



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Τίτλος εργασίας: Μελέτη (οξειδωτικής πορείας)/ οξείδωσης εμπλουτισμένων ελαίων με πειράματα επιταχυνόμενης φθοράς»

Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής συμπεριλαμβανομένου και του Εισηγητή

Η πτυχιακή/διπλωματική εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι Εξεταστική Επιτροπή:

A/α	ΟΝΟΜΑ ΕΠΩΝΥΜΟ	ΒΑΘΜΙΔΑ/ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΨΗΦΙΑΚΗ ΥΠΟΓΡΑΦΗ
	ΣΙΝΑΝΟΓΛΟΥ ΒΑΣΙΛΕΙΑ	Καθηγήτρια (Κοσμήτορας της σχολής Επιστημών Τροφίμων) του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής	
	ΧΟΥΧΟΥΛΑ ΔΗΜΗΤΡΑ	Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής	
	ΣΤΡΑΤΗ ΕΙΡΗΝΗ	Επίκουρη Καθηγήτρια του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής	

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο/η κάτωθι υπογεγραμμένος/η **ΒΑΛΕΛΗ ΧΑΡΙΚΛΕΙΑ ΜΑΡΙΑ** του **ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ**, με αριθμό μητρώου **18684013** φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής **ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Ο/Η Δηλών/ούσα

Βαλελή Χαρικλεια-Μαρια



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Λιπών και Ελαίων του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων. Την ανάθεση και την επίβλεψη του θέματος ανέλαβε η καθηγήτρια Στρατή Ειρήνη και στην τριμελή εξεταστική επιτροπή συμμετείχαν επίσης οι καθηγήτριες Σινάνογλου Βασιλεία και Χούχουλα Δήμητρα.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Στρατή Ειρήνη για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος της πτυχιακής εργασίας καθώς και για την συστηματική επίβλεψη της σε κάθε στάδιο αυτής. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Ιωάννου Αλέξανδρο για την πολύτιμη βοήθεια του κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της πτυχιακής αλλά και την συστηματική καθοδήγηση του σε όλη την διάρκεια εκπόνησης της πτυχιακής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια, τα αντιοξειδωτικά χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο στην συντήρηση και στην επεξεργασία των βρώσιμων ελαίων με σκοπό να παρεμποδίσουν την ανεπιθύμητη οξείδωση και να διατηρήσουν την σταθερότητα αυτών, αυξάνοντας έτσι την διάρκεια ζωής τους. Γενικότερα η εξασφάλιση της ποιότητας των φυτικών ελαίων είναι ιδιαίτερα σημαντική στην ανθρώπινη διατροφή καθώς αυτά αποτελούν μια από τις κυριότερες πηγές ενέργειας, προσφέρουν τα απαραίτητα για τον οργανισμό ω-3 και ω-6 λιπαρά οξέα άλλα και παρέχουν τις λιποδιαλυτές βιταμίνες A,D,E και K. Ωστόσο τα έλαια είναι ευαίσθητα στην οξείδωση προϊόντα διότι περιέχουν μεγάλες ποσότητες πολυακόρεστων λιπαρών οξέων που τα καθιστούν αρκετά ευπαθή (με εξαίρεση το ελαιόλαδο). Τα αντιοξειδωτικά όμως, μπορούν να προστατεύσουν τα θρεπτικά συστατικά των ελαίων και να καθυστερήσουν την έναρξη της οξείδωσης, αναστέλλοντας το σχηματισμό ελεύθερων ριζών και παρεμποδίζοντας τις αλυσιδωτές αντιδράσεις της οξείδωσης. Αντικείμενο μελέτης της συγκεκριμένης εργασίας είναι εκτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης του β-καροτενίου στο σησαμέλαιο και στο πυρηνέλαιο με τη βοήθεια πειραμάτων επιταχυνόμενης φθοράς. Πιο συγκεκριμένα, τα πειράματα επιταχυνόμενης φθοράς πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο Rancimat και με θέρμανση σε φούρνο. Τα πειράματα αυτά εξελίχθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες και όσο αφορά τον κλιβανισμό μετρήθηκαν δυο σημαντικοί παράμετροι της οξείδωσης, ο αριθμός υπεροξειδίων και η π-ανισιδίνη. Ο αριθμός υπεροξειδίων είναι ενδεικτικός του βαθμού οξείδωσης του ελαίου, σε πρωταρχικό στάδιο. Αντίθετα η p-ανισιδίνη υποδεικνύει την συγκέντρωση των δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων.

Από την παραπάνω μελέτη διαπιστώθηκε ότι ο εμπλουτισμός του πυρηνελαίου και του σησαμελαίου με β-καροτένιο παρατείνει την διάρκεια ζωής προϊόντων που προορίζονται για αποθήκευση σε θερμοκρασίες δωματίου ή ακόμα και κατά την μεταφορά προς το καταναλωτή. Το β-καροτένιο ωστόσο, κρίνεται ακατάλληλο για προϊόντα που προορίζονται για χρήσεις σε υψηλές θερμοκρασίες (μαγείρεμα, τηγάνισμα) καθώς αυτό διασπάται περίπου στους 70°C, χάνοντας έτσι την αντιοξειδωτική του δράση.

ABSTRACT

Nowadays antioxidants are increasingly used for the preservation and the use of edible oils in order to prevent the undesired oxidation, maintain their stability and increase in this way their self-life. In general, edible oils are very important for the human diet because they constitute the main source of energy, they provide the essential ω -3 and ω -6 fatty acids for the metabolism and they also provide the fat-soluble vitamins A, D, E and K. However, edible oils (with the exception of olive oil) are very sensitive to oxidation because they contain large amounts of polyunsaturated fatty acids that make them quite perishable. The addition of antioxidants in oils can protect the nutrients, since the oxidation is delayed. Moreover, antioxidants inhibit the formation of free radicals and prevent oxidation chain reactions.

This study focuses on the assessment of antioxidant properties of beta - carotene in sesame oil and kernel oil with accelerated degradation experiments (using Rancimat method and oven heating). In both methods the experiments were carried out at different temperatures. Also, after oven heating, two important parameters were measured, peroxide value and p-anisidine value. Peroxide value is indicative of oxidation state of the oil, in a primary stage. In contrast, p-anisidine value estimates the concentration of secondary oxidation products of unsaturated fatty acids.

Conclusively, the results of the study indicate that the enrichment of kernel oil and sesame oil with beta-carotene extends the shelf-life of products at room temperature, during storage and transport to the consumers. However, b-carotene, is considered unsuitable for products intended for use at high temperatures (cooking) due to its degradation at 70°C, therefore losing its antioxidant effect.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
ABSTRACT	4
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο -ΕΔΩΔΙΜΑ ΕΛΑΙΑ	
1.1 Εδώδιμα έλαια.....	9
1.2 Σύσταση εδώδιμων ελαίων.....	10
1.3 Κατηγορίες εδώδιμων ελαίων.....	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο – ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΛΙΠΙΔΙΩΝ	
2.1 Οξείδωση λιπιδίων στα εδώδιμα έλαια.....	15
2.2 Μηχανισμός οξείδωσης	16
2.3 Περιεχόμενο ελαίων σε λιπαρά οξέα – οξειδωτική σταθερότητα	17
2.4 Βασικοί παράμετροι οξείδωσης.....	18
2.5 Φαινόμενα ισομερίωσης και πολυμερισμού... ..	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο – ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΕΛΑΙΩΝ	
3.1 Εμπλουτισμός τροφίμων.....	20
3.2 Εμπλουτισμός ελαίων με αντιοξειδωτικές ουσίες.....	20
3.3 Αντιοξειδωτικά	21
3.4 Κατηγορίες αντιοξειδωτικών.....	23
3.5 Εμπλουτισμός ελαίων με φυσικές πηγές αντιοξειδωτικών.....	25
3.6 Καροτενοειδή	27
3.7 β-καροτένιο	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο– ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗΣ ΦΘΟΡΑΣ	
4.1 Πειράματα επιταχυνόμενης φθοράς.....	31
4.2 Μέθοδος Rancimat	32
4.3 Πλεονεκτήματα μεθόδου Rancimat.....	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
5.1 Σκοπός	34
5.2 Παρασκευή εμπλουτισμένων διαλυμάτων	35
5.3 Υλικά και όργανα	35
5.4 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας των φούρνων	36
5.4.1 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας Rancimat	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ -ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ	
6.1 Παρουσίαση μετρήσεων π-ανισιδίνης και αριθμού υπεροξειδίων	37
6.2 Διαγράμματα αριθμού υπεροξειδίων και π-ανισιδίνης.....	40
6.3 Υπολογισμός αποτελεσματικότητας προστασίας του εμπλουτισμού ...	44

6.4 Αποτελέσματα Rancimat -Καμπύλες.....	46
6.5 Λογαριθμικά διαγράμματα Rancimat	48

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 Συμπεράσματα σχετικά με τα πειράματα σε κλίβανο	51
7.2 Συμπεράσματα σχετικά με το Rancimat	52
7.3 Γενικά συμπεράσματα	53

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	54
--------------------------------------	-----------

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Σύσταση διαφόρων ελαίων σε λιπαρά οξέα.....	11
Σχήμα 2: Γενική δομή του φωσφολιπιδίου της λεκιθίνης.....	12
Σχήμα 3: Χημική Δομή τοκοφερόλης.....	12
Σχήμα 4: Χημική δομή στερολών	13
Σχήμα 5: Δομές των κυριότερων συνθετικών αντιοξειδωτικών	24
Σχήμα 6: Δομές λυκοπενίου γ και β- καροτενίου	28
Σχήμα 7 : Αντίδραση β καροτενίου με υπεροξυ- ρίζες.....	30

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Δομή βιταμίνης Α.....	29
Εικόνα 2. Αρχή Λειτουργίας του rancimat.....	33

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Περιεκτικότητα εδώδιμων ελαίων στα κυριότερα λιπαρά οξέα.....	18
Πίνακας 2. Εγκεκριμένα αντιοξειδωτικά πρόσθετα από την Ευρωπαϊκή Ένωση	23
Πίνακας 3. Μετρήσεις αριθμού υπεροξειδίων (ρν) και ρ-ανισιδίνης για το σησαμέλαιο στους 85 °C.....	38
Πίνακας 4. Μετρήσεις αριθμού υπεροξειδίων (ρν) και ρ-ανισιδίνης για το σησαμέλαιο στους 60 °C.....	38
Πίνακας 5. Μετρήσεις αριθμού υπεροξειδίων (ρν) και ρ-ανισιδίνης για το πυρηνέλαιο στους 85 °C	39
Πίνακας 6. Μετρήσεις αριθμού υπεροξειδίων (ρν) και ρ-ανισιδίνης για το πυρηνέλαιο στους 60°C.....	39
Πίνακας 7. Προστασία στην οξείδωση κατά τη θέρμανση στους 85°C.....	44
Πίνακας 8. Προστασία στην οξείδωση κατά τη θέρμανση στους 60°C.....	45
Πίνακας 9. Παρεμπόδιση παραγωγής ρ-ανισιδίνης κατά την θέρμανση στους 85°C.	

.....	45
Πίνακας 10. Παρεμπόδιση παραγωγής p-ανισιδίνης κατά την θέρμανση στους 60°C.....	45

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1. Μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων-pv συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης στους 85 °C για το αμιγές και το εμπλουτισμένο σησαμέλαιο.....	40
Διάγραμμα 2. Μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων-pv συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης στους 60 °C για το αμιγές και το εμπλουτισμένο σησαμέλαιο.....	40
Διάγραμμα 3. Μεταβολή της p-ανισιδίνης συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης στους 85 °C για το αμιγές και το εμπλουτισμένο σησαμέλαιο.....	41
Διάγραμμα 4. Μεταβολή της p-ανισιδίνης συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης στους 60 °C για το αμιγές και το εμπλουτισμένο σησαμέλαιο.....	41
Διάγραμμα 5. Μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων-pv συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης στους 85 °C για το αμιγές και το εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο.....	42
Διάγραμμα 6. Μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων-pv συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης στους 60 °C για το αμιγές και το εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο.....	42
Διάγραμμα 7. Μεταβολή της p-ανισιδίνης συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης στους 85 °C για το αμιγές και το εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο.....	43
Διάγραμμα 8. Μεταβολή της p-ανισιδίνης συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης στους 60 °C για το αμιγές και το εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο.....	43
Διάγραμμα 9. Μεταβολή αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης στους 85°C για το εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο ,σησαμέλαιο και τα αμιγή έλαια.....	46
Διάγραμμα 10. Μεταβολή αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης στους 110°C για το εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο ,σησαμέλαιο και τα αμιγή έλαια.....	47
Διάγραμμα 11. Μεταβολή αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης στους 121,6°C για το εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο ,σησαμέλαιο και τα αμιγή έλαια.....	47
Διάγραμμα 12. Μοντέλο πρόβλεψης της διάρκειας ζωής του αμιγούς σησαμελαίου κατά την συντήρηση του στους 25°C.....	48
Διάγραμμα 13. Μοντέλο πρόβλεψης της διάρκειας ζωής του εμπλουτισμένου με β-καροτένιο σησαμελαίου κατά την συντήρηση του στους 25°C.....	49
Διάγραμμα 14. Μοντέλο πρόβλεψης της διάρκειας ζωής του αμιγούς πυρηνέλαιου κατά την συντήρηση του στους 25°C.....	49
Διάγραμμα 15. Μοντέλο πρόβλεψης της διάρκειας ζωής του εμπλουτισμένου με β-καροτένιο πυρηνέλαιου κατά την συντήρηση του στους 25°C.....	50

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα φυτικά λίπη και έλαια αναγνωρίζονται ως σημαντικά συστατικά στην ανθρώπινη διατροφή. Η παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση συνολικά των λιπαρών υλών ανέρχεται κάθε χρόνο στους 200 εκατομμύρια τόνους. Στις δυτικές χώρες η ημερήσια κατανάλωση φθάνει και τα 170g ανά άτομο, ποσότητα που αντιστοιχεί σε 1530 Kcal. Τα φυτικά έλαια με την μεγαλύτερη παγκόσμια παραγωγή είναι το φοινικέλαιο, το σογιέλαιο, το κραμβέλαιο και το ηλιέλαιο, ενώ ακολουθούν σε μικρότερες ποσότητες το σησαμέλαιο, το ελαιόλαδο, το αραβοσιτέλαιο, το βαμβακέλαιο κ.α.

Γενικότερα, τα φυτικά έλαια (σπορέλαια και πυρηνέλαιο) είναι έλαια που παράγονται από διάφορους σπόρους. Χρησιμοποιούνται ευρέως στην μαγειρική και την ζαχαροπλαστική. Τα περισσότερα φυτικά έλαια προτιμώνται στην μαγειρική κυρίως για τον λόγο ότι είναι αρκετά πιο φθηνά από το ελαιόλαδο, ενώ στην ζαχαροπλαστική διότι δεν προσδίδουν τόσο έντονη γεύση ώστε να επικαλύπτουν τις άλλες. Η κατανάλωση των φυτικών ελαίων μέσα από τα τρόφιμα είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς τα εδώδιμα έλαια παρέχουν ενέργεια, επηρεάζουν θετικά το άρωμα και τη γεύση του φαγητού, προκαλούν αίσθημα κορεσμού και βελτιώνουν τη γεύση σε λαχανικά, χορταρικά και σαλάτες. Συμβάλλουν επίσης στη μαγειρική ως μέσο μεταφοράς θερμότητας στο τρόφιμο (πχ. στο τηγάνισμα), έχουν την ικανότητα δημιουργίας γαλακτωμάτων (πχ.μαγιονέζες) ενώ προσδίδουν και την χαρακτηριστική υφή σε διάφορα προϊόντα ζαχαροπλαστικής.

Τα φυτικά έλαια ωστόσο υφίστανται εύκολα ποιοτική υποβάθμιση, όταν εκτεθούν σε περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως οξυγόνο, ακτινοβολία, θερμότητα με αποτέλεσμα να οξειδώνονται και να παράγουν προϊόντα με ανεπιθύμητη οσμή (ταγγή οσμή) και άρωμα. Γι αυτό τον λόγο ολοένα και περισσότερο προτείνεται η προσθήκη αντιοξειδωτικών ουσιών στα εδώδιμα έλαια. Τα αντιοξειδωτικά αφενός προστατεύουν τα έλαια από την ανεπιθύμητη οξείδωση κατά την διάρκεια της αποθήκευσης και επεξεργασίας αφετέρου προστατεύουν και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά αυτών.

Σκοπός της συγκεκριμένης πτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη αντιοξειδωτικών ουσιών, και ειδικότερα του β -καροτενίου ως προς την αντιοξειδωτική του δράση σε πυρηνέλαιο και σησαμέλαιο μέσω από πειραμάτων επιταχυνόμενης φθοράς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 ΕΔΩΔΙΜΑ ΕΛΑΙΑ

Τα λίπη και τα έλαια είναι οι πρώτες ύλες για την παρασκευή προϊόντων όπως το μαγειρικό λίπος, οι μαργαρίνες, τα λάδια μαγειρικής, τα λειτουργικά έλαια, τα συμπληρώματα διατροφής καθώς και άλλων βρώσιμων προϊόντων που χρησιμοποιεί η βιομηχανία των τροφίμων. Γενικότερα τα λίπη και τα έλαια αποτελούν την κύρια πηγή λιπιδίων. Τα λιπίδια είναι η πιο πλούσια πηγή διατροφικής ενέργειας σε σύγκριση με άλλα συστατικά των τροφίμων. Τα φυτικά έλαια αποτελούν σημαντικό κομμάτι της ανθρώπινης διατροφής. Τα εδώδιμα έλαια είναι κυρίως φυτικά έλαια τα οποία έχουν υποστεί διάφορες διεργασίες προκειμένου να αφαιρεθούν κάποια ανεπιθύμητα συστατικά τους με τις ελάχιστες απώλειες στα επιθυμητά συστατικά καθώς και την ελάχιστη απώλεια λαδιού. Γενικότερα, τα περισσότερα ακατέργαστα φυτικά έλαια εξάγονται από τις πρώτες ύλες ύστερα από μηχανική συμπίεση ή εκχύλιση με διαλύτη σε μεγάλες εγκαταστάσεις ενώ υπόκεινται και σε διαδικασία εξευγενισμού (με στάδια εξουδετέρωσης, λεύκανσης και απόσμησης) ώστε να γίνουν κατάλληλα για κατανάλωση. Μόνο το ελαιόλαδο που αποτελεί φυσικό χυμό μπορεί να καταναλωθεί δίχως καμία διαδικασία εξευγενισμού. Ειδικότερα, η διαδικασία του εξευγενισμού πρέπει να σχεδιαστεί ξεχωριστά για διαφορετικούς τύπους λαδιών καθώς υπάρχει διαφορετική εγγενής σύσταση στα ακατέργαστα έλαια. Έτσι, είναι απαραίτητο να είναι γνωστή η σύσταση του ελαίου πριν τον σχεδιασμό μιας τέτοιας διαδικασίας. Εκτός από την αφαίρεση των ανεπιθύμητων συστατικών που θα επηρεάσουν την ποιότητα και τη σταθερότητα αποθήκευσης του λαδιού θα πρέπει επίσης να παρακολουθείται ο σχηματισμός ενώσεων όπως τα trans λιπαρά οξέα ή οι εστέρες 3-μονοχλωρο-1,2-προπανοδιόλης (3-MCPD) κατά την διαδικασία του εξευγενισμού^[1]. Υπάρχει μια συνεχής προσπάθεια για την ανάπτυξη τεχνολογίας διύλισης για διαφορετικούς τύπους βρώσιμων ελαίων για παραγωγή θρεπτικά πλούσιου, άοσμου, ουδέτερου, ήπιας γεύσης ελαίου που είναι καλής ποιότητας και κατάλληλο για κατανάλωση^[2].

1.2 ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΔΩΔΙΜΩΝ ΕΛΑΙΩΝ

Η σύσταση των ελαίων ποικίλλει ανάλογα με το είδος, το περιβάλλον, τις συνθήκες και την χρησιμοποιούμενη μέθοδο εκχύλισης. Τα φυτικά λίπη και έλαια αποτελούνται κατά το μεγαλύτερο μέρος από τριγλυκερίδια ενώ σε μικρότερες ποσότητες από διγλυκερίδια, μονογλυκερίδια και ελεύθερα λιπαρά οξέα αλλά και από άλλα λιποειδή συστατικά. Τα τριγλυκερίδια, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και τα φωσφολιπίδια αποτελούν τα σαπωνοποίησιμα συστατικά του ελαίου. Σε μικρότερες ποσότητες βρίσκονται στα λιπαρά σώματα τα φωσφατίδια, οι στερόλες, οι τοκοφερόλες, οι λιποχρωστικές και οι υδρογονάνθρακες^[3].

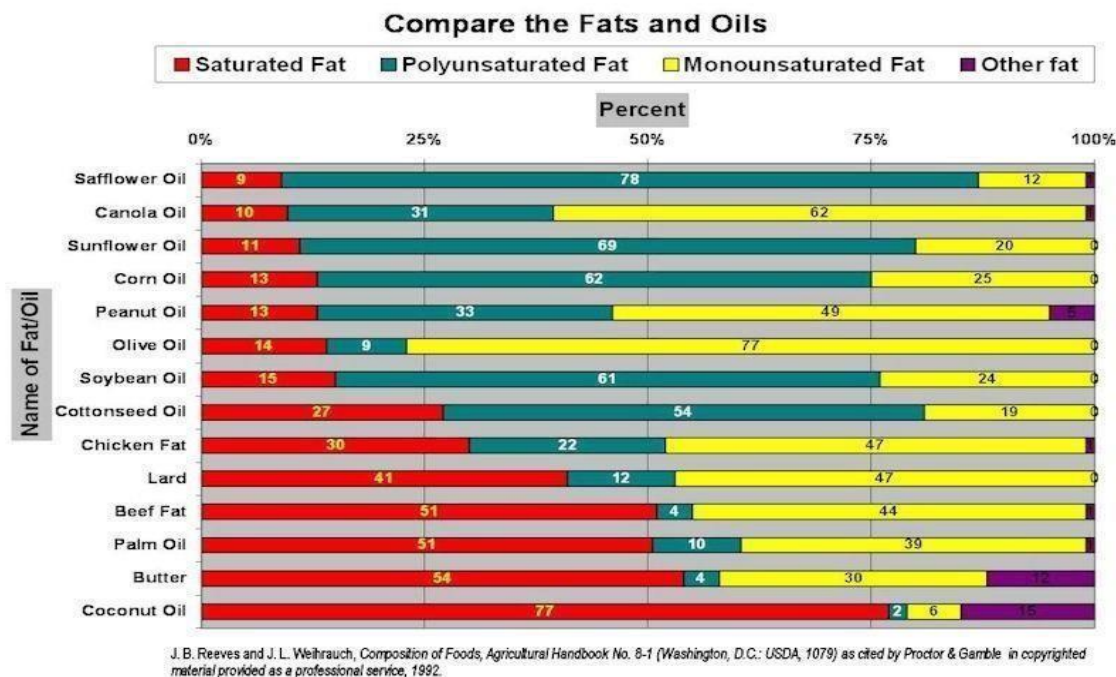
Τα παραπάνω συστατικά εκτός των φωσφατιδίων αποτελούν τα μη σαπωνοποίησιμα συστατικά. Παρόλο που δεν βρίσκονται σε μεγάλη αναλογία στα λιπαρά σώματα παίζουν καθοριστικό ρόλο στην φυσιολογία των δράσεων του οργανισμού^[4].

Κύρια συστατικά εδωδιμων ελαίων

Οι διαφορές των φυτικών ελαίων οφείλονται κυρίως στην σύσταση των λιπαρών οξέων. Τα περισσότερα φυτικά έλαια περιέχουν κυρίως μονοακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα με χαμηλές ποσότητες κορεσμένων λιπαρών οξέων εκτός από το φοινικέλαιο και το λάδι καρύδας που περιέχουν αρκετά μεγάλο ποσοστό αυτών. Τα έλαια αυτά (φοινικέλαιο, λάδι καρύδας) χαρακτηρίζονται από σημαντικές ποσότητες σε λαουρικό (C12:0), μυριστικό οξύ (C14:0) και σε βραχείας αλύσου λιπαρά οξέα που αποτελούνται από 8 με 10 άτομα C. Γενικά είναι πλούσια σε κορεσμένα λιπαρά οξέα και περιέχουν μικρότερη ποσότητα ακόρεστων λιπαρών οξέων. Ωστόσο τα περισσότερα φυτικά έλαια περιέχουν κυρίως παλμιτικό (C16:0), ελαϊκό (C18:1) και λινελαϊκό οξύ(C18:2). Το παλμιτικό οξύ (C16:0) σε σχέση με τα υπόλοιπα κορεσμένα λιπαρά οξέα βρίσκεται σε σημαντικότερες ποσότητες σε φυτικά έλαια και κυρίως στο φοινικέλαιο. Ορισμένα φυτικά έλαια όπως το ελαιόλαδο και το έλαιο κανόλα είναι πλούσια σε ελαϊκό οξύ ενώ το λινελαϊκό οξύ βρίσκεται σε πλούσιες ποσότητες στο καλαμποκέλαιο, το ηλιέλαιο και το σογιέλαιο ενώ υπάρχουν έλαια που περιέχουν και τα δυο (φυστικέλαιο)^[3].

Τα λιπαρά οξέα βρίσκονται στα φυτικά έλαια κυρίως ως τριγλυκερίδια τα οποία αποτελούν εστέρες της γλυκερίνης με λιπαρά οξέα. Τα τριγλυκερίδια αντιπροσωπεύουν το 95% τουλάχιστον σε ένα ακατέργαστο φυτικό έλαιο. Τα λιπαρά οξέα δεν κατανέμονται με τυχαίο τρόπο εντός του μορίου της γλυκερίνης. Γενικά η δεύτερη ομάδα υδροξυλίου της γλυκερίνης εστεροποιείται με ακόρεστα λιπαρά οξέα ενώ η πρώτη και η τρίτη θέση καταλαμβάνονται από κορεσμένα αλλά και ακόρεστα λιπαρά οξέα. ^[2]

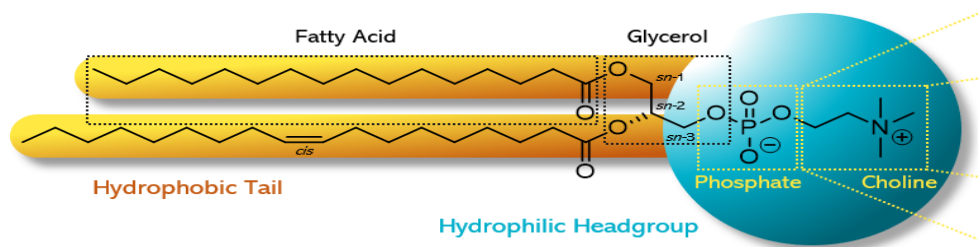
Οι διαφορετικές κατανομές και συστάσεις των λιπαρών οξέων στα τριγλυκερίδια είναι υπεύθυνες για την διαφορετική συμπεριφορά τήξης των φυτικών ελαίων. Ορισμένα μη επεξεργασμένα έλαια μπορεί να περιέχουν διγλυκερίδια, μονογλυκερίδια και ελεύθερα λιπαρά οξέα εξαιτίας της ατελούς βιοσύνθεσης των τριγλυκεριδίων σε ανώριμους σπόρους ή λόγω της λιπόλυσης μετά την συγκομιδή. Τα επίπεδα των μονογλυκεριδίων και των ελεύθερων λιπαρών οξέων μειώνονται δραστικά κατά την διαδικασία του εξευγενισμού^[4].



Σχήμα 1: Σύσταση διαφόρων ελαίων σε λιπαρά οξέα.^[10]

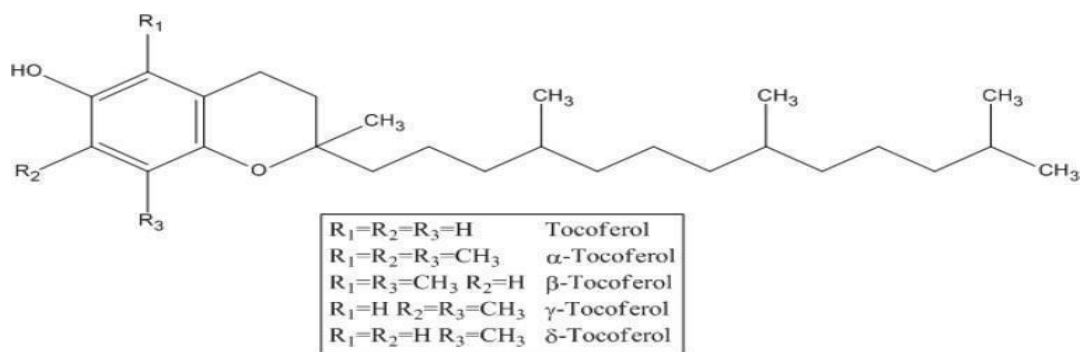
Δευτερεύοντα συστατικά των εδώδιμων ελαίων

Φωσφολιπίδια ή φωσφατίδια: Τα φωσφολιπίδια είναι γλυκερίδια στα οποία το μόριο της γλυκερόλης είναι εστεροποιημένο με 2 μόρια λιπαρού οξέος στην πρώτη και δεύτερη θέση αντίστοιχα. Η τρίτη θέση της γλυκερίνης είναι συνδεδεμένη με ένα μόριο φωσφορικού οξέος, το οποίο είναι συνδεδεμένο με μια αλκοόλη, μια αμινομάδα ή ένα σάκχαρο. Τα κυριότερα φωσφολιπίδια στα εδώδιμα έλαια είναι οι φωσφατιδυλοχολίνες, οι φωσφατιδυλοαιθανολαμίνες και οι φωσφατιδυλοινσιτόλες. Τα παραπάνω μόρια παρότι είναι αδιάλυτα στα έλαια εξάγονται ως κολλοειδή συσσωματώματα κατά τη διάρκεια της ελαιотριβής και στην συνέχεια απομακρύνονται εύκολα κατά την διύλιση. Το σογιέλαιο, το κραμβέλαιο και το ηλιέλαιο είναι κύριες πηγές αυτών των συστατικών. Κυριότερο φωσφολιπίδιο είναι η λεκιθίνη, το μόριο της οποίας είναι πολικό και φέρει μια αζωτούχο βάση την χολίνη^[2].



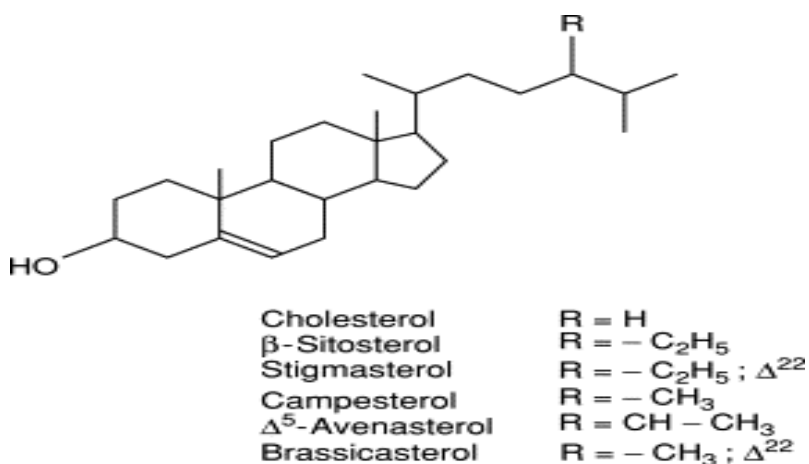
Σχήμα 2: Γενική δομή του φωσφολιπιδίου της λεκιθίνης.^[7]

Τοκοφερόλες: Οι τοκοφερόλες μαζί με τις τοκοτριενόλες αποτελούν μια ομάδα λιποδιαλυτών αντιοξειδωτικών φαινολικής φύσης. Αποτελούνται από ένα διπλό δακτύλιο χρωμανίου και μια υδρόφοβη πλευρική αλυσίδα. Γενικότερα χρησιμοποιούνται ως αντιοξειδωτικά, προστατεύοντας τις κυτταρικές μεμβράνες από τις ελεύθερες ρίζες οξυγόνου. Υπάρχουν διάφορες μορφές των τοκοφερολών και τοκοτριενολών, ωστόσο η πιο βιολογικά ενεργή μορφή με την μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση είναι η α-τοκοφερόλη. Η ποσότητα των τοκοφερολών στα έλαια κυμαίνεται μεταξύ 30 -700mg/kg ,ενώ τα έλαια από λιναρόσπορο, σιτάρι, σόγια και βαμβάκι περιέχουν υψηλότερες ποσότητες (1000-2800 mg/kg)^[4].



Σχήμα 3: Χημική δομή τοκοφερόλης^[8].

Στερόλες: Οι στερόλες είναι μια κατηγορία αλκοολών που βρίσκονται στα φυτικά έλαια. Αποτελούνται από ένα συμπυκνωμένο σύστημα τεσσάρων δακτυλίων με 17 άτομα C με διαφορετικές υποκαταστάσεις και βαθμό κορεσμού. Περιέχονται στα φυτικά έλαια ως ελεύθερα ή εστεροποιημένα μόρια με λιπαρά οξέα σε εύρος συγκέντρωσης 1000-5000 mg/kg. Η σιτοστερόλη και η σιγμαστερόλη είναι οι πιο γνωστές στερόλες. Υψηλότερα επίπεδα στερολών παρατηρούνται στο κραμβέλαιο (5-11 g/kg) και στο καλαμποκέλαιο(8-22g/kg)^[2,3].



Σχήμα 4.Χημική δομή στερολών.^[9]

Άλλα δευτερεύοντα συστατικά που βρίσκονται στα φυτικά έλαια και αντιπροσωπεύουν μικρό ποσοστό της συνολικής σύστασης του ελαίου είναι μόρια μη γλυκεριδικής φύσης, όπως αλκοόλες μακράς αλύσου, χλωροφύλλες, βιταμίνη Α και υδρογονάνθρακες.

1.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΔΩΔΙΜΩΝ ΕΛΑΙΩΝ

Από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα φυτικά έλαια είναι το ελαιόλαδο ,το πυρηνέλαιο, το φοινικέλαιο, το σογιέλαιο, το ηλιέλαιο, το σησαμέλαιο, το βαμβακέλαιο, το καλαμποκέλαιο, το λάδι καρύδας και το αραχιδέλαιο. Παρακάτω αναλύονται μερικά από τα πιο χαρακτηριστικά φυτικά έλαια:

Φοινικέλαιο: Το φοινικέλαιο ή φοινικόλιπος διαχωρίζεται από το σαρκώδες τμήμα του φρούτου του φοινικόδεντρου *Elaeis guineensis* .Καλλιεργείται στα παράλια της δυτικής Αφρικής ,καθώς και σε παραλιακές ζώνες χωρών του ισημερινού όπως η Ινδία και η Σουμάτρα. Από το σαρκώδες περίβλημα του καρπού διαχωρίζεται το φοινικέλαιο και από τους πυρήνες λαμβάνεται το φοινικοπυρηνέλαιο. Η περιεκτικότητα της σάρκας σε έλαιο διαμορφώνεται από 46 -66 %. Επειδή η σάρκα του φοινικόκαρπου είναι ευαλλοίωτη, οι λιπαρές ουσίες που διαχωρίζονται χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή σαπουνιών.

Ηλιέλαιο: Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιούνται οι σπόροι του ετήσιου φυτού *Helianthus annuus*.Καλλιεργήθηκε αρχικά ως καλλωπιστικό φυτό, στη συνέχεια όμως χρησιμοποιήθηκε στην βιομηχανία για την παραγωγή λαδιού, το οποίο έχει εξαιρετικές ιδιότητες και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λάδι φαγητού. Καλλιεργείται σε όλες τις ηπείρους κυρίως όμως σε περιοχές με ζεστό και εύκρατο κλίμα. Μεγάλες ποσότητες ηλιελαίου παράγουν η Ιταλία ,η Ρωσία και η Αργεντινή. Το ηλιέλαιο παραλαμβάνεται είτε σε πιεστήρια συνεχούς λειτουργίας, είτε σε εκχυλιστήρες με

εξάνιο. Θα πρέπει όμως απαραίτητα να ραφινρισθεί για να καταναλωθεί ως λάδι φαγητού.

Πυρηνέλαιο: Είναι το προϊόν το οποίο παραλαμβάνεται από το υπόλειμμα του κυρίως ελαιόλαδου μετά από επεξεργασία του πυρήνα του ελαιόκαρπου. Η ελαιοπυρήνα είναι η πολτώδης μάζα που παραμένει από την ελαιοζύμη μετά την απομάκρυνση των απόνερων και του ελαιόλαδου. Η περιεκτικότητα της ελαιοπυρήνας σε ελαιόλαδο και νερό επηρεάζεται από τον τύπο του ελαιουργείου και από τις συνθήκες επεξεργασίας. Η ελαιοπυρήνα που προέρχεται από τα κλασσικά ελαιουργεία (πιεστήρια) είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε υγρασία ενώ αυτή των φυγοκεντρικών περιέχει υψηλό ποσοστό υγρασίας. Η ελαιοπυρήνα εκτός από λάδι περιέχει νερό, πολυφαινόλες, κυτταρίνη, πρωτεΐνες, καθώς και άλλα συστατικά. Το λάδι προέρχεται αφενός από τον πυρήνα (κουκούτσι) του ελαιόκαρπου και ειδικότερα από το ενδοσπέρμιο και αφετέρου από το σαρκώδες μέρος του. Το πυρηνέλαιο έχει παραπλήσια ποιοτική σύνθεση με το ελαιόλαδο αλλά δεν είναι κατάλληλο για κατανάλωση εάν δεν ραφινρισθεί. Τα κυριότερα φαινολικά οξέα στο πυρηνέλαιο είναι το πρωτοκατεχικό, το γαλλικό, το βανιλικό, το καφεϊκό και το π-υδροξυβενζοϊκό. Το πυρηνέλαιο αλλοιώνεται σχετικά γρήγορα εξαιτίας της περιεχόμενης υγρασίας η οποία ευνοεί την υδρόλυση των τριγλυκεριδίων και την αύξηση της οξύτητας.

Σησαμέλαιο: Ο σπόρος του σουσαμιού έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε έλαιο (περίπου 50 %) από τους περισσότερους γνωστούς ελαιούχους σπόρους, αν και η παραγωγή του είναι πολύ μικρότερη από τους κύριους ελαιούχους σπόρους όπως η σόγια ή η ελαιοκράμβη. Το σησαμέλαιο θεωρείται γενικά ως λάδι υψηλής ποιότητας και υψηλής τιμής. Είναι ένα από τα πιο σταθερά βρώσιμα έλαια παρά τον υψηλό βαθμό ακορεστότητας. Η παρουσία φυσικών αντιοξειδωτικών όπως η λιγνάνη ευθύνονται τόσο για την σταθερότητα όσο και για τις βιολογικές επιδράσεις του σησαμιού. Το εξευγενισμένο έλαιο χρησιμοποιείται για dressing σαλάτας. Μετά την έκθλιψη του ελαίου, το υπόλειμμα του σουσαμιού περιέχει πρωτεΐνης υψηλής ποιότητας κατάλληλη για ανθρώπινη κατανάλωση καθώς και για παραγωγή ζωοτροφής. Είναι επίσης καλή πηγή υδατοδιαλυτών πρωτεϊνών^[5].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΩΝ ΛΙΠΙΔΙΩΝ ΣΤΑ ΕΔΩΔΙΜΑ ΕΛΑΙΑ

Με τον όρο οξείδωση των λιπιδίων εννοούμε την αντίδραση των λιπαρών οξέων με το οξυγόνο, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την αποικοδόμησή τους με ποιοτική υποβάθμιση των λιπαρών υλών. Οι παράγοντες που συμβάλλουν σε αυτή την διαδικασία είναι η θερμότητα, το οξυγόνο και οι καταλύτες (μέταλλα ή ενζυμικά συστήματα ή ρίζες οξυγόνου). Η οξείδωση των φυτικών ελαίων υποβαθμίζει την σύνθεση των λιπιδίων και τις λιποδιαλυτές βιταμίνες προκαλώντας ανεπιθύμητη γεύση και οσμή, απώλεια της θρεπτικής αξίας, παραγωγή δυνητικά τοξικών ενώσεων και αποχρωματισμό. Τα πτητικά παράγωγα που σχηματίζονται από την οξείδωση των λιπών περιλαμβάνουν εστέρες, αλδεΐδες, αλκοόλες, κετόνες, λακτόνες και υδρογονάνθρακες. Υπεύθυνες για την ανάπτυξη ανεπιθύμητης οξειδωμένης γεύσης των εδώδιμων ελαίων είναι κυρίως οι ακόρεστες αλδεΐδες και κετόνες. Οι οξειδωτικές μεταβολές εξαρτώνται από τη φύση του τροφίμου (σύσταση λιπαρών οξέων, τη θέση, τον αριθμό, τη γεωμετρία και τη σύζευξη των διπλών δεσμών, τα προοξειδωτικά, τις χηλικές ενώσεις και τα αντιοξειδωτικά) και από το φυσικοχημικό περιβάλλον, δηλαδή, το οξυγόνο, την υγρασία, τη θερμότητα και το φως κατά την επεξεργασία, τη συσκευασία και την αποθήκευση. Γενικότερα η συνεχής έκθεση των φυτικών ελαίων στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο υπό την παρουσία καταλυτών όπως μεταλλικά ιόντα έχει σαν αποτέλεσμα την εκτεταμένη φθορά τους.

Η αυτοοξείδωση των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων περιλαμβάνει τον σχηματισμό ελευθέρων ριζών μέσω μιας αντίδρασης που καταλύεται από παράγοντες όπως η θερμότητα, το φως και ίχνη μετάλλων ή ένζυμα. Οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται διαδίδουν την αυτοοξείδωση καθώς αντιδρούν με οξυγόνο με αποτέλεσμα να σχηματίζουν υδροϋπεροξειδία. Τα παραπάνω χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό νέων ελευθέρων ριζών. Η αντίδραση τερματίζεται με το σχηματισμό σταθερών ενώσεων μέσω διμερισμού των ελευθέρων ριζών.

Τα υδροϋπεροξειδία που σχηματίζονται προσδιορίζονται συνήθως με μεθόδους τιτλοδοτήσεως. Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωσή τους χρησιμοποιείται σαν μέτρο έκτασης της οξείδωσης και αποτελεί τη βάση της δοκιμής υπεροξειδίων (peroxide test). Η περιεκτικότητα σε υπεροξειδία ωστόσο εξαρτάται και από την θερμοκρασία. Διάφορες μελέτες συσχέτισαν την αύξηση του σχηματισμού των υδροϋπεροξειδίων με την αύξηση της θερμοκρασίας και της δόσης ακτινοβολίας σε διάφορα έλαια όπως το ηλιέλαιο, φοινικέλαιο, σογιέλαιο και άλλα^[10,11].

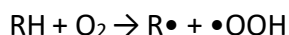
2.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Θεωρητικά η οξείδωση των λιπιδίων είναι μια αλυσιδωτή αντίδραση ελευθέρων ριζών μεταξύ ακόρεστων λιπών και οξυγόνου. Ο συνολικός μηχανισμός της οξείδωσης των λιπιδίων περιλαμβάνει τρία στάδια:

1^ο Στάδιο: Έναρξη και σχηματισμός των ελευθέρων ριζών

Για να πραγματοποιηθεί η οξείδωση, είναι απαραίτητη η παρουσία ελεύθερων ριζών οι οποίες σχηματίζονται από την απομάκρυνση ενός ατόμου υδρογόνου από το μόριο των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Η απαιτούμενη ενέργεια για τον σκοπό αυτό, εξασφαλίζεται είτε από την υψηλή θερμοκρασία της αποθήκευσης, είτε από το φως, είτε από άλλη πηγή. Επίσης, κάποια μέταλλα όπως ο σίδηρος και ο χαλκός δρουν ως προ-οξειδωτικά προκαλώντας έτσι τον σχηματισμό νέων ριζών. Ελεύθερη ρίζα ονομάζεται κάθε είδος ατόμου ή χημικής ένωσης που έχει την ικανότητα ελεύθερης ύπαρξης και μπορεί να περιέχει ένα ή και περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Οι περισσότερες ελεύθερες ρίζες είναι ασταθείς ενώσεις, οι οποίες οξειδώνουν συγκεκριμένο μόριο-στόχο, κυρίως μακρομόριο. Ο μηχανισμός δράσης των ελευθέρων ριζών στηρίζεται στην ακόλουθη αρχή: Πρώτα δημιουργείται η ελεύθερη ρίζα που αποτελεί ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα (έναρξη).^[11]

1. Έναρξη οξείδωσης

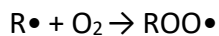


RH = Λιπαρό οξύ R• = Ελεύθερη ρίζα λιπαρού οξέος.

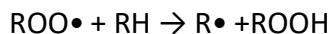
2^ο Στάδιο : Διάδοση με τις αλυσιδωτές αντιδράσεις των ελευθέρων ριζών.

Κατά το 2^ο στάδιο οι ελεύθερες ρίζες αντιδρούν με μη ριζικά μόρια και προκύπτουν νέες ελεύθερες ρίζες. Έτσι με αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται συνεχώς νέα άτομα ή ενώσεις με ασύζευκτα ηλεκτρόνια και οι αντιδράσεις των ελευθέρων ριζών θεωρούνται αλυσιδωτές αντιδράσεις οξείδωσης. Το πρώτο βήμα της διάδοσης πραγματοποιείται με την προσθήκη οξυγόνου στην ελεύθερη ρίζα του λιπαρού οξέος με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υπεροξειδικής ρίζας (ROO*), η οποία έχει υψηλότερη ενέργεια από το αλκύλιο. Η υπεροξειδική ρίζα με την σειρά της μπορεί να αφαιρέσει υδρογόνο από ένα άλλο ακόρεστο λιπαρό οξύ και να παράγει έτσι ένα υδροϋπεροξειδίο λιπιδίου (ROOH) και μία νέα ρίζα λιπαρού οξέος.

2. Διάδοση



$ROO\bullet$ = ελεύθερη ρίζα υπεροξειδίου

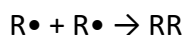


$ROOH$ = Υπεροξείδιο

3^ο Στάδιο: Τερματισμός και σχηματισμός μη ριζικών προϊόντων

Στο 3^ο στάδιο πραγματοποιείται η αλληλεπίδραση των δύο ελεύθερων ριζών $R\bullet$ (ρίζα λιπαρού οξέος) και $ROO\bullet$ (υπεροξειδική ρίζα) για το σχηματισμό μη ριζικών ειδών. Γενικότερα η αντίδραση σταματάει όταν όλες οι ελεύθερες ρίζες αντιδράσουν προς προϊόντα που δεν περιέχουν πλέον νέες ελεύθερες ρίζες^[11].

3. Τερματισμός



Ο αυτόματος τερματισμός της οξείδωσης είναι σχεδόν αδύνατος, καθώς είναι απίθανο να αντιδράσουν μεταξύ τους όλες οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται και να δώσουν αδρανή προϊόντα, όπως συμβαίνει στο τρίτο στάδιο. Ωστόσο είναι δυνατόν, να επιταχύνουμε τον τερματισμό πριν την εξέλιξη της οξείδωσης προσθέτοντας αντιοξειδωτικά. Τα αντιοξειδωτικά έχουν την ικανότητα να αντιδρούν άμεσα με τις ελεύθερες ρίζες και τις αδρανοποιούν.

2.3 ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ ΕΛΑΙΩΝ ΣΕ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ - ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

Η αυτοοξείδωση των ελαίων σχετίζεται περισσότερο με τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα και λιγότερο με τα μονοακόρεστα ειδικότερα σε περιπτώσεις που η θερμοκρασία είναι υψηλή και προσεγγίζει τους 100°C. Τα δύο βασικότερα λιπαρά οξέα που οδηγούν στην ταχύτερη οξείδωση των ελαίων είναι το λινελαϊκό και το λινολενικό οξύ. Το λινολενικό οξύ οξειδώνεται ταχύτερα σε σχέση με το λινελαϊκό. Έτσι έλαια όπως το σογιέλαιο που περιέχουν μεγάλο ποσοστό λινολενικού οξέος είναι πιο ευαίσθητα στην οξείδωση. Επίσης το ηλιέλαιο παρουσιάζει υψηλό ποσοστό λινελαϊκού οξέος και γι αυτό μαζί με το σογιέλαιο αποτελούν τα πιο ασταθή έλαια από πλευράς λιπαρών οξέων. Πιο σταθερά στην οξείδωση είναι το βαμβακέλαιο και

το αραβοσιτέλαιο τα οποία εμφανίζουν μικρότερα ποσοστά πολυακόρεστων λιπαρών οξέων.

Μάλιστα, το αραβοσιτέλαιο έχει μικρότερη τάση οξείδωσης εξαιτίας των υψηλών επιπέδων των τοκοφερολών που παρατηρούνται σε αυτό. (αντιοξειδωτική δράση)^[12].

Πίνακας 1.Περιεκτικότητα εδώδιμων ελαίων στα κυριότερα λιπαρά οξέα^[12]

Έλαιο	Παλμιτικό	Στεατικό	Ελαϊκό	Λινελαϊκό	Λινολενικό
Βαμβακέλαιο	17-29%	1-2,6%	13-44%	33-58 %	0,1-2,1%
Αραβοσιτέλαιο	10-13 %	2-2,3%	26-46 %	42- 58%	0-1,7%
Σογιέλαιο	10-26%	2-3,3 %	20-25%	40-58,6%	1,7-8%
Ηλιέλαιο	6-7,4%	3 -4,8%	18-30%	60-70%	0-1%

2.4 ΒΑΣΙΚΟΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Αριθμός Υπεροξειδίων

Ο αριθμός υπεροξειδίων αποτελεί το μέτρο του βαθμού οξείδωσης του ελαίου, σε πρωταρχικό στάδιο. Υψηλό ποσοστό υπεροξειδίων σημαίνει ότι το έλαιο έχει υποστεί οξειδωτική αλλοίωση και ότι θα έχει μικρή διατηρησιμότητα. Ο αριθμός υπεροξειδίων, είναι τα meq του KOH, που απαιτούνται, για να εξουδετερώσουν το οξικό οξύ, που μπορεί να συγκρατηθεί με την ακετυλίωση, ενός γραμμαρίου λαδιού ή λίπους. Πρακτικά ο αριθμός υπεροξειδίων προσδιορίζει, πόσο προχωρημένη είναι η οξείδωση των ουσιών του ελαίου, γεγονός που επιτρέπει συμπεράσματα για την ηλικία και το είδος της αποθήκευσης. Όσο χαμηλότερη είναι η τιμή των υπεροξειδίων, η οποία δεν πρέπει να ξεπερνάει τα 20 meq/kg, τόσο μικρότερο είναι το ποσοστό των οξειδωμένων ουσιών^[13].

π-ανισιδίνη

Κατά τη μέτρηση του αριθμού ανισιδίνης προσδιορίζονται οι αλδεΐδες που ανήκουν στα πτητικά (αλκανάλες, αλκενάλες, αλκαδιενάλες) αλλά και στα μη πτητικά δευτερογενή προϊόντα της οξείδωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Κατά την αντίδρασή τους με την π-ανισιδίνη, οι ενώσεις αυτές σχηματίζουν βάσεις του Schiff, κίτρινου χρώματος που εμφανίζουν μέγιστο απορρόφησης στα 350 nm. Η ένταση του χρώματος εξαρτάται αφενός από τη συγκέντρωση των επιμέρους αλδεϋδών αφετέρου από τη δομή τους. Ειδικότερα έχει διαπιστωθεί ότι η παρουσία στο μόριο των αλδεϋδών ενός ή περισσότερων διπλών δεσμών σε συζυγία με το διπλό δεσμό του καρβονυλίου συμβάλλει σε αύξηση της απορρόφησης των έγχρωμων προϊόντων κατά τέσσερις έως πέντε φορές. Κατά τη θέρμανση των ελαίων

σε υψηλές θερμοκρασίες οι πτητικές αλδεΐδες που σχηματίζονται απομακρύνονται σε μεγάλο βαθμό.

Έτσι ο αριθμός ανισιδίνης είναι κυρίως μέτρο της συγκέντρωσης των ακυλογλυκερολών στις οποίες είναι δεσμευμένα βραχείας αλυσίδας λιπαρά n-οξο-οξέα ή μη πτητικά δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης^[32].

2.5 ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΠΟΥ ΣΥΜΒΑΙΝΟΥΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Πολυμερισμός

Κατά την θερμική επεξεργασία και οξείδωση των ελαίων πραγματοποιείται σχηματισμός πολυμερών μέσω αντιδράσεων ελεύθερων ριζών μεταξύ μεγάλης αλύσου λιπαρών εστέρων. Τα πολυμερή που σχηματίζονται είναι μεγάλα μόρια και αποτελούνται κυρίως από διμερή και τριμερή τριγλυκερίδια, με χαμηλή πτητικότητα, τα οποία παραμένουν στο έλαιο ακόμα και σε υψηλή θερμοκρασία. Για την επιβράδυνση του οξειδωτικού πολυμερισμού χρησιμοποιούνται οι σιλικόνες (μεθυλο-πολυσιλοξάνια). Ο τρόπος με τον οποίο δρουν δεν έχει εξηγηθεί πλήρως. Φαίνεται ότι οι ενώσεις αυτές ελαττώνουν τα ρεύματα μεταφοράς θερμότητας και περιορίζουν την επαφή με το οξυγόνο^[29].

Ισομερείωση

Σε υψηλές θερμοκρασίας πέρα από την οξείδωση ευνοείται και η ισομερείωση. Η διαδικασία αυτή αφορά τη μετατροπή των ακόρεστων λιπαρών οξέων από cis σε trans δομή. Τα περισσότερα εδωδιμα έλαια περιέχουν εκ φύσεως μόνο cis διπλούς δεσμούς^[31]. Η μερική υδρογόνωση και η οξείδωση ευνοούν την ισομερείωση cis δεσμών σε trans. Η παρατεταμένη θέρμανση οδηγεί σε αυξημένο σχηματισμό trans διπλών δεσμών^[2]. Το ελαιόλαδο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αντοχή στην ισομερείωση σε σύγκριση με το ηλιέλαιο, το αραβοσιτέλαιο, το έλαιο από σπόρους καρδάμου και τα μερικώς υδρογονωμένα φυτικά έλαια, μετά την πάροδο 3,5 και 7 ωρών τηγανίσματος σε θερμοκρασία 200°C. Τα trans λιπαρά οξέα έχει αποδειχθεί ότι αυξάνουν την LDL χοληστερόλη και μειώνουν την HDL χοληστερόλη. Επιδημιολογικές έρευνες συσχετίζουν την πρόσληψη trans λιπαρών οξέων με τα καρδιαγγειακά νοσήματα σε μεγάλο βαθμό^[30].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Γενικά

Σύμφωνα με τον WHO και τον FAO ως εμπλουτισμός τροφίμων (Food fortification) ορίζεται η διαδικασία προσθήκης ενός ή περισσότερων θρεπτικών συστατικών σε ένα τρόφιμο είτε αυτό περιέχεται φυσικά είτε όχι για διάφορους σκοπούς. Τα πιο συχνά εμπλουτισμένα τρόφιμα είναι τα δημητριακά αλλά και τα προϊόντα με βάση αυτά, τα γαλακτοκομικά προϊόντα, τα λίπη και έλαια, το τσάι, διάφορα ποτά και τα παρασκευάσματα για βρέφη. Μερικοί από τους σκοπούς για τους οποίους πραγματοποιείται ένας εμπλουτισμός είναι:

- α) η πρόληψη ή και η διόρθωση μιας αποδεδειγμένης ανεπάρκειας ενός ή περισσότερων μικροθρεπτικών συστατικών στον πληθυσμό ή σε ειδικές ομάδες πληθυσμού.
- β) η αύξηση της σταθερότητας ενός προϊόντος κατά την θερμική επεξεργασία.
- γ) η διατήρηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών ή η ενίσχυση αυτών (χρώμα, γεύση, υφή) σε περιπτώσεις επίδρασης θερμότητας, ακτινοβολίας, οξυγόνου ή και άλλων παραγόντων που θα υποβοηθούσαν την αλλοίωση αυτών.
- δ) η αύξηση του χρόνου ζωής των τροφίμων και η προστασία από οξειδωτικές μεταβολές^[20].

3.2 ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΕΛΑΙΩΝ ΜΕ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

Τα εδώδιμα έλαια αναγνωρίζονται ως σημαντικά συστατικά στην ανθρώπινη διατροφή. Συγκεκριμένα παρέχουν στον οργανισμό τα απαραίτητα λιπαρά οξέα, ελέγχουν την αρτηριακή πίεση, τα επίπεδα της χοληστερόλης και καθορίζουν την λειτουργία του αναπαραγωγικού συστήματος^[18]. Τα περισσότερα εδώδιμα έλαια είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα όταν εκτεθούν σε περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως ο ατμοσφαιρικός αέρας, το φως και η θερμότητα διότι υφίστανται οξείδωση των λιπαρών οξέων. Αποτέλεσμα της οξείδωσης είναι η υποβάθμιση της ποιότητας των ελαίων με απώλεια των θρεπτικών συστατικών, αλλαγές στο χρώμα, την οσμή, την υφή αλλά και σε άλλες φυσιολογικές ιδιότητες.

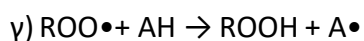
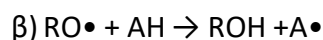
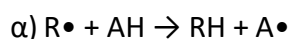
Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο τα πρώτα προϊόντα της αυτοοξείδωσης είναι τα υδροϋπεροξειδία τα οποία δεν έχουν γεύση και άρωμα, ωστόσο τα δευτερογενή προϊόντα της οξείδωσης (αλδεΐδες, κετόνες) είναι ισχυροί τροποποιητές του αρώματος και της γεύσης των ελαίων^[19]. Εξαιτίας αυτών των αλλαγών οι καταναλωτές δεν αποδέχονται τα οξειδωμένα προϊόντα και οι βιομηχανίες υφίστανται τεράστιες οικονομικές απώλειες.

Έτσι κρίθηκε επιτακτική ανάγκη για την βιομηχανία να διατηρήσει την σταθερότητα των ελαίων σε όλα τα στάδια της παραγωγής, διανομής και αποθήκευσης. Προκειμένου λοιπόν να αντιμετωπιστούν αυτά τα προβλήματα σταθερότητας ξεκίνησε η προσθήκη αντιοξειδωτικών και ειδικότερα στα έλαια με υψηλή περιεκτικότητα σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα τα οποία γενικώς θεωρούνται και πιο ευπαθή^[21].

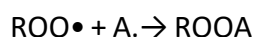
3.3 ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ

Τα αντιοξειδωτικά είναι χημικές ενώσεις, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη συντήρηση των ελαίων και για την προστασία τους από την ανεπιθύμητη οξείδωση καθώς μπορούν να καθυστερήσουν την έναρξη της οξείδωσης, αναστέλλοντας το σχηματισμό ελεύθερων ριζών αλκυλίου ή να επιβραδύνουν το ρυθμό οξείδωσης των λιπιδίων σε συστήματα τροφίμων. Τα περισσότερα αντιοξειδωτικά είναι φυσικές ή συνθετικές φαινολικές ενώσεις (παράγωγα κατεχόλης, ταννίνες, γαλλικό οξύ)^[22]. Τα αντιοξειδωτικά δρουν σαν δωρητές υδρογόνου δεσμεύοντας τις ελεύθερες ρίζες οι οποίες σχηματίζονται αρχικά. Με την δέσμευση των ελευθέρων ριζών παρεμποδίζεται ο σχηματισμός των αλυσιδωτών αντιδράσεων της οξείδωσης. Ο τρόπος δράσης των αντιοξειδωτικών φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση :

Παρακάτω δίνεται η αντίδραση του αντιοξειδωτικού (AH) με ένα υπόστρωμα ελεύθερης ρίζας R :



Η ρίζα του αντιοξειδωτικού $A\bullet$ στη συνέχεια μπορεί να αντιδράσει ξανά με τα υποστρώματα ριζών και να προκύψουν έτσι τα παρακάτω τελικά προϊόντα^[27]



Τα κυριότερα αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιούνται σήμερα σε τέτοιου είδους συστήματα είναι οι μονοϋδροξυ ή οι πολυδροξυ- φαινολικές ενώσεις με διάφορους υποκατάστατες. Αυτές οι ενώσεις έχουν χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης και έτσι μπορούν να δωρίσουν υδρογόνο, με αποτέλεσμα να καθυστερεί η εξέλιξη της οξείδωσης ή να πραγματοποιείται με χαμηλότερο ρυθμό καθώς η αντιοξειδωτική ρίζα (A•) δεν υπόκειται σε ταχεία οξείδωση λόγω της σταθερότητάς της^[26].

Κριτήρια επιλογής αντιοξειδωτικών

Τα έλαια που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση μπορούν να εμπλουτισθούν με αντιοξειδωτικά τα οποία απαιτείται να πληρούν μερικές προϋποθέσεις. Ένα αντιοξειδωτικό λοιπόν χρειάζεται να διαθέτει τις παρακάτω ιδιότητες^[22, 23].

1. να είναι αποτελεσματικό σε χαμηλές συγκεντρώσεις (0.001mg-0.01mg)
2. να μην παρουσιάζει ανεπιθύμητες επιπτώσεις στο φυσικό χρώμα του ελαίου
3. να μην προσδίδει δυσάρεστη γεύση και οσμή.
4. να είναι έστω και ελάχιστα λιποδιαλυτό.
5. να διατηρείται σταθερό κάτω από συνθήκες επεξεργασίας ή αποθήκευσης του τροφίμου
6. να μην είναι τοξικό ακόμα και σε δόσεις υψηλότερες από εκείνες που προσλαμβάνονται με την τροφή
7. να έχει μικρό κόστος
8. να είναι εύκολη η παρασκευή ή η προμήθεια του

Αντιοξειδωτικά Εγκεκριμένα από την Ευρωπαϊκή Αρχή για την ασφάλεια των Τροφίμων.

Η αποδοχή ενός αντιοξειδωτικού για χρήση του στα τρόφιμα απαιτεί εκτεταμένες τοξικολογικές μελέτες, οι οποίες περιλαμβάνουν μελέτες για πιθανές μεταλλακτικές, τερατογενετικές και καρκινογενετικές επιδράσεις του. Πάντως, υπάρχουν και κάποιες αντιοξειδωτικές ουσίες που έχουν αναγνωρισθεί ως “ ουσίες γενικά αναγνωρίσιμες ως ασφαλείς” (GRAS). Παρακάτω παρατίθεται ο πίνακας με τα εγκεκριμένα αντιοξειδωτικά από την Ευρωπαϊκή Ένωση^[14].

Πίνακας 2. Εγκεκριμένα αντιοξειδωτικά πρόσθετα από την Ευρωπαϊκή Ένωση. [27]

E 300	Ασκορβικό οξύ / Ascorbic acid
E 301	Ασκορβικό νάτριο / Sodium ascorbate
E 302	Ασκορβικό ασβέστιο / Calcium ascorbate
E 304	Εστέρες λιπαρών οξέων με ασκορβικό οξύ / Fatty acid esters of ascorbic
E 306	Εκχύλισμα πλούσιο σε τοκοφερόλες / Tocopherol-rich extract
E 307	α-τοκοφερόλη / Alpha-tocopherol
E 308	γ-τοκοφερόλη / Gamma-tocopherol
E 309	δ-τοκοφερόλη / Delta-tocopherol
E 310	Γαλλικός προπυλεστέρας / Propyl gallate
E 311	Γαλλικός οκτυλεστέρας / Octyl gallate
E 312	Γαλλικός δωδεκυλεστέρας / Dodecyl gallate
E 315	Ερυθροβικό οξύ / Erythorbic acid
E 316	Ερυθροβικό νάτριο / Sodium erythorbate
E 319	Τριτοταγής βουτυλ-υδροκινόνη (TBHQ)/Tertiary-butyl hydroquinone
E 320	Βουτυλ-υδροξυανισόλη (BHA) / Butylated hydroxyanisole (BHA)
E 321	Βουτυλ-υδροξυτολουόλιο (BHT) / Butylated hydroxytoluene (BHT)
E 392	Εκχυλίσματα δενδρολίβανου / Extracts of rosemary
E 586	4-εξυλορεσορκινόλη / 4-Hexylresorcinol

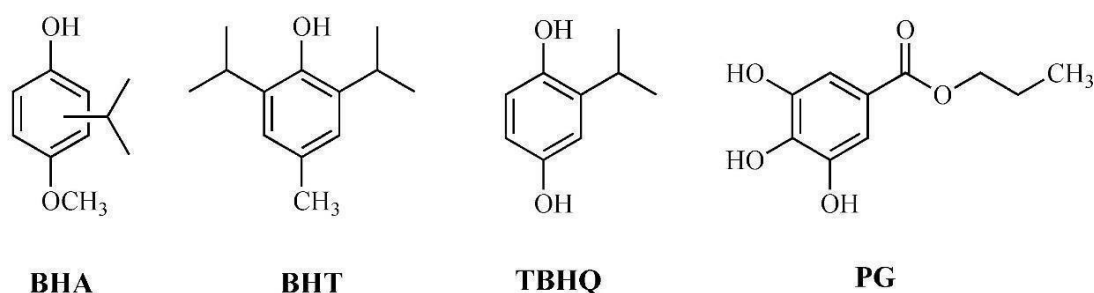
3.4 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ

Συνθετικά αντιοξειδωτικά :

Τα πιο ευρέως διαδεδομένα συνθετικά αντιοξειδωτικά είναι τα :

1. Η βουτυλιωμένη υδροξυανισόλη (**BHA**) ,μίγμα των δύο ισομερών της 3-τριτ.βουτυλο-4-μεθοξυφαινόλης και 2-τριτ-βουτυλο-4- μεθοξυφαινόλης.
2. Το βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο (**BHT**) δηλαδή η 2,6-δι-τρι-βουτυλοπαρακρεσόλη.
3. Εστέρες του γαλλικού οξέος όπως ο προπανικός (**PG**) , ο οκτανικός και δωδεκανικός.
4. Η δι -tert-βουτυλο-υδροκινόνη (**TBHQ**) [23]

Γενικά, τα BHA, BHT και PG αναγνωρίζονται από αρκετές χώρες ως ασφαλή πρόσθετα των τροφίμων. Σήμερα σχεδόν όλα τα επεξεργασμένα τρόφιμα έχουν ενσωματωμένα συνθετικά αντιοξειδωτικά. Πρόκειται για φαινολικά παράγωγα που έχουν την ικανότητα να διακόπτουν τις αλυσιδωτές αντιδράσεις των ελευθέρων ριζών των λιπαρών οξέων εξαιτίας της φαινολικής δομής που διαθέτουν. Τα αντιοξειδωτικά περιέχουν ένα φαινύλιο το οποίο ενεργεί ως δότης πρωτονίων εμποδίζοντας τον σχηματισμό νέων ελεύθερων ριζών. Οι ελεύθερες ρίζες του αντιοξειδωτικού που σχηματίζονται κατά την αντίδραση αυτή είναι σταθερές και συνεπώς δεν οξειδώνονται περαιτέρω. Το BHA και BHT είναι αρκετά πτητικά και αποσυντίθενται εύκολα σε υψηλές θερμοκρασίες^[28]. Το πιο ισχυρό αντιοξειδωτικό, το TBHQ απαγορεύεται για εφαρμογή και χρήση σε Ευρώπη και Ιαπωνία. Διάφορα αντιοξειδωτικά, χρησιμοποιούμενα σε συνδυασμούς μεταξύ τους, παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση από ότι το καθένα ξεχωριστά στις ίδιες ποσότητες. Η συγκεκριμένη δράση ονομάζεται συνέργεια και χρησιμοποιείται για την συντήρηση ζωικών και άλλων τροφίμων. Το BHA είναι συνεργιστικό με το BHT, το γαλλικό προπυλεστέρα (PG) και πολλά άλλα αντιοξειδωτικά^[22].



Σχήμα 5: Δομές των κυριότερων συνθετικών αντιοξειδωτικών.

Φυσικά Αντιοξειδωτικά

Συστατικά με αντιοξειδωτική δράση έχουν ταυτοποιηθεί σε διάφορες φυτικές ύλες. Τα κυριότερα από αυτά είναι το ασκορβικό οξύ, οι τοκοφερόλες και οι τοκοτριενόλες, τα καροτενοειδή, παράγωγα του υδροξυκιναμωνικού οξέος, φαινόλες και φαινολικά οξέα, η υδροξυτυροσόλη και τα παράγωγά της. Πλούσια σε αντιοξειδωτικά είναι κυρίως τα φρούτα και τα λαχανικά, τα μπαχαρικά, τα βότανα, το τσάι, τα έλαια, οι σπόροι, τα δημητριακά, το κέλυφος του κακάο, η σόγια, το κρασί, τα βότανα και οι αρτυματικές ύλες. Στις χώρες της Μεσογείου, πηγές φυσικών αντιοξειδωτικών με ιδιαίτερο ενδιαφέρον, πέραν των φρούτων και των λαχανικών είναι τα διάφορα αρωματικά φυτά (κυρίως αυτά της οικογένειας Lamiaceae) και το ελαιόλαδο.

Παρότι η χρήση των αρωματικών φυτών και των καρυκευμάτων στην παρασκευή των τροφίμων, με σκοπό τη βελτίωση των οργανοληπτικών ιδιοτήτων τους, είναι ευρέως διαδεδομένη από τους αρχαίους χρόνους, οι αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες πρωτοαναφέρθηκαν το 1943.

3.5 ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΕΛΑΙΩΝ ΜΕ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΑΠΟ ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

Γενικά

Σύμφωνα με πρόσφατες αναφορές τα συνθετικά αντιοξειδωτικά ενοχοποιούνται για διάφορους κινδύνους για την υγεία, όπως ο καρκίνος. Επίσης, έχουν προκύψει μερικά σοβαρά ζητήματα όσον αφορά την ασφάλεια και την τοξικότητα των ΒΗΑ, ΒΗΤ και ΤΒΗQ τα οποία σχετίζονται με τον μεταβολισμό τους, την πιθανή απορρόφηση αλλά και την συσσώρευσή τους σε διάφορα όργανα του σώματος και διάφορους ιστούς^[25]. Έτσι, στις μέρες μας υπάρχει αυξημένη τάση για αντικατάσταση των συνθετικών αυτών αντιοξειδωτικών με αντιοξειδωτικά από φυσικές πηγές, τα οποία γενικώς θεωρούνται ασφαλέστερα. Φρούτα, λαχανικά, ξηροί καρποί, σπέρματα, φλοιοί εξετάζονται για το αντιοξειδωτικό τους δυναμικό. Τα τελευταία χρόνια οι έρευνες έχουν επικεντρωθεί σε διάφορες πηγές αντιοξειδωτικών ουσιών όπως τα άνθη, τα φύλλα αρωματικών φυτών, τα αιθέρια έλαια και οι πυρήνες καρπών, καθώς και βιοπολυμερή που παράγονται ως δευτερογενή προϊόντα της επεξεργασίας των κεφαλόποδων και των μαλακόστρακων^[24].

Εμπλουτισμός Ελαίων με φυσικά αντιοξειδωτικά:

Αρκετές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί με σκοπό τη μελέτη της αντιοξειδωτικής δράσης διαφόρων αντιοξειδωτικών από φυσικές πηγές στην σταθεροποίηση των εδώδιμων ελαίων και την προστασία αυτών από την οξείδωση. Στις έρευνες αυτές έχει γίνει εμπλουτισμός των ελαίων με διάφορα εκχυλίσματα από φυσικά αντιοξειδωτικά, των οποίων η προέλευση ποικίλλει. Παρακάτω ακολουθούν διάφορα παραδείγματα ερευνών.

Α) Προσθήκη λυκοπενίου από ντομάτα σε παρθένο ελαιόλαδο

Σε δείγμα παρθένου ελαιόλαδου προστέθηκε λυκοπένιο υπό την μορφή εκχυλίσματος τομάτας προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση του στην οξειδωτική σταθερότητα κατά την αποθήκευση. Το λυκοπένιο προστέθηκε σε συγκεντρώσεις 0,5 mg λυκοπενίου/100 g ελαίου και 1,0 mg /100 g ελαίου. Μετά από 37 εβδομάδες προσδιορίστηκαν: (1) το ολικό φαινολικό περιεχόμενο (με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu), (2) η τιμή υπεροξειδίου, (3) η περιεκτικότητα σε λυκοπένιο και (4) η αντιοξειδωτική ικανότητα (DMPD, TEAC) .

Τα αποτελέσματα από την μέθοδο Folin-Ciocalteu έδειξαν ότι το λυκοπένιο οδήγησε σε διατήρηση του φαινολικού περιεχομένου των εμπλουτισμένων ελαίων σε σχέση με το μη εμπλουτισμένο. Συγκεκριμένα στην αρχή το φαινολικό περιεχόμενο ήταν 700 mg /kg ενώ μετά από 37 εβδομάδες ήταν 410 για το δείγμα αναφοράς και 450 και 500 mg /kg για τα εμπλουτισμένα με 0,5 mg και 1,0 mg αντίστοιχα. Η προσθήκη λυκοπενίου, προστάτευσε επίσης ένα σημαντικό μέρος της βιταμίνης E που βρισκόταν αρχικά στο παρθένο ελαιόλαδο. Μετά το τέλος της έρευνας, περίπου το 60 % της α-τοκοφερόλης παρέμεινε στο εμπλουτισμένο δείγμα με την υψηλότερη συγκέντρωση λυκοπενίου (1,0 mg /100 g ελαίου). Τέλος όσο αφορά την τιμή υπεροξειδίων στο τέλος των 37 εβδομάδων ήταν 40 για το δείγμα αναφοράς και για τα εμπλουτισμένα βρέθηκε 15 και 16 αντίστοιχα^[17].

Β) Προσθήκη εκχυλίσματος σκόρδου σε ηλιέλαιο

Σε δείγμα ηλιελαίου μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα εκχυλίσματος σκόρδου στην σταθεροποίησή του σε συνθήκες επιταχυνόμενης αποθήκευσης στους 65°C. Προστέθηκε μεθανολικό εκχύλισμα σκόρδου σε 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις (250ppm (SFO- 250), 500ppm (SFO-500) και 1000ppm (SFO-1000)) σε προθερμασμένο ηλιέλαιο. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης συνθετικά αντιοξειδωτικά όπως το BHA και το BHT στα νόμιμα όρια των 200 ppm, ώστε για να γίνει σύγκριση της αποτελεσματικότητάς τους με τα φυσικά αντιοξειδωτικά του σκόρδου. Παράλληλα χρησιμοποιήθηκαν και δείγματα ελέγχου. Οι παράμετροι που μετρήθηκαν για την αποτελεσματικότητας του σκόρδου στην σταθεροποίηση του ηλιελαίου ήταν: 1) ο δείκτης αντιοξειδωτικής δράσης (AAI), 2) η ανάκτηση βάρους (WG), 3) η τιμή υπεροξειδίων ,4) τα συζυγή διένια και τα συζυγή τριένια (CT) 5) η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA). Τα αποτελέσματα από τις παραπάνω παραμέτρους είναι σε συμφωνία, υποδεικνύοντας την υψηλότερη αποτελεσματικότητα για το SFO-1000, ακολουθούμενο από το SFO-BHT, SFO-BHA, SFO-500, SFO-250 και τέλος το δείγμα ελέγχου. Συνεπώς, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το σκόρδο είναι ένα αποτελεσματικό αντιοξειδωτικό για την σταθεροποίηση του ηλιελαίου^[16].

Γ) Προσθήκη φυτικών εκχυλισμάτων σε ηλιέλαιο

Διάφορα φυτικά εκχυλίσματα μελετήθηκαν ως προς την οξειδωτική σταθερότητα του ηλιελαίου. Συγκεκριμένα οι αντιοξειδωτικές δράσεις 6 εκχυλισμάτων από φυτά (θυμαριού, ρίγανης ,μέντας, γλυκολέμονου και φασκόμηλου) μετρήθηκαν στο ηλιέλαιο και σε γαλάκτωμα αυτού στους 60°C στο σκοτάδι και ο εμπλουτισμός πραγματοποιήθηκε σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις (600 και 1200 ppm). Η διάρκεια της αποθήκευσης στο σκοτάδι στους 60°C για τα έλαια ήταν 25 μέρες ενώ στα γαλακτώματα η διάρκεια αποθήκευσης ήταν 8 μέρες.

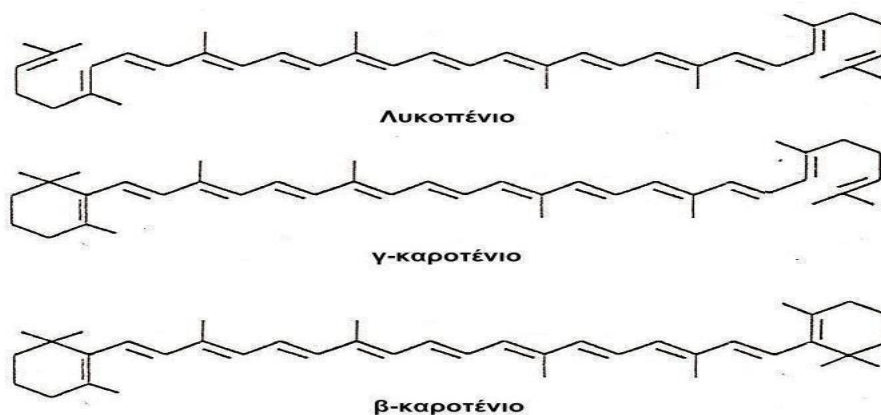
Η επίδραση καθενός από τα φυτικά εκχυλίσματα ξεχωριστά στην οξειδωτική σταθερότητα του ηλιελαίου, εκτιμήθηκε με τη μέτρηση των πρωτευνόντων προϊόντων (υδροϋπεροξειδία, συζυγή διένια) και δευτερευόντων προϊόντων (πτητικές ενώσεις: πεντανάλη και εξανάλη) της οξείδωσης. Τα συμπεράσματα υπέδειξαν ότι το εκχύλισμα του φασκόμηλου έδειξε σημαντικότερη αντιοξειδωτική δράση ως προς την παραγωγή πρωτογενών και δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης τόσο στο ηλιέλαιο, όσο και στο γαλάκτωμά του στο σκοτάδι στους 60°C. Επίσης, τα εκχυλίσματα θυμαριού και γλυκολέμονου αναστέλλουν την παραγωγή πεντανάλης και εξανάλης περισσότερο από το σχηματισμό των συζυγή διενίων. Τέλος το εκχύλισμα της ρίγανης ήταν πιο αποτελεσματικό στο έλαιο σε σχέση με το γαλάκτωμα^[15].

3.6 ΤΑ ΚΑΡΟΤΕΝΟΕΙΔΗ ΩΣ ΜΕΣΑ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ

Τα καροτενοειδή είναι μια ομάδα έγχρωμων, πολυακόρεστων και λιπόφιλων φυτικών χρωστικών στα οποία οφείλουν πολλά φρούτα και λαχανικά το έντονο κόκκινο, κίτρινο ή πορτοκαλί χρώμα τους. Αποτελούν μια ευρέως διαδεδομένη ομάδα βιοδραστικών ενώσεων οι οποίες συντίθενται από τα φυτά και είναι απαραίτητα σε αυτά γιατί απορροφούν φωτεινή ενέργεια που είναι απαραίτητη για τη φωτοσύνθεση παρέχοντας ταυτόχρονα προστασία από την καταστροφική φωτοξείδωση. Εκτός από τα φυτά συντίθενται επίσης ευρέως σε βακτήρια, μύκητες και άλγη^[34]. Από χημική άποψη τα καροτενοειδή ανήκουν στα ισοπρενοειδή. Είναι πολυτερπένια με 40 άτομα άνθρακα και 8 ισοπρενοειδείς ομάδες. Ανήκουν επίσης στα πολυένια δηλαδή έχουν μια σειρά από εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς που ονομάζονται συζυγικοί. Το πλήθος των συζυγικών δεσμών για τα διάφορα καροτένια κυμαίνεται από 3 έως 15. Στη φύση η πλειοψηφία των καροτενοειδών υπάρχει σε trans ισομερή μορφή. Γενικότερα τα καροτενοειδή ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες, τα καροτένια που περιλαμβάνουν το β-καροτένιο και το λυκοπένιο και στις ξανθοφύλλες με τις κυριότερες την ασταξανθίνη, την κρυπτοξανθίνη, την λουτεΐνη και την ζεαξανθίνη. Οι ξανθοφύλλες περιέχουν οξυγόνο ως λειτουργική ομάδα ενώ τα καροτένια περιέχουν μόνο την υδρογονανθρακική αλυσίδα χωρίς την ύπαρξη λειτουργικής ομάδας. Στους ζωικούς ιστούς τα καροτενοειδή εντοπίζονται κυρίως ως βιταμίνη Α, αποτελούν τις πρόδρομες ενώσεις στη σύνθεσή της στον ανθρώπινο οργανισμό. Προστίθενται επίσης ως χρωστικές σε πολλά βιομηχανοποιημένα τρόφιμα, ποτά και ζωοτροφές, είτε με μορφή φυσικών εκχυλισμάτων ή ως καθαρές ενώσεις που παράγονται με χημική σύνθεση^[33].

Τα καροτενοειδή είναι ιδιαίτερα σημαντικά για τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες, τη διακυτταρική επικοινωνία και την ανοσολογική δραστηριότητα. Επιδημιολογικές μελέτες έδειξαν ότι η κατανάλωση τροφίμων πλούσιων σε καροτενοειδή συνδέονται με χαμηλότερη συχνότητα εμφάνισης καρκίνου,

καρδιαγγειακών ασθενειών, εκφυλισμού της ωχράς κηλίδας και σχηματισμό καταρράκτη^[36].



Σχήμα 6: Δομές λυκοπενίου γ και β- καροτενίου.

Από τις σημαντικότερες βιολογικές δράσεις των καροτενοειδών είναι η ικανότητά τους να μετατρέπονται στον οργανισμό σε ρετινόλη. Η ρετινόλη είναι μια μορφή βιταμίνης A. Τα κυριότερα καροτενοειδή που λειτουργούν ως πρόδρομες ουσίες της βιταμίνης A είναι τα α-καροτένιο, το β-καροτένιο και η β-κρυπτοξανθίνη. Πέρα από το σχηματισμό της βιταμίνης A, μια από τις πιο σημαντικές δράσεις των καροτενοειδών είναι η ικανότητα απομάκρυνσης ελεύθερων ριζών (αντιοξειδωτική δράση). Τα καροτενοειδή μπορούν να αδρανοποιούν αντιδράσεις ελευθέρων ριζών, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στις λιπιδικές μεμβράνες ή σε τμήματα αυτών. Η δράση τους βασίζεται σε ένα εκτενές σύστημα συζευγμένων διπλών δεσμών, οι οποίοι αυξάνουν τη διαλυτότητα των λιποειδών και προκαλούν την απενεργοποίηση του μονήρους μοριακού οξυγόνου και των ελευθέρων ριζών. Τα καροτενοειδή διαφοροποιούνται ως προς τις αντιοξειδωτικές τους ικανότητες, ωστόσο το λυκοπένιο και το β-καροτένιο παρέχουν μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση σε σχέση με τα υπόλοιπα καροτενοειδή. Το λυκοπένιο συγκεκριμένα, εμφανίζεται να έχει την πιο ισχυρή αντιοξειδωτική δράση από όλα τα καροτενοειδή^[35].

Εφαρμογές στα τρόφιμα

Τα καροτενοειδή χρησιμοποιούνται ολόένα και περισσότερο στη βιομηχανία τροφίμων. Ενσωματώνονται στα μακαρόνια με σκοπό να βελτιώσουν τη διατροφική ποιότητα και την οργανοληπτική αποδοχή των καταναλωτών. Με την προσθήκη τους επιτυγχάνεται ελάττωση των ανεπιθύμητων αντιδράσεων κατά την επεξεργασία και την αποθήκευση^[37]. Εκτός από την ενσωμάτωσή τους στα μακαρόνια, εκχύλισμα καροτενοειδούς μπορεί να προστεθεί και ως φυσική χρωστική στο κέικ και στο ψωμί ελαττώνοντας τη χρήση μιας επικίνδυνης χρωστικής της ταρτραζίνης στα προϊόντα

αρτοποιίας. Εμπλουτισμός των καροτενοειδών εφαρμόζεται επίσης και στις ζωοτροφές και ειδικότερα στη διατροφή των πουλερικών.

Με αυτό τον τρόπο βελτιώνεται η ποιότητα του κρέατος και το χρώμα στον κρόκο του αυγού. Χρησιμοποιείται ωστόσο και στο αρνί, για τη βελτίωση του χρώματος και την αποφυγή χρήσης του βουτυλιωμένου υδροξυτολουολίου (BHT). Αυξάνει αφενός την σταθερότητα στο κρέας, αποτρέποντας επιπλέον οξειδώσεις, αφετέρου βελτιώνει το χρώμα στο αρνί. Μια άλλη περίπτωση εμπλουτισμού είναι η προσθήκη β-καροτένιου, λυκοπενίου ή μπιξίνης κατά τη συσκευασία του ηλιέλαιου, προστατεύοντάς το από ανεπιθύμητες υπεροξειδώσεις. Γενικότερα, η παρουσία των καροτενοειδών σε εδώδιμα έλαια μπορεί να παρεμποδίσει την προσβολή των λιπαρών οξέων από το ενεργό οξυγόνο στη διεγερμένη κατάσταση^[38].

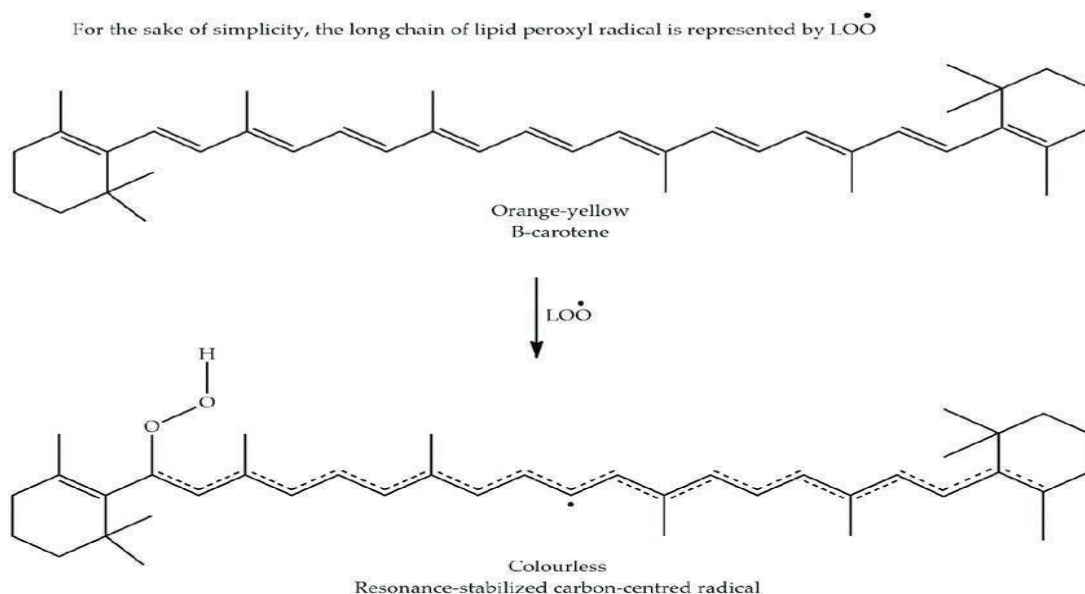
3.7 β-καροτένιο

Το β-καροτένιο εντοπίζεται σε μεγάλο βαθμό στο αίμα και τους ιστούς του ανθρώπινου οργανισμού και συνιστά ένα βασικό συστατικό της διατροφής. Έχει χρώμα κίτρινο προς πορτοκαλί. Οι κύριες πηγές β-καροτένιου είναι το παντζάρι, το πεπόνι, τα καρότα, τα βερίκοκα, η κολοκύθα, το γκρέιπφρουτ, η τομάτα, το μάνγκο, η παπάγια, η γλυκοπατάτα, το ροδάκινο, το δαμάσκηνο, το πορτοκάλι αλλά και τα πράσινα φυλλώδη λαχανικά^[40]. Το β-καροτένιο αποτελείται από μια πολυενική αλυσίδα με εννιά *trans* διπλούς δεσμούς, στα άκρα της οποίας συνδέονται δύο β-ιονονικοί δακτύλιοι. Το β-καροτένιο βρίσκεται μερικές φορές στη φύση καθαρό, συνήθως όμως συνοδεύεται από τα ισομερή α και γ καροτένια. Εξαιτίας του εκτενούς συστήματος των διπλών δεσμών απορροφά έντονα το ορατό φως και εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση στα 455 nm, υπεύθυνη για το πορτοκαλί-κόκκινο χρώμα του συστατικού. Σε βιολογικά συστήματα, κυριαρχεί το ισομερές, *trans*- β-καροτένιο. Παρόλα αυτά, έχουν βρεθεί και *cis*-ισομερή.



Εικόνα 1. Δομή βιταμίνης Α.

Η χρήση του β-καροτενίου είναι εκτεταμένη σε φαρμακευτικές εφαρμογές, καθώς είναι μία προβιταμίνη, που ο οργανισμός μετατρέπει σε βιταμίνη Α. Το β-καροτένιο σε σχέση με τα άλλα καροτενοειδή εμφανίζει τον υψηλότερο δείκτη μετατροπής, λόγω του ό,τι είναι η μόνη συμμετρική προβιταμίνη Α σε σχέση με τα άλλα καροτενοειδή. Το β-καροτένιο παρουσιάζει επίσης σημαντική αντιοξειδωτική δράση καθώς λειτουργεί ως παράγοντας εξουδετέρωσης του μονήρους οξυγόνου (singlet oxygen) και μπορεί να αντιδράσει με οποιαδήποτε ελεύθερη ρίζα, που βρίσκεται στο βιολογικό σύστημα. Συγκεκριμένα το β-καροτένιο αντιδρά με το μονοατομικό οξυγόνο επιτρέποντας σε αυτό να επιστρέψει στην βασική του μορφή, με ταυτόχρονη απελευθέρωση ενέργειας υπό μορφή θερμότητας. Ταυτόχρονα, με την αδρανοποίηση του μονοατομικού οξυγόνου, το β-καροτένιο έχει την ικανότητα να αντιδρά απευθείας με τις ρίζες υπεροξυλίου, οι οποίες εμπλέκονται στην υπεροξείδωση των λιπιδίων των μεμβρανών^[39].



Σχήμα 7. Αντίδραση β καροτενίου με υπεροξυ- ρίζες.

Η αντιοξειδωτική δράση του β-καροτενίου οφείλεται στη δέσμευσή του από τις LDL λιποπρωτεΐνες, την κυκλοφορία του στους ιστούς και την ικανότητά του να παγιδεύει τις ελεύθερες ρίζες, ειδικά σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου. Έτσι, δρα προστατευτικά κατά του οξειδωτικού στρες και αυτό ανεξάρτητα της ιδιότητάς του να λειτουργεί ως προβιταμίνη Α^[41]. Ωστόσο το β-καροτένιο δρα αποτελεσματικά ως μέσο δέσμευσης υπεροξυ-ριζών όταν η μερική πίεση του οξυγόνου είναι αρκετά μικρότερη από 150 Torr (μερική πίεση οξυγόνου στην ατμόσφαιρα). Σε περιπτώσεις υψηλότερης πίεσης η αντιοξειδωτική του δράση ελαττώνεται, πιθανόν λόγω αυτοοξειδωσης και τελικά εμφανίζει προοξειδωτική δράση^[42].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗΣ ΦΘΟΡΑΣ

Για την αξιολόγηση της ποιότητας, της οξειδωτικής σταθερότητας και της διάρκειας ζωής των εδώδιμων ελαίων πραγματοποιούνται συνήθως πειράματα επιταχυνόμενης φθοράς. Αυτό συμβαίνει επειδή η μελέτη της φυσικής οξείδωσης των ελαίων είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα, καθώς ένα έλαιο σε φυσικές συνθήκες αποθήκευσης (25°C) μπορεί να χρειάζεται μερικά χρόνια για να υποστεί καταστροφική οξείδωση. Ωστόσο πέρα από την μελέτη της οξείδωσης των ελαίων σε συνθήκες αποθήκευσης, είναι σημαντική και η μελέτη της συμπεριφοράς αυτών σε συνθήκες θερμικής επεξεργασίας. Μέσα από τέτοιες μελέτες συλλέγονται συμπεράσματα, προκειμένου να αναγνωριστεί ποιο έλαιο είναι καταλληλότερο, δηλαδή «αντέχει» περισσότερο σε διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας, όπως για παράδειγμα το τηγάνισμα. Σκοπός λοιπόν, των πειραμάτων επιταχυνόμενης φθοράς είναι η μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας των ελαίων. Τα πειράματα αυτά στηρίζονται στην επιτάχυνση της οξείδωσης των ελαίων με το να εκτεθούν σε υψηλή ακτινοβολία, οξυγόνο, θερμότητα αλλά και άλλους χημικούς παράγοντες. Μέσα από αυτά τα πειράματα λαμβάνονται πληροφορίες για τον χρόνο που «αντέχει» ένα έλαιο όταν εκτίθεται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία T αλλά και για τις οξειδωτικές μεταβολές που υφίσταται κατά την διάρκεια της επεξεργασίας ή αποθήκευσής του. Μερικά από τα βασικότερα πειράματα επιταχυνόμενης φθοράς είναι η μέθοδος ενεργού οξυγόνου, η μέθοδος Rancimat και το τηγάνισμα.

Τα πειράματα αυτά περιλαμβάνουν την μέτρηση κάποιων παραμέτρων που καθορίζουν την ποιότητα του ελαίου. Οι σημαντικότεροι παράμετροι για την μέτρηση της θερμικής υποβάθμισης, που αποτελούν κριτήρια ποιότητας είναι:

α) ο αριθμός υπεροξειδίων: τα υπεροξείδια σχηματίζονται μετά την αντίδραση των ακόρεστων ελεύθερων λιπαρών οξέων με οξυγόνο. Αποτελούν πρωτογενή προϊόντα οξείδωσης και ο αριθμός τους καθορίζει τον βαθμό οξείδωσης.

β) π-ανισιδίνη: η τιμή της π-ανισιδίνης συσχετίζεται με την ποσότητα των αλδευδών που αποτελούν τα δευτερογενή προϊόντα της οξείδωσης. Γενικότερα η τιμή της π-ανισιδίνης είναι ένας καλύτερος δείκτης της οξείδωσης των λιπαρών οξέων σε σχέση με τα ασταθή υπεροξείδια.

γ) δείκτης οξειδωτικής σταθερότητας (OSI): ο δείκτης οξειδωτικής σταθερότητας ελαίου (OSI) χρησιμοποιείται για να προβλέψει το χρονικό διάστημα που απαιτείται

για να ταγγίσει ένα δείγμα. Η ανάλυση OSI μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύγκριση διαφόρων ελαίων και για την πρόβλεψη της διάρκειας ζωής τους.

δ) ολικές πολικές ενώσεις: οι ολικές πολικές ενώσεις (TPC) περιλαμβάνουν όλα τα προϊόντα αποικοδόμησης λιπαρών οξέων με υψηλότερη πολικότητα από τα τριγλυκερίδια. Η αύξηση των ολικών πολικών ενώσεων γίνεται γραμμικά με το χρόνο θερμικής επεξεργασίας, ενώ η σύσταση του λαδιού επηρεάζει την ποσότητα και τους ρυθμούς παραγωγής. Για αυτό το λόγο η ποσότητα των ολικών πολικών ενώσεων χρησιμοποιείται ως δείκτης αλλοίωσης του λίπους.

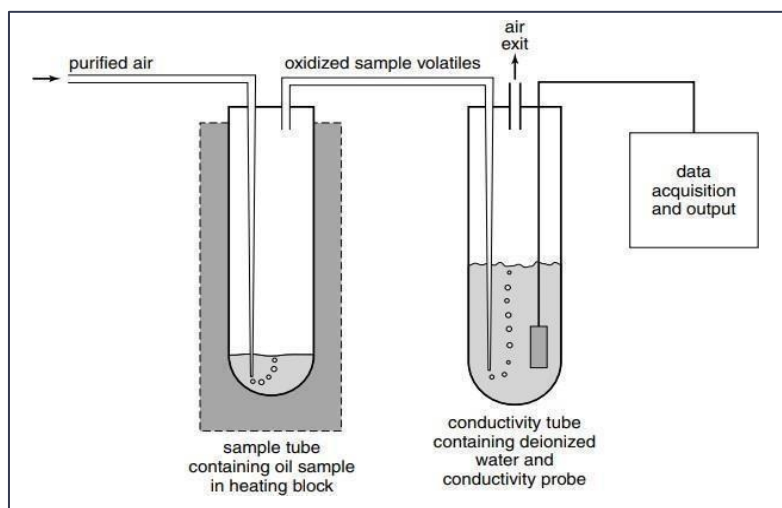
ε) χρώμα: το χρώμα των ελαίων αποτελεί σημαντικό κριτήριο ποιότητας. Κατά τη θερμική επεξεργασία των ελαίων (πχ. μαγείρεμα), πραγματοποιούνται διάφορες μεταβολές στο χρώμα αυτών που οφείλονται κυρίως στην οξείδωση της χλωροφύλλης, αλλά και των υπολοίπων χρωστικών. Για τον υπολογισμό της μεταβολής αυτής χρησιμοποιείται χρωματόμετρο (μέθοδος χρωματομετρίας)^[47].

4.2 ΜΕΘΟΔΟΣ RANCIMAT

Η μέθοδος Rancimat είναι η πιο κοινή δοκιμή για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής σταθερότητας ενός ελαίου. Ο όρος οξειδωτική σταθερότητα εκφράζει την ευαισθησία ενός τροφίμου ή φυτικού ελαίου στην οξείδωση των λιπιδίων του, η οποία προκαλεί την εμφάνιση ταγγής οσμής και γεύσης. Έτσι, η μέθοδος Rancimat επιδιώκει να προβλέψει το χρονικό διάστημα που χρειάζεται προκειμένου να ταγγίσει ένα δείγμα ελαίου. Η ανάλυση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύγκριση διαφόρων ελαίων ως προς την διάρκεια ζωής τους, για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των αντιοξειδωτικών καθώς και για την αξιολόγηση των διεργασιών ραφινάρισματος λιπών και ελαίων. Γενικά, η μέθοδος Rancimat είναι μια αυτοματοποιημένη μέθοδος η οποία επιτρέπει τον προσδιορισμό του χρόνου επαγωγής. Ως χρόνος επαγωγής ορίζεται ο χρόνος πριν από την ταχεία αύξηση της οξείδωσης των λιπιδίων. Όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος επαγωγής, τόσο πιο σταθερό είναι το έλαιο.^[43]

Η αρχή λειτουργίας του οργάνου Rancimat βασίζεται στον προσδιορισμό της αγωγιμότητας. Πιο συγκεκριμένα με την μέθοδο Rancimat επιτυγχάνεται οξείδωση των μορίων των λιπαρών οξέων του δείγματος ελαίου, μέσω της συνεχόμενης θέρμανσης και της συνεχούς ροής αέρα που διοχετεύεται σε αυτό. Τα αρχικά προϊόντα οξείδωσης που παράγονται είναι τα υπεροξειδία, ενώ τα δευτερεύοντα είναι πτητικά οξέα όπως το φορμικό οξύ και το οξικό οξύ. Τα πτητικά οξέα μεταβιβάζονται μέσω ενός σωλήνα από το δοχείο του δείγματος(ελαίου) σε ένα δοχείο το οποίο περιέχει απιονισμένο νερό. Έτσι μεταβάλλεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα του νερού η οποία μετρείται με ειδικό ηλεκτρόδιο. Ο χρόνος που

μεσολαβεί έως τον σχηματισμό των δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης ορίζεται ως ο χρόνος επαγωγής της οξείδωσης.^[44]



Εικόνα 2. Αρχή λειτουργίας του rancimat

Η μέτρηση της αγωγιμότητας με το όργανο Rancimat καταγράφεται συνεχώς σε καταγραφικό χαρτί και τελικά προκύπτει η καμπύλη οξείδωσης για κάθε δείγμα, η οποία υποδεικνύει την αγωγιμότητα σε ένα εύρος 0-200 $\mu\text{Siemens/cm}$ σε σχέση με τον χρόνο(h). Η θερμοκρασία της συσκευής μπορεί να ρυθμιστεί μεταξύ 50-200°C και η ροή του αέρα μεταξύ 4-25 lt/h. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την μέθοδο Rancimat έχουν καλή συσχέτιση όσο αφορά τις τιμές των υπεροξειδίων κατά την αποθήκευση ελαίου σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο τα αποτελέσματα αυτά δεν ανταποκρίνονται πλήρως σε πραγματικές συνθήκες θερμικής επεξεργασίας (τηγάνισμα, φούρνος). Αυτό συμβαίνει διότι τα δευτερεύοντα προϊόντα της οξείδωσης που παράγονται κατά την θέρμανση στο όργανο είναι διαφορετικά από αυτά που σχηματίζονται κατά το τηγάνισμα. Στην τελευταία περίπτωση ,τα δευτερεύοντα προϊόντα είναι κυρίως υδροϋπεροξειδία, καρβονυλικά μόρια και άλλα πολικά προϊόντα^[45].

4.3 Πλεονεκτήματα μεθόδου Rancimat

α) Η μέθοδος Rancimat συγκριτικά με άλλες μεθόδους προσδιορισμού της οξειδωτικής σταθερότητας, όπως η μέθοδος του ενεργού οξυγόνου, είναι μια γρήγορη μέθοδος που δεν απαιτεί παρακολούθηση κατά την διάρκεια του πειράματος. Αντιθέτως, με τη μέθοδο του ενεργού οξυγόνου απαιτείται ο προσδιορισμός του αριθμού υπεροξειδίων σε περιοδικά διαστήματα.

β) Ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δεν χρειάζεται οργανικούς διαλύτες που κοστίζουν ακριβά, όπως η μέθοδος του ενεργού οξυγόνου.

γ) Η μέθοδος προσφέρει επίσης μεγάλη ακρίβεια αποτελεσμάτων. Πειραματικά έχει αποδειχθεί η ύπαρξη υψηλής συσχέτισης μεταξύ της σταθερότητας των ελαίων που προσδιορίστηκε με την μέθοδο Rancimat και της σταθερότητας που μετρήθηκε με μέθοδο προσδιορισμού των υπεροξειδίων σε έλαιο που αποθηκεύτηκε στους 20°C^[46].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Το πειραματικό κομμάτι της εν λόγω εργασίας αφορά τον εμπλουτισμό επιλεγμένων ελαίων με β-καροτένιο το οποίο προέρχεται από φαρμακευτικά προϊόντα συμπληρώματος διατροφής, με σκοπό να προσδιοριστεί η επίδραση του εμπλουτισμού κατά τη θέρμανση.

5.1 Σκοπός

Σκοπός της εν λόγω πτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη της αντιοξειδωτικής δράσης του β-καροτενίου κατά τη χρήση του για τον εμπλουτισμό σε επιλεγμένα έλαια με σκοπό τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του αλλά και τη συμπεριφορά του κατά τη θέρμανση. Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκε η εκτέλεση σειράς πειραμάτων επιταχυνόμενης φθοράς, με σκοπό να προσδιοριστεί η συμπεριφορά των εμπλουτισμένων ελαίων υπό διαφορετικές συνθήκες θέρμανσης για επιλεγμένα χρονικά διαστήματα. Με βάση τα αποτελέσματα από τα πειράματα επιταχυνόμενης φθοράς, θα μπορέσουν να εξαχθούν συμπεράσματα για τον σχεδιασμό ενός νέου εμπλουτισμένου προϊόντος – ελαίου για το οποίο θα μπορεί να προταθεί η χρήση του σε συγκεκριμένες συνθήκες, είτε όσον αφορά την αποθήκευση και τη μεταφορά του, είτε όσον αφορά το μαγείρεμα. Για τη μελέτη του β-καροτενίου επιλέχθηκε πυρηνέλαιο καθώς είναι ένα έλαιο με σημαντικό οικονομικό ενδιαφέρον. Συγκαταλέγεται στα ελαιόλαδα με την χαμηλότερη τιμή, προσφέροντας την βέλτιστη αξία (σύμφωνα με το κόστος του). Το πυρηνέλαιο συνιστά λάδι κατάλληλο για μαγείρεμα, τηγάνισμα ή την μίξη σε σαλάτες. Επιλέχθηκε επίσης σησαμέλαιο, ένα έλαιο με υψηλή περιεκτικότητα σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα αλλά και σε αντιοξειδωτικές ουσίες, το οποίο ωστόσο οξειδώνεται εύκολα σε υψηλές θερμοκρασίες, αφού παρουσιάζει χαμηλό σημείο καπνού.

5.2 Υλικά και Όργανα

A. Έλαια

- Πυρηνέλαιο
- Σησαμέλαιο

B. Υλικά Εργαστηρίου

- Ογκομετρικοί κύλινδροι
- Σιφώνια μιας χρήσης των 10mL
- Ποτήρια ζέσεως
- Ψηφιακός ζυγός

Γ. Όργανα

- Φασματοφωτόμετρο CDR FOODLAB TOUCH (προσδιορισμός υπεροξειδίων και ρ-ανισιδίνης)
- Συσκευή metrohm Rancimat 743
- 2 Φούρνοι -τυπικοί κλίβανοι Thermansys με προγραμματισμό χρόνου
- Λογισμικό επεξεργασίας (origin pro 8, Rancimat 743, excel ms)

5.3 Παρασκευή εμπλουτισμένων διαλυμάτων

Αρχικά 90 mL πυρηνέλαιου προστέθηκαν με την βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου σε ένα γυάλινο βαζάκι. Προστέθηκε επίσης ποσότητα β-καροτενίου ίση με 15 mg, μέσω διάνοιξης της κάψουλας του φαρμακευτικού συμπληρώματος με αιχμηρό μαχαίρι. Ακολούθησε έντονη ανάδευση για 2 με 3 λεπτά προκειμένου να διαλυθεί η ποσότητα του β-καροτενίου στο δείγμα του ελαίου. Η ποσότητα του β-καροτενίου αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 160 ppm. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για το σησαμέλαιο.

5.4 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας της θέρμανσης των ελαίων

Παρασκευάστηκαν, όπως αναφέρθηκε παραπάνω (Παράγραφος 5.3), δείγματα εμπλουτισμένου πυρηνέλαιου και σησαμελαίου με β-καροτένιο σε γυάλινα μικρά βάζα. Τέθηκε σε λειτουργία ο φούρνος, ο οποίος θερμάνθηκε στις επιλεγμένες θερμοκρασίες (60°C και 85°C) και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν τα 4 δείγματα των εμπλουτισμένων ελαίων, με την εξής κωδικοποίηση: Α (αμιγές πυρηνέλαιο), Β (εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο), Γ (αμιγές σησαμέλαιο) και Δ (εμπλουτισμένο σησαμέλαιο). Τα δείγματα αυτά θερμάνθηκαν υπό σταθερή θερμοκρασία για συνολική διάρκεια 72 h, ενώ ανά τακτά χρονικά διαστήματα συλλέχθηκαν μικρές ποσότητες δειγμάτων για περαιτέρω αναλύσεις. Συγκεκριμένα, τα χρονικά διαστήματα που επιλέχθηκαν για λήψη δειγμάτων κατά τη θέρμανση των ελαίων στους 60°C ήταν: 5h, 24h, 30h, 48h, 60h και 72h, ενώ κατά τη θέρμανση των ελαίων στους 85°C ήταν: 1h, 3h, 12h, 24h, 36h, 50h, 60h και 72h, αντίστοιχα. Ο λόγος για τον οποίο η λήψη των δειγμάτων στους 85°C έγινε σε συντομότερα χρονικά διαστήματα σε σχέση με τους 60°C ήταν ο καλύτερος έλεγχος των οξειδωτικών μεταβολών που συμβαίνουν σε υψηλές θερμοκρασίες θέρμανσης. Τέλος για όλα τα δείγματα μετρήθηκαν ο αριθμός υπεροξειδίων και η τιμή της π-ανισιδίνης με το φασματοφωτόμετρο CDR FOODLAB TOUCH.

Το CDR FOODLAB είναι ένα φασματοφωτόμετρο το οποίο μπορεί να αναλύσει βασικούς ποιοτικούς παράγοντες όπως η οξύτητα, τα υπεροξείδια, η π-ανισιδίνη και τα φαινολικά. Χρησιμοποιεί έτοιμα πρότυπα αντιδραστήρια μειώνοντας αποτελεσματικά τον χρόνο επεξεργασίας του δείγματος άλλα και το κόστος της ανάλυσης. Ο αριθμός υπεροξειδίων ενός δείγματος ελαίου μπορεί να προσδιοριστεί μέσω της οξείδωσης του Fe^{2+} . Πιο συγκεκριμένα, τα υπεροξείδια του δείγματος οξειδώνουν τα ιόντα Fe^{2+} και τα ιόντα Fe^{3+} που προκύπτουν από την οξείδωση ομαδοποιούνται και σχηματίζουν ένα καφέ σύμπλοκο. Η χρωματομετρική ένταση του συμπλόκου που μετράται στα 505 nm είναι ευθέως ανάλογη με τη συγκέντρωση της τιμής των υπεροξειδίων στο δείγμα. Τα αποτελέσματα για τον αριθμό υπεροξειδίων εκφράζονται σε $meqO_2/Kg$.

Επίσης μπορεί να μετρηθεί και ο αριθμός της π-ανισιδίνης ο οποίος βασίζεται στην μέτρηση της συγκέντρωσης των αλδεϋδών. Οι αλδεϋδες που είναι δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης αντιδρούν με την π-ανισιδίνη και σχηματίζουν ενώσεις κίτρινου χρώματος που εμφανίζουν μέγιστο απορρόφησης στα 350 nm. Η συγκέντρωση της π-ανισιδίνης είναι ανάλογη της απορρόφησης της ακτινοβολίας στα 350 nm^[48].

5.4.1 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας Rancimat

Με την βοήθεια του οργάνου Rancimat προσδιορίστηκε η οξειδωτική σταθερότητα του εμπλουτισμένου πυρηνέλαιου και σησαμέλαιου σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες, συγκεκριμένα στους 85°C, 110°C και 121,6°C. Με χρήση σιφωνίου μιας χρήσης μεταφέρθηκε προζυγισμένη ποσότητα περίπου 3 g από όλα τα δείγματα ελαίων (Α, Β, Γ και Δ) μέσα στο πλαστικό δοχείο αντίδρασης του οργάνου Rancimat. Το δοχείο αντίδρασης πρέπει να είναι πλυμένο και καλά στεγνό. Στη συνέχεια μέσω ογκομετρικού κυλίνδρου μεταφέρθηκε ποσότητα 60 mL απεσταγμένου νερού σε κάθε δοχείο αντίδρασης. Ακολούθησε η συναρμολόγηση του οργάνου, η οποία απαιτεί προσεκτικούς χειρισμούς για την τοποθέτηση των φλαντζών, βιδών και άλλων εξαρτημάτων, όπως αναγράφεται αναλυτικά στο βιβλίο χρήσης του Rancimat. Τα δοχεία αντίδρασης που περιέχουν τα 3 g των δειγμάτων ελαίου τοποθετήθηκαν σε συγκεκριμένες θέσεις, αντίστοιχες με αυτές που καταγράφονται στο λογισμικό του Rancimat στον υπολογιστή. Ρυθμίζονται επίσης και οι θερμοκρασίες επεξεργασίας των δειγμάτων. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας της μεθόδου Rancimat ελήφθησαν 3 διαφορετικές καμπύλες που παρουσιάζουν την αγωγιμότητα των δειγμάτων εμπλουτισμένων και μη σε σχέση με τον χρόνο, για κάθε επιλεγμένη θερμοκρασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ -ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

6.1 Αποτελέσματα μετρήσεων εμπλουτισμένων ελαίων μετά από θέρμανση

Όπως αναφέρθηκε και στο υποκεφάλαιο 2.4, τα υπεροξειδία είναι πρωτογενή προϊόντα οξείδωσης και ο αριθμός υπεροξειδίων αποτελεί το μέτρο του βαθμού οξείδωσης του ελαίου, σε πρωταρχικό στάδιο. Η τιμή της π-ανισιδίνης συσχετίζεται με την ποσότητα των δευτερογενών προϊόντων της οξείδωσης (αλδεϋδών) και γενικά αποτελεί καλύτερο δείκτη της οξείδωσης των λιπαρών οξέων σε σχέση με τα ασταθή υπεροξειδία.

Στους Πίνακες 3, 4 παρουσιάζονται οι πειραματικές τιμές του αριθμού υπεροξειδίων και π-ανισιδίνης για το εμπλουτισμένο σησαμέλαιο, μετά από θέρμανση στους 85°C και 60°C, για τα επιλεγμένα χρονικά διαστήματα.

Πίνακας 3. Μετρήσεις αριθμού υπεροξειδίων (pν) και p-ανισιδίνης για το σησαμέλαιο στους 85 °C.

Εμπλουτισμένο Σησαμέλαιο			Αμιγές Σησαμέλαιο	
Time (h)	pν(meqO2/Kg)	p -anisidine	pν(meqO2/Kg)	p -anisidine
0	24,6	1,8	24,4	1,8
1	56,2	1,7	38,9	1,7
3	181,1	1,5	48,9	1,5
12	123,2	1,5	99,4	1,3
24	158,9	1,3	144,5	0,8
36	189,6	1,1	178,4	1,1
50	345,9	1	212,5	1,8
60	549,2	1,1	224	2,9
72	550	1	298	3,1

Πίνακας 4. Μετρήσεις αριθμού υπεροξειδίων (pν) και p-ανισιδίνης για το σησαμέλαιο στους 60 °C.

Εμπλουτισμένο Σησαμέλαιο			Αμιγές Σησαμέλαιο	
Time (h)	pν(meqO2/Kg)	p -anisidine	pν(meqO2/Kg)	p -anisidine
0	24,6	1,9	24,4	1,8
5	36,4	1,5	33,8	1,5
24	41,2	1,5	49,4	1,3
30	48,4	1,2	89,3	1,3
48	50,3	1,2	90,2	1,3
60	58,9	1,2	112,8	1,5
72	61,4	1,1	116	1,8

Στους Πίνακες 5, 6 παρουσιάζονται οι πειραματικές τιμές του αριθμού υπεροξειδίων και π-ανισιδίνης για το εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο, μετά από θέρμανση στους 85°C και 60°C, για τα επιλεγμένα χρονικά διαστήματα.

Πίνακας 5. Μετρήσεις αριθμού υπεροξειδίων (ρν) και ρ-ανισιδίνης για το πυρηνέλαιο στους 85 °C.

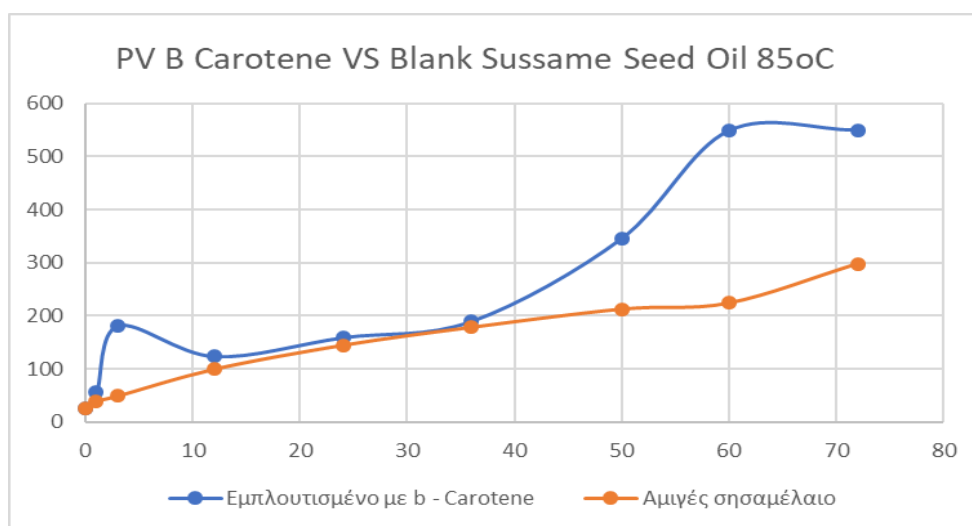
Εμπλουτισμένο Πυρηνέλαιο			Αμιγές Πυρηνέλαιο	
Time(h)	ρν(meqO2/Kg)	ρ -anisdine	ρν(meqO2/Kg)	ρ -anisdine
0	20,2	2,8	20,2	2,9
1	25,2	2,4	26,7	2,6
3	56,8	2,2	32,6	2,4
12	89,6	2,4	48,9	2,8
24	101,8	2,8	67,8	3,9
36	120,6	2,8	93,8	4,1
50	132,4	2,5	156,8	3,8
60	199,8	2,3	212,5	3,3
72	220	2,1	328	2,6

Πίνακας 6. Μετρήσεις αριθμού υπεροξειδίων (ρν) και ρ-ανισιδίνης για το πυρηνέλαιο στους 60 °C.

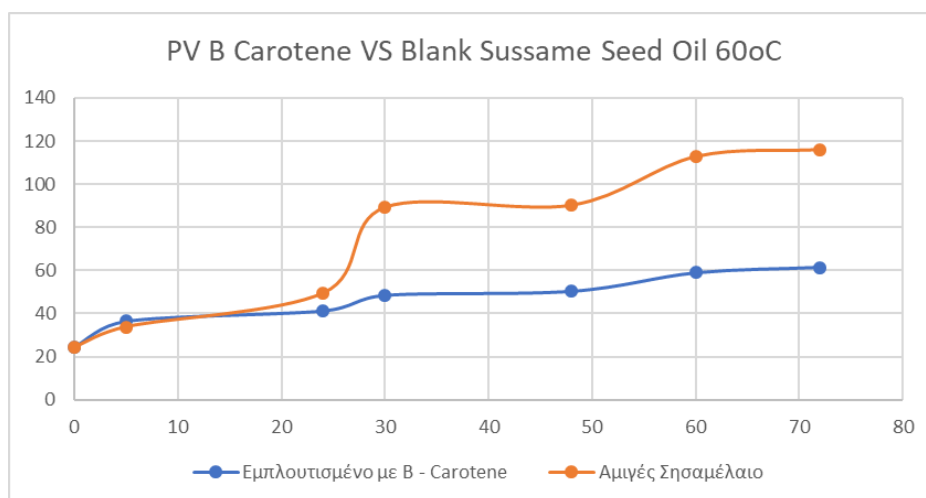
Εμπλουτισμένο Πυρηνέλαιο			Αμιγές Πυρηνέλαιο	
Time(h)	ρν(meqO2/Kg)	ρ -anisdine	ρν(meqO2/Kg)	ρ -anisdine
0	20,2	2,8	20,2	2,9
5	26,4	2,6	28,9	2,7
24	38,7	2,2	39,3	2,4
30	43,4	1,9	48,4	2,3
48	48,9	1,9	54,6	2,5
60	52,3	1,9	65,9	2,4
72	65,8	1,9	89,9	2,2

6.2 Διαγράμματα μεταβολής του αριθμού υπεροξειδίων και της p-ανισιδίνης σε σχέση με τον χρόνο για τα εμπλουτισμένα και αμιγή δείγματα.

Στα Διαγράμματα 1 και 2 παρουσιάζονται οι μεταβολές του αριθμού υπεροξειδίων, σε σχέση με τον χρόνο, για το εμπλουτισμένο και αμιγές σησαμέλαιο.

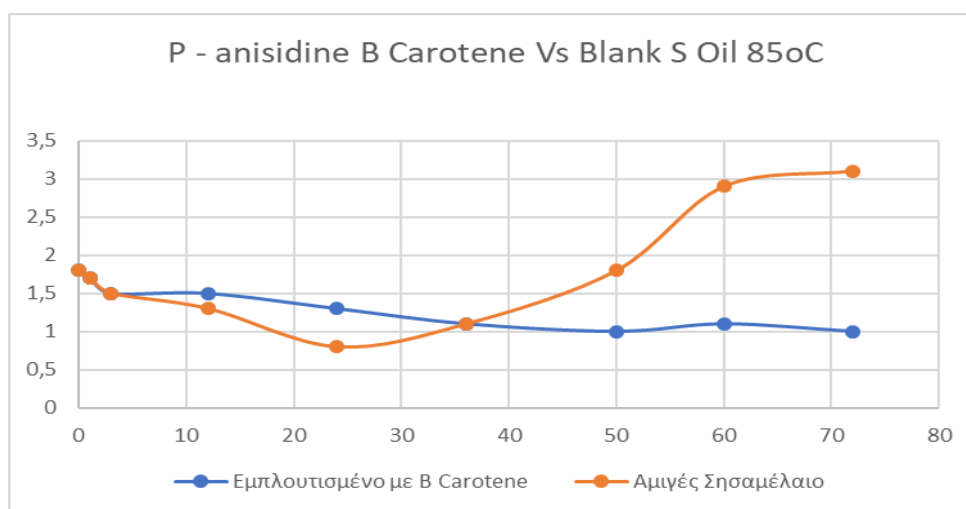


Διάγραμμα 1. Μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης (h) στους 85 °C για το αμιγές και το εμπλουτισμένο σησαμέλαιο.

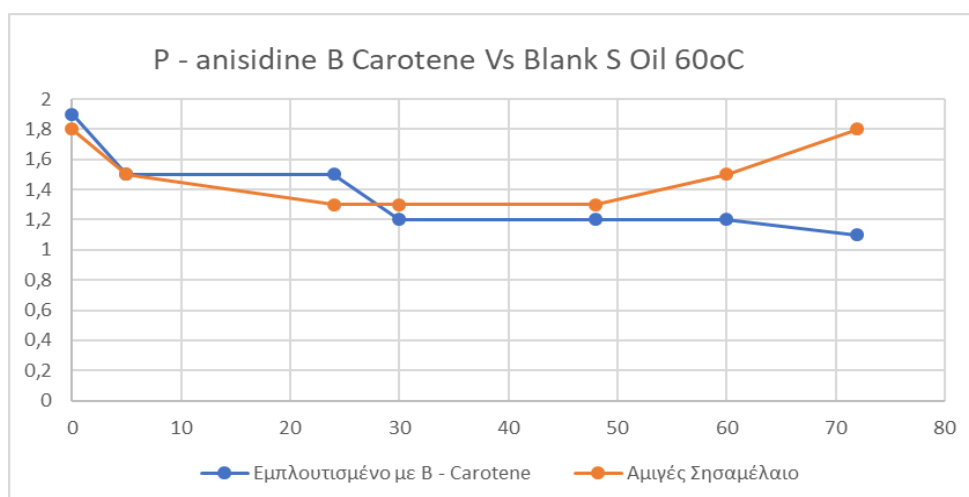


Διάγραμμα 2. Μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης (h) στους 60 °C για το αμιγές και το εμπλουτισμένο σησαμέλαιο.

Στα Διαγράμματα 3 και 4 παρουσιάζονται οι μεταβολές της p-ανισιδίνης, σε σχέση με τον χρόνο, για το εμπλουτισμένο και αμιγές σησαμέλαιο.

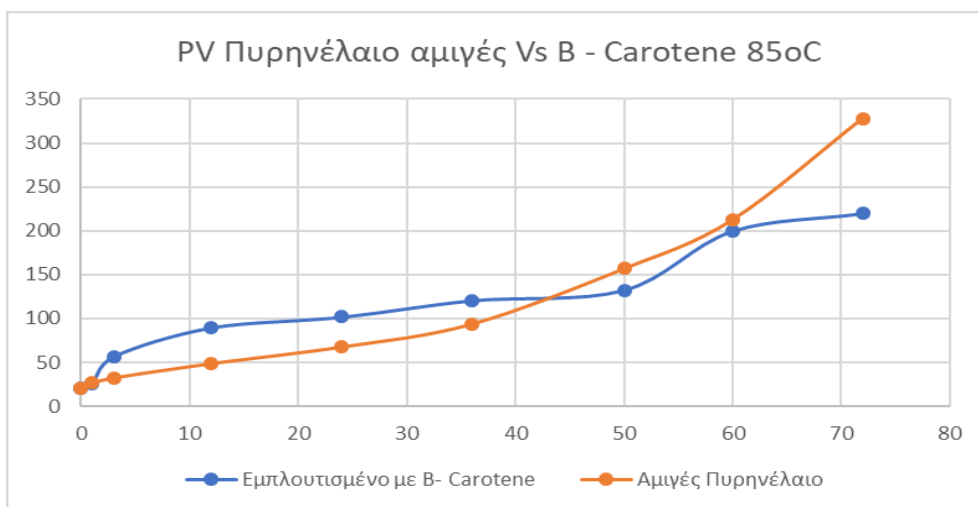


Διάγραμμα 3. Μεταβολή της p-ανισιδίνης συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης (h) στους 85 °C για το αμιγές και το εμπλουτισμένο σησαμέλαιο.

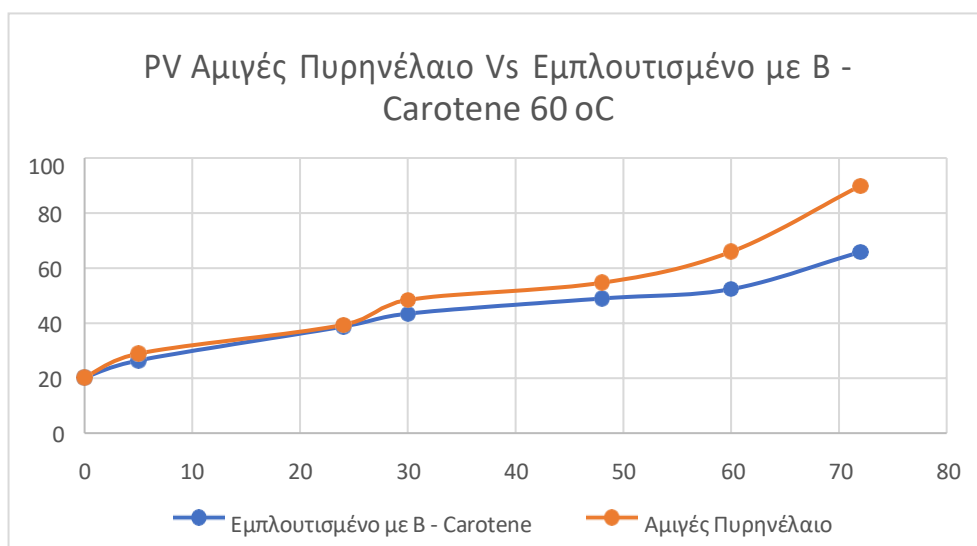


Διάγραμμα 4. Μεταβολή της p-ανισιδίνης συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης (h) στους 60 °C για το αμιγές και το εμπλουτισμένο σησαμέλαιο.

Στα Διαγράμματα 5 και 6 παρουσιάζονται οι μεταβολές του αριθμού υπεροξειδίων, σε σχέση με τον χρόνο, για το εμπλουτισμένο και αμιγές πυρηνέλαιο.

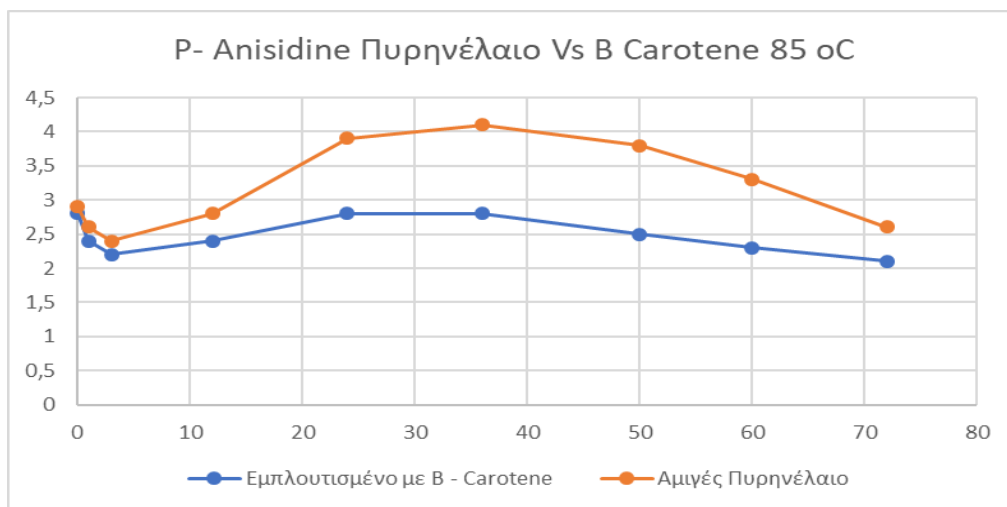


Διάγραμμα 5. Μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης (h) στους 85 °C για το αμιγές και το εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο.

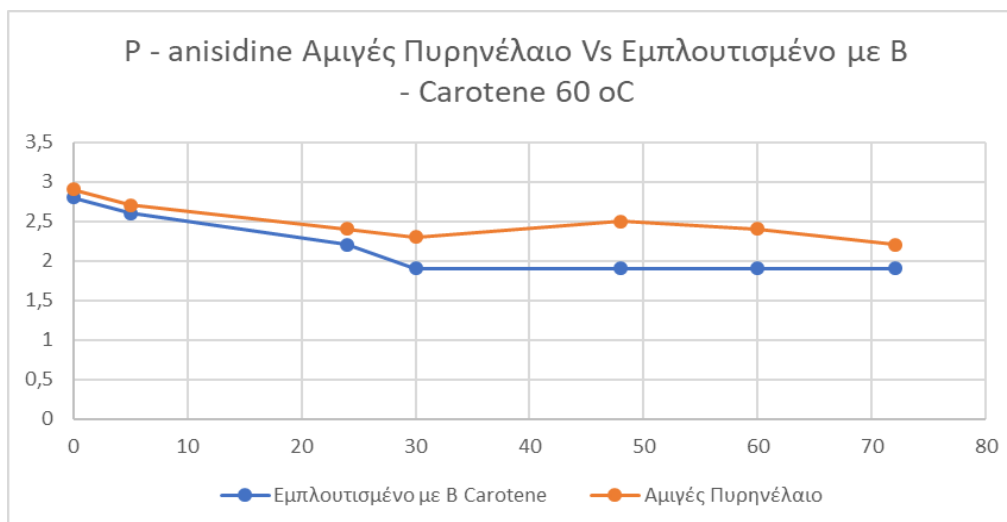


Διάγραμμα 6. Μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης (h) στους 60 °C για το αμιγές και το εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο.

Στα Διαγράμματα 7 και 8 παρουσιάζονται οι μεταβολές της p-ανισιδίνης, σε σχέση με τον χρόνο, για το εμπλουτισμένο και αμιγές πυρηνέλαιο.



Διάγραμμα 7. Μεταβολή της π-ανισιδίνης συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης (h) στους 85 °C για το αμιγές και το εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο.



Διάγραμμα 8. Μεταβολή της π-ανισιδίνης συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης (h) στους 60 °C για το αμιγές και το εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο.

6.3 Υπολογισμός αποτελεσματικότητας προστασίας

Με βάση τα αποτελέσματα των Πινάκων που δίνονται στο κεφάλαιο 6.1, έγινε ο υπολογισμός της αποτελεσματικότητας προστασίας προκειμένου να ληφθούν συμπεράσματα για την δράση του β-καροτενίου κατά την οξείδωση του σησαμέλαιου και πυρηνέλαιου. Πιο συγκεκριμένα, μέσω του υπολογισμού της αποτελεσματικότητας προστασίας, γίνεται σύγκριση των τιμών του αριθμού υπεροξειδίων και της π-ανισιδίνης του εμπλουτισμένου ελαίου με τις αντίστοιχες τιμές του αμιγούς ελαίου. Έτσι εξάγονται συμπεράσματα για την αντιοξειδωτική δράση ή μη του β-καροτενίου σε κάθε θερμοκρασία και για κάθε έλαιο.

Ο υπολογισμός της αποτελεσματικότητας προστασίας γίνεται σύμφωνα με τους παρακάτω τύπους :

(Τιμή PV αμιγούς – τιμή P_v εμπλουτισμένου / τιμή PV αμιγούς) * 100 (Τύπος 1)

(Τιμή π- ανισιδίνης αμιγούς - τιμή εμπλουτισμένου / τιμή π-ανισιδίνης αμιγούς) * 100 (Τύπος 2)

Πίνακας 7. Προστασία στην οξείδωση κατά τη θέρμανση στους 85°C

Εμπλουτισμός με β-καροτενιο	Προστασία κατά της οξείδωσης στις πρώτες 36 ώρες	Προστασία κατά της παρατεταμένης οξείδωσης στις 72 ώρες
Πυρηνέλαιο	-28,6	32,9
Σησαμέλαιο	-6,3	-84,6

Πίνακας 8. Προστασία στην οξείδωση κατά τη θέρμανση στους 60°C

Εμπλουτισμός με β-καροτενιο	Προστασία κατά της οξείδωσης στις πρώτες 30 ώρες	Προστασία κατά της παρατεταμένης οξείδωσης στις 72 ώρες
Πυρηνέλαιο	10,3	26,8
Σησαμέλαιο	45,8	47,1

Πίνακας 9. Παρεμπόδιση παραγωγής p-ανισιδίνης κατά την θέρμανση στους 85°C

Εμπλουτισμός με β-καροτενιο	Προστασία κατά της οξείδωσης στις πρώτες 36 ώρες	Προστασία κατά της παρατεταμένης οξείδωσης στις 72 ώρες
Πυρηνέλαιο	31,7	19,2
Σησαμέλαιο	0,0	67,7

Πίνακας 10. Παρεμπόδιση παραγωγής p-ανισιδίνης κατά την θέρμανση στους 60°C

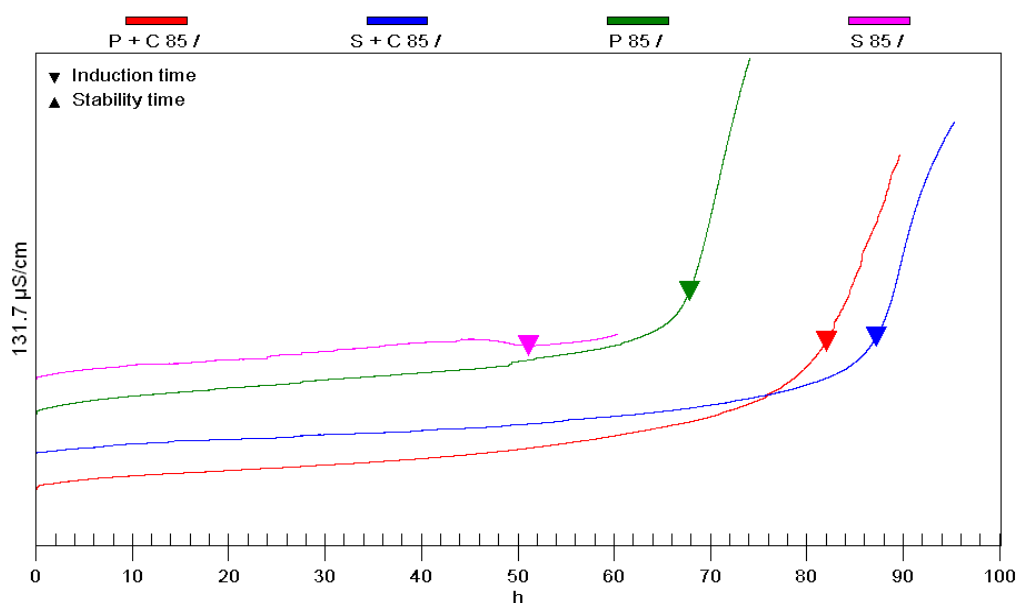
Εμπλουτισμός με β-καροτενιο	Προστασία κατά της οξείδωσης στις πρώτες 30 ώρες	Προστασία κατά της παρατεταμένης οξείδωσης στις 72 ώρες
Πυρηνέλαιο	17,4	13,6
Σησαμέλαιο	7,7	38,9

Παρατηρήσεις :

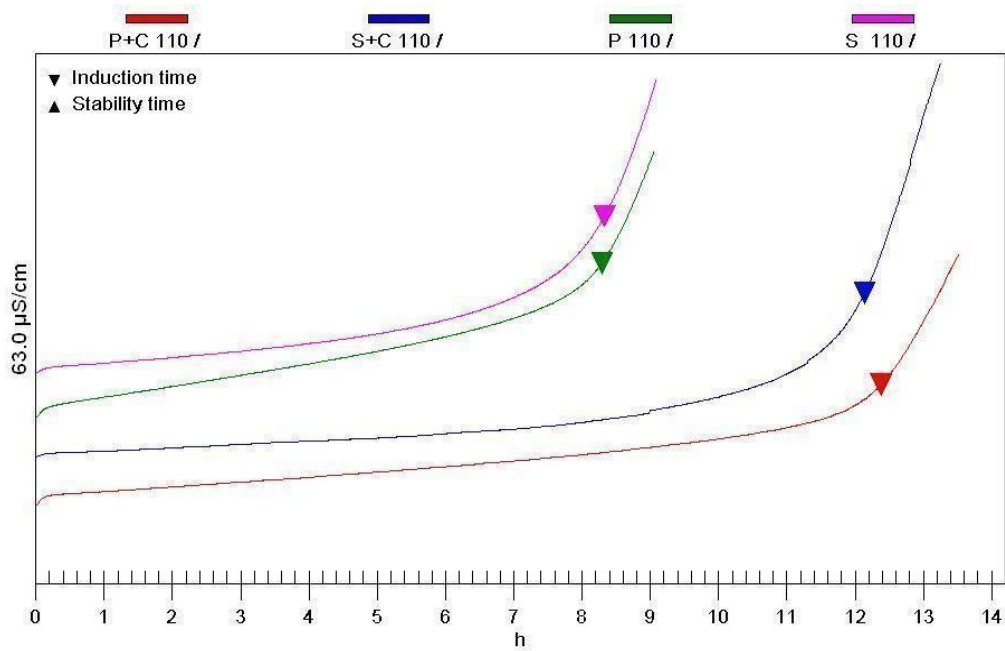
Σύμφωνα με τους πίνακες 7 και 8 για το πυρηνέλαιο παρατηρείται ότι η προστασία στις 72 ώρες οξείδωσης (παρεμπόδιση παραγωγής υπεροξειδίων) είναι αυξημένη σε σχέση με τις 36 ώρες κάτι το οποίο μπορεί να οφείλεται στην διάσπαση των υπεροξειδίων σε άλλες ενώσεις. Αντίθετα στους πίνακες 9 και 10 η παρεμπόδιση παραγωγής p-ανισιδίνης για το πυρηνέλαιο είναι μειωμένη στις 72 ώρες σε σχέση με τις 36 ώρες εξαιτίας της παρατεταμένης οξείδωσης του ελαίου άρα και της μείωσης

της δραστηριότητας του αντιοξειδωτικού. Όσον αφορά το σησαμέλαιο η προστασία οξείδωσης στις 72 ώρες (Πίνακας 7) είναι μειωμένη κατά περίπου 80 % κάτι το οποίο υποδεικνύει την πλήρη οξείδωση-καταστροφή του δείγματος. Ωστόσο σε χαμηλότερη θερμοκρασία, στους 60°C, παρατηρείται από τους πίνακες 8 και 10 ότι η αποτελεσματικότητα προστασίας για το σησαμέλαιο τόσο του αριθμού υπεροξειδίων όσο και της π-ανισιδίνης είναι αυξημένη στις 72 ώρες σε σχέση με τις 36. Από τα παραπάνω θα μπορούσε να παρατηρηθεί ότι η αντιοξειδωτική δράση του β-καροτενίου είναι αυξημένη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες(60°C).

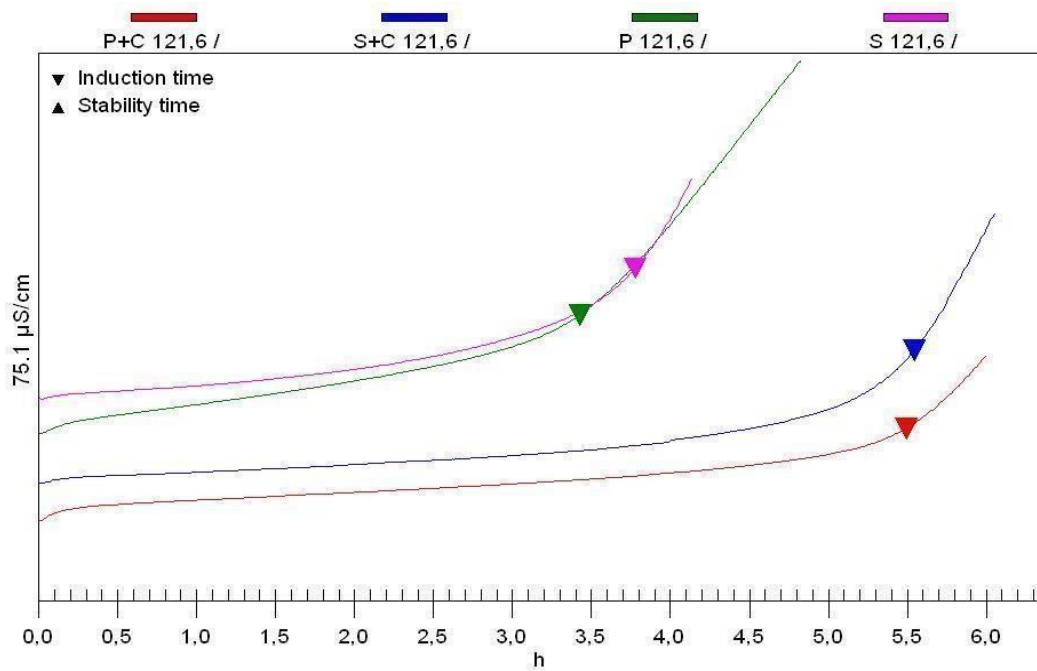
6.4 Αποτελέσματα Rancimat



Διάγραμμα 9. Μεταβολή αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης στους 85°C για το εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο, σησαμέλαιο και τα αμιγή έλαια.



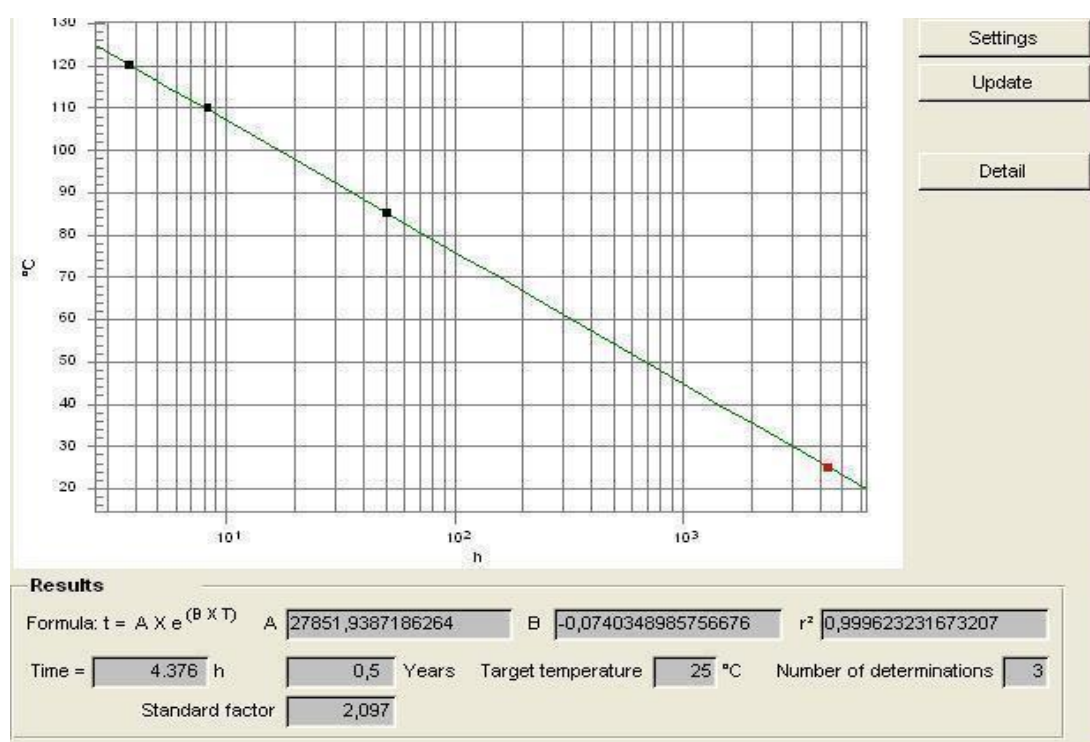
Διάγραμμα 10. Μεταβολή αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης στους 110°C για το εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο, σησαμέλαιο και τα αμιγή έλαια.



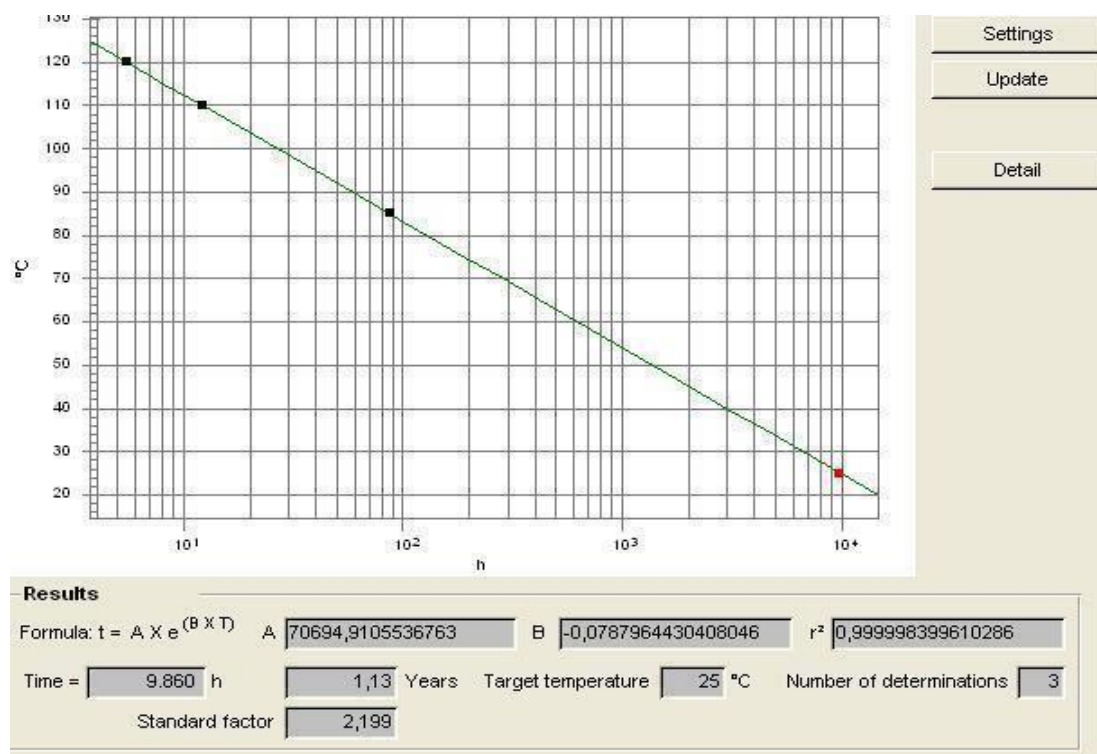
Διάγραμμα 11. Μεταβολή αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου οξείδωσης στους 121,6°C για το εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο, σησαμέλαιο και τα αμιγή έλαια.

6.5 Λογαριθμικά διαγράμματα Rancimat

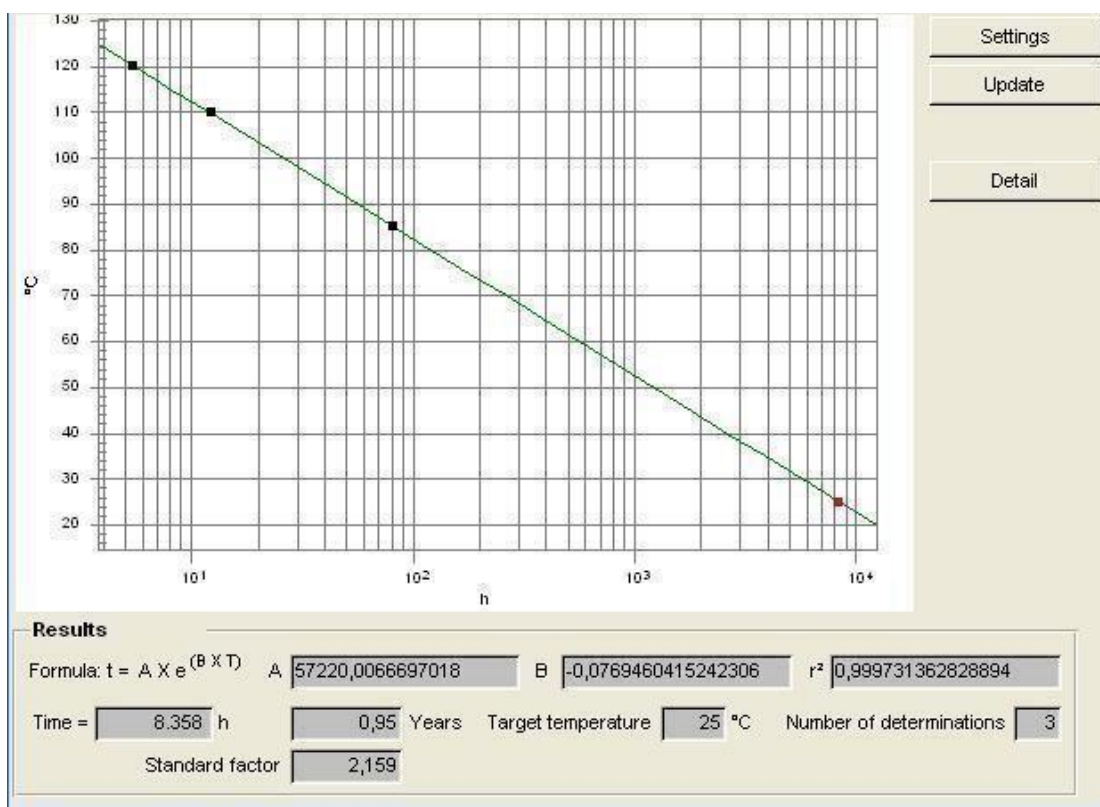
Παρακάτω παρατίθενται τα λογαριθμικά διαγράμματα για το αμιγές σησαμέλαιο, το αμιγές πυρηνέλαιο και τα αντίστοιχα εμπλουτισμένα έλαια με β-καροτένιο,. Για τον σχεδιασμό των διαγραμμάτων χρησιμοποιήθηκαν πληροφορίες από τις καμπύλες αγωγιμότητας-χρόνου που παρουσιάστηκαν παραπάνω. Λαμβάνοντας υπόψη τις διαφορετικές χρονικές τιμές στις οποίες παρατηρείται η οξείδωση (χρόνοι επαγωγής, εκεί που γίνεται αντιληπτή η απότομη μεταβολή της αγωγιμότητας στο Rancimat), για τις διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας, κατασκευάστηκαν τα λογαριθμικά διαγράμματα 12 ,13 ,14 και 15. Κάθε λογαριθμικό διάγραμμα περιλαμβάνει 3 σημεία τα οποία αντιστοιχούν στις 3 θερμοκρασίες 85 °C, 110 °C και 121,6°C που μελετήθηκαν στο Rancimat, καθώς και τον αντίστοιχο χρόνο επαγωγής (induction time), στον οποίο κάθε μελετώμενο έλαιο παρουσίασε οξειδωτική φθορά για τη δεδομένη θερμοκρασία. Τα παραπάνω σημεία συνδυάζονται με βάση μια φόρμουλα που αναπτύσσει το λογισμικό του Rancimat και προκύπτει μια βέλτιστη συνάρτηση (θερμοκρασίας και χρόνου οξείδωσης), μέσα από την οποία μπορούν να γίνουν προβλέψεις για τον χρόνο οξείδωσης του κάθε ελαίου σε συγκεκριμένη θερμοκρασία επεξεργασίας ή αποθήκευσης. Πιο συγκεκριμένα, από τα διαγράμματα αυτά προκύπτουν οι προβλέψεις για την διάρκεια ζωής του κάθε ελαίου κατά την συντήρησή του στους 25°C.



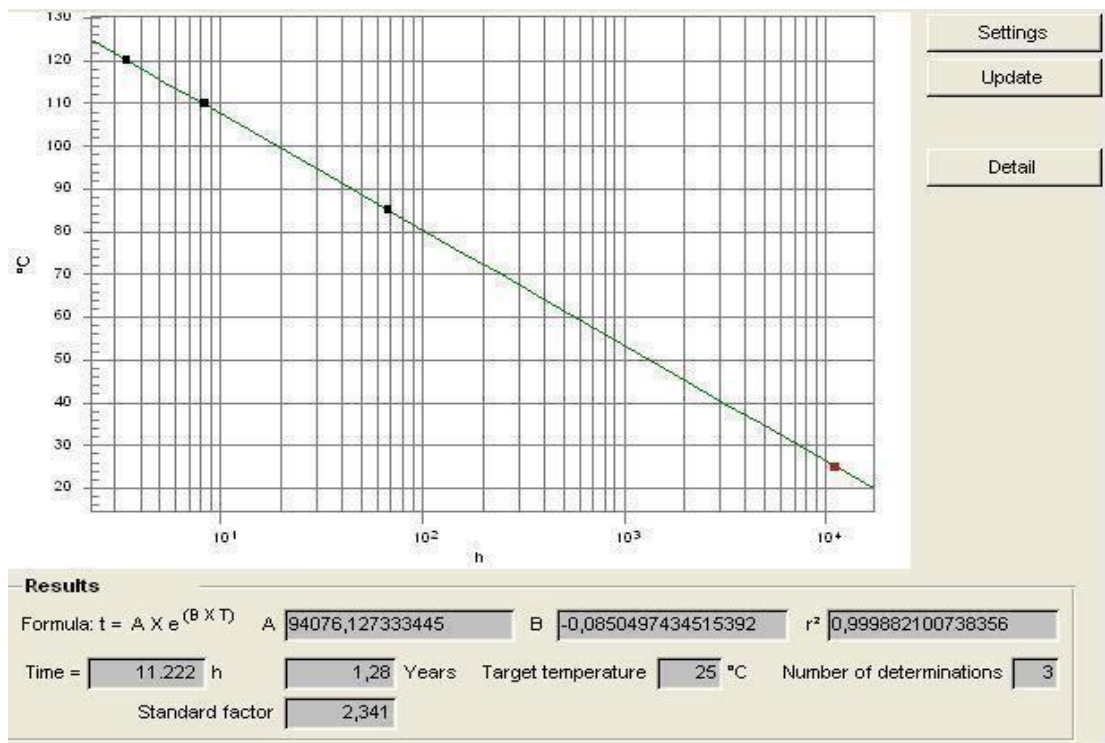
Διάγραμμα 12. Μοντέλο πρόβλεψης της διάρκειας ζωής του αμιγούς σησαμελαίου κατά την συντήρησή του στους 25°C .



Διάγραμμα 13. Μοντέλο πρόβλεψης της διάρκειας ζωής του εμπλουτισμένου με β-καροτένιο σιγαμελαίου κατά την συντήρησή του στους 25°C .



Διάγραμμα 14. Μοντέλο πρόβλεψης της διάρκειας ζωής του αμιγούς πυρηνέλαιου κατά την συντήρησή του στους 25°C .



Διάγραμμα 15. Μοντέλο πρόβλεψης της διάρκειας ζωής του εμπλουτισμένου με β-καροτένιο πυρηνέλαιου κατά την συντήρησή του στους 25°C

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 Συμπεράσματα σχετικά με τα πειράματα σε κλίβανο.

Συγκεκριμένα, το β-καροτένιο μολονότι στις χαμηλές θερμοκρασίες φαίνεται να δρα ανασταλτικά σχετικά με την οξείδωση στα έλαια και την παραγωγή υπεροξειδίων, εντούτοις στις υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται μεγάλη διαφοροποίηση ως προς τη δράση του. Σε θερμοκρασίες άνω των 70°C είναι γνωστό πως το β-καροτένιο διασπάται και παράγει μείγμα αρωματικών χημικών ενώσεων, πολλές από τις οποίες μάλιστα έχουν ενοχοποιηθεί και για καρκινογόνο δράση^[49]. Ομοίως και στα εν λόγω πειράματα παρατηρήθηκε όχι μόνο ελάττωση της αντιοξειδωτικής δράσης για το β-καροτένιο στις υψηλές θερμοκρασίες, αλλά αντίθετα οι τιμές του αριθμού υπεροξειδίων ήταν σημαντικά αυξημένες (σχεδόν διπλάσιες) σε σχέση με τις αντίστοιχες που παρατηρήθηκαν στα αμιγής έλαια.

Συνεπώς, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως σε θερμοκρασία 85°C, είναι πιθανόν το καροτένιο να διασπάται μέσα στο έλαιο προς παράγωγα τα οποία αυξάνουν το συνολικό περιεχόμενο υπεροξειδίων του ελαίου. Ανάλογα αποτελέσματα δεν προκύπτουν από τις μετρήσεις για την π-ανισιδίνη, καθώς φαίνεται πως οι τιμές της γενικά σταθεροποιούνται.

Επομένως, από τις μετρήσεις του αριθμού υπεροξειδίων και της π-ανισιδίνης των δειγμάτων που θερμάνθηκαν στον φούρνο σε διαφορετικές θερμοκρασίες, μπορούμε να εξαχθούν τα εξής γενικά συμπεράσματα:

α) Για το σησαμέλαιο

Στους 85°C το β-καροτένιο στο εμπλουτισμένο σησαμέλαιο εμφανίζει προοξειδωτική δράση, η οποία διαπιστώνεται από την απότομη αύξηση της τιμής των υπεροξειδίων στις 3h. Πέρα από την προοξειδωτική δράση του καροτενίου στο σησαμέλαιο παρατηρείται επίσης ότι το εμπλουτισμένο σησαμέλαιο έχει αυξημένη τιμή υπεροξειδίων σε σχέση με το αμιγές. Αυτό υποδεικνύει ότι όχι μόνο δεν παρουσιάζει αντιοξειδωτική δράση αλλά επιταχύνει και την οξείδωση του ελαίου. Ωστόσο η τιμή της π-ανισιδίνης που σχετίζεται με τα δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης δεν επιβεβαιώνει τον παραπάνω ισχυρισμό. Συγκεκριμένα στους 85 °C το αμιγές σησαμέλαιο στο τέλος της θέρμανσης παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή π-ανισιδίνης σε σχέση με το εμπλουτισμένο.

Στους 60°C το β-καροτένιο παρουσιάζει αντιοξειδωτική δράση στο σησαμέλαιο κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται και από τις δυο μετρήσιμες παραμέτρους. Το αμιγές σησαμέλαιο στο τέλος της θέρμανσης παρουσιάζει υψηλότερη τιμή αριθμού υπεροξειδίων και π-ανισιδίνης σε σχέση με το εμπλουτισμένο κάτι το οποίο φανερώνει την εκτεταμένη οξείδωση του πρώτου.

B) Για το πυρηνέλαιο

Στους 85 °C το β-καροτένιο εμφανίζει υψηλή προοξειδωτική δράση με αποτέλεσμα κατά τις πρώτες 36 h, ο αριθμός υπεροξειδίων στο εμπλουτισμένο να υπερβαίνει τον αντίστοιχο αριθμό στο αμιγές πυρηνέλαιο. Ωστόσο στις 72 h οι τιμές των υπεροξειδίων και της π-ανισιδίνης στο εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο είναι μικρότερες από ότι στο αμιγές.

Στους 60 °C δεν εμφανίζεται η έντονη προοξειδωτική δράση του β-καροτενίου στο πυρηνέλαιο, ωστόσο αργεί να εκδηλωθεί η αντιοξειδωτική του ικανότητα αφού μετά τις πρώτες 30 h υπάρχει ουσιαστική διαφοροποίηση μεταξύ των υπεροξειδίων και της π-ανισιδίνης στο αμιγές και στο εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο.

7.2 Συμπεράσματα σχετικά με τις μετρήσεις Rancimat

Σύμφωνα με τις καμπύλες που λαμβάνονται από το Rancimat παρατηρείται ότι :

Στους 85°C το β-καροτένιο παρουσιάζει υψηλότερη αντιοξειδωτική δράση στο σησαμέλαιο από ότι στο πυρηνέλαιο. Συγκεκριμένα το αμιγές σησαμέλαιο στους 85°C καταστρέφεται περίπου στις 50 h, ενώ το εμπλουτισμένο στις 90 h. Αντίστοιχα, το αμιγές πυρηνέλαιο καταστρέφεται κοντά στις 70 h, ενώ το εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο στις 82 h.

Στους 110°C το β-καροτένιο εμφανίζει παραπλήσια αντιοξειδωτική δράση στο πυρηνέλαιο και στο σησαμέλαιο. Συγκεκριμένα, ο χρόνος επαγωγής για το αμιγές πυρηνέλαιο είναι 8h, ενώ για το εμπλουτισμένο με β-καροτένιο περίπου 12,5 h. Αντίστοιχη σχεδόν αντιοξειδωτική δράση παρουσιάζεται και στο σησαμέλαιο, στο οποίο ο χρόνος επαγωγής για το αμιγές είναι 8 h, ενώ για το εμπλουτισμένο είναι 12 h περίπου.

Στους 121,6°C το β-καροτένιο παρουσιάζει αντίστοιχη αντιοξειδωτική δράση τόσο στο πυρηνέλαιο όσο και στο σησαμέλαιο αφού και τα δύο αυτοοξειδώνονται περίπου στις 5,5 h .

Γενικότερα παρατηρείται επομένως, ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες το β-καροτένιο παρέχει μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση στο σησαμέλαιο από ότι στο πυρηνέλαιο. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η αντιοξειδωτική δράση του β-καροτενίου στο σησαμέλαιο μειώνεται και έτσι δεν υπάρχει ουσιαστική διαφορά μεταξύ της δράσης αυτού στο πυρηνέλαιο και στο σησαμέλαιο. Συνδυάζοντας τα παραπάνω δεδομένα θερμοκρασιών και χρόνου επαγωγής προκύπτει μια εκθετική συνάρτηση μέσα από την οποία μπορεί να γίνει πρόβλεψη για την διάρκεια ζωής του ελαίου σε θερμοκρασία 25 °C. Έτσι από το διάγραμμα του Rancimat σε λογαριθμική κλίμακα λαμβάνεται η πληροφορία ότι το μη εμπλουτισμένο σησαμέλαιο έχει διάρκεια ζωής 0,5 έτους στους 25°C, ενώ το εμπλουτισμένο με καροτένιο σησαμέλαιο έχει διάρκεια ζωής 1,13 έτη. Παρατηρείται λοιπόν ότι ο εμπλουτισμός με β-καροτένιο αυξάνει περισσότερο από 50 % τη διάρκεια ζωής του σησαμελαίου, σύμφωνα με το Rancimat. Αντίστοιχα, για το πυρηνέλαιο, η διάρκεια ζωής είναι 0,95 χρόνια στους 25 °C, ενώ για το εμπλουτισμένο είναι 1,28 κάτι το οποίο υποδεικνύει ότι ο εμπλουτισμός με β-καροτένιο αυξάνει περίπου 30 % τη διάρκεια ζωής του πυρηνέλαιου.

7.3 Γενικά συμπεράσματα

Βάσει όλων των παραπάνω προτείνεται πως το β-καροτένιο δρα ως ανασταλτικός παράγοντας της οξείδωσης κάτω υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Για παράδειγμα, η μικρή αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες και το γεγονός ότι διασπάται προς το σχηματισμό αρωματικών προϊόντων τα οποία αυξάνουν το περιεχόμενο σε υπεροξείδια κλπ., καθιστούν αδύνατη τη χρήση του σε προϊόντα εμπλουτισμένα που προορίζονται για χρήσεις σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως π.χ. μαγείρεμα ή τηγάνισμα. Σε σύγκριση με άλλες ενώσεις που πραγματοποιήθηκε ο εμπλουτισμός (ταννίνες, γαλλικό οξύ και ασκορβικό οξύ), το τελικό προϊόν ήταν ανθεκτικό στις υψηλές θερμοκρασίες και τα εμπλουτισμένα έλαια κατάλληλα για θερμική επεξεργασία.

Αντίθετα, ο εμπλουτισμός με β-καροτένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για προϊόντα ελαίων με σκοπό την αύξηση της διάρκειας ζωής τους, ώστε να παραταθεί ο χρόνος αποθήκευσής τους σε συνθήκες θερμοκρασίες δωματίου ή ακόμα και κατά τη μεταφορά προς τον καταναλωτή, αφού όπως παρατηρήθηκε αυξάνει σε πολύ μεγάλο βαθμό το χρόνο ζωής του ελαίου και το καθιστά ανθεκτικό στην οξείδωση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Gunstone, F. D. (2013). *Composition and Properties of Edible Oils. Edible Oil Processing, 1–39.*
2. Kiritsakis, Apostolos, and William W. Christie. "Analysis of edible oils." *Handbook of olive oil. Springer, Boston, MA, 2000. 129-158.*
3. Chemat, Smain, ed. *Edible oils: extraction, processing, and applications.* CRC Press, 2017.
4. Chew, S. C., & Nyam, K. L. (2020). *Refining of edible oils. Lipids and Edible Oils, 213–241.*
5. Γιάννης Τσάκνης, *Τεχνολογία -Ποιότητα λιπών και λαδιών* ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ
6. Hwang, Lucy Sun. "Sesame oil." *Bailey's industrial oil and fat products 2* (2005): 547-552.
7. Drescher, S., & van Hoogevest, P. (2020). *The Phospholipid Research Center: Current Research in Phospholipids and Their Use in Drug Delivery*
8. Gustavo Bolaños, *Separation of vitamin-E isomers from palm oil FAME's by supercritical desorption* - Scientific Figure on ResearchGate.
9. Macrae R, Robinson RK and Sadler MJ (eds) *Encyclopaedia of Food Science, Food Technology and Nutrition*, 1993, Academic Press.
10. J.B. Reeves and J.L. Weihrauch, *Composition of Foods*, Agricultural Handbook No 8-1, 1992
11. Chaiyasit, W., Elias, R.J., McClements, D.J., Decker., E.A., *Role of Physical Structures in Bulk Oils on Lipid Oxidation.* Department of Food Science, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 47, 2007, 299–317
12. Souza, E.C., C.F. Canale, L., Totten, G.E., *Vegetable oil structure and antioxidants*, 09-12 June 2009, Dubrovnik - Cavtat, Croatia
13. Τζουβάρα-Καραγιάννη Σ. *Σύσταση, χημική ανάλυση και προδιαγραφές βασικών τροφίμων.* Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Ιωάννινα 1991.
14. Indrajit D. Thorata, Dipali D. Jagtapb, Debabandya Mohapatrac, D.C. Joshib, R.F. Sutarb, and S.S. Kapdib, *Antioxidants, their properties, uses in food products and their legal implications.*
15. Abdalla A. E., Roozen J. P. *Effect of plant extracts on stability of sunflower oil and emulsion.* Food Chem., 1999, 64, 323-329.
16. Iqbal S., Bhangar M. I. *Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage.* Food Chem., 2007, 100, 246-254.

17. Montesano D., Cossignani L., D'Arco G., Simonetti M. S., Damiani P. *Pure lycopene from tomato preserves extra virgin olive oil from natural oxidative events during storage*. JAOCS, 2006, 933-941.
18. Walisiewicz-Niekbalska W., Kosmacinska B., Chmielarz B. *New trends in the processing of vegetable oils and animal fats for technical purposes*. Pollena: Tluszcz, Srodki Piorace Kosmet, 1997, 41, 190-194
19. Rizner Hras A., Hadolin M., Knez Z., Bauman D. *Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with α -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil*. Food Chem., 2000, 71, 229-233.
20. Κυρίτση, Αθανασία (2009, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), *Μελέτη μεθόδων εμπλουτισμού ρυζιού*
21. Wu P. F., Nawar W. W. *A technique for monitoring the quality of high-oleic corn oils*. JAOCS, 1986, 63, 1363-1367.
22. Βαφοπούλου-Μαστρογιαννάκη Α. *Βιοχημεία Τροφίμων*. Θεσσαλονίκη 2003.
23. Μπόσκου Δ. *Χημεία Τροφίμων*. Θεσσαλονίκη 2004
24. Iqbal S., Bhangar M. I. *Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage*. Food Chem., 2007, 100, 246-254.
25. Tappel A. *Antioxidant's protection against peroxidation*. INFORM 1995, 6, 780-783.
26. Malesev, D., and Kuntic, V., *Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via metal-flavonoid complexing reactions.*, J. Serb. Chem. Soc. 72 (10), 2007, pp: 921-939 50.
27. Calderon, P.B., Praet, M., Ruysschaert, J.M., Roberfroid, M., *Reduction of toxicity and increase of antitumor effect of adriamycin by N-acyl dehydroalanines, a new family of free radical scavengers*, *Advances in experimental medicine and biology*, 264, 1990, pp:339-344.
27. Στιρλίγκα Μαρία, *Παραλαβή φυσικών αντιοξειδωτικών από δενδρολίβανο και εφαρμογή τους σε διεργασίες τηγανίσματος*.
28. Branen A. *Toxicology and biochemistry of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene*. JAOCS, 1975, 52, 59-63.
29. Gardner, D.R., and Sanders, R.A., (1990). *Isolation and characterization of polymers in heated olestra and an olestra/triglyceride blend*. Journal American Oil Chemists' Society, 67(11):788-793
30. Goburdhun, D., Lalloo S. B. J., Musruck, R., (2001). *Evaluation of soybean quality during conventional frying by FTIR and some chemical indexes*. International Journal of Food Science and Nutrition 52: 31-42

31. Mensink, R.P., and Katan, M.B., (1990). *Effect of dietary trans fatty acids on high density and low-density lipoprotein cholesterol level in healthy subjects*. The New England Journal of Medicine, 323(7): 439-445
32. Frankel, E. N. *Lipid Oxidation*. The Oily Press, Dundee, Scotland, 1998, a: Ch. 4, pp. 55-77, b: Ch. 5, pp.79-98, c: Ch. 8, 129-160, d: Ch. 10, pp. 187-225, e: Ch. 11, pp. 227-248.
33. Haskell, M.J. (2013). *Provitamin A Carotenoids as a Dietary Source of Vitamin A*. Carotenoids and Human Health, pp 249-260
34. Namitha KK, Negi PS. 2010. *Chemistry and biotechnology of carotenoids*. Crit Rev Food Sci Nutr 50:728–60.
35. Stephensen, C.B. (2013). *Provitamin A Carotenoids and Immune Function*. Carotenoids and Human Health, pages 261-270
36. Sharoni, Y., Linnewiel-Hermoni, K., Khanin, M., Salman, H., Veprik, A., Danilenko, M., & Levy, J. (2012). *Carotenoids and apocarotenoids in cellular signaling related to cancer: A review*. Molecular Nutrition & Food Research, 56(2), 259–269.
37. Martins, N. and Ferreira, I. C. F. R. "Wastes and by-products: Upcoming sources of carotenoids for biotechnological purposes and health-related applications," Trends in Food Science and Technology (62), 2017, pp. 33-48
38. Ordoñez-Díaz, J. L., Moreno-Ortega, A., Roldán-Guerra, F. J., OrtízSomovilla, V., Moreno-Rojas, J. M. and Pereira-Caro, G. "In Vitro Gastrointestinal Digestion and Colonic Catabolism of Mango (*Mangifera indica* L.) Pulp Polyphenols," Foods (9:12), 2020,
39. Stahl, W., & Sies, H. (2003). *Antioxidant activity of carotenoids*. Molecular Aspects of Medicine, 24(6), 345–351.
40. Lessin, W.J., Catigani, G.I. & Schwartz, S.J. (1997) 'Quantification of cis-trans isomers of provitamin. A carotenoid in fresh and processed fruits and vegetables. J. Agric. Food Chem., 45, pp. 3728–3732.
41. Martin, K.R., Failla, M.L. & Smith, J.C. (1996) 'Beta-carotene and lutein protect HepG2 human liver cells against oxidant-induced damage'. J. Nutr., 126, pp. 2098–2106.
42. El-Agamey, A., Lowe, M.G., McGarvey, J.D., Mortensen, A., Phillip, M.D., Truscott, G., Young, J.A. (2004). *Carotenoid radical chemistry and antioxidant/pro-oxidant properties*. Archives of Biochemistry and Biophysica, 430, 37-48.
43. Li, X., & Wang, S. (2018). *Shelf Life of Extra Virgin Olive Oil and Its Prediction Models*. Journal of Food Quality, Article ID 1639260.
44. Farhoosh, R., Khodaparast, M., Sharif, A., & Rafiee, S. (2013). *Effect of Initial Quality and Compositional Parameters on Total Polar Compounds Formation during*

Continuous Heating of Olive Oil. Journal of Agriculture, Science and Technology (15), pp. 527-5.

45. Andrikopoulos, N., Kalogeropoulos, N., Falirea, A., & Barbagianni, M. (2002). *Performance of virgin olive oil and vegetable shortening during domestic deep-frying and pan-frying of potatoes*. International Journal of Food Science and Technology (32), pp. 177–190.

46. Gordon Michael, H. & Eltigani Mursi (1994), "*A comparison of oil based on the Metrohm Rancimat with Storage at 20o C*", Department of Food Science and Technology, University of Reading, United Kingdom, 649-951.

47. Casal, S., Malheiro, R., Sendas, A., Oliveira, B., & Pereira, J. (2010). *Olive oil stability under deep-frying conditions*. Food and Chemical Toxicology (48), pp. 2972–2979.

48. CDR FOODLAB. (2021, 03 25). Peroxide Value test in Fats and Oils.

49. Yuwei Liu & Zhanqun Hou & Jia Yang & Yanxiang Gao. *Effects of antioxidants on the stability of β -Carotene in O/W emulsions stabilized by Gum Arabic*.