natural phenols on olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1991; 39: 669-671
64. Perkins E., Ericksson M. *Deep Frying: Chemistry, Nutrition and Practical Applications*, 1996, AOCS Press, USA.
65. Pollak O.J. Prevention of hypercholesterolemia in rabbit. Successful prevention of cholesterol atherosclerosis. Reduction of blood cholesterol in man. *Circulation*. 1952; 6:459-460.
66. Psomiadou E., Tsimidou M. & Boskou D. α -tocopherol content of Greek virgin olive oils. *Journal of Agricultural and food chemistry*, 2000; 48: 1770-1775.

67. Quiles J. L., Ramirez-Tortosa M. C., Ibanez S., Alfonso Gonzalez J., Duthie G. G., Huertas J. R., Mataix J., Vitamin E supplementation increases the stability and the in vivo antioxidant capacity of refined olive oil. *Free Radic. Res.* 1999; 31: 129-135.
68. Romero A., Cuesta C., Sanchez-Muniz F.J. Effect of oil replenishment during deep fat frying of frozen foods in sunflower oil and high-oleic acid sunflower oil. *J. Am Oil Chem. Soc.* 1998; 75: 161–7.
69. Ross, J.A. & Kasum, C.M. Dietary flavonoids: Bioavailability, metabolic effects, and safety. *Ann. Rev. Nutr.* 2002; 22: 19–34.
70. Salta F.N., Kalogeropoulos N., Karavanou N., Andrikopoulos N.K. Distribution and retention of phytosterols in frying oils and fried potatoes during repeated deep and pan frying. *Eur Food Res Technol.* 2008; 227 (2): 391-400.
71. Scalbert A., Manach C., Morand C., Remesy C., Jimenez L., Dietary polyphenols and the prevention of diseases. *Crit. Rev. Food Sci Nutr.* 2005; 45(4): 287 – 306.
72. Sikorski E. Z, Kołakowska A., Chemical and Functional Properties of Food Lipids, 2003 CRC Press LLC, USA.
73. Simopoulos A., The Mediterranean Diets: What is so special about the diet of Greece? The Scientific Evidence. *Am. Soc. Nutr Sci.* 2001; 131: 3065S – 3073S.
74. Smith T. J., Squalene: potential chemopreventive agent. *Expert Opinion on Investigational Drugs*, 2000; 9: 1841–1848.
75. Stier F. R., Chemistry of frying and optimization of deep-fat fried food flavour – An introductory review. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2000; 102: 507–514.
76. USDA: National Nutrient Database.
77. Vasilopouloy E., Georga K., Joergensen M. B., Naska A., Trichopoulou A. The antioxidant properties of Greek foods and the flavonoid content of the Mediterranean menu. *Current Medical Chemistry – Immunology, Endocrine & Metabolic Agents.* 2005; 5: 33 – 45.
78. Visioli F., Bogani P., Grande S., Galli C. Mediterranean Food and Fealth: Building Human Evidence. *Journal of Physiology and Pathology.* 2005; 56 (1): 37-49.

79. Visioli F., Poli A., Galli C., Biological Activities and metabolic fate of olive oil phenols. *Med. Res. Rev.* 2002; 22: 65 – 75.
80. Visioli F., Galli C., Galli G., Caruso D. Biological Activities and metabolic fate of olive oil phenols. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2002; 104: 677 – 684.
81. Warner Kathleen, Effects on the Flavor and Oxidative Stability of Stripped Soybean and Sunflower Oils with Added Pure Tocopherols. *J. Agric. Food Chem.* 2005; 53: 9906-9910.
82. Warner Kathleen., Chemistry of frying oils. Jacson L. S., Knize M. G., Morgan J. N. Eds Plenum Publishers New York 1999; pp 205 – 221.
83. Warner K., Mounts TL. Frying stability of soybean and canola oil with modified fatty acids. *JAOCs*, 1993; 70: 983-988.
84. Wester I., Cholesterol – lowering effect of plant sterols. *Eur.J.Lipid Sci. Technol.*, 2000: 37-44.
85. Yanishlieva V. N., Marinova M. E. Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2001; 103: 752-767.
86. Yanishlieva V N., Marinova M E., Marekov I.N. and Gordon H M., Effect of an Ethanol Extract from Summer Savory (*Satureja hortensis* L) on the Stability of Sunflower Oil at Frying Temperature. *J Sci Food Agric*, 1997; 74: 524-530.
87. Zandi P., Gordon H. M. Antioxidant activity of extracts from old tea leaves. *Food Chem.* 1999; 64: 285-288.
88. Ανδρικόπουλος Ν. Κ., Σημειώσεις Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων. Τόμος Ι. Κεφάλαια Θεωρίας. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα 1999.
89. Διατροφικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου και της Βρώσιμης ελιάς, TDC OLIVE
90. Μπαλατσούρας ΓΔ. Σύγχρονη Ελαιοκομία (το ελαιόδεντρο-το ελαιόλαδο-η επιτραπέζια ελιά), τόμος II, το ελαιόλαδο, Αφοί Φαγκουρίδη, Αθήνα 1997
91. Μπόσκου Δ., Χημεία Τροφίμων. Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη 2004.
92. Μπόσκου Γ., Σημειώσεις οργάνωσης και διαχείρισης μονάδων διατροφής, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα 2006

93. Συντώσης Λ., Διατροφή και Μεταβολισμός II. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα 2004.
94. Χίου Α., Φυτικοχημεία και Βιοχημεία Τροφίμων. Σημειώσεις Φροντιστηρίου. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο. Αθήνα 2003.
95. www.olivebusiness.com, Kiritsakis K Apostolos.
96. http://en.wikipedia.org/wiki/Sunflower_oil
97. www.efet.gr/elaiolado.html
98. http://en.wikipedia.org/wiki/Soybean_oil
99. <http://www.whfoods.com/genpage.php?tname=foodspice &dbid=48>
100. http://www.nutrimed.gr/ArticleViewDetails.aspx?A_ID