

# ***Μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας εδώδιμων φυτικών ελαίων κατά το τηγάνισμα***

***Παπαδοσηφάκη Χριστίνα***

***Κουνάδη Σταματίνα***

**Εισηγητές : Σπυριδάκη Ασπασία**

**Χατζάκη Ειρήνη**

**Ψιλινάκης Εμμανουήλ**

# **Περιεχόμενα**

## **Κεφάλαιο 1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

### **Κεφάλαιο 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

#### **ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

#### **2.1 Σύσταση εδώδιμων φυτικών ελαίων**

##### **2.1.1 Γενικά**

#### **2.2 Κατηγοροποίηση Ελαιόλαδου**

#### **2.3 Οξείδωση των λιπών στα εδώδιμα έλαια**

#### **2.4 Αντιοξειδωτικά**

##### **2.4.1 Αντιοξειδωτικά (γενικά)**

##### **2.4.2 Θρεπτικές απόψεις**

#### **2.5 Παράγοντες που υποβοηθούν το οξειδωτικό τάγγισμα**

#### **2.6 Μέθοδοι εκτίμησης της οξειδωτικής κατάστασης των ελαίων**

##### **A. Μέθοδοι προσδιορισμού πρωτογενών προϊόντων (υπεροξειδίων**

##### **B. Μέθοδος προσδιορισμού των δευτερογενών προϊόντων της οξείδωσης.**

##### **2.6.2.1 Επίδραση του τηγανίσματος στα κύρια θρεπτικά συστατικά**

#### **2.7 Επίδραση του τηγανίσματος στην ποιότητα των ελαίων**

##### **2.7.1 Τύποι αντιδράσεων**

##### **2.7.2 Επιδράσεις του τηγανίσματος στα συστατικά**

##### **2.7.2.2 Επίδραση του τηγανίσματος στα μικροθρεπτικά συστατικά**

##### **2.7.2.3 Αλλαγές σε οργανοληπτικά χαρακτηριστικά**

##### **2.7.2.4 Η "επιφανειακή" θεωρία του τηγανίσματος**

#### **2.8 Επίδραση της θέρμανσης στην οξειδωτική κατάσταση των ελαίων**

#### **2.9 Παραπροϊόντα τηγανίσματος και η επίδραση τους στην υγεία**

### **Κεφάλαιο 3 ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

#### **3.1 Τηγάνισμα προτηγανισμένων πατατών στα διάφορα έλαια με φριτέζα**

#### **3.2 Εκτίμηση της οξειδωτικής κατάστασης των ελαίων με υπεριώδη φασματοσκοπία πριν, μετά από ένα και μετά από επανειλημμένα τηγανίσματα**

### **Κεφάλαιο 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

#### **4.1 Σύγκριση των τιμών K270 κάθε ελαίου 4.2 Σύγκριση των τιμών K232 κάθε ελαίου**

#### **4.3 Εκτίμηση της ανθεκτικότητας των ελαίων στην οξείδωση κατά το τηγάνισμα**

#### **4.4 Πρόσφατες έρευνες με παρόμοιο αντικείμενο μελέτης και σύγκριση των αποτελεσμάτων**

*STUDY OF THE  
OXIDATIVE  
STABILITY OF  
EDIBLE  
VEGETABLE OILS  
DURING FRYING*

**Papadosifaki Christina  
Kounadi Stamatina**

## **CHAPTER 1 – SUMMARY**

In the present work the oxidative stability of various edible oils was examined during the successive frying of potatoes. The oils that were studied was an extra virgin olive oil, a olive oil, a sunflower oil, a corn oil, a soybean oil and a seed-oil, bought in sealed and marked commercial bottles. Total, 6 successive frying sessions were done in a domestic-type electric fryer at 190°C for 12 min each time.

## **Κεφάλαιο 1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Στην μελέτη που ακολουθεί ερευνήθηκε η οξειδωτική σταθερότητα διαφόρων εδώδιμων ελαίων κατά το επαναλαμβανόμενο τηγάνισμα πατατών. Τα έλαια που μελετήθηκαν ήταν ένα εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, ένα ελαιόλαδο, ένα σογιέλαιο, ένα ηλιέλαιο, ένα αραβοσιτέλαιο και ένα πυρηνέλαιο που κυκλοφορούν στο εμπόριο. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά έξι διαδοχικά τηγανίσματα σε φριτέζα οικιακού τύπου στους 190°C και η χρονική διάρκεια του καθενός ήταν 12min.

## **Κεφάλαιο 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η οξείδωση ή αλλιώς το οξειδωτικό τάγγισμα αποτελεί μια από τις κυριότερες αλλοιώσεις που υφίστανται τα έλαια. Οι αλλαγές που προκαλούνται στα τρόφιμα από την οξείδωση περιλαμβάνουν απώλεια γεύσης και χρώματος, μείωση θρεπτικής αξίας και λειτουργικότητας, καθώς και σχηματισμό βλαβερών για την υγεία των καταναλωτών παραπροϊόντων. Όλα τα τρόφιμα που περιέχουν λιπίδια είναι επιρρεπή στην οξείδωση, αλλά περισσότερο επηρεάζονται τα τρόφιμα που είναι αφυδατωμένα και που εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως εκείνες του τηγανίσματος. Σκοπός της συγκεκριμένης πτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας των κοινά χρησιμοποιημένων στην Ελλάδα, εδώδιμων φυτικών ελαίων, (εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, ελαιόλαδο, πυρηνέλαιο, σογιέλαιο, ηλιέλαιο, καλαμποκέλαιο) κατά το τηγάνισμα.

### **2.1 Σύσταση εδώδιμων φυτικών ελαίων**

#### **2.1.1 Γενικά**

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

Η σύσταση των ελαίων έχει αποτελέσει αντικείμενο διαφόρων ερευνών.

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

Τα συστατικά των εδώδιμων φυτικών ελαίων μπορούν να χωριστούν σε 2 κατηγορίες:

- σαπυνοποιήσιμα (λιπαρά οξέα κ.α) και
- μη σαπυνοποιήσιμα (φαινόλες, τοκοφερόλες, στερόλες, χρωστικές ουσίες, υδατάνθρακες, μέταλλα κ.α). Συγκεκριμένα τα συστατικά που συναντάμε στα εξεταζόμενα έλαια είναι τα εξής:

### **Λιπαρά οξέα**

Τα εδώδιμα φυτικά έλαια σπάνια περιέχουν λιπαρά οξέα με λιγότερα από 16 άτομα C και περισσότερα από 20. (τα περισσότερα λιπαρά οξέα των ελαίων παρουσιάζονται ως τριγλυκερίδια). Χωρίζονται σε κορεσμένα (παλμικό, στεατικό, μυριστικό, λαουρικό και αραχιδικό) και ακόρεστα. Τα ακόρεστα χωρίζονται σε : μονοακόρεστα (ελαϊκό) και πολυακόρεστα (λινελαϊκό, λινολενικό, αραχιδονικό και παλμιτελαϊκό). Όσον αφορά τα ποσοστά των λιπαρών οξέων στα εδώδιμα φυτικά έλαια έχουν γίνει αρκετές μελέτες. (Fedeli 1977)

Πίνακας 1. Ποσοστά ολικών λιπαρών οξέων στα έλαια.

	Ελαιόλαδο*	Ηλιέλαιο	Αραβοσιτέλαιο
Μυριστικό C(14:0)	<0.05	0-0.1	0-0,3
Παλμικό C(16:0)	7.5-20	5,5-7,7	9,1-16,8
Παλμιτελαϊκό C(16:1)	0.3-3.5	0-0,3	0-0,3
Δεκαεπτανοϊκό C(17:0)	<0.3	-	-
Δεκαεπτενοϊκό C(17:1)	<0.3	-	-
Στεατικό C(18:0)	0.5-5	2,8-6,5	1,4-3
Ελαϊκό C(18:1)	55-83	14-38	20-38
Λινελαϊκό C(18:2)	3.5-21	48,2-74,2	39,5-65
Λινολενικό C(18:3)	<0,9	0-0,1	0,6-1,4
Αραχαδονικό C(20:0)	<0.6	0,2-0,4	0,3-0,7
Εικοσανοϊκό C(20:1)	<0,4	0-0,2	0,2-0,4
Βεχενικό C(22:0)	<0.2	0,7-1,3	0-0,5
Λιγνοκηρικό C(24:0)	<0,2	0-0,4	0-0,3

\*το όριο είναι <0,3 στα εδώδιμα ελαιόλαδα.

Σε άλλη έρευνα αναφέρεται ότι τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα του ελαιολάδου φτάνουν το 8,6% (EN Frankel et al 1994) και τα μονοακόρεστα μεν κυριότερο το ελαϊκό οξύ το 71,7%(Gerano et al 1998).

Ακόμα έχει βρεθεί μίγμα φυτικών ελαίων (ηλιέλαιο, βαμβακέλαιο, φοινικέλαιο) που είναι πλούσιο σε λινολεϊκό οξύ και επόμενος έχει υψηλή αναλογία λινολεϊκού/ελαϊκού οξέος και λινολεϊκού/παλμιτικού οξέος, συγκρινόμενο με το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο που περιέχει 73% ελαϊκό οξύ (Andrikopoulos et al 2001)

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται το ποσοστό όλων των λιπαρών οξέων που

περιέχονται στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο και στο μίγμα φυτικών ελαίων που αποτελείται από ηλιέλαιο, βαμβακέλαιο και φοινικέλαιο.

Πίνακας 2. Ποσοστά ολικών λιπαρών οξέων στα έλαια.

	Εξαιρετικά παρθένο Ελαιόλαδο*	Μίγμα φυτικών ελαίων
Μυριστικό C(14:0)	n.d	0,2
Παλμικό C(16:0)	12,3	11,1
Παλμιτελαϊκό C(16:1)	0,6	0,1
Στεατικό C(18:0)	2,4	3,0
Ελαϊκό C(18:1ω9c)	73,0	27,6
C(18:1ω7)	2,7	1,0
Λινελαϊκό C(18:2ω6t)	n.d	0,4
C(18:2ω6c)	7,0	53,5
Λινολενικό C(18:3ω3)	0,6	0,14
Αραχαδονικό C(20:0)	0,3	0,2
Εικοσενικό C(20:1)	0,2	0,1
Βεχενικό C(22:0)	0,1	0,3
Λιγνοκηρικό C(24:0)	n.d	0,1
PUFA	7,6	54,1
18:2 / 18:1	0,092	1,88
18:2 / 16:0	0,57	4,9
PUFA / SFA	0,50	3,7

PUFA: πολυακόρεστα λιπαρά οξέα

SFA: κορεσμένα λιπαρά οξέα  
(Andrikopoulos 2001 )

n.d: δεν έχουν ανιχνευτεί

Οι αναλογίες ανάμεσα σε πολυακόρεστα, μονοακόρεστα και κορεσμένα



λιπαρά οξέα 3 ειδών φυτικών ελαίων περιγράφεται στο παρακάτω πίνακα. Τα έλαια που μελετήθηκαν είναι: ηλιέλαιο, μίγμα φυτικών ελαίων(ηλιέλαιο, βαμβακέλαιο, φοινικέλαιο), ηλιέλαιο και παρθένο ελαιόλαδο.

Πίνακας 3. Ποσοστά λιπαρών οξέων

	Έλαια	
PUFA / SFA	Παρθένο ελαιόλαδο	0,43
	Μίγμα φυτικών ελαίων	2,57
	Ηλιέλαιο	3,74
MUFA / SFA	Παρθένο ελαιόλαδο	4,12
	Μίγμα φυτικών ελαίων	1,75
	Ηλιέλαιο	1,99
MUFA / PUFA	Παρθένο ελαιόλαδο	9,50
	Μίγμα φυτικών ελαίων	0,68
	Ηλιέλαιο	0,53
Τράνς λιπαρά οξέα	Παρθένο ελαιόλαδο	-
	Μίγμα φυτικών ελαίων	0,48
	Ηλιέλαιο	0,39,

PUFA:πολυακόρεστα λιπαρά οξέα

SFA: κορεσμένα λιπαρά οξέα

MUFA: μονοακόρεστα λιπαρά οξέα

Όπως φαίνεται ο βαθμός ακορεστότητας των παραπάνω ελαίων είναι: ηλιέλαιο > μίγμα φυτικών ελαίων > παρθένο ελαιόλαδο(Andrikopoulos 2002)

### Υδατάνθρακες

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η περιεκτικότητα του ελαιολάδου και ορισμένων φυτικών ελαίων σε υδατάνθρακες με κυριότερο εκπρόσωπο το σκουλένιο. (Fedeli 1971).

Πίνακας 4. Περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες

	Υδατάνθρακες mg/100gr λίπους	Σκουαλένιο mg/100gr λίπους
Ελαιόλαδο	2,8-3,5	32-50
Σογιέλαιο	3,8	2,5
Καλαμποκέλαιο	1,4	2,2
Ηλιέλαιο	8-19	8-19
Πυρηνέλαιο	12	12

Το ελαιόλαδο περιέχει τη μεγαλύτερη ποσότητα σε σκουλένια ανάμεσα στα φυτικά έλαια (2500-9250 mg/g) σε σύγκριση με άλλα εδώδιμα έλαια (16-370mg/g) (Fedeli 1977).

### Φαινόλες

Το ολικό περιεχόμενο φαινολών στο ελαιόλαδο φαίνεται να ποικίλει από 800mg/kg και 1gr/kg (F.Visioli1998) να υπερβαίνει τα 500mg/kg(G.Montedoro 1992), να φτάνει τα 232±15mg/kg στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο και τα 62±12mg/kg στο ραφινρισμένο ελαιόλαδο(R.W.Owen et al 2000). Έχει ακόμα αναφερθεί ότι η συγκέντρωση του ολικού περιεχομένου φαινολών ποικίλει από 100-800mg/kg(R.Maestro-Duran et al, 1994) και 6,5mg/kg για το ηλιέλαιο(Andrikopoulos et al,2002). Σύμφωνα με άλλη πηγή το ολικό περιεχόμενο φαινολών αναφέρεται 78,5mg/kg για το παρθένο ελαιόλαδο,3mg/kg για μίγμα φυτικών ελαίων. Χρησιμοποιώντας ως μέσο όρο το ολικό περιεχόμενο φαινολών των 500mg/kg,η μέση κατανάλωση φαινολών ανά άτομο το χρόνο είναι 9gr Για την Ελλάδα, 7,5gr για την Ιταλία, 5,5 gr για την Ισπανία.( G.Montedoro 1992)

Το ολικό περιεχόμενο φαινολών είναι υψηλότερο στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο απ'οτι στο ραφινρισμένο ελαιόλαδο, γεγονός που αποδεικνύεται και από μια παλαιότερη έρευνα κατά την οποία το περιεχόμενο φαινολών στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο ήταν 139,5mg/kg ενώ στο ελαιόλαδο ήταν 47,2mg/kg(R.W.Owen et al 2000).

Το ελαιόλαδο περιέχει και απλά και σύνθετα φαινολικά παράγωγα που αυξάνουν τη σταθερότητα του στην οξείδωση και βελτιώνουν σημαντικά τη γεύση(Fedeli 1996). Σύμφωνα με τους Cinquanta, Esti και Notte, η σύσταση του ελαιολάδου και των άλλων φυτικών ελαίων σε φαινολικά παράγωγα, επηρεάζεται κυρίως όχι από την καλλιέργεια, αλλά από την ωριμότητα του καρπού της ελιάς και τη σύσταση του εδάφους και από τις κλιματολογικές συνθήκες.

Το ελαιόλαδο αποτελεί πηγή τουλάχιστον 30 φαινολικών παραγώγων, με κυριότερα την ελευροπαΐνη, την υδροξυτυροσόλη και την τυροσόλη. Η ελευροπαΐνη απαντάται κυρίως στο καρπό της ελιάς σε ποσοστό 14%. Η υδροξυτυροσόλη είναι το κύριο φαινολικό παράγωγο του ελαιολάδου(M.J. Amiot et al 1996) Όσο ωριμάζει ο καρπός της ελιάς η συγκέντρωση της ελευροπαΐνης μειώνεται και η υδροξυτυροσόλη αυξάνεται.

Η περιεκτικότητα των φαινολικών παραγώγων στα διάφορα έλαια ποικίλει, όπως και το ολικό περιεχόμενο φαινολών. Η συγκέντρωση της υδροξυτυροσόλης στο ελαιόλαδο αναφέρεται ως : 1,2-5,6mg/kg, (G.Montedoro 1992), 1,63±0,25mg/kg(E.Coni et al 2000) και 14,42±3,01mg/kg στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο και 1,74±0,84mg/kg στο ραφινρισμένο ελαιόλαδο. (R.W.Owen et al 2000). Η συγκέντρωση της τυροσόλης στο ελαιόλαδο αναφέρεται ως : 4,69±0,77mg/kg και 27,45±4,05mg/kg στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο και 2,98±1,33mg/kg στο ραφινρισμένο ελαιόλαδο(E.Coni et al 2000). Η συγκέντρωση της

ελευροπαίνης στο ελαιόλαδο αναφέρεται ως : 2,3-9,0mg/kg (G.Montedoro 1992) και 2,04±0,78mg/kg στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο και 18,64±3,36mg/kg στο ραφινρισμένο ελαιόλαδο. (E.Coni et al 2000)

Υπάρχει μια σχέση ανάμεσα στη συγκέντρωση της υδροξυτυροσόλης και τη σταθερότητα του ελαίου, ωστόσο δεν ισχύει το ίδιο για την τυροσόλη.(G. Papadopoulos, D.Boskou 1991, M.Tsimidou et al 1992)

### Τοκοφερόλες

Τα κυριότερα είδη τοκοφερολών που συναντώνται στα διάφορα εδάδιμα έλαια είναι η α-, β-, γ- και δ- τοκοφερόλη. Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται οι κυριότερες τοκοφερόλες και το ποσοστό τους στα εδάδιμα έλαια.

Πίνακας 5. Ποσοστά τοκοφερολών

	α- τοκοφερο λή	β- τοκοφερο λή	γ- τοκοφερο λή	δ- τοκοφερο λή	Συνολο
Αραβοσιτέ λαιο	20-600	0- 370	60-2500	0-250	300-3810
Σογιέλαιο	10-360	0-50	90-2400	-	560-3400
Ηλιέλαιο	400- 1000	0-60	0-60	-	400-1600

Άλλοι ερευνητές αναφέρουν ότι η α-τοκοφερόλη συναντάται στο ελαιόλαδο σε ποσοστό 9,9% και η συνολική περιεκτικότητά τοκοφερολών ποικίλλει. Σύμφωνα με τους Boatella(1975) & Vitagliano(1960) η περιεκτικότητα του ελαιόλαδου σε α-τοκοφερόλη κυμαίνεται από 12-150ppm. Ο Fedeli (1997) αναφέρει ότι η περιεκτικότητα τους σε ελαιόλαδα χαμηλής οξύτητας είναι μικρή. Σε άλλα δείγματα παρθένου ελαιόλαδου η α-τοκοφερόλη ποικίλλει

από

- 81-142mg/kg(Andrikopoulos et al 1989)
- 109 mg/kg (Andrikopoulos et al 2002)
- 98-370mg/kg (Psomiadou et al 2000)
- με μια μέση τιμή των 200 mg/kg (Psomiadou et al 2000)

Παρόμοια επίπεδα έχουν αναφερθεί και για το Ιταλικό και Ισπανικό ελαιόλαδο, ενώ η α-τοκοφερόλη στο ελληνικό ηλιέλαιο έχει βρεθεί 608mg/kg και σε μίγμα φυτικών ελαίων 209mg/kg. Τέλος η β- και η α-τοκοφερόλη δεν έχουν ανιχνευθεί στο παρθένο ελαιόλαδο και στο ηλιέλαιο, ενώ η γ- τοκοφερόλη κυμαίνεται από 15-40mg/kg στο παρθένο ελαιόλαδο και σε ίχνη στο ηλιέλαιο (Andrikopoulos et al 1989).

Σε πιο πρόσφατη έρευνα αναφέρονται τα εξής ποσοστά:

Πίνακας 6. Ποσοστά τοκοφερολών

	α-τοκοφερόλη	β-τοκοφερόλη	γ-τοκοφερόλη	δ-τοκοφερόλη
Αραβοσιτέλαιο	112,0	50,0	602,0	18,9
Σογιέλαιο	75,0	15,0	797,0	266,0
Ηλιέλαιο	487,0	-	51,0	8,0
Ελαιόλαδο	119,0	-	7,0	,

## Στερόλες

Το ολικό περιεχόμενο στερολών στα ελαιόλαδα ποικίλει από 180-265mg/100gr.(Mariani et al 1993) Το Ελληνικό ελαιόλαδο περιέχει ίχνη χοληστερόλης, 2% καμπεστερόλης, 0,5% σιγμαστερόλη, 89,5% β-σιτοστερόλη και 8% ανεμαστερόλη(Boskou & Morton 1993). Το ιταλικό ελαιόλαδο περιέχει 3,1% καμπεστερόλη, 1,3% σιγμαστερόλη και 95,6% σιτοστερόλη.

Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται τα κυριότερα είδη στερολών και η περιεκτικότητα (mg/kg)των διάφορων φυτικών ελαίων σε αυτά.

Πίνακας 7. Περιεκτικότητα σε στερόλες

Έλαιο	Καλαμποκέλαιο	Σογιέλαιο	Ηλιέλαιο
Ανεμαστερόλη	400-1900	40-160	0-200
β-σιτοστερόλη	5000-13000	950-2220	900-3000
σιγμαστερόλη	500-1000	300-700	200-400
καμπεστερόλη	1700-5400	350-850	130-460
βρασικαστερόλη	0-30	0-15	0-10
χολιστερόλη	20-100	20-40	6-50

(Itoh et al 1987)

## Χρωστικές

Οι κυριότερες χρωστικές που συναντώνται στο παρθένο ελαιόλαδο είναι οι χλωροφύλλες και τα καροτενοειδή και βρίσκονται σε ποσοστό 80% και 40% αντίστοιχα.

Σε παλαιότερη έρευνα αναφέρεται για το ελαιόλαδο ότι η β-καροτίνη Gandul-Rojas & Minguez-Mosquera 1991) υπάρχει σε ποσοστό 85%, η α-καροτίνη 15% και η γ-καροτίνη σε ίχνη(Αλυγιζάκης 1982). Για το ελαιόλαδο και την β-καροτίνη έχει βρεθεί ακόμη ότι κυμαίνεται από 330-3690gr/kg λάδι.

Τα ισπανικά ελαιόλαδα περιέχουν συνολικά 5-24 ppm χλωροφύλλες και 3,1-9,2mg/kg καροτενοειδή. Το μεγαλύτερο ποσοστό χλωροφυλλών που παρουσιάζεται στα παραπάνω έλαια βρίσκεται με την μορφή παραγώγων και συγκεκριμένα ως φαιοφυτίνες(Gandul-Rojas & Minguez-Mosquera 1996). Τα υπόλοιπα εδώδιμα φυτικά έλαια περιέχουν 5-20 ppm χλωροφύλλες, με την μορφή β-καροτίνης.(Leeakim 1992)

Τα κυριότερα καροτενοειδή που ευθύνονται για το κίτρινο χρώμα στο παρθένο ελαιόλαδο είναι η λουτεΐνη και η β-καροτίνη. (Pilar et al 2004) Τα χλωροφυλλικά παράγωγα, όπως οι χλωροφύλλες α και β και οι φαιοφυτίνες α και β, ευθύνονται για το πράσινο χρώμα του παρθένου ελαιολάδου. Οι

μορφές α αποτελούν τα κυριότερα συστατικά του ελαίου.(Amirante et al 1993)

Με την επίδραση της θέρμανσης στο καρπό της ελιάς έχουμε σημαντικές αυξήσεις στα περιεχόμενα των καροτενοειδών και των χλωροφυλικών παραγώγων στο ελαιόλαδο. Συγκεκριμένα όσον αφορά τα χλωροφυλικά παράγωγα η χλωροφύλη α αυξήθηκε με διακύμανση 2-7,7%, ενώ η φαιοφυτίνη α κατά 1,4-17,5%. Όσον αφορά τα καροτενοειδή έχουμε αύξηση της λουτεΐνης κατά 2,2% ενώ η β-καροτίνη είχε μικρότερη αύξηση. (Luaces et al 2005)

### **Μέταλλα**

Τα μέταλλα βρίσκονται σε ίχνη σε όλα τα εδώδιμα φυτικά έλαια και περιλαμβάνουν το αλουμίνιο, χρώμιο, σίδηρο, νικέλιο, χαλκό και κοβάλτιο. (Angero & Di Giacinto 1993)

### **Παράγωγα γεύσης**

Το άρωμα και η γεύση αποτελούν χαρακτηριστικά διάκρισης μεταξύ του ελαιόλαδου και των άλλων εδώδιμων ελαίων. Ενεργοποιούνται από έναν αριθμό πτητικών προϊόντων που υπάρχουν σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.(Aragicio & Rios 1994, Morales et al.1995)

## **2.2 Κατηγοροποίηση Ελαιόλαδου**

Η σάρκα της ελιάς περιέχει 20-30% έλαιο. Το ελαιόλαδο παραλαμβάνεται από την ελιά με έκθλιψη.(Κιριτσάκης Α.Κ 1991,olive oils). Κυκλοφορεί στην αγορά σαν παρθένο ελαιόλαδο, που παράγεται μόνο με μηχανικά μέσα, χωρίς χημική επεξεργασία , σαν ελαιόλαδο που είναι μείγμα παρθένου και ραφιναρισμένου ελαιόλαδου και σαν πυρηνέλαιο(Μαρία Χασαπίδου, Άννα Φαχαντίδου, Διατροφή για υγεία, άσκηση και αθλητισμό)

Συγκεκριμένα οι ποιοτικές κατηγορίες του ελαιόλαδου που ισχύουν σήμερα στην Ελλάδα, βασίζονται κυρίως σε ποιοτικά κριτήρια (οξύτητα, οξειδωση, οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, γεύση άρωμα) έχουν καθοριστεί από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου:

1. Εξαιρετικά Παρθένο ελαιόλαδο
2. Παρθένο ελαιόλαδο
3. Βιομηχανικά παρθένο
4. Ραφιναρισμένο
5. Ελαιόλαδο

(Νίκος & Μαρία Ψιλάκη, ο πολιτισμός της ελιάς )

Με βάση τις οδηγίες του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου, βρώσιμο θεωρείται εκείνο που η οξύτητα του δεν ξεπερνά τους 2 βαθμούς (περιεκτικότητα σε ελαϊκό οξύ 2%). Στην πράξη το ελαιόλαδο που η οξύτητα του δεν ξεπερνά τον 1 βαθμό είναι το καλύτερο.

### 2.3 Οξείδωση των λιπών στα εδώδιμα έλαια

#### I. Εισαγωγή(**food lipids, Akoh**)

Η οξείδωση των εδώδιμων ελαίων, που περιλαμβάνει έναν μεγάλο αριθμό πολυακόρεστων λιπαρών οξέων, αποτελεί μια κύρια ανησυχία για τη βιομηχανία τροφίμων, γιατί συνδέεται άμεσα με προβλήματα:

- Οικονομικά
- Θρεπτικά
- Γεύσης
- Ασφάλειας
- Αποθήκευσης

Τα εδώδιμα έλαια είναι ευάλωτα στην οξείδωση, η οποία παράγει ανεπιθύμητες πτητικές ουσίες και προκαλεί βλαβερές επιδράσεις στη γεύση των τροφίμων. Η οξείδωση των λιπών και των ελαίων επηρεάζεται από το φως, ίχνη μετάλλων, αντιοξειδωτικά, θερμοκρασία και τέλος από τη σύνθεση των λιπών και των ελαίων σε λιπαρά οξέα. Τα πτητικά παράγωγα που σχηματίζονται από την οξείδωση των λιπών περιλαμβάνουν εστέρες, αλδεύδες, αλκοόλες, κετόνες, λακτόνες και υδρογονάνθρακες. Οι ακόρεστες αλδεύδες και κετόνες είναι κυρίως υπεύθυνες για την ανεπιθύμητη οξειδωμένη γεύση των εδώδιμων ελαίων.

Η οξείδωση των λιπών είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού αντίδρασης τριπλού οξυγόνου και οξυγόνου απλής κατάστασης. Η οξείδωση των λιπών από τριπλό οξυγόνο έχει μελετηθεί εκτεταμένα για να βελτιωθεί η σταθερότητα των τροφίμων στην οξείδωση τα τελευταία 50 χρόνια. Ωστόσο, δεν εξηγεί πλήρως το πρώτο στάδιο της οξείδωσης των λιπών. Οι Rawls και Van Santen πρότειναν ότι το οξυγόνο απλής κατάστασης μπορεί να αντιδρά άμεσα με τους διπλούς δεσμούς των λιπαρών οξέων χωρίς το σχηματισμό ελεύθερων ριζών. Ακόμα η ταχύτητα της αντίδρασης του με το λινολεϊκό οξύ είναι τουλάχιστον 1450 φορές μεγαλύτερη απ' ό,τι του τριπλού οξυγόνου.

Το οξυγόνο απλής κατάστασης μπορεί να σχηματιστεί με χημικές, ενζυματικές, φωτο-χημικές και φυσικές μεθόδους και μπορεί να αρχίσει την οξείδωση των λιπών στα τρόφιμα. Η φωτοσυνθετική αντίδραση, που λαμβάνει χώρα με αισθητήρες και φως, είναι το πιο κοινό μονοπάτι για το σχηματισμό οξυγόνου απλής κατάστασης στα τρόφιμα. Η φωτοσυνθετική

αντίδραση έχει μεγάλη επίδραση στην οξείδωση των τροφίμων, που περιέχουν αισθητήρες. Οι χλωροφύλλες και τα προϊόντα διάσπασης τους στα φυτικά έλαια είναι γνωστά ως αποτελεσματικοί φωτοχημικοί αισθητήρες στο σχηματισμό οξυγόνου απλής κατάστασης. Οι Terao και Matsushita απέδειξαν ότι το οξυγόνο απλής κατάστασης αντιδρά με τα ακόρεστα λιπαρά οξέα των φυτικών ελαίων για να σχηματίσει ένα μίγμα υπεροξειδίων, που παράγουν πτητικά παράγωγα που απομακρύνουν τη γεύση και τελικά τοξικά παράγωγα της οξείδωσης.

Αυτό το κεφάλαιο περιλαμβάνει τους σημαντικούς χημικούς μηχανισμούς που συμμετέχουν στην οξείδωση των εδώδιμων ελαίων με οξυγόνο απλής κατάστασης και τριπλό οξυγόνο για το σχηματισμό των πτητικών παραγώγων και τις επιδράσεις της διαδικασίας στη γευστική ποιότητα των εδώδιμων ελαίων.

### **III. Μηχανισμός οξειδωτικού ταγγίσματος-αυτοοξείδωση**

Οξειδωτικό τάγγισμα των ελαίων ονομάζεται η αντίδραση τους με το οξυγόνο. Κυρίως υπεύθυνα για την οξείδωση είναι τα πολυακόρεστα οξέα του ελαίου. Αποτέλεσμα αυτής είναι η υποβάθμιση της λιπαρής ύλης με την μεταβολή των οργανοληπτικών ιδιοτήτων π.χ. επίδραση στην οσμή, στο χρώμα, στη γεύση κ.λ.π, την καταστροφή των λιπαρών οξέων και την διεξαγωγή πολλών δευτερεύουσων αντιδράσεων, με προϊόντα ανεπιθύμητα όπως μικρού μοριακού βάρους οξέα, αλδεΐδες, κετόνες κ.λ.π. Ο μηχανισμός της αυτοοξείδωσης είναι αρκετά πολύπλοκος και μελετάται ακόμα. Η αυτοοξείδωση είναι μια αυτοκαλούμενη αλυσιδωτή αντίδραση που λαμβάνει χώρα με τον μηχανισμό των ελευθέρων ριζών. Έχει τρία στάδια, την εισαγωγή, την διάδοση, και τον τερματισμό.

**Εισαγωγή:** στο στάδιο αυτό, το οποίο είναι γνωστό και σαν στάδιο έναρξης, η οξείδωση προχωρεί με αργό ρυθμό. Σαν στάδιο εισαγωγής ορίζεται η χρονική περίοδος πριν από την εμφάνιση της ανεπιθύμητης οσμής και γεύσης όπου η οξείδωση είναι σχετικά μικρή.

Ο χρόνος που διαρκεί το αρχικό στάδιο της οξείδωσης, ποικίλλει για τις διάφορες κατηγορίες λιπαρών υλών αλλά και μεταξύ λιπαρών υλών της αυτής κατηγορίας και επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες οι οποίοι επιδρούν στο ρυθμό της αντίδρασης.

**Διάδοση:** όταν συμπληρωθεί η περίοδος της εισαγωγής, η οξείδωση προχωρεί με μεγαλύτερο ρυθμό. Το σημείο επί της καμπύλης, όπου το δείγμα αρχίζει να μυρίζει και να αποκτά γεύση ταγγισμένου προϊόντος συμπίπτει, με την αρχή του σταδίου της διάδοσης γνωστού και ως στάδιο



πολλαπλασιασμού.

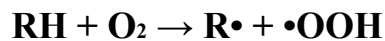
**Τερματισμός:** κατά το στάδιο αυτό η οξειδωση τερματίζεται, διότι τα προϊόντα τα οποία σχηματίζονται είναι αδρανή και έχουν χάσει πια το χαρακτήρα των ελεύθερων ριζών που είναι για να προχωρήσει η οξειδωση.

Η οξειδωση αρχίζει με την απόσπαση ενός υδρογόνου από ένα ακόρεστο μόριο λιπαρού οξέος (RH), οπότε σχηματίζεται μια ελεύθερη ρίζα λιπαρού οξέος (R•).

Η σχηματιζόμενη ρίζα αντιδρά με ένα μόριο οξυγόνου και δημιουργείται μια ρίζα υπεροξειδίου (R•O) η οποία αντιδρά στη συνέχεια με άλλο μόριο λιπαρού οξέος (RH), το οποίο δεν έχει οξειδωθεί μέχρι εκείνη τη στιγμή, δίνοντας γένεση σε υπεροξειδία (ROOH) και σε νέες ελεύθερες ρίζες. Η πορεία της οξειδωσης γίνεται τώρα περισσότερο πολύπλοκη γιατί τα υπεροξειδία που σχηματίστηκαν, σαν ασταθείς ενώσεις, διασπώνται εύκολα και δημιουργούνται περισσότερες ελεύθερες ρίζες οι οποίες λαμβάνουν μέρος σε νέες αλυσιδωτές αντιδράσεις. Όταν δύο ρίζες αντιδρούν μεταξύ τους η διάδοση (που σχηματίζεται με τις ρίζες τους) τερματίζεται.

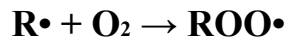
Σχηματικά τα στάδια του αυτοκαταλυτικού μηχανισμού της οξειδωσης, αποδίδονται, σύμφωνα με τον Dugan (1961), ως εξής:

### 1.Εισαγωγή (initiation)νπ

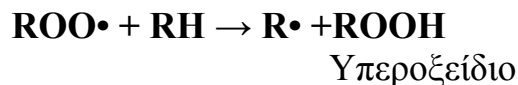


Λιπαρό	ελεύθερη ρίζα
οξύ	λιπαρού οξέος

### 2.Διάδοση (propagation)



ελεύθερη ρίζα  
υπεροξειδίου



### 3.Τερματισμός (termination)



αδρανή προϊόντα

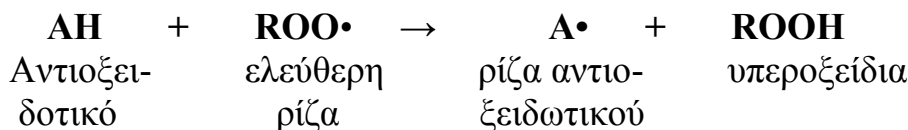


Παρθένο ελαιόλαδο + O<sub>2</sub>

Όπου **RH** = λιπαρό οξύ  
**R·, ROO·** = ελεύθερες ρίζες  
**ROOH** = υπεροξειδία  
**RR, ROOR** = προϊόντα τελικής αντίδρασης

Όπως προαναφέρθηκε, για να αρχίσει η οξειδωση, είναι απαραίτητη η παρουσία ελεύθερων ριζών λιπαρών οξέων οι οποίες σχηματίζονται από την απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου από το μόριο των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Η απαιτούμενη ενέργεια για τον σκοπό αυτό, εξασφαλίζεται είτε από την υψηλή θερμοκρασία της αποθήκης, είτε από το φως, είτε από κάποια άλλη πηγή.

Ο αυτόματος τερματισμός της οξειδωσης είναι δύσκολος, γιατί είναι απίθανο να αντιδράσουν μεταξύ τους όλες οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται και να δώσουν αδρανή προϊόντα, όπως συμβαίνει στο τρίτο στάδιο. Είναι δυνατόν όμως να επιταχύνουμε τον τερματισμό, πριν προχωρήσει η οξειδωση προσθέτοντας αντιοξειδωτικά, δηλαδή ενώσεις οι οποίες αντιδρούν γρήγορα με τις ελεύθερες ρίζες και τις εξουδετερώνουν. Τα αντιοξειδωτικά είναι συνθετικές ενώσεις, συνήθως φαινολικής δομής, και δρουν σαν δωρητές υδρογόνου δεσμεύοντας τις ελεύθερες ρίζες οι οποίες σχηματίζονται αρχικά. Με την δέσμευση των ελευθέρων ριζών παρεμποδίζεται ο σχηματισμός των αλυσιδωτών αντιδράσεων. Ο τρόπος δράσης των αντιοξειδωτικών, φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση:



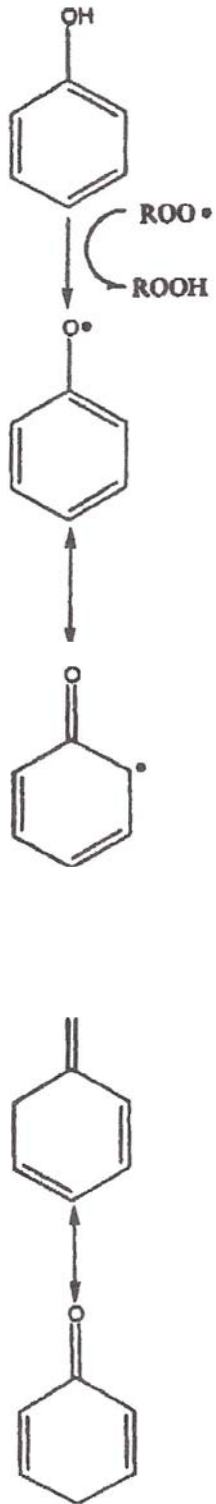
Η σχηματιζόμενη ρίζα, αντιοξειδωτικού, αντιδρά στη συνέχεια κατά δύο τρόπους και σταθεροποιείται.



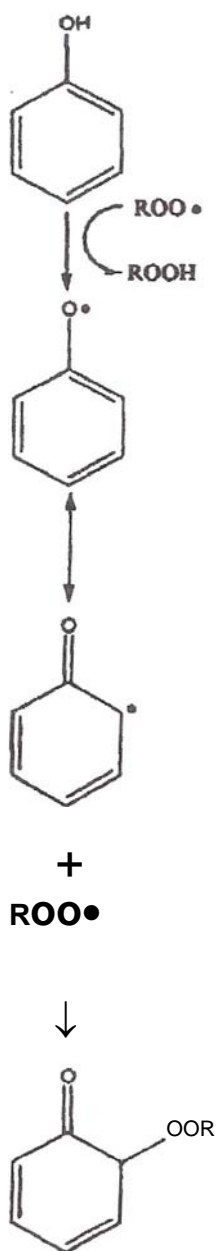
Συνθετικά αντιοξειδωτικά όπως το BHT (βουτυλ-υδροξυ-ανισόλη) το TBHQ (τριτοταγής βουτυλ-υδροξυ-κινόνη) και ορισμένα άλλα τα οποία προστέθηκαν στο ελαιόλαδο, σε εργαστηριακά πειράματα, έδωσαν καλά

αποτελέσματα .(Kiritsakis et al 1977)

Θα πρέπει να τονιστεί ότι απαγορεύεται η χρησιμοποίηση αντιοξειδωτικών ουσιών στο παρθένο ελαιόλαδο. Μόνο σε ραφιναρισμένα ελαιόλαδα, σε γνήσια ελαιόλαδα, σε ραφιναρισμένα πυρηνέλαια και σε μείγματα ραφιναρισμένων ελαιόλαδων και πυρηνελαίων μπορεί να προστεθεί α-τοκοφερόλη, σε μέγιστη δόση 200ml/kg , για να αναπληρωθεί η φυσική τοκοφερόλη που περιέχει το λάδι και η οποία καταστρέφεται κατά το ραφινάρισμα.



Σχήμα 1. Απεικόνιση της σταθεροποίησης μιας ελεύθερης ρίζας απο μία φαινόλη (Casimir C. Akoh, David B.Min)



Σχήμα 2. Μηχανισμός με τον οποίο μια ελεύθερη ρίζα φαινόλης μπορεί να απενεργοποιήσει 2 υπεροξειδικές ρίζες. (Casimir C. Akoh, David B.Min )

## VII. Γευστικές ιδιότητες των πτητικών παραγώγων από την οξείδωση των ελαίων

Οι τύποι των πτητικών παραγώγων που σχηματίζονται από την οξείδωση των εδώδιμων ελαίων επηρεάζονται από τη σύνθεση των υπεροξειδίων και τους τύπους της οξειδωτικής διάσπασης των διπλών δεσμών στα λιπαρά οξέα. Μια ποικιλία παραγώγων, όπως υδατάνθρακες, αλκοόλες, φουρίνες, αλδεΐδες, κετόνες και παράγωγα οξέων, σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της οξείδωσης. Τα περισσότερα απ' αυτά τα παράγωγα ευθύνονται για τις οξειδωμένες γεύσεις. Οι ιδιότητες αυτών των παραγώγων να απομακρύνουν τη γεύση εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις, τις συγκεντρώσεις, τις αρχικές τιμές και τα συστήματα τροφίμων.

Οι επιδράσεις των παραγώγων αυτών στην οξειδωμένη γεύση είναι αρκετά διαφορετικές. Οι υδατάνθρακες έχουν τις υψηλότερες αρχικές τιμές και είναι ελάχιστα πιθανόν να ευθύνονται για την απομάκρυνση της γεύσης στα οξειδωμένα εδώδιμα έλαια. Ωστόσο, τα αλειφατικά καρβονυλικά παράγωγα, όπως οι αλκανάλες, trans, trans-2,4- αλκαδιενάλες, ισομερείς αλκαδιενάλες, ισομερείς cis-αλκενάλες, cis-2,4 αλκαδιενάλες και βινυλικές κετόνες, έχουν τις χαμηλότερες αρχικές τιμές.

Ο Frankel αναφέρει ότι τα σημαντικότερα παράγωγα που ευθύνονται για τη γεύση είναι:

- trans, cis -2,4-δεκαδιενάλη
- trans, trans-2,4-δεκαδιενάλη
- n-βουτανάλη
- n-εξανάλη

σε μειωμένη σειρά σπουδαιότητας μετρώντας από τη συγκέντρωση και την αρχική τιμή.

Για να μελετηθεί η σημασία των πτητικών παραγώγων για την αίσθηση της γεύσης στο οξειδωμένο λάδι, πρέπει να ληφθεί υπόψη η συγκέντρωση και οι αρχικές τιμές των πτητικών παραγώγων. Είναι δύσκολο για τους επιστήμονες να συμφωνήσουν για την αίσθηση της γεύσης των παραγώγων. Διαφορετικά άτομα έχουν χρησιμοποιήσει διαφορετικούς όρους για τα ίδια παράγωγα γεύσης των εδώδιμων ελαίων. Οι δυσκολίες για την αισθητήρια περιγραφή ενός παραγώγου είναι αρκετές λόγω των αλλαγών στην αίσθηση της γεύσης σύμφωνα με τη συγκέντρωση και τις συνθήκες εκτίμησης. Ωστόσο, οι γευστικές αισθήσεις μερικών παραγώγων έχουν γίνει γενικά αποδεκτές απ' τους επιστήμονες στο χώρο.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι γευστικές αισθήσεις των πτητικών παραγώγων που σχηματίζονται κατά την οξείδωση των λιπών:

Πίνακας 8. πτητικά παράγωγα και γεύση

Αίσθηση γεύσης	Υπεύθυνα παράγωγα
• χαρτιού	trans, trans-2,6-nonadien
• λαδερή	Αλδεϋδες
• μπογιάς	πεντ-2-ενάλη, αλδεϋδες
• ψαριού	trans, cis,trans-δεκατριένιου,οκτ-1-εν-3-ονη
• χορταριού	trans-2-εξανάλη, -2,6-διένη
• πολυ-τηγανισμένη	trans, trans-2,4-δεκαδιενάλη

## 2.4 Αντιοξειδωτικά

### 2.4.1 Αντιοξειδωτικά (γενικά)

Σε τρόφιμα που περιέχουν λιπίδια, τα αντιοξειδωτικά αναστέλλουν την αρχή της οξείδωσης ή επιβραδύνουν τον ρυθμό της. Αυτές οι ουσίες μπορεί να υπάρχουν σαν φυσικά συστατικά των τροφών, αλλά επίσης μπορούν να προστεθούν σκοπίμως σε προϊόντα ή να σχηματιστούν κατά την επεξεργασία. Ο ρόλος τους δεν είναι να αυξάνουν ή να βελτιώσουν την ποιότητα των τροφίμων, αλλά να διατηρήσουν την ποιότητα των τροφίμων και να παρατείνουν την διάρκεια ζωής τους. Τα αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα πρέπει να είναι:

- i. Φθηνά
- ii. Μη τοξικά
- iii. Αποτελεσματικά σε μικρές συγκεντρώσεις
- iv. Σταθερά
- v. Ικανά να αντέχουν κατά την επεξεργασία
- vi. Το χρώμα, η γεύση και η οσμή πρέπει να είναι πολύ διακριτικά ως ελάχιστα

Η επιλογή του αντιοξειδωτικού εξαρτάται από τη συμβατικότητα του προϊόντος και από τη ρύθμιση των κατευθυντήριων γραμμών.

Τα αντιοξειδωτικά όχι μόνο παρατείνουν τη διάρκεια ζωής του προϊόντος αλλά μειώνουν τα ακατέργαστα υλικά απορρίμματα και τις θρεπτικές απώλειες και παράλληλα αυξάνουν την ποικιλία των λιπαρών ουσιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συγκεκριμένα προϊόντα. Παρατείνοντας τη διατήρηση της ποιότητας και αυξάνοντας τον αριθμό των λαδιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα τρόφιμα, τα αντιοξειδωτικά

επιτρέπουν στους επεξεργαστές να χρησιμοποιούν περισσότερο διαθέσιμα και λιγότερο ακριβά λάδια για την παραγωγή προϊόντων.

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

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

Σε ανάλογη έρευνα των Tsimidou et al (1992) διαπιστώθηκε ότι, ενώ η ανθεκτικότητα των ελαιολάδων κατά της αυτοοξείδωσης συσχετίζεται με την ολική περιεκτικότητα τους σε πολυφαινόλες και με την αναλογία υδροξυτυροσόλης : τυροσόλης, η τυροσόλη από μόνη της δεν συμβάλει στην σταθερότητα του ελαιολάδου. Η παραπάνω διαπίστωση επιβεβαίωσε προηγούμενη έρευνα των Παπαδοπούλου και Βόσκου (1991), κατά την οποία παρατηρήθηκε ότι η τυροσόλη δεν είχε ουσιαστικά καμιά αντιοξειδωτική επίδραση στα εξευγενισμένα έλαια, σε αντίθεση με την υδροξυτυροσόλη που είχε κάποια επίδραση. Η τυροσόλη θεωρήθηκε από τους παραπάνω ερευνητές η κυριότερη ποσοτικά φαινολική ουσία των ελαίων. Τέλος, κατά τους Cinquanta et al (1997) η πάροδος της ηλικίας των ελαίων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αναλογίας τυροσόλης και ολικών πολυφαινολών.

#### **2.4.2 Θρεπτικές απόψεις**

Τα αντιοξειδωτικά συστατικά, συμπεριλαμβανομένων της βιταμίνης C (ασκορβικό οξύ), βιταμίνη E, καροτινοειδή (β-καροτίνη) και τα φυσικά φαινολικά παράγωγα των φαγητών, είναι ικανά να δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες που μπορεί να δρουν προστατεύοντας έτσι από καρκίνο, καρδιακές παθήσεις και καταρράκτη. Μερικοί ερευνητές εκτιμούν ότι τα συνθετικά αντιοξειδωτικά στη διατροφή μπορούν επίσης να αποτρέψουν την εμφάνιση καρκίνου. Οι ελεύθερες ρίζες, που δημιουργούνται στο σώμα ως προϊόντα



οξειδωτικών αντιδράσεων, μπορούν να προκαλέσουν οξείδωση των κυτταρικών λιπιδίων και βλάβη στο DNA, γεγονός που οδηγεί σε σοβαρές ασθένειες. Τα διατροφικά αντιοξειδωτικά δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες, συνεπώς αποτρέπουν την καταστροφή των κυττάρων και του DNA και πιθανών μειώνουν τα οξειδωμένα λιπαρά οξέα που οδηγούν σε καρδιακές παθήσεις ή καρκίνο. Επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει τάσεις που υποστηρίζουν ότι η χρήση αντιοξειδωτικών μπορεί να είναι ωφέλιμη στην πρόληψη ασθενειών.

Οι Manna et al(1996) παρουσίασαν τις πρώτες ενδείξεις ότι η υδροξυτυροσόλη σε μικρόμοριακές συγκεντρώσεις μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο κατά των μεταβολικών προϊόντων ενεργού οξυγόνου που προέρχονται από οξειδωτική βλάβη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ελαιόλαδο, εξαιτίας της υδροξυτυροσόλης, θα μπορούσε να έχει προστατευτική επιδράση κατά εκείνων των εντερικών παθολογιών που η αιτιολογία τους σχετίζεται με βλάβες διαμέσου των μεταβολικών προϊόντων ενεργού οξυγόνου και ειδικά εκείνων των ασθενειών που χαρακτηρίζονται από τις μεταβολές της διαπερατότητας του επιθηλίου, όπως είναι οι φλεγμονώδεις γαστρεντερικές ασθένειες. Ακόμα υποστηρίχθηκε πειραματικά η υπόθεση ότι οι φαινολικές ενώσεις του ελαιόλαδου πιθανόν να περιορίζουν τους κινδύνους για αρτηριοσκλήρωση. Ακόμα η υδροξυτυροσόλη, όπως και η ελευρωπαΐνη, αναφέρονται ως αντιοξειδωτικές ουσίες που παρεμποδίζουν την οξείδωση της λιποπρωτεΐνης χαμηλής πυκνότητας(LDL) σε πειράματα in vitro(Visioli et al 1995, Visioli et al 1998). Οι Petroni et al (1997) απέδειξαν σε εργαστηριακό επίπεδο ότι η υδροξυτυροσόλη παρεμποδίζει την παραγωγή λευκοτριένιων και τη συγκόλιση των αιμοπεταλίων. Η τριπλή αυτή αντιοξειδωτική δράση των φαινολών του ελαιόλαδου πιθανό να αποτελεί ευεργετικό παράγοντα κατά της στεφανιαίας νόσου.

## **2.5 Παράγοντες που υποβοηθούν το οξειδωτικό τάγγισμα**

Η οξείδωση του ελαιόλαδου και των άλλων λιπαρών υλών οφείλεται στη δράση πολλών παραγόντων, κυριότεροι από τους οποίους είναι: το οξυγόνο, η θερμοκρασία, το φως, το μέταλλο, κ.α.

Ο τρόπος δράσης των παραγόντων αυτών αναπτύσσεται αναλυτικά παρακάτω.

### **Οξυγόνο**

Για να λάβει χώρα οξείδωση χρειάζεται, οπωσδήποτε, οξυγόνο. Το οξυγόνο έρχεται σε επαφή με το ελαιόλαδο είτε στη διαχωριστική επιφάνεια

αέρα-λαδιού, είτε στο εσωτερικό του λαδιού όπου είναι διαλυμένο. Η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου, στο ελαιόλαδο, κυμαίνεται και εξαρτάται από την επαφή του ελαιόλαδου με τον αέρα κατά την επεξεργασία του ελαιοκάρπου στο ελαιουργείο, κατά τις μεταγγίσεις του στις δεξαμενές και τέλος κατά την διάρκεια της συσκευασίας του. Είναι αυτονόητο ότι όσο μεγαλύτερη είναι η επαφή (σε χρόνο και σε επιφάνεια) του οξυγόνου με το ελαιόλαδο, τόσο πιο εύκολα οξειδώνεται το τελευταίο.

Αποφυγή της επαφής του ελαιόλαδου με τον ατμοσφαιρικό αέρα και συσκευασία σε κενό ή υπό αδρανές αέριο (άζωτο ή αργό), το οποίο παίρνει τη θέση του οξυγόνου, βοηθούν αποτελεσματικά στην αποφυγή του οξειδωτικού ταγγίσματος του ελαιόλαδου.

### **Θερμοκρασία**

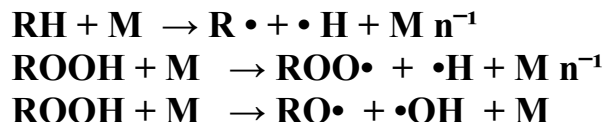
Η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά την ταχύτητα της οξείδωσης. Υψηλή θερμοκρασία στο χώρο της αποθήκης του ελαιόλαδου, επιταχύνει την οξείδωση.

Πειράματα με καθαρούς μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων, άλλων φυτικών λαδιών, έδειξαν ότι για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 12°C περίπου, μεταξύ 15-75°C, ο ρυθμός οξείδωσης διπλασιάζονταν. Εξάλλου πειράματα με ζωικά και φυτικά μαγειρικά λίπη έδειξαν ότι ο μέσος ρυθμός οξείδωσης, στους 110°C ήταν 2,5 φορές μεγαλύτερος από ότι στους 97,8°C.

Σύμφωνα με τον Cucurachi (1975) αποθήκευση του ελαιόλαδου σε θερμοκρασία 10-15°C θεωρείται ιδεώδες, γιατί περιορίζει την οξείδωση χωρίς να οδηγεί σε θόλωμα. Το τελευταίο παρατηρείται, κατά την αποθήκευση, σε χαμηλές θερμοκρασίες και οφείλεται στην παρουσία κορεσμένων τριγλυκεριδίων στο ελαιόλαδο. Θα πρέπει όμως να τονιστεί ότι όσο μικρότερη είναι η θερμοκρασία αποθήκευσης, τόσο λιγότερο οξειδώνεται το ελαιόλαδο και αυτό θα πρέπει να επιδιώκεται.

### **Μέταλλα**

Τα μέταλλα, κυρίως ο σίδηρος και ο χαλκός, ενεργούν σαν καταλύτες στην οξειδωτική αλλοίωση του ελαιόλαδου και των άλλων λιπαρών υλών. Στις αντιδράσεις, οι οποίες παίρνουν μέρος, τα μέταλλα απλώς αλλάζουν σθένος (ανάγονται και οξειδώνονται) και συνεχίζουν έτσι την καταλυτική τους δράση σύμφωνα με τις αντιδράσεις που ακολουθούν.



Όπου,  $\text{RH} =$  ακόρεστο οξύ  
 $\text{ROOH} =$  υπεροξειδίο  
 $\text{R}\cdot, \text{RO}\cdot, \text{ROO}\cdot =$  ελεύθερες ρίζες  
 $\text{M} =$  μέταλλα  
 $\text{M} =$  μέταλλα

Η παρακάτω αντίδραση οξειδοαναγωγής ρυθμίζει την καταλυτική δράση των μετάλλων:



Μέταλλα τα οποία οξειδώνονται πιο εύκολα, με την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου, είναι τα περισσότερα δραστικά.

Κατά τον Vioque(1967) όσο πιο μεγάλη είναι η περιεκτικότητα των φυσικών λαδιών, σε σίδηρο, τόσο πιο μικρή είναι η αντοχή τους στην οξείδωση όπως φαίνεται και στη σχέση:

$$K = (\text{Fe})^a S$$

Όπου,  $K$  και  $a =$  σταθερές

$\text{Fe} =$  περιεκτικότητα σε σίδηρο

$S =$  αντοχή στην οξείδωση με τη μέθοδο του ενεργού οξυγόνου

Από τα μέταλλα που συναντώνται στο ελαιόλαδο, ο σίδηρος βρίσκεται πάντα σε μεγαλύτερη αναλογία. Προέρχεται δε από τις μεταλλικές επιφάνειες των μηχανημάτων του ελαιουργείου, με τις οποίες έρχεται σε επαφή το ελαιόλαδο κατά τις φάσεις επεξεργασίας και από τις σιδερένιες επιφάνειες των μέσων αποθήκευσης (δεξαμενές, βαρέλια, κλπ.)

Άλλα μέταλλα τα οποία συναντώνται στο ελαιόλαδο, είναι ο χαλκός και το μαγνήσιο. Το τελευταίο αποτελεί συστατικό του μορίου της χλωροφύλλης.

Ο Fedeli και οι συνεργάτες του (1973) μελέτησαν την επίδραση των μετάλλων στην οξείδωση του ελαιολάδου και διαπίστωσαν ότι ο ρυθμός της απορρόφησης του οξυγόνου, σε συνθήκες τεχνητής οξείδωσης (μέθοδος ενεργού οξυγόνου), συνδέονταν άμεσα με την ποσότητα των μετάλλων (Na,

Ca, Co, Ni, Fe, Cu και Mg) τα οποία υπήρχαν στο ελαιόλαδο. Μετά την απομάκρυνση των μετάλλων, με την τεχνική της ανταλλαγής κατιόντων, αυξήθηκε αισθητά η αντοχή του στην οξείδωση.

Απ' όλα τα μέταλλα, ο χαλκός δημιουργεί το σοβαρότερο πρόβλημα. Αντίθετα ο σίδηρος, στην ίδια αναλογία, δημιουργεί μικρότερο πρόβλημα γιατί είναι λιγότερο δραστικός και παρουσιάζει μικρότερη διαλυτότητα. Ας σημειωθεί ότι ακόμα και ίχνη μετάλλων είναι δυνατόν να επιταχύνουν την οξείδωση. Εκτός του ότι τα μέταλλα καταλύουν την οξείδωση του ελαιολάδου, προσδίδουν σ' αυτό και ανεπιθύμητη γεύση (Cucurachi 1975). Κατά συνέπεια, η παρουσία των μετάλλων στο ελαιόλαδο θα πρέπει να αποφεύγεται με κάθε τρόπο αφού αυτά αποτελούν, κύρια πηγή ποιοτικής αλλοίωσης.

### **Ελεύθερα λιπαρά οξέα**

Η οξειδωτική τάγγιση του ελαιόλαδου επιταχύνεται και από την παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων (οξύτητας) ακόμα και σε συγκέντρωση 0,5%. Ίσως τα λιπαρά οξέα σε ελεύθερη μορφή, υποβοηθούν την οξείδωση δια μέσου ενός καταλυτικού μηχανισμού. Σύμφωνα με τον Miyashita και Takagi (1986) η καρβοξυλική ομάδα, των ελεύθερων λιπαρών οξέων, καταλύει τον σχηματισμό ελευθέρων ριζών υποβοηθώντας την διάσπαση υπεροξειδίων.

Σχετικά πειράματα έδειξαν ότι προσθήκη ελαϊκού οξέος (αύξηση της οξύτητας), σε ραφινάρισμένο ελαιόλαδο, είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της αντοχής του τελευταίου στην οξείδωση (Olcott 1978). Ακόμα και η δράση των αντιοξειδωτικών ουσιών μειώνεται, αισθητά, από την παρουσία των ελεύθερων λιπαρών οξέων (Catalano and Felice 1970).

### **Άλλοι παράγοντες**

Εκτός από τους παράγοντες που προαναφέρθηκαν, το φως και οι χρωστικές (χλωροφύλλη, φαιοφυτίνη), οι οποίες αποτελούν συστατικά του ελαιολάδου, επιταχύνουν την οξείδωση της λιπαρής αυτής ύλης δια μέσου του μηχανισμού της φωτοοξείδωσης.

## **2.6 Μέθοδοι εκτίμησης της οξειδωτικής κατάστασης των ελαίων**

Οι μέθοδοι και οι τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του βαθμού οξείδωσης του ελαιόλαδου και των άλλων λιπαρών υλών μετράνε, ποσοτικά, πρωτογενή και δευτερογενή προϊόντα

οξειδωσης. Τα υπεροξειδία, όπως προαναφέρθηκε είναι τα αρχικά (πρωτογενή) προϊόντα της οξειδωσης, ενώ οι αλδεϋδες και οι κετόνες αποτελούν τα προϊόντα διάσπασης των υπεροξειδίων(δευτερογενή προϊόντα).

## **A. Μέθοδοι προσδιορισμού πρωτογενών προϊόντων (υπεροξειδίων)**

Οι κυριότερες και περισσότερο χρησιμοποιούμενες μέθοδοι οι οποίες μετράνε τα πρωτογενή προϊόντα της οξειδωσης είναι η μέθοδος των υπεροξειδίων και αυτή των συζύγων διπλών δεσμών (συζυγών υπεροξειδίων).

Διάφορες μέθοδοι έχουν προταθεί, μέχρι σήμερα, για τον προσδιορισμό των υπεροξειδίων οι βασικότερες από τις οποίες είναι του Wheeler, του Lea, η επίσημη Αμερικάνικη, του τρισθενούς σιδηροθειοκυανικού άλατος, της διχλωροφαινόλης-ινδοφαινόλης, του χλωριούχου κασσίτερου και ορισμένες άλλες. Αξίζει να αναφερθεί και η μέθοδος η οποία βασίζεται στο σχηματισμό χρώματος, η ένταση του οποίου μετριέται στα 560nm μήκος κύματος. Η μέθοδος αυτή προτάθηκε, τελευταία, από Ιάπωνες ερευνητές.

Ορισμένες από τις παρακάτω μεθόδους χρησιμοποιούνται σήμερα, σε μεγάλη κλίμακα, ενώ άλλων η χρήση είναι περιορισμένη. Η μέθοδος του Wheeler, του Lea, η επίσημη Αμερικάνικη και ορισμένες άλλες είναι ιωδιομετρικές και βασίζονται στην ικανότητα των υπεροξειδίων να απελευθερώνουν ιώδιο από το ιωδιούχο κάλιο, το οποίο αποτελεί και το βασικό αντιδραστήριο της μεθόδου. Η απελευθέρωση του ιωδίου είναι συνέπεια της δέσμευσης του καλίου από την υδροξυλική ομάδα των υπεροξειδίων.

Η μέθοδος των υπεροξειδίων έχει το πλεονέκτημα ότι είναι γρήγορη, δεν χρειάζεται πολυδάπανο εργαστηριακό εξοπλισμό και είναι σχετικά ακριβής. Παρουσιάζει όμως το μειονέκτημα ότι προσδιορίζει μόνο τα υπεροξειδία και όχι τα προϊόντα διάσπασης αυτών (π.χ. αλδεϋδες, κετόνες). Η διάσπαση γίνεται σχετικά εύκολα και υποβοηθάτε από τις υψηλές θερμοκρασίες.

### **1. Αριθμός υπεροξειδίων (ογκομετρικός προσδιορισμός)**

Για τον προσδιορισμό των υπεροξειδίων χρησιμοποιούνται κωνικές φιάλες με εσφυρισμένο πώμα.

#### *Αντιδραστήρια*

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι:

- 1) Οξικό οξύ (Glacial) + χλωροφόρμιο 3:2.
- 2) Κορεσμένο διάλυμα ιωδιούχου καλίου.
- 3) 0,05 N ή 0.005 N διάλυμα θειοθειϊκού νατρίου.
- 4) Δείκτης αμύλου 1% σε απεσταγμένο νερό.

#### *Διαδικασία*

- 1) Ζυγίζουμε με ακρίβεια 2g λαδιού.
- 2) Προσθέτουμε 25ml διαλύματος οξικού οξέος-χλωροφόρμιου και 1ml κορεσμένο διάλυμα ιωδιούχου καλίου.
- 3) Αναταράσσουμε τις φιάλες και τις αφήνουμε στο σκοτάδι για 1 λεπτό.
- 4) Μετά την απομάκρυνση προσθέτουμε 75ml απεσταγμένο νερό, 2ml δείκτη αμύλου και ογκομετρούμε με θειοθειϊκό νάτριο.

Το θειοθειϊκό νάτριο προστίθεται με σταθερό ρυθμό, ενώ παράλληλα γίνεται ανάμειξη. Προς το τέλος της τιτλοδότησης το θειοθειϊκό νάτριο θα πρέπει να πέφτει σταγόνα-σταγόνα για να μην περάσουμε το τελικό σημείο το οποίο συμπίπτει με την εξαφάνιση του μπλε χρώματος. Επειδή μέρος του ιωδίου δεσμεύεται από το χλωροφόρμιο χρειάζεται ισχυρή ανάμειξη για να ελευθερωθεί το ιώδιο που, που τυχόν έχει δεσμευτεί.

Η αντίδραση η οποία παίρνει μέρος, κατά το χρονικό διάστημα που παραμένει στο σκοτάδι, είναι η αντίδραση οξείδωσης των ιωδιούχων ανιόντων από το οξυγόνο των υπεροξειδίων, στο όξινο περιβάλλον, προς στοιχειακό ιώδιο.

#### *Υπολογισμός του αριθμού υπεροξειδίων*

Ο αριθμός των υπεροξειδίων εκφράζεται σε χιλιοστοϊσοδύναμα (meq) οξυγόνου ανά κιλό λάδι και υπολογίζεται με την βοήθεια του παρακάτω τύπου:

Αριθμός υπεροξειδίων(meq02/kg λάδι)= ml θειοθειϊκού(καταναλωθέντα) x κανονικότητα x 1000/βάρος δείγματος (g)

## **2. Αριθμός υπεροξειδίων (χρωματομετρικός προσδιορισμός)**

Εκτός από τον ογκομετρικό προσδιορισμό των υπεροξειδίων, που προαναφέρθηκε, αυτός μπορεί να γίνει και χρωματομετρικά με την μέθοδο που περιγράφεται παρακάτω, η οποία βασίζεται στο σχηματισμό χρώματος, με την χρησιμοποίηση κατάλληλων αντιδραστηρίων. Η ένταση του χρώματος το οποίο χρησιμοποιείται εξαρτάται από τον αριθμό υπεροξειδίων, δηλαδή από το βαθμό οξείδωσης του δείγματος.

#### *Αντιδραστήρια*

- 1) Ιωδιούχο κάλιο-silica gel No 60, κατάλληλο για χρωματογραφία στήλης.
- 2) Εξάνιο.
- 3) Αιθυλική αλκοόλη 50%.
- 4) 0,01 N υδροχλωρικό οξύ.
- 5) Διάλυμα αμύλου 1% το οποίο περιέχει 20% NaCl.

#### *Διαδικασία*

- 1) Τοποθετούμε δείγμα 200 mg ή και ακόμα μικρότερη ποσότητα σε δοκιμαστικό σωλήνα.
- 2) Προσθέτουμε 1 ml εξάνιο και 1,5g αντιδραστήριο(ιωδιούχο κάλιο-silical gel) και αναμειγνύουμε δυνατά, το περιεχόμενο.
- 3) Τοποθετούμε το δείγμα στη συνέχεια για 5', στους 30° C σ' ένα ξηρό θερμαντήρα.
- 4) Προσθέτουμε 2ml αιθυλικής αλκοόλης (50%) και αναμειγνύουμε καλά.
- 5) Συμπληρώνουμε με 15ml 0,01 N HCl και 0,5ml διάλυμα αμύλου και αναμειγνύουμε ξανά.
- 6) Μεταφέρουμε το διάλυμα σ' ένα φυγοκεντρικό σωλήνα και φυγοκεντρούμε για 3' στους 3000rpm.
- 7) Μετράμε αμέσως μετά την απορρόφηση στα 560nm μήκος κύματος. Παράλληλα με το δείγμα προετοιμάζουμε και ένα μάρτυρα, ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία.

#### *Υπολογισμός του αριθμού υπεροξειδίων*

Για τον υπολογισμό των υπεροξειδίων με τη μέθοδο αυτή προετοιμάζουμε μια καμπύλη αναφοράς, χρησιμοποιώντας δείγματα με γνωστούς αριθμούς υπεροξειδίων οι οποίοι προσδιορίζονται με την ογκομετρική μέθοδο. Στον ένα άξονα σημειώνονται οι αριθμοί υπεροξειδίων και στον άλλο η αντίστοιχη απορρόφηση στα 560nm μήκος κύματος. Η συσχέτιση πρέπει να είναι γραμμική.

Ο υπολογισμός του αριθμού των υπεροξειδίων, στο άγνωστο δείγμα, γίνεται με την βοήθεια της καμπύλης αναφοράς τοποθετώντας την τιμή απορρόφησης του δείγματος στον άξονα των απορροφήσεων.

#### **3 Ειδικός συντελεστής απορρόφησης ( $K_{232}$ ) του ελαιόλαδου**

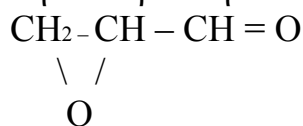
#### **B. Μέθοδος προσδιορισμού των δευτερογενών προϊόντων της οξειδωσης.**

Τα πρωτογενή προϊόντα της οξειδωσης, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι ασταθείς ενώσεις και διασπώνται εύκολα δίνοντας γένεση σε δευτερογενή προϊόντα όπως είναι οι αλδεΐδες και οι κετόνες. Μερικές από

τις ενώσεις αυτές δίνουν χρώμα με την χρησιμοποίηση κατάλληλου αντιδραστηρίου. Στη συνέχεια θα αναπτυχθούν οι κυριότερες μέθοδοι οι οποίες βασίζονται στην ανίχνευση των δευτερογενών προϊόντων της οξείδωσης και οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο της οξειδωτικής αλλοίωσης του ελαιόλαδου.

## 1. Δοκιμή (αντίδραση) KREIS

Η δοκιμή Kreis βασίζεται στην αντίδραση μεταξύ του αντιδραστηρίου φλωρογλυκίνης ή ρεσορκίνης και δευτερογενών προϊόντων της οξείδωσης όπως είναι η επιυδρινική αλδεΐδη,



και ορισμένες άλλες συγγενείς ενώσεις.

Η δοκιμή Kreis χαρακτηρίζεται σαν εμπειρική μέθοδος. Αν και είναι πολύτιμη για ποιοτικές έρευνες έχει μικρή αξία για ποσοτικούς προσδιορισμούς.

Είναι απλή στην εκτέλεση της και για το λόγο αυτό, βρήκε ευρεία χρήση. Παρουσιάζει όμως το μειονέκτημα επηρεασμού του τελικού χρώματος από την παρουσία διαφόρων χρωστικών στο ελαιόλαδο.

### *Αντιδραστήρια*

- 1) Υδροχλωρικό οξύ (ειδ. Βάρος 1,19)
- 2) Διάλυμα φλωρογλυκίνης (1% σε αιθυλικό αιθέρα)

### *Διαδικασία*

- 1) Τοποθετούμε 5ml δείγματος σε κλειστό δοκιμαστικό σωλήνα και προσθέτουμε ίση ποσότητα υδροχλωρικού οξέος. Αναμειγνύουμε το μείγμα δυνατά για 30'' περίπου.
- 2) Προσθέτουμε στη συνέχεια 5ml διαλύματος φλωρογλυκίνης και αναμειγνύουμε για 30'' περίπου.
- 3) Αφήνουμε να ηρεμήσει το μείγμα και εκτιμούμε την ένταση του χρώματος της κάτω στοιβάδας. Η εμφάνιση ροζ χρώματος φανερώνει έναρξη της οξείδωσης. Η ένταση του χρώματος μπορεί να μετρηθεί και σε χρωματόμετρο Lovibond.

### *Έκφραση αποτελεσμάτων*

Αν η διαπερατότητα του δείγματος είναι μεγαλύτερη από 70% δεν έχουμε οξείδωση (αρνητική δοκιμή). Σε περίπτωση κατά την οποία η

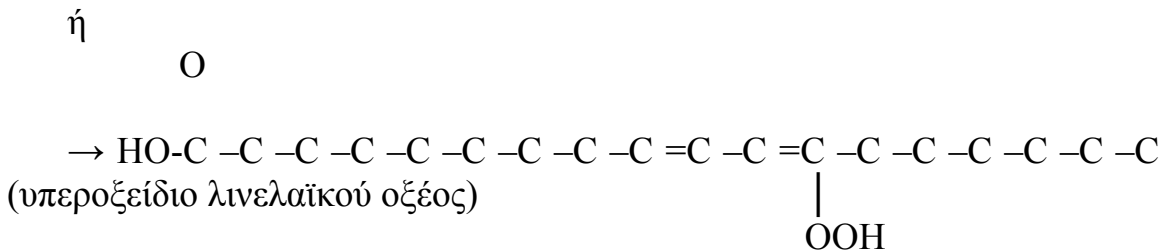
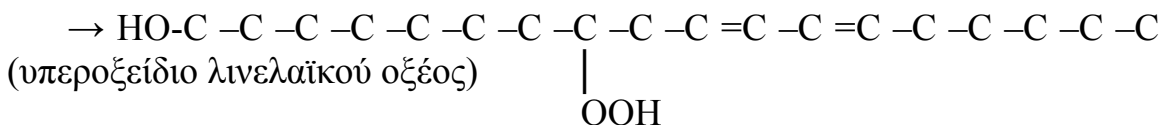
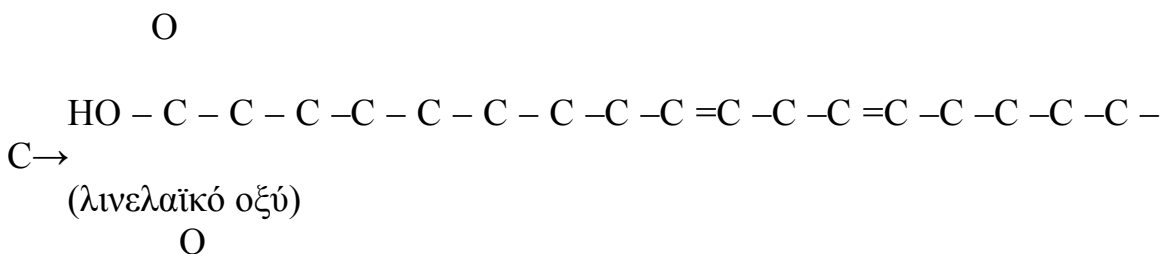


διαπερατότητα είναι μικρότερη από 60% έχουμε έναρξη της οξείδωσης. Τέλος, μικρές τιμές διαπερατότητας (γύρω στο 10%) φανερώσουν έντονη οξείδωση.

## 2. Δοκιμή θειοβαρβιτουρικού οξέος (TBA test)

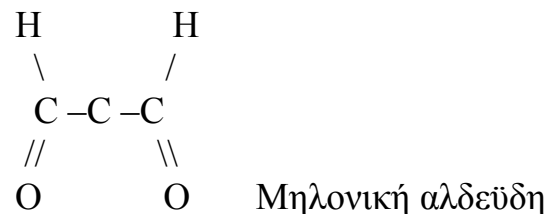
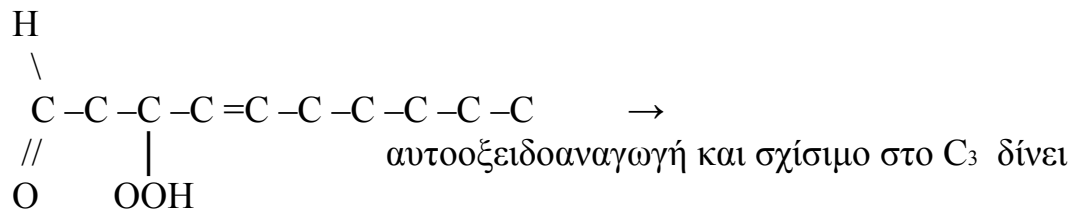
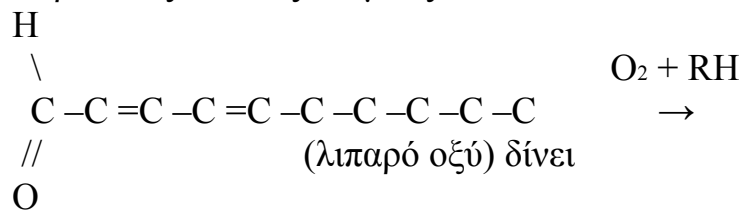
Η δοκιμή θειοβαρβιτουρικού οξέος μετράει, όπως και η Kreis, δευτερογενή προϊόντα της οξείδωσης, είναι όμως πολύ πιο ευαίσθητη της Kreis. Η δοκιμή αυτή βασίζεται στο σχηματισμό ενός ροζ χρωμοφόρου παράγωγου από την αντίδραση μεταξύ του 2-θειοβαρβιτουρικού οξέος και της μηλονικής αλδεύδης.

Η μηλονική αλδεύδη, όπως πιστεύεται, σχηματίζεται από τα υπεροξειδία του λινολενικού αλλά και του λινελαϊκού οξέος διαμέσου των σταδίων τα οποία φαίνονται σχηματικά παρακάτω. Παίρνοντας σαν βάση το λινελαϊκό έχουμε:



Αυτοοξειδοαναγωγή και σχίσιμο οδηγούν στο σχηματισμό ένωσης με

δύο ακόρεστους διπλούς δεσμούς.



Δύο μόρια 2-θειοβαρβιτουρικού οξέος αντιδρούν με 1 μόριο μηλονική αλδεϋδη και παράγεται ένα χρωμοφόρο παράγωγο.

#### Αντιδραστήρια

- 1) Οξικό οξύ (Glacial)
- 2) Τετραχλωράνθρακας
- 3) 2-θειοβαρβιτουρικό οξύ (TBA)

#### Παρασκευή διαλύματος θειοβαρβιτουρικού οξέος.

- 1) Τοποθετούμε 0,67g θειοβαρβιτουρικού οξέος (TBA) σε μικρό ποτήρι ζέσης και τοποθετούμε μερικά ml απεσταγμένο νερό.
- 2) Το μείγμα το τοποθετούμε σε ατμόλουτρο μέχρι να διαλυθεί, εντελώς, το θειοβαρβιτουρικό οξύ.
- 3) Το διάλυμα το οποίο προκύπτει το τοποθετούμε σε ογκομετρική φιάλη των 100ml και το αφήνουμε να κρυώσει και μετά συμπληρώνουμε με απεσταγμένο μέχρι τη χαραγή.
- 4) Αναμειγνύουμε ίσο όγκο του παραπάνω διαλύματος με ίσο όγκο οξικού οξέος και το μείγμα που προκύπτει αποτελεί το διάλυμα του θειοβαρβιτουρικού οξέος.

### *Διαδικασία προσδιορισμού*

- 1) Διαλύουμε 3g δείγματος με 3ml τετραχλωράνθρακα και προσθέτουμε 10ml από το διάλυμα του θειοβαρβατουρικού οξέος.
  - 2) Αναμειγνύουμε δυνατά και αφήνουμε μετά να ηρεμήσει το μείγμα και να διαχωριστεί η υδατική φάση.
  - 3) Διηθούμε την υδατική φάση, η οποία περιέχει τη μηλονική αλδεϋδη (είναι υδατοδιάλυτη) σε δοκιμαστικό σωλήνα.
  - 4) Μεταφέρουμε το δοκιμαστικό σωλήνα με την υδατική φάση σε υδατόλουτρο (σε θερμοκρασία 100°C) για 30'.
  - 5) Αφήνουμε να κρυώσει και μετράμε την απορρόφηση του χρώματος στο 532nm ή στο 535nm.
- Για μάρτυρα χρησιμοποιούμε απεσταγμένο νερό ή διάλυμα θειοβαρβατουρικού οξέος.

### **3. Δοκιμή καρβονυλικών ενώσεων**

Το χρώμα το οποίο σχηματίζεται όταν οξειδωμένα ελαιόλαδα ή άλλες λιπαρές ύλες έλθουν σε επαφή με πυκνό άλκαλι, αποτελεί ένδειξη για το βαθμό οξειδωτικής τους αλλοίωσης.

Ο σχηματισμός χρώματος, αν και δεν είναι βέβαιο, αποδίδεται είτε στην παρουσία ακόρεστων καρβονυλικών ενώσεων ή α-δικαρβονυλικών ενώσεων.

### **4. Ειδικός συντελεστής απορρόφησης ( $K_{270}$ ) του ελαιόλαδου**

Ο προσδιορισμός των ειδικών συντελεστών απορρόφησης ή των σταθερών  $K_{1\text{ cm}^{232}}$ ,  $K_{1\text{ cm}^{270}}$  και της σχέσης  $\Delta K$ , γίνεται με τον έλεγχο της γνησιότητας και γενικότερα της ποιοτικής κατάστασης του ελαιόλαδου. Το ΔΣΕ έχει καθιερώσει ορισμένες τιμές, για τις παραπάνω σταθερές, σε κάθε κατηγορία ελαιόλαδου.

Η μέθοδος στηρίζεται στο γεγονός ότι τα αρχικά προϊόντα της οξείδωσης (συζυγή υπεροξειδία), όπως προαναφέρθηκε, απορροφούν το μέγιστο στο μήκος κύματος 232nm, ενώ στο μήκος κύματος 270nm απορροφούν τα προϊόντα της διάσπασης των υπεροξειδίων (αλδεϋδες, κετόνες). Στα 270nm μήκος κύματος απορροφούν επίσης και τα συζυγή διένα και τα συζυγή τριένα τα οποία σχηματίζονται κατά το ραφινάρισμα του ελαιόλαδου. Έτσι μεγάλες τιμές απορρόφησης στα 270nm μήκος κύματος μπορεί να προέρχεται είτε από την οξείδωση του ελαιόλαδου είτε από την χημική επεξεργασία (ραφινάρισμα) που, τυχόν, έχει δεχτεί αυτό, μπορεί όμως να προέρχονται και από τα δύο. Γενικά μικρές τιμές  $K_{270}$ ,  $K_{232}$

και ΔΚ, αντιστοιχούν όμως σε ελαιόλαδο καλής ποιότητας.

#### *Αντιδραστήρια*

- 1) Καθαρό ισο-οκτάνιο ή κυκλοεξάνιο (κατάλληλο για φασματοφωτομετρική χρήση). Η ελάχιστη διαπερατότητα θα πρέπει να είναι 40% στα 220nm και 95% στα 250nm, όταν οι διαλύτες αυτοί συγκρίνονται με απεσταγμένο νερό.
- 2) Βασική αλουμίνα γνωστού βαθμού (grade)

#### *Προετοιμασία*

Θερμαίνουμε για 3 ώρες στους 380-400° C βασική αλουμίνα κατάλληλη για χρωματογραφία, με μέγεθος τεμαχιδίων 30μ-130μ (μέσος όρος 80μ), για να απομακρύνουμε την υγρασία. Η αλουμίνα αυτή έχει βαθμό Brockman, I(0% H<sub>2</sub>O). Ζυγίζουμε 100g από την αλουμίνα και προσθέτουμε 5ml απεσταγμένο νερό. Ο βαθμός Brockman, του προϊόντος αυτού βρίσκεται κοντά στο IV.

#### *Έλεγχος δραστηριότητας αλουμίνας*

Τοποθετούμε 30g από τη βασική αλουμίνα, η οποία προετοιμάστηκε με την παραπάνω διαδικασία, σε στήλη χρωματογραφίας μήκους 450nm και διαμέτρου 35nm. Στη συνέχεια προσθέτουμε ένα μείγμα το οποίο αποτελείται από 95% παρθένο ελαιόλαδο και 5% φυστικέλαιο. Το παρθένο ελαιόλαδο θα πρέπει να έχει ειδικά συντελεστή απορρόφησης μικρότερο από το 0,18 στα 270nm μήκος κύματος. Το φυστικέλαιο που θα χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να έχει αποχρωματιστεί με απορροφητική γη. Ο ειδικός συντελεστής απορρόφησης, του λαδιού αυτού, θα πρέπει να είναι ίσος ή μεγαλύτερος από το 4, στα 270nm μήκος κύματος.

Μετά το πέρασμα από τη στήλη χρωματογραφίας, του παραπάνω μείγματος λαδιών (95% παρθένο ελαιόλαδο και 5% φυστικέλαιο), παίρνουμε την ειδική απορρόφηση στα 270nm. Αν η απορρόφηση είναι μεγαλύτερη από 0,11 η δραστηριότητα της αλουμίνας είναι αποδεκτή.

#### *Συσκευές*

- 1) Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους φάσματος
- 2) Στήλη χρωματογραφίας (μήκους 450nm και διαμέτρου 35nm)
- 3) Ογκομετρικές φιάλες, κ.α.

#### *Διαδικασία*

- 1) Διηθούμε το ελαιόλαδο αν δεν είναι καθαρό
- 2) Ζυγίζουμε με ακρίβεια, 1g δείγματος σε ογκομετρική φιάλη των 100ml

3) Προσθέτουμε διαλύτη, αναμειγνύουμε δυνατά και συμπληρώνουμε την φιάλη, με διαλύτη, μέχρι τη χαραγή.

4) Γεμίζουμε μια κυψελίδα πάχους 1cm και μετράμε την απορρόφηση στα μήκη κύματος 232nm και 270nm χρησιμοποιώντας σαν μάρτυρα καθαρό διαλύτη.

5) Για τον προσδιορισμό της σχέσης ΔΚ παίρνουμε τις απορροφήσεις και σ' άλλα μήκη κύματος, έχοντας υπόψη ότι η σχέση ΔΚ υπολογίζεται με τον τύπο:

$$\Delta K = K_{268} - K_{262} + K_{274}/2$$

Ελαιόλαδα τα οποία παρουσιάζουν απορρόφηση μεγαλύτερη από 0,25 μπορεί να χαρακτηριστούν σαν παρθένα αν, μετά το πέρασμα τους διαμέσου ενεργοποιημένης αλουμίνας, η απορρόφηση είναι μικρότερη από 0,11.

#### *Πέρασμα του ελαιόλαδου από τη βασική αλουμίνα*

1) Προετοιμάζουμε βασική αλουμίνα με τον τρόπο ο οποίος αναφέρθηκε παραπάνω και τοποθετούμε 30g απ' αυτή σε στήλη χρωματογραφίας μήκους 450mm και διαμέτρου 30mm περίπου. Η αλουμίνα θα πρέπει να κατανεμηθεί ομοιόμορφα μέσα στη στήλη και γι' αυτό κτυπάμε με προσοχή το κάτω άκρο της, κατά το γέμισμα, πάνω σε ξύλινη επιφάνεια.

2) Προσθέτουμε, στη στήλη, 100ml διαλύματος 10% ελαιόλαδο σε εξάνιο. Από το διάλυμα το οποίο περνά, διαμέσου της στήλης, εξατμίζεται ο διαλύτης, υπό κενό, σε θερμοκρασία μικρότερη από 25°C.

3) Στο ελαιόλαδο, το οποίο παραμένει, προσδιορίζεται αμέσως ο ειδικός συντελεστής απορρόφησης στα 270nm ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφηκε προηγούμενα.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι για τον έλεγχο της οξειδωτικής τάγγισης του ελαιόλαδου και των άλλων ελαίων και λιπών δεν πρέπει να περιοριζόμαστε στη χρησιμοποίηση μιας και μόνο μεθόδου, αφού κάθε μια παρουσιάζει και κάποιο μειονέκτημα. Συνδυασμός δύο ή και περισσότερων μεθόδων και συσχετισμός των αποτελεσμάτων, δίνουν μια καλύτερη εικόνα για τον βαθμό της οξειδωτικής αλλοίωσης της λιπαρής ύλης.

## 2.7 Επίδραση του τηγανίσματος στην ποιότητα των ελαίων

### 2.7.1 Τύποι αντιδράσεων

Το λάδι υποβάλλεται σε τριών ειδών αντιδράσεις κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος :

- 1 Υδρολυτικές διασπάσεις
- 2 Αντιδράσεις οξείδωσης
- 3 Πυρόλυση προϊόντων οξείδωσης(J. Pokorny 1998)

Τα τρυγλικερίδια στο τηγανισμένο λάδι υδρολύονται μέσω του ατμού που παράγεται από το νερό που περιέχεται στο προϊόν που τηγανίζεται, όταν έρχεται σε επαφή με το ζεστό τηγανητό λάδι . Η αντίδραση είναι αργή, και οδηγεί στο σχηματισμό διγλυκεριδίων και ελεύθερων λιπαρών οξέων. Τα διγλυκερίδια είναι ποιο πολικά και γι' αυτό η επαφή τους με τους ατμούς του νερού είναι καλύτερη. Τα μονογλυκερίδια και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα σχηματίζονται από περαιτέρω υδρολύσεις. Τα μονογλυκερίδια υδρολύονται ταχύτατα σε λιπαρά οξέα και γλυκερόλη. Κάτω από συνθήκες τηγανίσματος, η γλυκερόλη αφυδραλογώνεται σε acrolein, που είναι πολύ πτητικό και οι ατμοί του ερεθίζουν τα μάτια και το βλεννογόνο. Ο ρυθμός των οξειδωτικών αντιδράσεων εξαρτάται από την συγκέντρωση του οξυγόνου. Το οξυγόνο που περιέχεται στο λάδι που τηγανίζεται καταναλώνεται άμεσα, συνήθως πριν η θερμοκρασία του λαδιού φτάσει στο σημείο βρασμού. Επιπλέον οξυγόνο μπορεί να εισέλθει στο λάδι που τηγανίζεται μόνο μετά από διαχωρισμό του αέρα(Fujisaki et al 2000). Όταν η επαφή με τον αέρα είναι μέτρια, η οξείδωση του λαδιού που τηγανίζεται είναι αργή. Τα υπεροξειδία σχηματίζονται ως πρωτογενή προϊόντα αντίδρασης, αλλά είναι πολύ ασταθή σε υψηλή θερμοκρασία έτσι ώστε το ποσοστό τους σπάνια ξεπερνά το 1%.

Μερικά συστατικά που περιέχονται στο τηγανιτό φαγητό επηρεάζουν το ρυθμό οξείδωσης του τηγανιτού λαδιού. Ο ρυθμός οξείδωσης μπορεί να μειωθεί με την προσθήκη ανιοξειδωτικών, ακόμα και όταν αυτά είναι λιγότερο αποτελεσματικά απ' ότι σε συνθήκες αποθήκευσης. Τα περισσότερα συνθετικά αντιοξειδωτικά, όπως το BHT και BHA είναι πολύ πτητικά κατά το τηγάνισμα, έτσι ώστε να έχουν μόνο μέτρια δραστηριότητα. Πρόσφατα έγινε γνωστό ότι είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται φυσικά αντιοξειδωτικά. Οι τοκοφερόλες παρουσιάζονται στα περισσότερα λάδια που τηγανίζονται και η προσθήκη τους είναι αποτελεσματική(Gordon and Kourimska 1995). Οι οξειδωτικές αντιδράσεις αναστέλλονται από polysiloxanes που σχηματίζουν ένα πολύ λεπτό στρώμα στην επιφάνεια του λαδιού που τηγανίζεται, παρεμποδίζοντας την είσοδο οξυγόνου(Ohta et al

1988). Επειδή δεν απορροφώνται από τα έντερα, θεωρούνται ασφαλή για ανθρώπινη κατανάλωση.

Η τρίτη σειρά αντιδράσεων είναι δευτερογενείς αντιδράσεις των υπεροξειδίων. Αυτά αποσυντίθενται με τρεις τρόπους κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος.

Διάσπαση σε μη πτητικά προϊόντα με τον ίδιο αριθμό ανθράκων. Αν η συγκέντρωση των ατόμων άνθρακα αυτών των προϊόντων (γνωστά ως πολικά προϊόντα) υπερβεί το 25-27%, το λάδι που τηγανίζεται πρέπει να αντικατασταθεί από φρέσκο λάδι. Σε ακόμα υψηλότερα επίπεδα πολικών προϊόντων έχουμε άφρισμα, το οποίο αυξάνει την περιοχή επαφής του λαδιού με τον αέρα και επομένως το ρυθμό της οξειδωσης.

Διάσπαση σε πτητικά, μικρού μοριακού βάρους, παράγωγα, όπως αλδεϋδες, αλκοόλες, κετόνες ή υδρογονάνθρακες. Μερικά προϊόντα έχουν μια χαρακτηριστική τηγανιτή γεύση, π.χ ακόρεστες λακτόζες. Σχηματίζονται από λινολεϊκό οξύ που βρίσκεται στο λάδι που τηγανίζεται.

Το περιεχόμενο σε πολυμερή είναι ένας καλός δείκτης για το βαθμό υποβάθμισης του τηγανισμένου λαδιού. Όταν το ποσοστό τους φτάνει το 10%, το χρησιμοποιημένο λάδι πρέπει να αντικατασταθεί από φρέσκο.

### **2.7.2 Επιδράσεις του τηγανίσματος στα συστατικά**

Οι παρακάτω κύριες αλλαγές αφορούν την διαδικασία του τηγανίσματος: (Fillion and Henry, 1998)

- 1 Μαζική μεταφορά μεταξύ τηγανισμένου λαδιού και τηγανισμένου φαγητού(Saycher-Muniz et al 1992)
- 2 Θερμικές διασπάσεις θρεπτικών και μικροθρεπτικών συστατικών στο τηγανιτό φαγητό
- 3 Αντιδράσεις μεταξύ των συστατικών του τηγανιτού φαγητού και των προϊόντων οξειδωσης του τηγανισμένου λαδιού(Dobarganes et al 2000)

#### **2.6.2.1 Επίδραση του τηγανίσματος στα κύρια θρεπτικά συστατικά**

Η κύρια αλλαγή στη σύσταση του φαγητού κατά το τηγάνισμα είναι η απώλεια νερού και η αντικατάσταση του με τηγανισμένο λάδι. Το νερό αποτελεί το κύριο συστατικό πολλών τροφίμων. Σε επαφή με ζεστό λάδι που τηγανίζεται, το νερό μετατρέπεται ραγδαία σε ατμό, τουλάχιστον στην επιφάνεια του στρώματος του τηγανιτού υλικού. Η θερμοκρασία των εσωτερικών στρωμάτων δεν υπερβαίνει το σημείο βρασμού του νερού και

έτσι οι απώλειες σε νερό είναι μέτριες.

Τα διαστήματα που μένουν κενά στο τηγανισμένο φαγητό μετά την εξάτμιση του νερού αναπληρώνονται με το τηγανισμένο λάδι (Pinthus et al 1995). Αυτή η μέθοδος αυξάνει την διαθέσιμη ενέργεια του περιεχόμενου του προϊόντος και επειδή η ενέργεια που εισάγεται στη δίαιτα σε πολλές χώρες είναι πολύ μεγάλη, είναι επιθυμητό να μειωθεί η απορρόφηση του τηγανιτού λαδιού. Αυτό μπορεί να γίνει με ξηρά κομμάτια φαγητού στην επιφάνεια πριν την βυθίσει στο λάδι (Baumann and Escher 1995). Ένας άλλος τρόπος είναι να δημιουργήσουμε μια κρούστα στην επιφάνεια των τηγανισμένων κομματιών, που εμποδίζει την απώλεια νερού και την υπερπρόσληψη λαδιού και διατηρεί την ζουμερότητα στο τηγανισμένο προϊόν (Ateba and Mittal 1994). Είναι δυνατόν να καλυφτεί η επιφάνεια με κουρκούτι ή διάφορες άλλες προεργασίες, όπως παράγωγα κυτταρίνης (Priva et al 1996). Η απορρόφηση του λαδιού μπορεί να μειωθεί στο μισό με τις παραπάνω διαδικασίες. Το λάδι που απομακρύνεται με την απορρόφηση μέσα σε τηγανισμένο φαγητό πρέπει να ανανεώνεται με φρέσκο λάδι από καιρό σε καιρό με σκοπό να κρατηθεί σταθερός ο όγκος του λαδιού που τηγανίζεται.

Οι αλλαγές στην θρεπτική αξία εξαρτώνται όχι μόνο από την ποσότητα του λαδιού που έχει απορροφηθεί αλλά και από την σύνθεση του. Αν χρησιμοποιούνται φρέσκα εδώδιμα έλαια, αυξάνονται τα περιεχόμενα απαραίτητα λιπαρά οξέα και οι τοκοφερόλες στο τηγανισμένο λάδι.

Αν το φαγητό τηγανιστεί σε λάδι που χρησιμοποιείται για πολύ καιρό, το περιεχόμενο σε απαραίτητα λιπαρά οξέα και τοκοφερόλες μικραίνει, έτσι ώστε η αύξηση στη θρεπτική αξία, σε σχέση με το απορροφημένο λάδι, να μην είναι σημαντική. Αντιθέτως, μη θρεπτικά προϊόντα, όπως τα πολικά λιπίδια και τα πολυμερή απορροφώνται με το τηγανιτό λάδι που έχει χρησιμοποιηθεί. Αν το τηγανισμένο φαγητό αποθηκευτεί, ακόμα και με κατάψυξη, το λεπτό στρώμα του τηγανισμένου λαδιού πάνω στην επιφάνεια, αυτό-οξειδώνεται, ειδικά στην περίπτωση λαδιού πλούσιου σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (Warner et al 1994). Τα τηγανισμένα φαγητά πρέπει να αποθηκεύονται ή υπό κενό ή με αδρανή αέρια ή να προστατεύονται με αντιοξειδωτικά.

Αν τηγανιστεί φαγητό πλούσιο σε λιπαρά, όπως μπέικον, λουκάνικα ή λιπαρά ψάρια, ποσότητα από το λίπος που περιέχεται φυσικά στο τρόφιμο απελευθερώνεται στο τηγανιτό λάδι. Εάν φυτικά τρόφιμα τηγανιστούν επανειλημμένα στο ίδιο λάδι, η χοληστερόλη ή τα λιπαρά οξέα των ψαριών μπορεί να απορροφηθούν.

Τα λιπίδια που περιέχονται στα τρόφιμα διασπώνται μόνο σε μικρό βαθμό, συμπεριλαμβανόμενων και των ελαίων των ψαριών που είναι



πλούσια σε ακόρεστα λιπαρά οξέα. Αυτό οφείλεται στο μικρό χρόνο τηγανίσματος και στην περιορισμένη είσοδο οξυγόνου.

Βασισμένη στις ξηρές περιεχόμενες ουσίες η συγκέντρωση των περισσότερων θρεπτικών συστατικών μειώνεται κατά το τηγάνισμα, ενώ τα αρχικά θρεπτικά συστατικά αραιώνονται με το απορροφημένο τηγανισμένο λάδι.

Αμυλούχοι και μη αμυλούχοι υδρογονάνθρακες καταστρέφονται εν μέρει κατά το τηγάνισμα και σχηματίζονται συμπλέγματα αμυλούχων λιπιδίων.(Theed and Phillips 1995) Το κλάσμα του ανθεκτικού (άπεπτου) αμύλου αλλάζει κατά την επεξεργασία(Barchure and Kulkarni 1997). Η σουκρόζη υδρολύεται σε γλυκόζη και φρουκτόζη, οι οποίες καταστρέφονται κατά την θέρμανση, κυρίως από αντιδράσεις Maillard ή καραμελοποιήσεις.

Η αλλαγή της φυσικής δομής των πρωτεϊνών γίνεται ραγδαία στην επιφάνεια των στρωμάτων των μορίων του φαγητού, περισσότερο σε στρώματα παρά στην επιφάνεια. Τα ένζυμα αδρανοποιούνται τελείως. Η διαθεσιμότητα των πρωτεϊνών στους ανθρώπους, συνήθως μειώνεται από το τηγάνισμα, ειδικά στην επιφάνεια(Pokorny et al 1992). Μερικά απαραίτητα αμινοξέα καταστρέφονται, όπως η λυσίνη και η τρυπτοφάνη(Pibarova et al 1994). Αν η πρωτεΐνη έρθει σε επαφή με τα ζεστά τοιχώματα του τηγανιού πάνω από το επίπεδο λαδιού, αφυδατώνεται και πυρολύεται σε πολυκυκλικά αρωματικά παράγωγα(Overvik et al 1989).

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα της θρεπτικής επίδρασης του τηγανίσματος στα κύρια θρεπτικά συστατικά.(Andrikopoulos et al 2002, Kalogeropoulos et al 2003)

Πίνακας 9. Κυρία θρεπτικά συστατικά και τηγάνισμα

	Μαγειρεμένη τροφή	Μέθοδος μαγειρέματος	Σχόλια
Συνολικά trans λιπαρά οξέα	Πατάτες (σε VOO, HOSO, SO)	8 τηγανίσματα 20 τηγανίσματα	20,8- 45,2mg/140gr
	Πατάτες (σε VOO, SO, VS)	8 τηγανίσματα	86,4- 129mg/140gr
MUFA	«	«	αμελητέα
PUFA	«	«	διαφορά απο τα ωμά έλαια

PUFA:πολυακόρεστα λιπαρά οξέα

MUFA: μονοακόρεστα λιπαρά οξέα

VOO= παρθένο ελαιόλαδο

HOSO=μείγμα φυτικών ελαίων

SO=ηλιέλαιο

VS=μείγμα ελαίων

### 2.7.2.2 Επίδραση του τηγανίσματος στα μικροθρεπτικά συστατικά

Οι βιταμίνες είναι σχετικά ευπαθείς-ασταθείς ουσίες. Οι τοκοφερόλες διασπώνται από οξειδωτικές αντιδράσεις έτσι ώστε το έλαιο που χρησιμοποιείται για επανειλημμένα τηγανίσματα να περιέχει μόνο ίχνη από τοκοφερόλες. Το ασκορβικό οξύ καταστρέφεται επίσης από μηχανισμούς παρόμοιους με αυτούς που μειώνουν τα σάκχαρα. Το σύμπλεγμα των βιταμινών Β επίσης καταστρέφεται ουσιαστικά από το τηγάνισμα (Kimura et al 1991, Olds et al 1993). Τα καροτένια και οι καροτενοειδείς χρωστικές οξειδώνονται εύκολα και πολυμερίζονται, (Speek et al 1988) γεγονός που γίνεται αντιληπτό από τις αλλαγές του χρώματος.

Τα μεταλλικά στοιχεία επηρεάζονται, επίσης. Ο σίδηρος και άλλα βαριά μέταλλα είναι κυρίως περιορισμένα σε συμπλέγματα, τα οποία αποσυντίθενται μερικώς κατά το τηγάνισμα και μεταλλικά ιόντα μπορεί να μολύνουν το τηγανισμένο λάδι μειώνοντας την αντοχή του στην οξείδωση. Τα μεταλλικά είναι λιγότερο εύπεπτα από τον σίδηρο.

Το νάτριο και το κάλιο που υπάρχει στα τρόφιμα διαχωρίζεται μερικώς και τα ιόντα νατρίου και καλίου αντιδρούν με ελεύθερα λιπαρά οξέα παράγοντας σαπούνια (Blumenthal and Stockler 1986). Τα σαπούνια είναι επιφανειακοί δραστικοί παράγοντες που αυξάνουν το άφρισμα και έτσι επιταχύνουν την οξείδωση. Πτητικά μεταλλικά στοιχεία, όπως παράγωγα του σελινίου και του υδραργύρου, χάνονται εν μέρει σε υψηλές θερμοκρασίες τηγανίσματος. Πολλά φαγητά περιέχουν μη θρεπτικές ή ακόμα και τοξικές ουσίες, που συχνά αποσυντίθενται εν μέρει ή εξατμίζονται κατά το τηγάνισμα.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα της θρεπτικής επίδρασης του τηγάνισματος στα μικροσυστατικά.(Andrikorou et al 2002, Kalogeropoulos et al 2003)

Πίνακας 10. Μικροσυστατικά και τηγάνισμα

	Μαγειρεμένη τροφή	Μέθοδος μαγειρέματος	Αποβολή %
Βιταμίνη Α	Λαχανικά	Βράσιμο Τηγάνισμα	86 76
Βιταμίνη C	Πατάτες  Πατάτες Λαχανικά Κρέας, πουλερικά	Ψησιμο Βράσιμο Τηγάνισμα Διάφορα Διάφορα Τηγάνισμα	80-85 60-80 25-80 57-96 57-77 80
Βιταμίνη E	Πατάτες (φαστ φουντ) Πατάτες (σπιτικές)	Τηγάνισμα σε φριτέζα Τηγάνισμα σε φριτέζα(3-5 φορές ) απλό τηγάνισμα(2-3 φορές )	67 50 50
Μέταλλα	Πατάτες Ψάρι	Τηγάνισμα Βράσιμο Ψήσιμο	Μικρές απώλειες
Πολυφαινόλες	Πατάτες	Τηγάνισμα σε φριτάζα Απλό τηγάνισμα (4-5φορές)	50% 50%
Σκουαλένιο	Πατάτες Μικρά ψάρια	Τηγάνισμα σε φριτάζα Απλό τηγάνισμα (1-8 φορές )	10-20% 10-20%

### 2.7.2.3 Αλλαγές σε οργανοληπτικά χαρακτηριστικά

Το τηγάνισμα προσδίδει μια χαρακτηριστική γεύση στα προϊόντα. Το χρώμα των τηγανισμένων προϊόντων συχνά διαφέρει ουσιαστικά από αυτό των αρχικών. Οι πιο σημαντικές αντιδράσεις είναι το μη ενζυμικό αμαύρισμα μεταξύ των περιορισμένων σακχάρων και των ελεύθερων αμινοξέων, που ονομάζονται αντιδράσεις Maillard. Οι άχρωμες "πριμελανοϊδίνες" είναι μια ομάδα προϊόντων με πολύ μικρή θρεπτική αξία. Πολυμερίζονται ραγδαίως σε μακρομοριακές σκούρες καφέ "μελανοϊδίνες" που είναι εντελώς ακατάλληλες για την διατροφή του ανθρώπου. Για να διατηρηθούν τα πατατάκια ανοιχτόχρωμα, είναι απαραίτητο να προστεθεί μια συγκέντρωση δεσμευμένων σακχάρων για να ελαττωθούν οι τιμές τους (Chun 1997). Μια παρενέργεια είναι η υποβάθμιση των ελεύθερων αμινοξέων μετά από την επίδραση των προϊόντων διάσπασης των δικαρβωλικών σακχάρων γνωστή ως "streicher". Τα ετεροκυκλικά προϊόντα, όπως πυραζίνες ή φουρίνες, έχουν χαρακτηριστικές τηγανιτές ή ψητές ενδείξεις γεύσης-αρώματος. Παρόμοιες αντιδράσεις αμαύρωσης προκαλούνται από τις αλληλεπιδράσεις των προϊόντων οξειδωσης του τηγανισμένου λαδιού (κυρίως υδρουπεροξειδία ή ακόρεστες αλδεΐδες) με συμπλέγματα λυσίνης (Pokorny 1981). Έτσι η λυσίνη γίνεται μη-διαθέσιμη για την διατροφή του ανθρώπου.

Το οξειδωμένο τηγανισμένο λάδι συνεισφέρει επίσης σε σημαντικό βαθμό στη γεύση του τηγανιτού φαγητού (Chang et al 1978). Μέτριες ποσότητες θεωρούνται απαραίτητες για να σχηματιστεί το χαρακτηριστικό χρώμα του τηγανιτού, αλλά μεγαλύτερες ποσότητες είναι αποδοκιμαστέες. Γι' αυτό το λόγο το λάδι που χρησιμοποιείται για το τηγάνισμα, δεν πρέπει να είναι πολύ φρέσκο, αν θέλουμε τηγανιτά προϊόντα υψηλής ποιότητας. Η γεύση-άρωμα βελτιώνεται μετά από επανειλημμένη χρήση τηγανίσματος, αλλά αν η χρήση είναι πολύ μεγάλη (μακρά) τότε τα προϊόντα είναι χαμηλότερης ποιότητας. Σκοπός του παρασκευαστή είναι να διατηρήσει όσο το δυνατόν περισσότερο το λάδι που προορίζεται για τηγάνισμα, στο στάδιο της αρχικής του κατάστασης (Blumenthal and Stier 1991).

Οι Αντρικόπουλος, Καλογερόπουλος, Α. Φαλιρέα και Ν.Μπαρμπαγιάννη μελετήσαν τη συμπεριφορά του παρθένου ελαιόλαδου και ενός μίγματος φυτικών ελαίων κατά το σπιτικό βαθύ-τηγάνισμα και το κλασσικό τηγάνισμα πατατών. Από την μελέτη βγήκαν τα εξής συμπεράσματα:

- Ως γενικό συμπέρασμα, το μίγμα φυτικών ελαίων έχει παρόμοια συμπεριφορά και στις δύο διαδικασίες τηγανίσματος, ενώ το παρθένο

ελαιόλαδο παρουσίασε καλύτερη συμπεριφορά κατά το βαθύ τηγάνισμα

- Σύμφωνα με τις τυπικές σπιτικές πρακτικές του βαθιού-τηγανίσματος και του τηγανίσματος πατατών, το παρθένο ελαιόλαδο και το μίγμα φυτικών ελαίων συμπεριφέρθηκαν καλά και δεν έφτασαν στα όρια απόρριψης με ή χωρίς ανανέωση.
- Οι περισσότερες από τις διαφορές που παρατηρήθηκαν ανάμεσα στα δύο έλαια ξεκινούν από το διαφορετικό βαθμό ακορεστότητας, μιας και ο λόγος 18:2/18:1 του μίγματος φυτικών ελαίων είναι 20 φορές υψηλότερος από του ελαιόλαδου
- Οι απώλειες των αντιοξειδωτικών, που επηρεάστηκαν από το τύπο του τηγανίσματος και το βαθμό ακορεστότητας, φάνηκαν απευθείας από την σταθερότητα των ελαίων στην οξείδωση. Το παρθένο ελαιόλαδο έδειξε, σ' όλες τις περιπτώσεις, υψηλότερη ή παρόμοια αντίσταση στην οξείδωση συγκρινόμενο με το μίγμα φυτικών ελαίων.

Όσον αφορά το ελαιόλαδο, η πιθανή "συνεργητική" επίδραση των υδρόφιλικων φαινολών και τοκοφερολών, θα μπορούσε να εξηγήσει τη διατήρηση της πολύ καλής του αντίστασης στην οξείδωση κατά τις διαδικασίες του τηγανίσματος.

Στο τέλος του ίδιου χρόνου (2001) μελετήθηκε αν η συχνή ανανέωση με μονοενικά έλαια επιτρέπει το τηγάνισμα των πατατών επ'άοριστα. Για την ανάγκη των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο και το υψηλό σε ελαϊκό οξύ σογιέλαιο. Συμπέρασμα της μελέτης ήταν ότι η συχνή ανανέωση του χρησιμοποιημένου μόνο-ενικού οξέος με φρέσκο λάδι, επιτρέπει το τηγάνισμα των πατατών για μεγάλο αριθμό τηγανισμάτων.

Το έτος 2003, από τον Joseph E. έγινε πείραμα πάνω στην εκτίμηση της ποιότητας των τηγανόλαδων μέσω ενός χημικό-αισθητηρίου συστήματος, που πρόσφατα εισάχθηκε στην βιομηχανία τροφίμων. Αυτή η μελέτη έγινε με σκοπό τη διάκριση ανάμεσα στις εντάσεις του ταγγίσματος των ελαίων και για να εξεταστεί η διάκριση ανάμεσα στο καλό, οριακό και μη αποδεκτό τηγανόλαδο. Χρησιμοποιήθηκαν δείγματα ελαίων (φρέσκο, 1ημέρας, 2ημερών, και για πέταγμα) από ένα fast-food για 4 εβδομάδες. Τα δείγματα εξετάστηκαν και συγκρίθηκαν με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες όπως η διηλεκτρική σταθερά, ο αριθμός υπεροξειδίων και το περιεχόμενο σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Καλές σχέσεις (από 0,87-0,96) βρέθηκαν ανάμεσα στις αλλαγές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του ελαίου και των σημαδιών των "αισθητήρων".

Τον ίδιο χρόνο σε δείγματα ελαίων που προορίζονταν για τηγάνισμα από 63 εστιατόρια της Αττικής, οι Ανδρικόπουλος, Χιου, Παπαθανασίου, Μπόσκου και Ντεπούσης προσδιόρισαν τους δείκτες υποβάθμισης τους,

όπως % TPM και % PTG. Τα έλαια που μελετήθηκαν περιελάμβαναν υψηλού ακόρεστου χαρακτήρα( ηλιέλαιο, βαμβακέλαιο, αραβοσιτέλαιο), χαμηλού ακόρεστου χαρακτήρα (φοινικέλαιο, υδρογονωμένο φοινικέλαιο, σογιέλαιο), και λίπη(φυτικό λίπος, μικτό-μερικά υδρογονωμένο φυτικό και ζωικό λίπος, μίγμα μερικώς υδρογονωμένων φυτικών ελαίων), στα οποία είχαν τηγανιστεί είτε φυτικά είτε ζωικά τρόφιμα. Περαιτέρω χρωματογραφική ανάλυση των ελαίων έδειξε την παρουσία κάποιων παραπροϊόντων που θα μπορούσαν να συσχετιστούν με την υποβάθμιση τους. Στα παραπροϊόντα τηγανίσματος, εκτός από τα PTM, προσδιορίστηκαν πρώτη φορά και τα παραπροϊόντα μέτριας πολικότητας, τα οποία απομονώθηκαν από τα τηγανισμένα έλαια με εκχύλιση ακολουθούμενη από χρωματογραφία και ανάλυση με GC-MS. Βρέθηκε ότι το κύριο συστατικό των παραπροϊόντων αυτών ήταν η trans, trans-2,4-δεκαδιενάλη(DDEA). Ο ποσοτικός προσδιορισμός της DDEA στα έλαια των 63 εστιατορίων έγινε με χρωματογραφία HPLC και ανίχνευση των UV(DAD, 280nm).

Πίνακα 11. Μέσες τιμές DDEA που προσδιορίστηκαν στα έλαια.

	trans, trans-2,4-δεκαδιενάλη(DDEA)(ppm)			
	n	Μέση τιμή	Ελάχιστο	Μέγιστο
Σύνολο	63	63,5	0,5	239
Υψηλού ακόρεστου χαρακτήρα	33	91,3	0,5	239
Χαμηλού ακόρεστου χαρακτήρα	19	44,4	8,1	89
Λίπη	11	13,6	2,5	298,0

Οι μεγαλύτερες τιμές DDEA βρέθηκαν στα υψηλού ακόρεστου χαρακτήρα έλαια και κυρίως στο ηλιέλαιο όταν σε αυτό είχαν τηγανιστεί πατάτες.

Έρευνες του εργαστηρίου έχουν δείξει ότι το κλάσμα των παραπροϊόντων τηγανίσματος που περιέχει DDEA μπορεί να προάγει την οξείδωση της LDL in vitro. Ποσότητες του κλάσματος αυτού που αντιστοιχούν στην κατανάλωση μιας μερίδας πατατών τηγανισμένων σε έλαια μέσης υποβάθμισης από τα 63 εστιατόρια (TPM 14-20%) προκάλεσαν μέση οξείδωση της LDL 97,6-99,2%, ενώ ποσότητες του κλάσματος που αντιστοιχούν σε μια μερίδα τηγανισμένη σε έλαια μέγιστης υποβάθμισης (TPM 40%) προκάλεσαν μέση οξείδωση 105,5%, υπερβαίνοντας την 100% μέση οξείδωση που προκαλείται από τον CuSO<sub>4</sub>. Δεδομένης της συσχέτισης της οξείδωσης της LDL με την αθηροσκλήρυνση, ο υπολογισμός των ποσοτήτων της DDEA στα έλαια που προορίζονται για τηγάνισμα

καθίσταται πλέον σημαντικός.

Μια ακόμη μελέτη(απο την Maria D. Guillen) ασχολείται με την οξειδωτική διαδικασία που υφίσταται τα εδώδιμα έλαια διαφορετικής φύσης μετά από τη δράση των μικροκυμάτων, δια μέσου της πυρηνικής μαγνητικής αντήχησης. Οι οξειδωτικές διαδικασίες του παρθένου ελαιόλαδου, του καλαμποκέλαιου και του λινέλαιου, που επανειλημμένα υπέστησαν την επίδραση της θέρμανσης στα μικροκύματα μέχρι η θερμοκρασία να φτάσει στους 190° C , ήταν τα δείγματα που εξετάστηκαν. Αυτές οι οξειδωτικές διαδικασίες είναι πολύ διαφορετικές απ' αυτές που γίνονται στους 70° C με αέρα. Διαφορές έχουν βρεθεί όχι μόνο στο ρυθμό αποσύνθεσης και στους μηχανισμούς της οξείδωσης αλλά και στη φύση και τις αναλογίες των αλδεϋδων που παράγονται. Οι οξειδωτικές συνθήκες επηρέασαν τα τρία εξεταζόμενα έλαια με διαφορετικό τρόπο. Το παρθένο ελαιόλαδο ήταν αυτό που επηρεάστηκε λιγότερο από αυτή τη διαδικασία και επιπλέον η αποσύνθεσή του παράγει μικρότερες αναλογίες βλαβερών αλδεϋδων.

Το 2004, οι Shahina Naz, Hina Sheikh, Rahmanullah Siddiqi, και Syed Asad Sayeed μελέτησαν την οξειδωτική σταθερότητα του ελαιολάδου , του καλαμποκέλαιου και του σογιέλαιου κάτω από διάφορες συνθήκες. Τα παραπάνω έλαια αναλύθηκαν διεξοδικά για τον αριθμό υπεροξειδίων και τον αριθμό ιωδίου, ακολουθώντας έκθεση στον αέρα ή αέρα και φως για 30 μέρες. Αλλαγές στους παραπάνω αριθμούς των ελαίων μελετήθηκαν επίσης και μετά την χρησιμοποίηση τους για τηγάνισμα πατατών στους 180° C για διαφορετικές χρονικές περιόδους ,συγκεκριμένα 30,60 και 90 λεπτά. Ο αριθμός υπεροξειδίων αυξήθηκε με την σειρά : τηγάνισμα> έκθεση σε αέρα-φως > έκθεση σε αέρα, ενώ οι τιμές όσον αφορά τα έλαια αυξήθηκαν με τη σειρά: σογιέλαιο> καλαμποκέλαιο > ελαιόλαδο. Η μείωση του αριθμού ιωδίου ακολούθησε την ίδια σειρά. Το τηγάνισμα των πατατών σε καλαμποκέλαιο πραγματοποιήθηκε με την παρουσία καφεϊνικού, φερουλικού και βανιλικού οξέος και ακατέργαστου αποστάγματος τσαγιού, ως αντιοξειδωτικών.

Όλα τα αντιοξειδωτικά μείωσαν αποτελεσματικά το ρυθμό της οξείδωσης στο έλαιο, όπως ανιχνεύθηκε από τη μείωση του αριθμού υπεροξειδίων και τη σχετικά μικρή μείωση του αριθμού ιωδίου για όλες τις χρονικές περιόδους τηγανίσματος. Η σειρά της αντιοξειδωτικής δραστηριότητας ήταν:

Καφεϊνικό οξύ > βανιλικό οξύ > φερουλικό οξύ > απόσταγμα τσαγιού

Τον ίδιο χρόνο οι E.Coni, E.Podesta, T.Catone, στο Ινστιτούτο υγείας της Ιταλίας μελέτησαν την οξειδωτική σταθερότητα διάφορων φυτικών ελαίων μέσω της θερμοβαρμετρικής ανάλυσης.τα έλαια που εξετάστηκαν ήταν τα εξής: εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, ελαιόλαδο, σογιέλαιο,

αραβοσιτέλαιο και 4 είδη ελαίων για τηγάνισμα. Εξετάζοντας ως μεταβλητή το ποσοστό της αύξησης βάρους, το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο έδειξε την μικρότερη τιμή, ενώ η μεγαλύτερη τιμή βρέθηκε σε ένα από τα έλαια για τηγάνισμα.

Το έτος 2005 έγινε μια μελέτη με τίτλο "τα πτητικά παράγωγα του ελαιόλαδου ,ανάπτυξη γεύσης και ποιότητας". Σύμφωνα με τη μελέτη η μοναδική και απαλή γεύση του ελαιόλαδου οφείλεται στα πτητικά παράγωγα που αναπτύσσονται, κατά τη διάρκεια και μετά την εξαγωγή του ελαίου από τον καρπό της ελιάς. Ο σχηματισμός αυτών των πτητικών παραγωγών και τα χαρακτηριστικά του καρπού της ελιάς που επηρεάζουν το σχηματισμό, εξετάστηκαν σ' αυτή τη μελέτη. Ο ρόλος της σύνθλιψης των αλληλεπιδράσεων χρόνου-θερμοκρασίας στο σχηματισμό των πτητικών και άλλους τομείς που επιδρούν στο σχηματισμό, όπως η αποθήκευση των καρπών πριν την σύνθλιψη τους λαμβάνονται επίσης υπόψη. Τα πτητικά παράγωγα που δημιουργούνται κατά την διάρκεια της σύνθλιψης γίνονται λιγότερο εμφανή κατά την αποθήκευση του ελαίου, όπου έχουμε την εμφάνιση των πτητικών παραγώγων από τη χημική οξείδωση. Η παρουσία ή η απουσία συγκεκριμένων πτητικών παραγώγων εξηγεί εν μέρη της διαφορές στην ποιότητα των ελαιολάδων.

Κατά την διάρκεια του ίδιου έτους (2005),ο Καλογερόπουλος, η Α.Χίου, η Α.Μυλωνά και ο Ν.Ανδρικόπουλος έκαναν μελέτη με τίτλο "ανάκτηση και κατανομή των φυσικών αντιοξειδωτικών(α-τοκοφερόλη, πολυ-φαινόλες και τερπενικά οξέα) μετά από τηγάνισμα Μεσογειακού ψαριού σε παρθένο ελαιόλαδο."

Δείγματα από 8 ψάρια τηγανίστηκαν σε παρθένο ελαιόλαδο, σύμφωνα με τον παραδοσιακό Ελληνικό τρόπο μαγειρέματος. Έγιναν αναλύσεις για πολυφαινόλες, υδροξυ-πεντακυκλικά-τριτερπενικά οξέα και α-τοκοφερόλη, στο φρέσκο και τηγανισμένο έλαιο και στο ψάρι. Εννέα πολυφαινόλες προσδιορίστηκαν, στα δείγματα τηγανόλαδων 6 από αυτά βρέθηκαν επίσημα στο τηγανιτό ψάρι. Τα τερπενικά οξέα, ολεανολικό, μασλινικό και ουρσολικό οξύ βρέθηκαν επίσημα στα τηγανόλαδα στο τηγανιτό ψάρι. Ούτε πολυφαινόλες, ούτε ΗΡΤΑ, βρέθηκαν στο ωμό ψάρι, ενώ η α-τοκοφερόλη υπήρχε σε όλα τα δείγματα. Εκτός από την απώλεια του νερού και την απορρόφηση λαδιού, το τηγάνισμα προκάλεσε μερική απώλεια όλων των αντιοξειδωτικών που εξετάζονται στα τηγανόλαδα.

Η συνολική κράτηση της α-τοκοφερόλης στο τηγανισμένο λάδι και ψάρι ποικίλει από 30-80% ενώ οι αντίστοιχες τιμές για τις πολυφαινόλες και το ΗΡΤΑ ποικίλουν από 51-87% και 46-88%. Η ποικιλότητα των αντιοξειδωτικών που εξετάστηκαν, φαίνεται να επηρεάζει τη συμμετοχή τους ανάμεσα στο τηγανισμένο λάδι και το νερό που περιέχει το ψάρι.



Συγκεντρωτικά, από τα αποτελέσματα της μελέτης βγήκαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

-το τηγάνισμα του ψαριού σε παρθένο ελαιόλαδο κατέληξε σε μερική απώλεια των αντιοξειδωτικών που εξετάστηκαν στο τηγανισμένο έλαιο, ενώ οι συγκεντρώσεις τους στα δείγματα των τηγανισμένων ψαριών αυξήθηκαν, συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα ωμά

-μια σημαντική συνολική κράτηση, τόσο στο τηγανισμένο παρθένο ελαιόλαδο όσο και στο τηγανισμένο ψάρι, της α-τοκοφερόλης (30-80%), πολύ-φαινολών(52-87%)και ΗΡΤΑ(46-88%), παρατηρήθηκε.

-περισσότερο η α-τοκοφερόλη και πρακτικά όλες οι πολυφαινόλες και το ΗΡΤΑ, που υπάρχουν στο τηγανισμένο λάδι, προέρχονται αποκλειστικά από το παρθένο ελαιόλαδο, επιβεβαιώνοντας την αξία του ως έλαιο για τηγάνισμα.

-η ποσότητα των αντιοξειδωτικών που μας παρέχεται καταναλώνοντας μια μερίδα (139γρ) ψαριού τηγανισμένου σε ελαιόλαδο, αντιπροσωπεύει μια σημαντική ποσότητα των ημερήσιων προσλήψεων

-οι διαφορές στην πολικότητα των αντιοξειδωτικών, φαίνεται να επηρεάζει την κατανομή τους ανάμεσα στο τηγανόλαδο και στο περιεχόμενο νερό του τροφίμου

-τέλος για να πάρουμε σωστές πληροφορίες για την κατανομή των υγιεινών μικροσυστατικών που προέρχονται απ' τα τηγανόλαδα, πρέπει να εξετάζονται και τα έλαια και το τρόφιμο, πριν και μετά το τηγάνισμα.

#### **2.7.2.4 Η "επιφανειακή" θεωρία του τηγανίσματος**

Έχει διατυπωθεί ότι οι ουσίες που υπάρχουν στην επιφάνεια είναι υπεύθυνες για τις επιφανειακές και τις εσωτερικές διαφορές στα τηγανιτά φαγητά, που προκαλούνται από τα πολυκαιρισμένα έλαια. Αυτή η ιδέα δεν είναι καινούρια. Μια πρώιμη ένδειξη του ρόλου των ουσιών που υπάρχουν στην επιφάνεια των τηγανόλαδων ορίστηκε το 1959 από τους Stern και Roth, που δήλωσαν ότι << Άγνωστες επιφανειακά ενεργές ουσίες, που παράγονται από την οξείδωση, μπορεί να έχουν έντονη επίδραση στην απορρόφηση των λιπαρών>>.

Η επιφανειακή θεωρία του τηγανίσματος αποτελείται από 7 βασικές προϋποθέσεις, που όλες βασίζονται σε εξακριβωμένες επιστημονικές έρευνες ή απλές παρατηρήσεις (Blumenthal M.M.1991):

- Το τηγάνισμα είναι κυρίως μια διαδικασία αφυδάτωσης: όταν ένα τρόφιμο τηγανίζεται, το νερό και οι ουσίες που αιωρούνται ή διαλύονται στο νερό, ζεσταίνονται και βγαίνουν από το τρόφιμο περνώντας στο λάδι(Varela, Bender, Morton 1988).

- Το μέσο της μετάδοσης θερμότητας, δηλαδή το τηγανόλαδο, είναι ένα μη υδατικό υλικό, ενώ το τρόφιμο, για όλους τους σκοπούς και χρήσεις είναι σχεδόν όλο νερό.
- Για να γίνει το τηγάνισμα ή το μαγείρεμα, η θερμότητα πρέπει να μεταφερθεί από το μη υδατικό μέσο, το λάδι, στο κυρίως υδατικό μέσο, το τρόφιμο.
- Οποιοσδήποτε αλλαγές στη μεταφορά θερμότητας ή στα χαρακτηριστικά μαγειρέματος του λαδιού, συμπεριλαμβανομένων και των αλλαγών στην επιφάνεια ελαίου-τροφίμου, πρέπει να προέρχονται από προϊόντα υποβάθμισης που σχετίζονται απ' το λάδι.
- Οι ουσίες των τροφίμων που διασκορπίζονται μέσα στο λάδι, η θερμική και η υδρολυτική διάσπαση του λαδιού, και η απορρόφηση οξυγόνου στην επιφάνεια λαδιού-αέρα, όλα αυτά συνεισφέρουν στην μετατροπή του λαδιού από μέσο που περιέχει σχεδόν μόνο τριγλυκερίδια σε μίγμα εκατοντάδων παραγώγων ουσιών (Fritsch 1981, Artman 1996)
- Οι ουσίες που επηρεάζουν τη μετάδοση θερμότητας στην επιφάνεια λαδιού-τροφίμου, μειώνουν την ένταση της επιφάνειας ανάμεσα στις διαλυτές ουσίες. Αυτές οι ουσίες συμπεριφέρονται ως υγροί συνεργοί και θεωρούνται ως ουσίες που ενεργοποιούνται στην επιφάνεια. (Miller, C.A and Neogi 1985)
- Όσο το λάδι υποβαθμίζεται, τόσο περισσότερες ουσίες σχηματίζονται στην επιφάνεια, προκαλώντας αυξημένη επαφή ανάμεσα στο τρόφιμο και το λάδι. Αυτό προκαλεί εκτεταμένη απορρόφηση λαδιού από το τρόφιμο και ένα αυξημένο ρυθμό μετάδοσης θερμότητας στην επιφάνεια του τροφίμου. Τέλος η επιφάνεια σκουραίνει και ξηραίνεται πριν το τρόφιμο μαγειρευτεί, καθώς ο ρυθμός της εξαγωγής της θερμότητας στο εσωτερικό του τροφίμου είναι σταθερός και δεν μπορεί να επιταχυνθεί από τις αλλαγές του λαδιού.

Διάφοροι τύποι ουσιών επιφάνειας σχηματίζονται στο ζεσταμένο λάδι. Αυτές οι ουσίες που βγαίνουν από το τρόφιμο, είναι προϊόντα αντιδράσεων ανάμεσα στα περιεχόμενα των τροφίμων και το λάδι, ή παράγονται ως αποτέλεσμα της υποβάθμισης του ίδιου του τηγανόλαδου.

Ουσίες επιφάνειας που μπορούν να βρεθούν στα τηγανόλαδα
---

<p style="text-align: center;">Σαπούνια          Φωσφολιπίδια (π.χ. λεκιθίνη)          Ανόργανα άλατα (<math>\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}</math>)          Μονο- και διγλυκερίδια          Πολικά πολυμερή</p>
--

### Υψηλά οξειδωμένα πολικά πολυμερή

Στον παραπάνω πίνακα υπάρχουν μερικά παραδείγματα ουσιών επιφάνειας που συχνά παρατηρούνται στα υποβαθμισμένα τηγανόλαδα. Κάθε ένα από αυτά τα παράγωγα δρα ως ουσία της επιφάνειας, μειώνοντας την εσωτερική ένταση ανάμεσα στο τρόφιμο και το τηγανόλαδο και ανάμεσα στο λάδι και την επιφάνεια του τηγανιού. Οι πιο δραστικές ουσίες της επιφάνειας είναι πιθανόν τα αλκαλικά σαπούνια, τα οποία σχηματίζονται από αλληλεπιδράσεις ελευθέρων λιπαρών οξέων και ιόντων μετάλλων με την παρουσία νερού. Το νερό και τα σαπούνια σχηματίζουν αντιστραμμένα μικκύλια (Vold 1983). Οι πολικές άκρες των σαπουνιών περιβάλλουν τα κύτταρα του νερού. Έτσι δημιουργούνται γαλακτώματα νερού-λαδιού, που προκαλούν "καταχνιά" στα τηγανόλαδα, ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες.

Τα παράγωγα της επιφάνειας επηρεάζουν όχι μόνο τη μετάδοση θερμότητας και την ποιότητα του τροφίμου, αλλά επηρεάζει επίσης άμεσα το ρυθμό υποβάθμισης του λαδιού. Όσο αυξάνονται οι συγκεντρώσεις αυτών των ουσιών τόσο αυξάνεται και ο βαθμός αφρίσματος. Όσο οι φουσκάλες αφρού αυξάνονται σε μέγεθος, καλύπτεται μια μεγάλη επιφάνεια λαδιού, όπου μπορούν να συμβούν εύκολα οξειδωτικές αντιδράσεις. Ακόμη, όταν οι φουσκάλες αφρού σπάσουν, ελευθερώνουν στο λάδι προϊόντα υπεροξειδίων, προκαλώντας περαιτέρω αντιδράσεις. Η σταθερότητα, η εσωτερική επιφάνεια και οι παραμένοντες φουσκάλες αφρού, αυξάνονται με την αύξηση των συγκεντρώσεων των ουσιών της επιφάνειας στο υποβαθμισμένο τηγανόλαδο.

Πίνακας 12. Υποβάθμιση λαδιού σε ένα τηγάνι πολλαπλής χρήσης που χρησιμοποιείται σε fast-food

Ποιότητα λαδιού	Τριγλυκερίδια (%)	Πολικά προϊόντα υποβάθμισης (%)	Πολυμερή (%)	Ελευθера λιπαρά οξέα (%)	Οξειδωμένα λιπαρά οξέα (%)	Σαπούνια (ppm)
Νέο λάδι	>96	<4	0.5	0.02	0,01	0-7
Χρησιμοποιημένο	90	10	2	0,5	0,08	10
Φρέσκο	85	15	5	1	0,2	35
Πρώιμο	80	20	12	3	0,7	65
Υποβαθμισμένο	75	25	17	5	1	>150
"Κατεστραμμένο"	65	35	25	8	2	>200

Τα στοιχεία που φαίνονται στον πίνακα 1 περιγράφουν πως αλλάζει ένα τηγανόλαδο με το χρόνο σε ένα fast-food . Η ποιότητα του τηγανίσματος ενός λαδιού αλλάζει με το χρόνο. Η ποιότητα του λαδιού αυξάνεται όταν το λάδι "διασπαστεί" και συνεπώς μειώνεται όταν ξεκινούν οι αντιδράσεις υποβάθμισης. Ένα λάδι που δεν περιέχει σημαντικό αριθμό πρόσθετων ουσιών, περιέχει 96-98% τριγλυκερίδια. Κατά την διάρκεια του τηγανίσματος, τα τριγλυκερίδια που διαμορφώνουν τον όγκο του λαδιού, εκτίθενται σε μέρη και περιεχόμενα του τροφίμου, σε νερό, θερμότητα, φως και οξυγόνο και αντιδρούν για να σχηματίσουν διάφορα παράγωγα, όπως τριγλυκερίδια που περιέχουν οξειδωμένα λιπαρά οξέα. Αυτά τα προϊόντα υποβάθμισης μπορούν να οριστούν ως "πολικό κλάσμα". Τα κύρια παράγωγα που επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τη διαδικασία του τηγανίσματος είναι τα αλκαλικά σαπούνια που υπάρχουν σε χαμηλά επίπεδα και τα πολυμερή. Τα πολυμερή παρουσιάζονται σε επαρκείς ποσότητες για να έχουν άμεση επίδραση στις γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες του λαδιού. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των πολικών ουσιών στο τηγανόλαδο, οι φυσικοχημικές του ιδιότητες αλλάζουν. Ο συντελεστής θερμότητας και η ειδική βαρύτητα αυξάνονται, ενώ η θερμική χωρητικότητα, η ένταση της επιφάνειας και η εσωτερική ένταση μειώνονται. Τα πολυκαιρισμένα λάδια συμπεριφέρονται πιο πολύ ως ζελατινοειδή υγρά, παρά ως ομογενή υγρά. Η αύξηση του επιπέδου των πολικών ουσιών επιτρέπει σε μια μικρή ποσότητα νερού να παραμένει ως γαλάκτωμα στο ζεστό τηγανόλαδο.

## **2.8 Επίδραση της θέρμανσης στην οξειδωτική κατάσταση των ελαίων**

Είναι γνωστό ότι τα λίπη όπως και όλες οι λιπαρές ουσίες οξειδώνονται με την επίδραση της θερμοκρασίας, ιδιαίτερα όταν αυτή είναι υψηλή.

Το ελαιόλαδο χάρη στη φυσική αφθονία του σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα(ελαϊκό) και την φυσική του έλλειψη σε πολυακόρεστα, αλλά και στον πλούτο του σε αντιοξειδωτικές ουσίες, βρίσκεται σε μία ιδιαίτερα πλεονεκτική θέση αφού απαιτούνται πολύ υψηλές και παρατεταμένες θερμοκρασίες προκειμένου να υποστεί αλλοιώσεις.

Ο Varela ήταν εκείνος που το 1980 μελέτησε την κινητική της διεύθυνσης του ελαιολάδου στις τροφές κατά την διάρκεια του τηγανίσματος και αξιολόγησε το ελαιόλαδο συγκριτικά με άλλες λιπαρές ουσίες όπως τα

σπορέλαια. Τα προϊόντα που επιλέχθηκαν να τηγανιστούν πειραματικά σε ελαιόλαδο και σπορέλαιο ήταν οι πατάτες το ψάρι και μπανάνες. Πιο συγκεκριμένα τα λίπη που χρησιμοποιήθηκαν ήταν : παρθένο ελαιόλαδο, ραφινρισμένο ελαιόλαδο, σογιέλαιο, μίγμα σογιέλαιου ελαιόλαδου, αραχιδέλαιο, βαμβακέλαιο, μαργαρίνη, βούτυρο και λαρδί.

Μεταξύ των άλλων διαπιστώθηκε ότι τα τρόφιμα που ήταν τηγανισμένα στο ελαιόλαδο σχημάτισαν μια λεπτή κρούστα στην εξωτερική τους επιφάνεια με αυξημένη λιποπεριεκτικότητα, ενώ όλες οι άλλες λιπαρές ουσίες σχημάτισαν παχύρρευστη κρούστα, φτωχότερη όμως σε λιπαρή ουσία. Το ελαιόλαδο αποδείχτηκε ότι υπερέχει των άλλων λιπαρών ουσιών γιατί έδινε λεπτότερη αλλά πιο τραγανή κρούστα για περισσότερο χρονικό διάστημα.

Η συγκεκριμένη μελέτη απέδειξε επίσης ότι το ελαιόλαδο δεν διεισδύει στις τροφές αλλά μένει στην επιφάνεια, ενώ όλες οι άλλες λιπαρές ουσίες διεισδύουν πλήρως. Επιπλέον το πολύτιμο ελαϊκό οξύ παρέμεινε αμετάβλητο ακόμη και μετά τη διαδικασία του τηγανίσματος. Αντίθετα λοιπόν με ότι πιστεύεται σήμερα το ελαιόλαδο εφόσον χρησιμοποιηθεί σωστά είναι η καλύτερη λιπαρή ουσία για το τηγάνισμα.

Στις περιπτώσεις δε κατά τις οποίες τα προϊόντα αλευρώνονται πριν τηγανιστούν, το αποτέλεσμα είναι ασφαλέστερο. Όταν για παράδειγμα η σάρκα του ψαριού , του κρέατος ακόμη και των λαχανικών, αφού περαστούν στο αλεύρι, έρθουν απότομα σε επαφή με το καυτό ελαιόλαδο, αυτόματα σχηματίζεται γύρω από αυτά μια προστατευτική κρούστα άλλοτε περισσότερο και άλλοτε λιγότερο τραγανή. Έτσι, τα ψάρια , τα κρέατα αλλά και τα λαχανικά διατηρούν στο εσωτερικό τους χυμούς , την υγρασία, τη γεύση και τις βιταμίνες τους.

Το ελαιόλαδο(εφόσον είναι αρκετά ζεστό) δεν διαποτίζει ποτέ την σάρκα του προϊόντος που τηγανίζεται , γιατί εμπεριέχει μια ορισμένη ποσότητα υγρασίας που απελευθερώνεται σταδιακά, διατηρώντας τη θερμοκρασία του λαδιού στους 100-150°C . Μόνο αν εξατμιστούν όλα τα υγρά, το προϊόν που τηγανίζεται μοιραία διαποτίζεται με ελαιόλαδο.

Το τηγανισμένο ελαιόλαδο παραμένει εύπεπτο, ακόμα και μετά από 10 συνεχόμενες χρήσεις, παρότι πολλοί ειδικοί υποστηρίζουν ότι καλό είναι το λάδι να μην χρησιμοποιείται περισσότερο από 5-6 φορές κατά το τηγάνισμα.

Σε πολλά πάντως πειράματα, το ελαιόλαδο εξακολούθησε να διατηρεί την καλή απορρόφησή του από το στομάχι και το έντερο ακόμα και όταν χρησιμοποιήθηκε σε επαναλαμβανόμενα τηγανίσματα. Χορηγώντας σε εθελοντές 40 ml παρθένου ελαιολάδου, ωμού ή προθερμασμένου, διαμέσω του δωδεκαδάκτυλου, οι ερευνητές διαπίστωσαν ότι δεν υπάρχουν διαφορές

ως προς τις χολοεκκριτικές και χολάγωγές ιδιότητες του ελαίου.

Τα καλαμποκέλαια υπερθερμαίνονται στους 160°C και τα ηλιέλαια στους 170°C, σχηματίζοντας τοξικά παράγωγα, δηλαδή υποπροϊόντα που ονομάζονται 'ολικά πολικά συστατικά'(TPM). Τα TPM δυστυχώς μπορούν να εμφανιστούν και σε μη θερμασμένα λάδια, εξαιτίας κακών συνθηκών διατήρησης τους. Το ελαιόλαδο υπερθερμαίνεται στους 200-210 °C. στο λάδι, κατά την διάρκεια του τηγανίσματος, περιορίζεται αισθητά ο σχηματισμός υπεροξειδίων και ελεύθερων ριζών, στοιχεία τα οποία έχουν αρνητική επίδραση στη λειτουργία του κεντρικού νευρικού συστήματος .

Το ασφαλές συμπέρασμα που προκύπτει από όλες αυτές τις έρευνες και από σειρά άλλων, είναι ότι το ελαιόλαδο αποτελεί την καταλληλότερη λιπαρή ουσία ακόμα και για το τηγάνισμα, μια και παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αντοχή στη λόγω οξείδωσης αλλοίωση.(Νίκος και Μαρία Ψιλάκη ο πολιτισμός της ελιάς , το ελαιόλαδο)

Το 1999,(Thais)έγινε μελέτη για την εκτίμηση της οξείδωσης του καλαμποκέλαιου, κατά το ζέσταμα του σε φούρνο μικροκυμάτων. Η επίδραση στην οξειδωτική σταθερότητα του ελαίου μετρήθηκε με την απορρόφηση στην υπεριώδη ακτινοβολία και με τους αριθμούς των υπεροξειδίων και των οξέων. Τα δείγματα των ελαίων(με την προσθήκη αντιοξειδωτικών) ζεστάθηκαν στο φούρνο μικροκυμάτων (800W, 2450MHZ) για 0-36 λεπτά. Η απορροφητικότητα του στα 232 και 270nm αυξήθηκε κατά την έκθεση στα μικροκύματα. Οι τιμές ελέγχου της απορροφητικότητας στα 232nm αυξήθηκαν από 3.568 σε 12.874 μετά από 36 λεπτά θέρμανσης. Ο αριθμός υπεροξειδίων έδειξε σημαντική διαφορά στο αρχικό στάδιο θέρμανσης αλλά μετά από αυτό το σημείο μειώθηκε εξαιτίας της αστάθειας των υπεροξειδίων σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα αντιοξειδωτικά, που χρησιμοποιήθηκαν κατά το πείραμα στο φούρνο μικροκυμάτων, δεν παρουσίασαν καμία προστασία. Ακόμη, στο ίδιο πείραμα, συγκρίθηκε η απώλεια σε τοκοφερόλες του παρθένου ελαιόλαδου από την θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων, με την επίδραση του τηγανίσματος.

Το 2000, έγινε παρόμοια μελέτη για το έλαιο ' canola' απο τους Viera and Marisa. Αυτή η μελέτη απέδειξε την επίδραση των φαινολικών αντιοξειδωτικών στην οξειδωτική σταθερότητα του συγκεκριμένου ελαίου σε υψηλές θερμοκρασίες. Ακόμα, η παρουσία των δευτερογενών προϊόντων της οξείδωσης με την μείωση του αριθμού υπεροξειδίων.

Δύο χρόνια αργότερα μελετήθηκε πάλι το ίδιο έλαιο απο τους Shahidi and U.N.Wanasundara. Βρέθηκε ότι είναι πιο επιρρεπές στην οξείδωση συγκεκριμένα με το σογιέλαιο. Αυτό οφείλεται στο μεγαλύτερο περιεχόμενο του σε α-λινολενικό οξύ, σε σχέση με το σογιέλαιο. Έτσι στο στάδιο της

έναρξης παρουσιάζει μεγαλύτερο αριθμό υπεροξειδίων.

Αποδείχτηκε επίσης ότι το ακατέργαστο απόσταγμα του ελαίου 'canola' έχει αντιοξειδωτικές ιδιότητες, έτσι είναι δυνατή η χρήση του, ως φυσικό αντιοξειδωτικό και ότι με την προσθήκη του αποστάγματος αυτού στο συγκεκριμένο έλαιο, το έλαιο σταθεροποιείται.

Το 2001 μελετήθηκε η συμπεριφορά διάφορων εδώδιμων ελαίων κατά την θέρμανση τους σε χύτρα ταχύτητας από τους M.Blumenthal και Richard F.Stier,. Εξετάστηκε το καλαμποκέλαιο, το σογιέλαιο και το φυσικέλαιο, για μια χρονική περίοδο των 60λεπτών σε χύτρα ταχύτητας στους 121° C και πίεση 1,1atm(ενδεικτικές συνθήκες τούρκικου μαγειρέματος). Η θέρμανση των ελαίων για 60 λεπτά προκάλεσε μια σημαντική αύξηση του αριθμού υπεροξειδίων.

## 2.9 Παραπροϊόντα τηγανίσματος και η επίδραση τους στην υγεία

Κατά το τηγάνισμα τα λίπη και τα έλαια υφίστανται σειρά χημικών μεταβολών οδηγώντας στην παραγωγή παραπροϊόντων. Στους δείκτες υποβάθμισης των ελαίων περιλαμβάνονται % TPM & % PTG (Andrikopoulos et al, Food serv technol 2003). Αρκετές έρευνες έχουν γίνει για τον προσδιορισμό της πρόσληψης TPM από τις τηγανιτές πατάτες.

Πίνακας 13. Ποσοστά TPM στις τηγανιτές πατάτες

	%TPM	
	Στο τηγανισμένο λάδι	Στο έλαιο που απορροφάται(από τις πατάτες)
Τηγανόλαδο	5,5	4,9
	16,0	15,4
Αραβοσιτέλαιο	7,0	6,4
	19,1	18,7
Ελαιόλαδο και αραβοσιτέλαιο	21,0	20,0
	26,0	29,0

(Dobarganes et al, Eur.J.Lipid Sci. Technol. 102(2000)521-528)  
(Andrikopoulos et al, Rev.Fr.Corps Grass 36, 1989, 127-129)

Φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα ότι το %TPM στο τηγανισμένο λάδι είναι παρόμοιο με το %TPM στο έλαιο που απορροφάται από τις πατάτες. Στην πράξη τρώγοντας μια μερίδα πατάτες (150gr) που έχουν τηγανιστεί σε λάδι εντός των ορίων της ανανέωσης(20-25% TPM) καταναλώνονται περίπου 3gr TPM.

Σε τηγάνισμα σε συνθήκες νοικοκυριού κανένα από τα εξεταζόμενα χαμηλού ακόρεστου χαρακτήρα φυτικά έλαια δεν ξεπέρασε τα όρια του %TPM (25-27%) ακόμα και μετά το 8<sup>ο</sup> τηγάνισμα πατατών. Η σειρά



υποβάθμισης των ελαίων

είναι:  
ηλιέλαιο < βαμβακέλαιο < καλαμποκέλαιο

παρθένο ελαιόλαδο <

Παρθένο ελαιόλαδο < μίγμα φυτικών ελαίων(Andrikopoulos et al, Rev.Fr.Corps Grass 36, 1989, 127-129) (Andrikopoulos et al, Food Sci. Technol. 37 (2002)177-190).

Πίνακας 14 .Όρια TPM όσον αφορά το τηγάνισμα σε εστιατόρια και fast food(Saguay et al,2003,Andrikopoulos et al 2003,AI Kahfani 1991).

Χώρα	Αριθμός δειγμάτων	Δείγματα(%) με TPM>25%
Φιλανδία	20	60
Γαλλία	31	48
Βραζιλία	60	30
Σουηδία	100	38
Γερμανία	125	35
Ισπανία	174	34
Ελλάδα	63	17
Σαουδική Αραβία	55	15

Συμπερασματικά λοιπόν φαίνεται ότι ο σπιτικός τρόπος τηγανίσματος είναι «αρκετά ασφαλής» όταν επαναλαμβάνεται 2-3 φορές το ίδιο λαδί,ενω στο 8<sup>ο</sup> διαδοχικό τηγάνισμα στο ίδιο λαδί,η ασφάλεια είναι αμφιβολη,συμφωνα με τα όρια TPM. Φαίνεται ακόμη ότι ένα συγκριτικά υψηλό ποσοστό των εξεταζόμενων δειγμάτων ξεπερνάει τα ανώτατα όρια απόρριψης, υποδηλώνοντας ένα πιθανό κίνδυνο για την υγεία των καταναλωτών των εστιατορίων και των φαστ φουντ.

Ένα ακόμη παραπροϊόν που προκύπτει κατά την διάρκεια του τηγανίσματος των ελαίων είναι οι καπνοί.

Πίνακα 15. επίδραση των παραπροϊόντων στην υγεία των καταναλωτών (όπως προκύπτει από έρευνα)

	Έκθεση	Στόχος	Επίδραση	Ποσοστά
Γυναίκες	καπνοί από λάδι που έχει τηγανιστεί ψάρι	Πνεύμονας	Σχηματισμός DNA	24
Κινέζες	Καρκινογενετικά χημικά (από μη μαγειρεμένο λάδι)	Πνεύμονας	Αύξηση συγκέντρωσης PAH στους καπνούς	25
Γυναίκες (459)	Καπνοί από μαγειρεμένο λινέλαιο	Πνεύμονας	Κίνδυνος για καρκίνο του πνεύμονα	26
Γυναίκες μη καπνίζοντες	Καμένο από συνεχόμενο τηγάνισμα	Πνεύμονας	Κίνδυνος για αδενοκαρκίνομα του πνεύμονα	27
Κινέζες (94 σεφ και 43 νοικοκυρές )	Καπνοί από μαγειρεμένο σογιέλαιο: βενζο(α)πυρένη, 1,3βουταδιένη	Πνεύμονας	Καρκίνος	28

(Metayer et al 2002). Τέλος, στη βιβλιογραφία αναφέρονται ως παραπροϊόντα του τηγανίσματος και οι αρωματικές και ετεροκυκλικές αμίνες. Ο σχηματισμός τους κατά το μαγείρεμα μπορεί να μειωθεί με : φυσικά και συνθετικά αντιοξειδωτικά, τριπτοφάνη ή προλίνη. Οι ποσότητες τους είναι μικρές στα μαγειρεμένα φαγητά, όμως άλλα συστατικά της διατροφής όπως τα ω6 πολυακόρεστα έλαια υποβοηθούν την αύξηση τους.

## **Κεφάλαιο 3 ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **3.1 Τηγάνισμα προτηγανισμένων πατατών στα διάφορα έλαια με φριτέζα**

#### **Υλικά και όργανα**

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

- 1 Εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο "SITIA"
- 2 Ελαιόλαδο "ALTIS" κλασικό(μείγμα παρθένων και εξευγενισμένων ελαιολαδων)
- 3 Πυρηνέλαιο
- 4 Σογιέλαιο
- 5 Ηλιέλαιο
- 6 Καλαμποκέλαιο

Οι πατάτες που χρησιμοποιήθηκαν στο τηγάνισμα ήταν προτηγανισμένες, μάρκας SPAR και αγοράστηκαν από το super market Χαλκιαδάκης της περιοχής της Σητείας. Οι ποσότητες των υλικών προσδιορίζονταν με την χρήση ζυγαριάς ακριβείας με δυνατότητα ζύγισης έως 1000gr.

Η φριτέζα στην οποία γίνονταν το τηγάνισμα των πατατών ήταν οικιακής χρήσης της εταιρίας Tefal. Ήταν χωρητικότητας 2kg και υπήρχε δυνατότητα ρύθμισης της θερμοκρασίας έως 200°C.

#### **Μέθοδος τηγανίσματος**

Οι πατάτες αφού αρχικά ζυγίστηκαν και διαχωρίστηκαν σε ποσότητες των 500gr, τοποθετήθηκαν σε ειδικά νάιλον σακουλάκια (polibag), τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη όπου και παρέμειναν ως την ώρα του τηγανίσματος για αποφυγή απώλειας υγρασίας.

Ημερησίως πραγματοποιούνταν δύο ή τρία τηγανίσματα, ως ότου το κάθε έλαιο να έχει τηγανιστεί έξι φορές. Ενδιάμεσα δεν γινόταν προσθήκη επιπλέον ποσότητας ελαίου. Το τηγάνισμα διαρκούσε 12 min και η θερμοκρασία ήταν ρυθμισμένη στους 190°C. Η επίδραση του οξυγόνου κατά την θερμική επεξεργασία του ελαίου ήταν ιδιαίτερα περιορισμένη γιατί η φριτέζα είχε ειδικό ενσωματωμένο κάλυμμα και επίσης οι πατάτες καλύπτονταν πλήρως από το έλαιο.

Μετά από κάθε τηγάνισμα γίνονταν συλλογή δείγματος ελαίου(10gr) με πιπέτες paster όπου τοποθετούνταν σε δοκιμαστικούς σωλήνες και πωματίζονταν.

### 3.2 Εκτίμηση της οξειδωτικής κατάστασης των ελαίων με υπεριώδη φασματοσκοπία πριν, μετά από ένα και μετά από επανειλημμένα τηγανίσματα

Στο εργαστήριο χημείας, και με την επιτήρηση και την βοήθεια των καθηγητών μας, έλαβαν μέρος οι παρακάτω διαδικασίες για κάθε έλαιο:

- 1 Με σταγονόμετρο λαμβάνουμε σταγόνες ελαίου (1 σταγόνα από κάθε έλαιο και 2 σταγόνες για το ελαιόλαδο) και τοποθετούνται σε κωνική φιάλη 10ml όπου μετρούνται σε ζυγό ακριβείας για καλύτερο αποτέλεσμα. (σε περίπτωση απόκλισης κατά 0,01-0,02 η τιμή γίνονταν δεκτή αλλά λαμβάνονταν υπόψη στις παρακάτω μετρήσεις)
- 2 Γίνεται αραιώση των διαλυμάτων με προσθήκη οκτανίου και συμπληρώνουμε, με τον διαλύτη, ως τη χαραγή.
- 3 Γίνεται ανάδευση για την ομογενοποίηση του διαλύματος.
- 4 Γεμίζουμε μια κυψελίδα πάχους 1cm και μετράμε την απορρόφηση στα μήκη κύματος 232nm και 270nm με την βοήθεια του φασματοφωτόμετρου, χρησιμοποιώντας σαν μάρτυρα καθαρό διαλύτη.

Με την βοήθεια των παραπάνω μετρήσεων βρίσκουμε τους ειδικούς συντελεστές με τον εξής τρόπο:

$$\text{Στα } 0,3\text{gr} \rightarrow a$$

$$\text{Στα } 100\text{gr} \rightarrow x$$

Όπου  $a$  = η τιμή που μας δίνει το φασματοφωτόμετρο

$X$  = η ζητούμενη τιμή του συντελεστή απορρόφησης

Έγιναν 2 μετρήσεις για το κάθε δείγμα ελαίου και χρησιμοποιήσαμε την μέση τους τιμή.

Με βάση τις παραπάνω μετρήσεις έχουμε τα εξής αποτελέσματα:

Ελαιόλαδο "ALTIS" κλασικό

**Μετρήσεις του K<sub>232</sub>**

Βάρος ελαίου: 1800γρ

Βάρος προτηγανισμένων πατατών: 500γρ

Χρόνος τηγάνισματος: 12 λεπτά

Θερμοκρασία: 190°C

0 δείγμα → 0.30gr

1° δείγμα → 0.30gr

2° δείγμα → 0.30gr

3° δείγμα → 0.32gr

4° δείγμα → 0.33gr

5° δείγμα → 0.30gr

Πίνακας 16. Μετρήσεις του K<sub>232</sub>

	K <sub>232</sub>
0 τηγάνισμα	2,76
1° τηγάνισμα	2,46
2° τηγάνισμα	2,57
3° τηγάνισμα	2,62
4° τηγάνισμα	2,67
5° τηγάνισμα	2,87

**Μετρήσεις των K<sub>270</sub>**

Βάρος ελαίου: 1800γρ

Βάρος προτηγανισμένων πατατών: 500γρ

Χρόνος τηγάνισματος: 12 λεπτά

Θερμοκρασία: 190°C

0 δείγμα → 0.033gr

1° δείγμα → 0.034gr

2° δείγμα → 0.028gr

3° δείγμα → 0.025gr

4° δείγμα → 0.025gr

5° δείγμα → 0.026gr

Πίνακας 16. Μετρήσεις του K<sub>270</sub>

	K <sub>270</sub>	K <sub>232</sub>
0 τηγάνισμα	0,53	2,76
1° τηγάνισμα	0,61	2,46
2° τηγάνισμα	0,78	2,57
3° τηγάνισμα	0,93	2,62
4° τηγάνισμα	0,82	2,67
5° τηγάνισμα	0,78	2,87

**Εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο "SITIA"**

**Μετρήσεις του K<sub>232</sub>**

Βάρος ελαίου: 1800γρ

Βάρος προτηγανισμένων πατατών: 500γρ

Χρόνος τηγάνισματος: 12 λεπτά

Θερμοκρασία: 190°C

0 δείγμα → 0.30gr

1° δείγμα → 0.30gr

2° δείγμα → 0.30gr

3° δείγμα → 0.32gr

4° δείγμα → 0.33gr

5° δείγμα → 0.30gr

Πίνακας 17. Μετρήσεις του K<sub>232</sub>

	<b>K<sub>232</sub></b>
0 τηγάνισμα	2,06
1° τηγάνισμα	2,25
2° τηγάνισμα	2,12
3° τηγάνισμα	2,32
4° τηγάνισμα	2,30
5° τηγάνισμα	2,75

**Μετρήσεις του K<sub>270</sub>**

Βάρος ελαίου: 1800γρ

Βάρος προτηγανισμένων πατατών: 500γρ

Χρόνος τηγάνισματος: 12 λεπτά

Θερμοκρασία: 190°C

0 δείγμα → 0.30gr

1° δείγμα → 0.30gr

2° δείγμα → 0.30gr

3° δείγμα → 0.32gr

4° δείγμα → 0.33gr

5° δείγμα → 0.30gr

Πίνακας 17. Μετρήσεις του K<sub>270</sub>

	<b>K<sub>270</sub></b>
0 τηγάνισμα	0,16
1° τηγάνισμα	0,25
2° τηγάνισμα	0,19
3° τηγάνισμα	0,80
4° τηγάνισμα	0,78
5° τηγάνισμα	0,97

## Πυρηνέλαιο

### **Μετρήσεις του K<sub>232</sub>**

Βάρος ελαίου: 1800γρ

Βάρος προτηγανισμένων πατατών: 500γρ

Χρόνος τηγάνισματος: 12 λεπτά

Θερμοκρασία: 190°C

0 δείγμα → 0.30gr

1<sup>ο</sup> δείγμα → 0.30gr

2<sup>ο</sup> δείγμα → 0.30gr

3<sup>ο</sup> δείγμα → 0.32gr

4<sup>ο</sup> δείγμα → 0.33gr

5<sup>ο</sup> δείγμα → 0.30gr

Πίνακας 18. Μετρήσεις του K<sub>232</sub>

	<b>K<sub>232</sub></b>
0 τηγάνισμα	3,36
1 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	3,40
2 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	3,25
3 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	3,55
4 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	3,37
5 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	3,56

### **Μετρήσεις του K<sub>270</sub>**

Βάρος ελαίου: 1800γρ

Βάρος προτηγανισμένων πατατών: 500γρ

Χρόνος τηγάνισματος: 12 λεπτά

Θερμοκρασία: 190°C

0 δείγμα → 0.30gr

1<sup>ο</sup> δείγμα → 0.30gr

2<sup>ο</sup> δείγμα → 0.30gr

3<sup>ο</sup> δείγμα → 0.32gr

4<sup>ο</sup> δείγμα → 0.33gr

5<sup>ο</sup> δείγμα → 0.30gr

Πίνακας 18. Μετρήσεις του K<sub>270</sub>

	<b>K<sub>270</sub></b>
0 τηγάνισμα	1,42
1 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	1,34
2 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	1,29
3 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	1,40
4 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	1,34
5 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	1,40

## Σογιέλαιο

### **Μετρήσεις του K<sub>232</sub>**

Βάρος ελαίου: 1800γρ

Βάρος προτηγανισμένων πατατών: 500γρ

Χρόνος τηγάνισματος: 12 λεπτά

Θερμοκρασία: 190°C

0 δείγμα → 0.30gr

1<sup>ο</sup> δείγμα → 0.30gr

2<sup>ο</sup> δείγμα → 0.30gr

3<sup>ο</sup> δείγμα → 0.32gr

4<sup>ο</sup> δείγμα → 0.33gr

5<sup>ο</sup> δείγμα → 0.30gr

Πίνακας 19. Μετρήσεις του K<sub>232</sub>

	<b>K<sub>232</sub></b>
0 τηγάνισμα	6,62
1 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	5,07
2 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	7,01
3 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	7,46
4 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	7,79
5 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	7,56

### **Μετρήσεις του K<sub>270</sub>**

Βάρος ελαίου: 1800γρ

Βάρος προτηγανισμένων πατατών: 500γρ

Χρόνος τηγάνισματος: 12 λεπτά

Θερμοκρασία: 190°C

0 δείγμα → 0.026gr

1<sup>ο</sup> δείγμα → 0.013gr

2<sup>ο</sup> δείγμα → 0.013gr

3<sup>ο</sup> δείγμα → 0.010gr

4<sup>ο</sup> δείγμα → 0.011gr

5<sup>ο</sup> δείγμα → 0.012gr

Πίνακας 19. Μετρήσεις του K<sub>270</sub>

	<b>K<sub>270</sub></b>
0 τηγάνισμα	2,49
1 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	2,92
2 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	2,94
3 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	3,15
4 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	3,57
5 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	3,04



## Ηλιέλαιο

### **Μετρήσεις του K<sub>232</sub>**

Βάρος ελαίου: 1800γρ

Βάρος προτηγανισμένων πατατών: 500γρ

Χρόνος τηγάνισματος: 12 λεπτά

Θερμοκρασία: 190°C

0 δείγμα → 0.30gr

1<sup>ο</sup> δείγμα → 0.30gr

2<sup>ο</sup> δείγμα → 0.30gr

3<sup>ο</sup> δείγμα → 0.32gr

4<sup>ο</sup> δείγμα → 0.33gr

5<sup>ο</sup> δείγμα → 0.30gr

Πίνακας 20. Μετρήσεις του K<sub>232</sub>

	<b>K<sub>232</sub></b>
0 τηγάνισμα	4,05
1 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	3,81
2 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	4,83
3 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	5,41
4 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	6,17
5 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	6,18

### **Μετρήσεις του K<sub>270</sub>**

Βάρος ελαίου: 1800γρ

Βάρος προτηγανισμένων πατατών: 500γρ

Χρόνος τηγάνισματος: 12 λεπτά

Θερμοκρασία: 190°C

0 δείγμα → 0.012gr

1<sup>ο</sup> δείγμα → 0.010gr

2<sup>ο</sup> δείγμα → 0.012gr

3<sup>ο</sup> δείγμα → 0.010gr

4<sup>ο</sup> δείγμα → 0.011gr

5<sup>ο</sup> δείγμα → 0.010gr

Πίνακας 20. Μετρήσεις του K<sub>270</sub>

	<b>K<sub>270</sub></b>
0 τηγάνισμα	2,76
1 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	3,04
2 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	2,42
3 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	3,47
4 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	2,68
5 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	3,24

### Καλαμποκέλαιο

#### **Μετρήσεις του K<sub>232</sub>**

Βάρος ελαίου: 1800γρ

Βάρος προτηγανισμένων πατατών: 500γρ

Χρόνος τηγάνισματος: 12 λεπτά

Θερμοκρασία: 190°C

0 δείγμα → 0.30gr

1<sup>ο</sup> δείγμα → 0.30gr

2<sup>ο</sup> δείγμα → 0.30gr

3<sup>ο</sup> δείγμα → 0.32gr

4<sup>ο</sup> δείγμα → 0.33gr

5<sup>ο</sup> δείγμα → 0.30gr

Πίνακας 21. Μετρήσεις του K<sub>232</sub>

	<b>K<sub>232</sub></b>
0 τηγάνισμα	4,19
1 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	4,29
2 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	4,36
3 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	2,99
4 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	4,51
5 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	4,40

#### **Μετρήσεις του K<sub>270</sub>**

Βάρος ελαίου: 1800γρ

Βάρος προτηγανισμένων πατατών: 500γρ

Χρόνος τηγάνισματος: 12 λεπτά

Θερμοκρασία: 190°C

0 δείγμα → 0.010gr

1<sup>ο</sup> δείγμα → 0.010gr

2<sup>ο</sup> δείγμα → 0.010gr

3<sup>ο</sup> δείγμα → 0.011gr

4<sup>ο</sup> δείγμα → 0.012gr

5<sup>ο</sup> δείγμα → 0.011gr

Πίνακας 21. Μετρήσεις του K<sub>270</sub>

	<b>K<sub>270</sub></b>
0 τηγάνισμα	2,74
1 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	2,96
2 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	3,87
3 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	3,23
4 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	2,74
5 <sup>ο</sup> τηγάνισμα	3,74

## Κεφάλαιο 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### 4.1 Σύγκριση των τιμών $K_{270}$ κάθε ελαίου

Πίνακας 22.

Έλαια Τηγα- νίσματα	0 τηγάνισμα	1 <sup>ο</sup> τηγάνισ μα	2 <sup>ο</sup> τηγάνισ μα	3 <sup>ο</sup> τηγάνι σμα	4 <sup>ο</sup> τηγάν ισμα	5 <sup>ο</sup> τηγάνι σμα
Καλαμπο κέλαιο	2,74	2,96	3,87	3,23	2,74	3,74
Ηλιέλαιο	2,76	3,04	2,42	3,47	2,68	3,24
Σογιέλαι ο	2,49	2,92	2,94	3,15	3,57	3,04
Πυρηνέλ αιο	1,42	1,34	1,29	1,40	1,34	1,40
Εξαιρετι κά παρθένο ελαιόλαδ ο "sitia"	0,16	0,25	0,19	0,80	0,78	0,97
Ελαιόλαδ ο "Altis"	0,53	0,61	0,78	0,93	0,82	0,78

#### 4.2 Σύγκριση των τιμών $K_{232}$ κάθε ελαίου

Πίνακας 23.

Έλαια Τηγα- νίσματα	0 τηγάνισμα	1° τηγάνισ μα	2° τηγάνισ μα	3° τηγάνι σμα	4° τηγάν ισμα	5° τηγάνι σμα
Καλαμπο κέλαιο	4,19	4,29	4,36	2,99	4,51	4,40
Ηλιέλαιο	4,05	3,81	4,83	5,41	6,17	6,18
Σογιέλαι ο	6,62	5,7	7,01	7,46	7,79	7,56
Πυρηνέλ αιο	3,36	3,40	3,25	3,55	3,37	3,56
Εξαιρετι κά παρθένο ελαιόλαδ ο "sitia"	2,06	2,25	2,12	2,32	2,30	2,75

Παρθένο ελαιόλαδο ο "Altis"	2,76	2,46	2,57	2,62	2,67	2,87
--------------------------------------	------	------	------	------	------	------

### 4.3 Εκτίμηση της ανθεκτικότητας των ελαίων στην οξείδωση κατά το τηγάνισμα

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνεται ότι η χρήση φριτέζας οικιακού τύπου για το τηγάνισμα τροφίμων είναι επιτρεπτή, αφού μέχρι και το 6<sup>ο</sup> τηγάνισμα δεν παρατηρούνται ανησυχητικές οξειδωτικές μεταβολές.

Το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο φαίνεται να υπερέχει των άλλων ειδών σπορέλαιου, αφού παρουσίασε την μικρότερη υποβάθμιση.

Εξάλλου, το ελαιόλαδο φαίνεται να υπερέχει των άλλων ειδών σπορέλαιου, αφού παρουσίασε την μικρότερη αύξηση ως προς τον αριθμό υπεροξειδίων ( $K_{232}$ ), αλδεϋδων και κετόνων ( $K_{270}$ ). Τα υπόλοιπα σπορέλαια φαίνεται να ακολούθησαν την ίδια αυξητική πορεία όσον αφορά τις αλδεϋδες-κετόνες, ενώ το ηλιέλαιο φαίνεται να υπερισχύει, αφού παρουσίασε μικρότερες αυξητικές τάσεις.

Η υπεροχή του ελαιόλαδου ενισχύεται με το είδος της σύστασης του σε λιπαρά οξέα και με τα πολύτιμα αντιοξειδωτικά μικροσυστατικά που περιέχει, τις ολικές πολυφαινόλες. Οι ολικές πολυφαινόλες που περιέχονται στο νωπό ελαιόλαδο μειώνονται σημαντικά κατά το τηγάνισμα αλλά μέχρι και το 6<sup>ο</sup> τηγάνισμα εξακολουθούν να βρίσκονται σε ποσότητες ικανές, για να προστατεύσουν από περαιτέρω οξείδωση. Τα νωπά σπορέλαια, αντίθετα, δεν περιέχουν αξιοπρόσεκτη ποσότητα ολικών πολυφαινολών, παρά μόνο ίχνη του. Επιπλέον τα υψηλά επίπεδα πολυακόρεστων λιπαρών οξέων που περιέχονται στα σπορέλαια, συμβάλουν στην αστάθεια τους κατά της οξείδωσης αφού τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα παρεμποδίζουν την ευεργετική αντιοξειδωτική δράση των όποιων πολυφαινολών περιέχουν.

Όσον αφορά τις επιδράσεις των ελαίων στην υγεία θα πρέπει να αναφερθούν τα ακόλουθα. Το ελαιόλαδο αποτελεί πλούσια πηγή ελαϊκού οξέος, το οποίο εξαιτίας της μονοακορεστικότητας του, θεωρείται πολύτιμο για την υγεία, αφού συνδέεται με την μείωση του κινδύνου για την ανάπτυξη αθηρωματικών ασθενειών και της στεφανιαίας νόσου. Εξάλλου, το ελαιόλαδο σαν κύριο συστατικό της μεσογειακής διατροφής, αναφέρεται

ότι συσχετίζεται αρνητικά με την ανάπτυξη του κίνδυνου εμφάνισης ενός πρώτου οξέος εφράγματος του μυοκαρδίου. Αντίθετα, τα σπορέλαια που δεν έχουν υποστεί θερμική καταπόνηση, όπως αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο πείραμα, αποτελούν πλούσιες πηγές πολυακόρεστων λιπαρών οξέων και κυρίως λινελαϊκού οξέος, τα οποία μειώνουν τα επίπεδα χοληστερόλης στο αίμα, αλλά συνδέονται με την παραγωγή ελεύθερων οξέων που προξενούν βλάβες στους ιστούς. Σε συγκριτική μελέτη κατά την οποία πειραματόζωα καταλάωναν παρθένο ελαιόλαδο και ηλιέλαιο, αναφέρεται ότι η πρόσληψη παρθένου ελαιολάδου είναι πολύ αποτελεσματική για την μείωση των επιπέδων τριγλυκεριδίων και χοληστερόλης στο πλάσμα.

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

Ωστόσο, κανένα από τα έλαια δεν θα πρέπει να χρησιμοποιείται εξαντλητικά κατά το τηγάνισμα, γιατί οι έρευνες έχουν δείξει αλλοιώσεις ζωικών ιστών σε πειραματόζωα που διατρέφονται συστηματικά με οξειδωμένα τηγανισμένα έλαια. Άμεσος κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία δεν φαίνεται να προκύπτει, αν αναλογιστεί κανείς ότι κατά την οικιακή διατροφή η κατανάλωση τηγανιτών πατατών δεν είναι καθημερινή, αλλά ούτε και τα έλαια φτάνουν σε ακραίο σημείο υποβάθμισης.

Είναι σημαντικό κατά το τηγάνισμα πατατών και γενικότερα τροφίμων σε φριτέζα οικιακού τύπου να γίνεται ανανέωση του ελαίου τηγανισμάτων μετά από το πολύ 4-5 τηγανίσματα και να αποφεύγεται η εξαντλητική χρήση του ελαίου. Η ριζική ανανέωση του τηγανισμένου ελαίου είναι προτιμότερη από την προσθήκη νεπού ελαίου κατά διαστήματα, όπως προτιμότερη είναι η χρήση παρθένου ελαιολάδου στο τηγάνισμα αντί σπορέλαιου. Πολλοί καταναλωτές προτιμούν τα σπορέλαια λόγω της χαμηλής τους αγοραστικής αξίας συγκριτικά με το ελαιόλαδο, το οποίο όμως υπερτερεί και σε γεύση και σε ποιότητα και είναι και πιο υγιεινό.

Τέλος, θα πρέπει να αποφεύγεται η υπερβολική και συχνή κατανάλωση τηγανιτών τροφίμων, κυρίως λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας τους σε λίπος, καθώς απορροφούν έλαιο κατά το τηγάνισμα. Οι οικιακές φριτέζες διαθέτουν καπάκι που παρεμποδίζει σε σημαντικό βαθμό την επαφή του ελαίου με το οξυγόνο και την περαιτέρω οξειδωσή του. Σε επαγγελματικές εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν το τηγάνισμα για την παρασκευή τροφίμων, προτείνεται να εφαρμοστεί το σύστημα ανάλυσης κινδύνου με τα

κρίσιμα σημεία ελέγχου (HACCP). Συγκεκριμένα τα κρίσιμα σημεία ελέγχου θα πρέπει να περιλαμβάνουν την παραλαβή του ελαίου, την αποθήκευση του, την επεξεργασία του ελαίου και του τροφίμου μέσω του τηγανίσματος και την απόρριψη του ελαίου.

Το ερώτημα ωστόσο αν τα τηγανιτά τρόφιμα έχουν θέση στη διατροφή μας, παραμένει και τίθεται όλο και συχνότερα στις μέρες μας όπου η "υγιεινή διατροφή" απασχολεί όλο και μεγαλύτερο μέρος του καταναλωτικού κοινού. Οι Fillion και Henry (1998), εξετάζοντας διεξοδικά σε ερευνά τους, τις μακρο- και μικρο-διατροφικές απώλειες και τα οφέλη που αποκομίζονται κατά το τηγάνισμα, καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η διαδικασία του τηγανίσματος δεν έχει μεγάλη επίδραση στη διατροφική αξία των τροφίμων. Συνεπώς τα τηγανισμένα τρόφιμα συνεισφέρουν στην διατροφή με τα μικρο- και μακροσυστατικά τους. Λαμβάνοντας υπόψη την παρούσα μελέτη, αλλά και προηγούμενες, θα μπορούσε να δοθεί η ακόλουθη απάντηση στο προηγούμενο ερώτημα: εφόσον αποτελούν μέρος μιας ισορροπημένης διαίτας μεσογειακού τύπου, όπου το παρθένο ελαιόλαδο αποτελεί την κύρια πηγή λιπαρών οξέων, αλλά συνδέεται με άφθονα φρούτα, λαχανικά, όσπρια, ψάρια, μη επεξεργασμένα δημητριακά, νερό και μέτριες ποσότητες αλκοόλ, τα τηγανιτά τρόφιμα μπορούν να κατέχουν κάποια θέση στη διατροφή μας.

#### **4.4 Πρόσφατες έρευνες με παρόμοιο αντικείμενο μελέτης και σύγκριση των αποτελεσμάτων**

Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές μελέτες που περιγράφουν τις ωφέλιμες ιδιότητες του ελαιόλαδου.

Μεταξύ των ετών 1994-1999 πραγματοποιήθηκε ένα ερευνητικό πρόγραμμα από την Ευρωπαϊκή Ένωση με σκοπό να βελτιωθεί η κατανόηση για τις αντί-αθηρωσκληρωτικές και αντιθρομβωτικές ιδιότητες του ελαιόλαδου. Το πρόγραμμα περιελάμβανε τρία πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην Αγγλία, την Ιρλανδία και την Ελλάδα (Κρήτη). Στο 1<sup>ο</sup> πείραμα συγκρίθηκαν οι λιπιδαιμικές ανταποκρίσεις 60 υγιών ανθρώπων, 30 από την Βόρεια Ευρώπη και 30 από την νότια Ευρώπη (Μεσόγειος), οι οποίοι κατανάλωσαν γεύμα με πολλά κορεσμένα λιπαρά (χαρακτηριστική διαίτα της Βόρειας Ευρώπης) και γεύμα με πολλά μονοακόρεστα λιπαρά (χαρακτηριστική διαίτα της Μεσογείου). Οι Μεσόγειοι έδειξαν καλύτερη ανταπόκριση από τους Βόρειους γενικά στα λιπίδια του αίματος και σε παράγοντες θρόμβωσης.

Στο 2<sup>ο</sup> πείραμα μετρήθηκαν οι παράγοντες που σχετίζονται με την

αθηροσκλήρωση και με την θρομβωτική ιδιότητα του αίματος σε ανθρώπους που έχουν οικογενειακό ιστορικό με στεφανιαία νόσο και γι' αυτό το λόγο θεωρούνται υψηλότερου κινδύνου για ανάπτυξη της νόσου.

Οι άνθρωποι που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα ήταν Βορειο-Ευρωπαίοι και οι παράγοντες μετρήθηκαν όταν ακολουθούσαν τη συνηθισμένη διατροφή τους (πλούσια σε κορεσμένα λιπαρά) και μετρήθηκαν επίσης μετά από διατροφή με μονοακόρεστα. Τα αποτελέσματα του πειράματος δείχνουν ότι η αύξηση των μονοακόρεστων στη διατροφή είχε ωφέλιμες επιδράσεις στους παράγοντες κινδύνου για στεφανιαία νόσο.

Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε:

- ✓ Μείωση κατά 14% της χοληστερόλης στο αίμα
- ✓ Αλλαγή στην ανταπόκριση των τριγλυκεριδίων στο αίμα μετά το φαγητό, που μοιάζει με αυτή των Νότιων Ευρωπαίων
- ✓ Αλλαγή στις θρομβωτικές αντιδράσεις, οι οποίες επίσης μοιάζουν με αυτές των Μεσόγειων Ευρωπαίων

Τον επόμενο χρόνο, το 2000, σε άρθρο του περιοδικού «Food Research International», οι Helen M. Roche, M.J. Gibney, A. Kafatos, A. Zampelas, C.M. Williams, δημοσιεύουν μελέτη που αποδεικνύει για μια ακόμα φορά τη σχέση του ελαιόλαδου με τη μικρότερη πιθανότητα εμφάνισης στεφανιαίας νόσου και τις αντιθρομβωτικές του ιδιότητες.

Το 2002, σε άρθρο του περιοδικού «The Journal of Nutritional Biochemistry», αναφέρεται μελέτη που αποδεικνύει, ότι τα συστατικά του ελαιόλαδου στη μεσογειακή διαίτα, μπορούν να συνδεθούν με την μικρότερη συχνότητα εμφάνισης στεφανιαίας νόσου, προστάτη και διαφόρων άλλων ειδών καρκίνου. Μιλάει κυρίως για τα φαινορικά συστατικά και μάλιστα αναφέρει ότι το συνολικό περιεχόμενο φαινολών είναι μεγαλύτερο στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο απ' ό,τι στο ραφινάρισμένο ελαιόλαδο.

Συμπερασματικά, λοιπόν, το ελαιόλαδο (σε όποια μορφή και αν βρίσκεται), η βασική τροφή της Μεσογειακής διαίτας, προτείνεται από όλους τους ερευνητές ως το καλύτερο έλαιο με ευεργετική επίδραση στην υγεία.

Το ελαιόλαδο θεωρείται ότι είναι το πλέον υγιεινό λάδι όλων, επειδή:

A. τα πολυακόρεστα διασπώνται ευκολότερα προς προϊόντα που δεν είναι υγιεινά (υπεροξειδία, αλδεϋδες κ.λ.π). αντίθετα τα μονοακόρεστα του ελαιόλαδου αντέχουν περισσότερο κατά τη συντήρηση και τη θέρμανση (ψήσιμο τροφίμων)

B. το ελαιόλαδο περιέχει πολλές αντιοξειδωτικές ενώσεις



(π.χ. πολυφαινόλες)

Γ. το ελαιόλαδο είναι ο φυσικός χυμός του καρπού της ελιάς και παραλαμβάνεται απλώς με σύνθλιψη και όχι χημική κατεργασία. Είναι το μόνο από τα φυτικά έλαια, που μαζί με το σησαμέλαιο, μπορούν να καταναλωθούν αμέσως μετά την παραλαβή τους χωρίς καμία επεξεργασία.

Δεν μπορούμε να ακόμη να παραλείψουμε την υψηλή βιολογική αξία του ελαιολάδου, που σύμφωνα με τον Boteli και τους συνεργάτες του αποδίδεται στα παρακάτω χαρακτηριστικά του:

- Στην καλή σχέση των κορεσμένων /μονοακόρεστων λιπαρών οξέων
- Στη καλή σχέση μεταξύ της βιταμίνης E και των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων(κυρίως λινελαϊκό).
- Στη παρουσία του λινελαϊκού οξέος σε ποσοστό που βρίσκεται μέσα στα όρια των απαιτήσεων του οργανισμού σε βασικά λιπαρά οξέα, καλύπτοντας έτσι τις ανάγκες του και όταν το ελαιόλαδο χρησιμοποιείται σαν μόνη πηγή λιπαρών και
- Στη μεγάλη περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακα, σκουαλένιο, ο οποίος διαδραματίζει ιδιαίτερο ρόλο στο μεταβολισμό.

Βλέπουμε λοιπόν ότι το ελαιόλαδο αποτελεί μια σπουδαία λιπαρή ύλη στη διατροφή του ανθρώπου με αναμφισβήτητη βιολογική και θρεπτική αξία.

## Βιβλιογραφία

- 1) "το ελαιόλαδο" Αποστόλου Κυριτσάκη M.Sc., Ph.D Καθηγητού Τ.Ε.Ι. Θεσσαλονίκη
- 2) Ανδρικόπουλος Ν.Κ(1998<sup>α</sup>) "Χημεία και τεχνολογία τροφίμων", τόμος Ι, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα
- 3) Ανδρικόπουλος Ν.Κ, Τζαμτζής Β.Α. Γιαννόπουλος Γ.Α, Καλατζόπουλος Γ.Κ, Δημόπουλος Κ.Α (1985) "Μελέτη της υποβάθμισης διαφόρων βρώσιμων ελαίων κατά την θέρμανση τους ή και κατά την παρασκευή διαφόρων τροφίμων" Πρακτικά, 1<sup>ο</sup> /Πανελλήνιο συνέδριο τροφίμων υπό την αιγίδα του Υπουργείου Γεωργίας, διεθνείς έκθεση Θεσσαλονίκης
- 4) Ανδρικόπουλος Ν.Κ(1998<sup>β</sup>) "Όργανική χημεία και δομική Βιοχημεία", τόμος ΙΙ, εργαστηριακές ασκήσεις , Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα
- 5) Μπαλατσούρας Γ.Δ.1997 "Σύγχρονη Ελαιοκομεία"
- 6) Μπόσκου Δ. 1997 "Χημεία τροφίμων" 4<sup>η</sup> έκδοση, εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη
- 7) Κυριτσάκης Α. και Ρουμπελάκη-Αγγελάκη.1979, "Μέθοδοι προσδιορισμού του βαθμού οξειδωσης και της αντοχής των λιπαρών προϊόντων στην οξειδωση", Γεωπονικά, Τεύχη 256-257:284
- 8) Μυρσίνη Λαμπράκη "Λάδι, Γεύσεις και Πολιτισμός 5000χρόνων" Εκδόσεις Ελληνικά Γράμματα
- 9) 'Food lipids' Casimir C. Akoh, David B.Min, εκδόσεις Marcel Dekken.Ink
- 10) 'The nytrition handbook for food processors' J.Pokorny, Prague Institute of Chemical Technology
- 11) Fillion and Henry C J K(1998) 'Nutrient losses and gains during frying', Int J Food Sci Nutr, 49, 157-68
- 12) Shahina Naz, Hina Sheikh, Rahmanullah Siddiqi, Syed Asad Sayeed.(2004) Oxidate stability of olive, corn and soybean oil under different conditions, Food Chemistry 88(2004)253-259

- 13)**G.Lercker, M.T. Rodriguez-Estrada(2000), Chromatographic analysis of unsaponifiable compounds of olive oils and fat-containing foods, *Journal of Chromatography A*.881,105-129
- 14)**Michael M.Blumenthal and Richard F.Stier, Optimization of deep-fat frying operations, *Trends in Food Science & Technology* June 1991
- 15)**Helen M.Roche, M.J.Gibney, A.Kafatos, A.Zampelas, C.M. Williams, *Food Research International* 33(2000) 227-231
- 16)**Marleen Van Aardt, Susan E.Duncan, Timothy E.Long, Sean F. O'Keefe.,Effect of Antioxidants on Oxidative Stability of Edible Fats and Oils: Thermogravimetric Analysis, *J.Agric.Food Chem.* 2004.52,587-591
- 17)**OCCURRENCE OF LIPID OXIDATION PRODUCTS IN FOODS  
P. B. ADDIS, Printed in Great Britain Pergamon Journals Ltd, 1986
- 18)**The determination of frying oil quality using a chemosensory system  
Bhudit Innawonga, Parameswarakumar Mallikarjunana,Joseph E.
- 19)** Study by means of <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance of the oxidation process undergone by edible oils of different natures submitted to microwave action, Maria D. Guillen , Ainhoa Ruiz  
*Food Chemistry* 96 (2006) 665–674
- 20)**Olive oil volatile compounds, flavour development and quality  
C.M. Kalua \*, M.S. Allen, D.R. Bedgood Jr, A.G. Bishop, P.D. Prenzler, K. Robards  
*Food Chemistry* (2006)
- 21)**Oxidative stability of olive, corn and soybean oil under different conditions,Shahina Naz \*, Hina Sheikh, Rahmanullah Siddiqi, Syed Asad Sayeed,*Food Chemistry* 88 (2004) 253–259
- 22)**Recovery and distribution of natural antioxidants,(a-tocopherol, polyphenols and terpenic acids) after pan-frying of Mediterranean finfish in virgin olive oil,Nick Kalogeropoulos \*, Antonia Chiou, Anastasia Mylona, Maria S. Ioannou, Nikolaos K. Andrikopoulos,*Food Chemistr* (2005)
- 23)**A rapid chromatographic method for simultaneous determination of b-sitosterol and tocopherol homologues in vegetable oils,C.M. Lopez Ortiz, M.S. Prats Moya, V. Berenguer Navarro, *Journal of Food Composition and Analysis* 19 (2006) 141–149
- 24)**Oxidizability of different vegetables oils evaluated by thermogravimetric analysis, E. Coni, E. Podestà, T. Catone, *Thermochimica Acta* 418 (2004) 11–15
- 25)**FT-IR based methodology for quantitation of total tocopherols, tocotrienols and plastochromanol-8 in vegetable oils,  
M. Khalique Ahmeda,\*, James K. Daunb,1, Roman Przybylskic,

Journal of Food Composition and Analysis 18 (2005) 359–364

**26)** Deterioration of olive, corn and soybean oils due to air, light, heat and deep-frying, Shahina Naz \*, Rahmanullah Siddiqi, Hina Sheikh, Syed Asad Sayeed, Food Research International 38 (2005) 127–134

**27)** PERFORMANCE OF SOME EDIBLE OILS DURING HEATING IN A STEAM PRESSURE COOKER, BARAN ÖNAL ULUSOY, HSAN KARABULUT\* and SEMRA TURAN, Accepted for Publication March 24, 2004

**28)** Performance of virgin olive oil and vegetable shortening during domestic deep-frying and pan-frying of potatoes

Nikolaos K. Andrikopoulos,\* Nick Kalogeropoulos, Angeliki Falirea & Maria N. Barbagianni

International Journal of Food Science and Technology 2002, 37, 177±190

**29)** Does Frequent Replenishment with Fresh Monoenoic Oils Permit the Frying of Potatoes Indefinitely?

A. Romero, C. Cuesta, and F. J. Sanchez-Muniz\*,

J. Agric. Food Chem. 1999, 47, 1168-1173

**30)** Andrikopoulos NK, Boskou G, Depousis GVZ, Chiou A, Tzamtzis VA, Papathanasiou A. Quality assesment of frying oils and fats from 63 restaurants in Athens, Greece. Food Technol.2003

**31)** Andrikopoulos NK, Boskou G, Depousis GVZ, Chiou A, Tzamtzis VA. Evolution of some new frying by products isolated from fried edible vegetable oils by RP-HPLC. EUR J LIPID SCI TECHNOL 2002

**32)** Kaliora A, Andrikopoulos NK, Depousis GVZ, Chiou A, Mylona A. Medium polarity lipids from fried oils promote LDL oxidation in vitro. Food sci 2003

**33)** Τεχνολογία φυτικών προϊόντων, Ζ'εξάμηνο, κ. Λαπιδάκης, TEI Κρήτης, Τμήμα διατροφής και διαιτολογίας

**34)** Παράδοση και διατροφικές συνήθειες στην Ελλάδα-Κρητική Δίαιτα, Ψαρουδάκη Αντωνία, TEI Κρήτης, Τμήμα διατροφής και διαιτολογίας

**35)** Χημεία και ανάλυση τροφίμων, TEI Κρήτης, Τμήμα διατροφής και διαιτολογίας

**36)** Stability of canola oil and its stabilization by natural antioxidants.

F. Shahidi and U.N.Wanasundara, Department of Biochemistry, Memorial University of Newfoundand, ST. John's, NF A1B 3X9, 2002

**37)** Canola oil thermal oxidation during oven test and microwave heating, Thais M.F.S,Viera and Marisa A.B., ESALQ, University of Sao Paulo, Av. Padua Dias 11, CP9, 13418-900 Piracicaba, SP(BRASIL) 2000

**38)** Ultraviolet Spectrophotometric evolution of corn oil oxidative

stability during microwave heating and oven test, Thais M.F.S,Viera and Marisa A.B, ESALQ, University of Sao Paulo, Av. Padua Dias 11, CP9, 13418-900 Piracicaba, SP(BRASIL) 2001

**39)** Oxidability of different vegetable oils evaluated by different vegetable oils evaluated by thermogravimetric analysis, E.Coni, E.Podesta, T.Catone, Food Department, Istituto Superiore di Sanita, Viale Regina Elena 299, 00161 Rome, Italy, 2004

**40)**International Olive Oil Coynsil(IOOC) International trade standard applying to olive oils and olive-residue oils.1985

**41)**Frying, J. Pokorny, Prague Institute of Chemical Technology 2001

**42)**Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects. Kellie L. Tuck, Peter J.Hayball 2002