



Σχολή Επιστημών Τροφίμων
Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μελέτη επίδρασης εμπλουτισμού στην οξείδωση εδώδιμων ελαίων κατά το τηγάνισμα

Study of the effect of enrichment on the oxidation of edible oils during frying



ΟΝΟΜΑ ΦΟΙΤΗΤΡΙΑΣ/NAME OF STUDENT

ΑΣΗΜΙΝΑ ΚΑΡΑΚΩΝΣΤΑΝΤΗ
ASIMINA KARAKONSTANTI

ΟΝΟΜΑ ΕΙΣΗΓΗΤΗ/NAME OF THE SUPERVISOR

ΒΑΣΙΛΕΙΑ ΣΙΝΑΝΟΓΛΟΥ

Έγινε δεκτή

Οι υπογράφοντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη πτυχιακή εργασία με τίτλο «**Μελέτη επίδρασης εμπλουτισμού στην οξείδωση εδώδιμων ελαίων κατά το τηγάνισμα**» που παρουσιάσθηκε από την **ΑΣΗΜΙΝΑ ΚΑΡΑΚΩΝΣΤΑΝΤΗ** και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή.

Ημερομηνία

30/09/2024

Όνομα επιβλέποντος

Βασιλεία Σινάνογλου

Ημερομηνία

30/09/2024

Όνομα μέλους επιτροπής

Στρατή Ειρήνη

Ημερομηνία

30/09/2024

Όνομα μέλους επιτροπή

Τσιάκα Θάλεια

Δήλωση περί λογοκλοπής/Copyright

Έχοντας πλήρη επίγνωση των συνεπειών του νόμου περί πνευματικής ιδιοκτησίας, δηλώνω ότι είμαι αποκλειστική συγγραφέας της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Δηλώνω, επίσης, ότι αναλαμβάνω όλες τις συνέπειες, όπως αυτές νομίμως ορίζονται, στην περίπτωση που διαπιστωθεί διαχρονικά ότι η εργασία μου αυτή ή τμήμα αυτής αποτελεί προϊόν λογοκλοπής.

Ασημίνα Καρακωνσταντή



Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος την επιβλέπουσα καθηγήτρια κα. Σινάνογλου Βασιλεία, Κοσμήτορας της Σχολής Επιστημών Τροφίμων, για την ανάθεση και την καθοδήγηση της πτυχιακής μου εργασίας. Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Ιωάννου Αλέξανδρο για την βοήθεια του και την συνεργασία μας στα πειράματα της εργασίας μου.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τους ανθρώπους γύρω μου. Εκείνους που συνεχίζουν να με στηρίζουν όλα αυτά τα χρόνια στη ζωή μου και μου δίνουν δύναμη να προχωράω μπροστά.

Στη μητέρα μου, Αναστασία..

Περίληψη

Σε αυτή τη μελέτη, εμπλουτίστηκαν δύο έλαια, το πυρηνέλαιο και το σησαμέλαιο, με τρεις διαφορετικές αντιοξειδωτικές ουσίες, το ασκορβικό οξύ, το γαλλικό οξύ και τις οινολογικές ταννίνες. Αφού πραγματοποιήθηκε ο εμπλουτισμός ξεχωριστά για κάθε έλαιο και αντιοξειδωτική ουσία σε συγκεκριμένο όγκο δείγματος, αυτές οι ποσότητες ξεχωριστά τοποθετήθηκαν σε τηγάνι και πραγματοποιήθηκε η διαδικασία τηγανίσματος. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, 0min, 5min, 10min, 15min, 20min, 30min και 35min, συλλεγόντουσαν υποδείγματα, ώστε στη συνέχεια, να πραγματοποιηθούν αναλύσεις για τον αριθμό υπεροξειδίων και της τιμής p-ανισιδίνης, οι οποίοι είναι δείκτες της οξείδωσης των ελαίων, με τη βοήθεια του CDR FOODLAB TOUCH. Με αυτό το τρόπο, τα αποτελέσματα που διεξήχθησαν, έδειξαν για το κάθε δείγμα ξεχωριστά, την οξειδωτική αντίσταση των εμπλουτισμένων και μη ελαίων στην θερμική επεξεργασία του τηγανίσματος. Ύστερα, έγινε σύγκριση ανάμεσα στις τιμές για κάθε δείγμα πυρηνελαίου εμπλουτισμένου και μη για κάθε χρονική στιγμή, ανάμεσα στα αποτελέσματα για κάθε δείγμα σησαμελαίου εμπλουτισμένου και μη, και, τέλος, ανάμεσα στην αντιοξειδωτική αντίσταση κάθε αντιοξειδωτικού στο διαφορετικό έλαιο. Το συμπέρασμα που βγήκε από το πείραμα αυτό, ήταν πως οι ταννίνες προσέφεραν υψηλή οξειδωτική αντίσταση κατά το τηγάνισμα, δίνοντας χαμηλές τιμές αριθμού υπεροξειδίων και p-ανισιδίνης. Το επόμενο αντιοξειδωτικό που είχε ικανοποιητικά αποτελέσματα αλλά όχι όσο οι ταννίνες, ήταν το ασκορβικό οξύ, και τέλος, το γαλλικό οξύ παρατηρήθηκε με βάση τις τιμές του πως το ίδιο αντιοξειδωτικό αυτό, επιτάχυνε την θερμική οξείδωση και στα δύο έλαια, και σε πιο έντονο βαθμό στο πυρηνέλαιο. Επομένως, για μία έντονη θερμική επεξεργασία σε αυτά τα δύο έλαια που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα αυτό, προτείνεται σαν αντιοξειδωτική ουσία οι ταννίνες.

Λέξεις κλειδιά: Εμπλουτισμός ελαίων, πυρηνέλαιο, σησαμέλαιο, τηγάνισμα, αριθμός υπεροξειδίων, π-ανισιδίνη

Abstract

In this study, two oils, olive pomace oil and sesame oil, were enriched with three different antioxidants, ascorbic acid, gallic acid and oenological tannins. After the enrichment was carried out separately for each oil and antioxidant in a certain sample volume, these quantities were separately placed in a pan and the frying process was carried out. At regular time intervals, 0min, 5min, 10min, 15min, 20min, 30min and 35min, samples were collected, so that subsequently, analyzes were carried out for the number of peroxides and the value of p-anisidine, which are indicators of the oxidation of oils, with the help of CDR FOODLAB TOUCH. In this way, the results carried out showed for each sample separately, the oxidative resistance of the enriched and non-enriched oils in the heat treatment of frying. Then, a comparison was made between the values for each enriched and non-enriched olive pomace oil sample for each time point, between the results for each enriched and non-enriched sesame oil sample, and finally, between the antioxidant resistance of each antioxidant in the different oil. The conclusion drawn from this experiment was that tannins offered high oxidative resistance during frying, giving low values of peroxide number and p-anisidine. The next antioxidant that had satisfactory results but not as much as tannins, was ascorbic acid, and finally, gallic acid was observed based on its values that this same antioxidant accelerated thermal oxidation in both oils, and to a more intense degree in the olive pomace oil. Therefore, for an intense heat treatment in these two oils used in this experiment, tannins are suggested as an antioxidant substance.

Keywords: Oil enrichment, olive pomace oil, sesame oil, frying, peroxide value, p-anisidine

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	1
Abstract	2
Κατάλογος Εικόνων	4
Κατάλογος Πινάκων	4
Κατάλογος Διαγραμμάτων	4
Εισαγωγή	6
1. Γενικά.....	6
1.1. Μεταβολές κατά το τηγάνισμα	7
1.1.1. Φυσικές μεταβολές	7
1.1.2. Χημικές Μεταβολές.....	9
1.2. Οξείδωση ελαίου και επιπτώσεις στην υγεία	9
1.3. Αντιοξειδωτικά.....	12
1.3.1. Ενδογενή φυσικά αντιοξειδωτικά.....	12
1.4. Εμπλουτισμός ελαίων	13
1.4.1. Συνθετικά αντιοξειδωτικά	13
1.4.2. Φυσικά αντιοξειδωτικά	14
1.5. Εμπλουτισμός και τηγάνισμα	17
1.5.1. Αξιολόγηση της αντιοξειδωτικής αποτελεσματικότητας στο τηγάνισμα	17
1.6. Ανασκόπηση μελέτης οξειδωτικής σταθερότητας εμπλουτισμένων και μη ελαίων	18
1.7. Μέθοδοι ελέγχου ποιότητας ελαίου	24
1.7.1. Αριθμός υπεροξειδίου.....	24
1.7.2. Μέθοδος Rancimat.....	25
1.7.3. Φασματοφωτομετρική εξέταση.....	26
1.7.4. P-ανισιδίνη.....	27
Σκοπός	29
2. Υλικά και Μέθοδοι.....	29
2.1. Υλικά και Όργανα.....	29
2.1.1. Έλαια.....	29
2.1.2. Υλικά	29
2.1.3. Όργανα	30
2.1.4. Αντιοξειδωτικά.....	30

2.2.	Πειραματική διαδικασία	30
2.3.	Παραλαβή δειγμάτων	31
2.3.1.	Εμπλουτισμός δειγμάτων	31
2.3.2.	Τηγάνισμα.....	32
2.4.	Μεθοδολογία.....	32
2.5.	Στατιστική επεξεργασία	33
3.	Αποτελέσματα και Συζήτηση	33
3.1.	Αποτελέσματα Αριθμού υπεροξειδίων (PV)	33
3.2.	Αποτελέσματα Αριθμού p-anisidine	44
	Συμπεράσματα.....	54
	Βιβλιογραφία	56

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1:	Φυσικές και χημικές μεταβολές που πραγματοποιούνται κατά το τηγάνισμα	8
Εικόνα 2:	Οξείδωση των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (PUFA) και σχηματισμός πρωτογενών (υδροϋπεροξειδία) και δευτερογενών (πτητικές και μη πτητικές ενώσεις) προϊόντων	10

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1:	Καταγραφή κωδικών δειγμάτων	31
Πίνακας 2:	Αριθμός υπεροξειδίων (PV) εκφρασμένος σε meqO ₂ /Kg εμπλουτισμένων και μη δειγμάτων πυρηνελαίου κατά τη διεργασία του τηγανίσματος.....	33
Πίνακας 3 :	Αριθμός υπεροξειδίων (PV) εκφρασμένος σε meqO ₂ /Kg εμπλουτισμένων και μη δειγμάτων σησαμελαίου κατά τη διεργασία του τηγανίσματος	39
Πίνακας 4 :	Αριθμός p-anisidine εμπλουτισμένων και μη δειγμάτων πυρηνελαίου κατά τη διεργασία του τηγανίσματος.....	44
Πίνακας 5 :	Αριθμός p-anisidine εμπλουτισμένων και μη δειγμάτων σησαμελαίου κατά τη διεργασία του τηγανίσματος.....	49

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1:	Αριθμός υπεροξειδίων POc και POaa	35
Διάγραμμα 2:	Αριθμός υπεροξειδίων POc και POga	36
Διάγραμμα 3:	Αριθμός υπεροξειδίων POc και POt.....	37
Διάγραμμα 4:	Αριθμός υπεροξειδίων εμπλουτισμένου και μη πυρηνελαίου.....	38

Διάγραμμα 5: Αριθμός υπεροξειδίων SOc και SOaa.....	40
Διάγραμμα 6: Αριθμός υπεροξειδίων SOc και SOga.....	41
Διάγραμμα 7: Αριθμός υπεροξειδίων SOc και SOt.....	42
Διάγραμμα 8: Αριθμός υπεροξειδίων εμπλουτισμένου και μη σησαμελαίου	43
Διάγραμμα 9: P-anisidine POc και POaa	45
Διάγραμμα 10: P-anisidine POc και POga.....	46
Διάγραμμα 11: P-anisidine POc και POt.....	47
Διάγραμμα 12: P-anisidine εμπλουτισμένου και μη πυρηνέλαιου	48
Διάγραμμα 13: P-anisidine SOc και SOaa	50
Διάγραμμα 14: P-anisidine SOc και SOga	51
Διάγραμμα 15: P-anisidine SOc και SOt	52
Διάγραμμα 16: P-anisidine εμπλουτισμένου και μη σησαμέλαιου.....	53

Εισαγωγή

1. Γενικά

Το τηγάνισμα είναι μία πολύ δημοφιλής και κοινή τακτική προετοιμασίας και παραγωγής τροφίμων. Σαν διαδικασία, πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες γύρω στους 150 έως 200°C, αυξάνει την γευστικότητα και δημιουργεί κρούστα, η οποία προσδίδει τραγανότητα και ευχάριστη οσμή στο τρόφιμο (Gertz, 2014). Στη χώρα μας και σε άλλες χώρες της μεσογείου, πραγματοποιείται το τηγάνισμα κυρίως σε λαχανικά, όπως πατάτες, με ελαιόλαδο ή σπορέλαια (Chiou, et al 2009).

Τα έλαια αποτελούνται κυρίως από τριγλυκερίδια σε ποσοστό περίπου 99% και άλλα συστατικά όπως ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα οποία ευθύνονται για την οξύτητα του ελαίου, βιταμίνη E και διάφορες φαινολικές ενώσεις, που έχουν αντιοξειδωτικές ικανότητες, φωσφατίδια, φυτοστερόλες, διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια. Τα λιπαρά οξέα ανάλογα με την ύπαρξη των διπλών δεσμών που βρίσκονται στο μόριο τους χωρίζονται σε κορεσμένα, δηλαδή δεν περιέχουν διπλό δεσμό, σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα, τα οποία διαθέτουν έναν διπλό δεσμό και σε πολυακόρεστα όπου το μόριο τους περιέχει δύο ή περισσότερους διπλούς δεσμούς. Συνήθως, στα φυτικά έλαια τα λιπαρά οξέα που συναντάμε σαν ελεύθερα ή σαν δεσμευμένα στα τριγλυκερίδια, είναι το παλμιτικό οξύ, το στεατικό, το ελαϊκό, λινελαϊκό και το λινολενικό οξύ (Ανδρικόπουλος, 2015). Στο ελαιόλαδο, κύριο συστατικό των τριγλυκεριδίων του είναι το μονοακόρεστο ελαϊκό οξύ και στα σπορέλαια τα κύρια συστατικά των τριγλυκεριδίων τους είναι τα πολυακόρεστα λινελαϊκό και λινολενικό (Ανδρικόπουλος, 2015).

Τα έλαια και τα λίπη στη διατροφή χρησιμοποιούνται από το ανθρώπινο σώμα για τρεις σκοπούς, ως πηγή ενέργειας, παρέχοντάς του 9 Kcal/g λίπους, ως δομικό συστατικό και για να παράγει ισχυρούς βιολογικούς ρυθμιστές. Τα έλαια και τα λίπη παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στις μεταβολικές αντιδράσεις στο ανθρώπινο σώμα και αποτελούν μέρος της καθημερινής κατανάλωσης. Τα φυτικά έλαια είναι ευεργετικά και δημοφιλή, λόγω της δράσης τους στη μείωση της χοληστερόλης. Σε αντίθεση με τα ζωικά λίπη, τα οποία έχουν κυρίως κορεσμένα λιπαρά οξέα και ως εκ τούτου δεν αντιδρούν εύκολα με άλλες χημικές ουσίες, ιδιαίτερα με το οξυγόνο, τα ακόρεστα φυτικά έλαια είναι πιο δραστικά (Pardeshi, 2020).

Επιπλέον, με το τηγάνισμα, η θρεπτική αξία των τροφίμων αυξάνεται λόγω της απορρόφησης των ελαίων, τα οποία είναι πλούσια σε ακόρεστα λιπαρά οξέα, βιταμίνη E και, όταν έχει τηγανισθεί το τρόφιμο σε ελαιόλαδο, πολυφαινόλες (Fillion & Henry, 2009; Andrikopoulos, et al 1989; Kalogeropoulos, et al 2007).

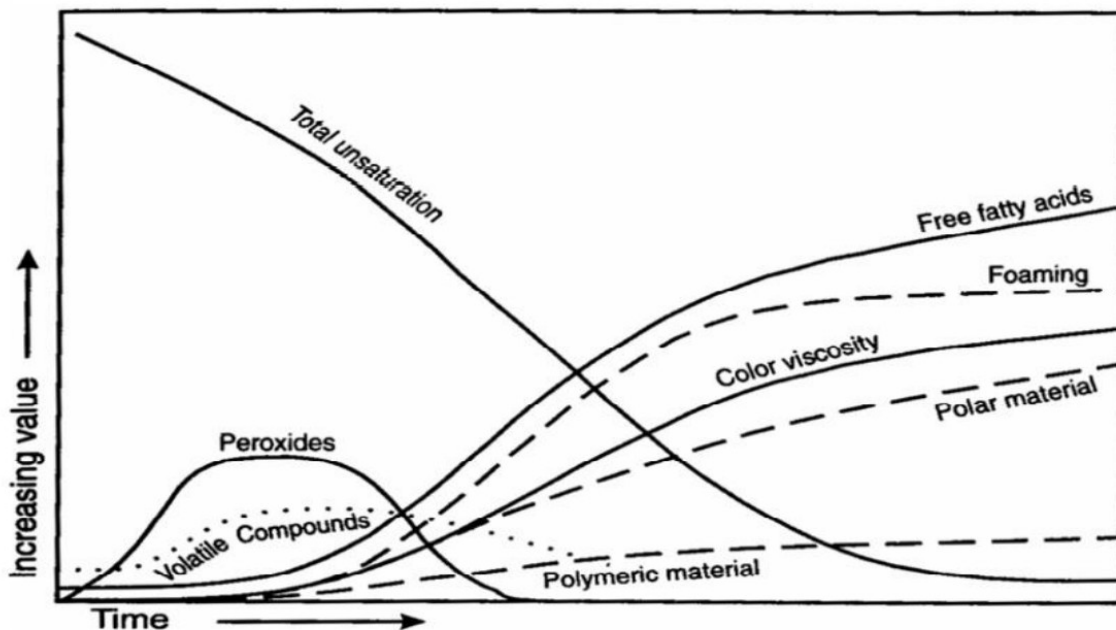
1.1. Μεταβολές κατά το τηγάνισμα

Το τηγάνισμα είναι μια διαδικασία βύθισης τροφίμων σε καυτό λάδι με επαφή μεταξύ λαδιού, αέρα και τροφίμων σε υψηλή θερμοκρασία από 150 °C έως 190 °C. Η ταυτόχρονη μεταφορά θερμότητας και μάζας λαδιού, φαγητού και αέρα κατά το τηγάνισμα παράγει την επιθυμητή και μοναδική ποιότητα των τηγανητών τροφίμων. Το τηγανέλαιο δρα ως μέσο μεταφοράς θερμότητας και συμβάλλει στην υφή και τη γεύση των τηγανητών τροφίμων. Αυτή η απαίτηση υψηλής θερμοκρασίας και η παρουσία αέρα και υγρασίας, από τα τρόφιμα, προκαλούν πολλές χημικές και φυσικές αλλαγές που επηρεάζουν την οξειδωτική αποικοδόμηση του λαδιού που χρησιμοποιείται. Δημοσιευμένες μελέτες περιέγραψαν χημικές αντιδράσεις και εντοπίστηκαν διάφορα πτητικά και μη πτητικά προϊόντα οξείδωσης. Οι χημικές αλλαγές στα λίπη τηγανίσματος επηρεάζουν επίσης τα φυσικά χαρακτηριστικά του λαδιού και του τηγανισμένου προϊόντος (Chloe & Min, 2007).

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας τηγανίσματος συμβαίνουν συνεχώς πολλές φυσικοχημικές μεταβολές. Οι φυσικές μεταβολές, που πραγματοποιούνται στο λάδι, περιλαμβάνουν την αύξηση του ιξώδους, του χρώματος, του αρώματος, την απορρόφηση στο UV, τον αφρισμό, τον δείκτη διάθλασης, τα σημεία καπνού κ.α. Οι χημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα είναι η υδρόλυση, η οξείδωση, ο πολυμερισμός και η ισομερείωση (Blumenthal & Stier, 1991).

1.1.1. Φυσικές μεταβολές

Το βαθύ τηγάνισμα μειώνει τα ακόρεστα λιπαρά οξέα του λαδιού και αυξάνει τον αφρό, το χρώμα, το ιξώδες, την πυκνότητα, την ειδική θερμότητα και την περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, πολικά υλικά και πολυμερικές ενώσεις (Εικόνα 1) (Chloe & Min, 2007). Η υποβάθμιση του ελαίου συνδέεται άμεσα με την αύξηση του ιξώδους και της πυκνότητας, η οποία οφείλεται στον πολυμερισμό αλλά και στο μήκος της αλυσίδας των λιπαρών οξέων ή του τύπου λαδιού, αντίστοιχα (Gertz, et al 2014).



Εικόνα 1: Φυσικές και χημικές μεταβολές που πραγματοποιούνται κατά το τηγάνισμα

Κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος, η μεταβολή του χρώματος είναι ένας δείκτης ποιότητας του ελαίου και για το χρώμα είναι υπεύθυνα τα καροτενοειδή και η χλωροφύλλη. Η αλλαγή του χρώματος οφείλεται στη διαλυτοποίηση των προϊόντων των αντιδράσεων Maillard που σχηματίζονται στο τρόφιμο, οι οποίες επιταχύνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπροσθέτως, η αλλαγή του χρώματος είναι απότοκο της αντιδράσεως των αλδευδών από την αποσύνθεση των τριγλυκεριδίων με αμινο - παράγωγα προς ενώσεις σκούρου χρώματος (Gertz, et al 2000).

Η ποιότητα της γεύσης επηρεάζεται από τον τύπο λαδιού, τις συνθήκες τηγανίσματος και τα προϊόντα αποδόμησης. Όταν τα λάδια δοκιμάζονται πριν από τη θέρμανση, συνήθως έχουν μικρής έντασης γεύση εάν υποστούν σωστή επεξεργασία. Αυτή η χαμηλή ένταση γεύσης συνεχίζεται κατά τη διάρκεια των πρώτων τμημάτων του κύκλου τηγανίσματος, επειδή η τυπική τηγανητή γεύση αναπτύσσεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης και τηγανίσματος. Μερικά έλαια αναπτύσσουν αυτή τη χαρακτηριστική γεύση του τηγανητού φαγητού πιο γρήγορα από άλλα ανάλογα με τη σύνθεση λιπαρών οξέων του λαδιού.

Καθώς τα λιπαρά οξέα αποσυντίθενται σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, τα πτητικά προϊόντα αποικοδόμησης παράγουν χαρακτηριστικές γεύσεις. Η γεύση βελτιώνεται μετά το πρώτο στάδιο του τηγανίσματος και γίνεται λιγότερο αποδεκτή στο τελευταίο στάδιο (Warner, 2008).

1.1.2. Χημικές Μεταβολές

Η υδρόλυση, η οξείδωση και ο πολυμερισμός του λαδιού είναι κοινές χημικές αντιδράσεις στο τηγανέλαιο και παράγουν πτητικές ή μη πτητικές ενώσεις. Οι περισσότερες πτητικές ενώσεις εξατμίζονται στην ατμόσφαιρα με ατμό και οι υπόλοιπες πτητικές ενώσεις στο λάδι υφίστανται περαιτέρω χημικές αντιδράσεις ή απορροφώνται στα τηγανητά τρόφιμα. Οι μη πτητικές ενώσεις στο λάδι αλλάζουν τις φυσικές και τις χημικές ιδιότητες του λαδιού και των τηγανητών τροφίμων. Θερμοκρασία και χρόνος τηγανίσματος, τηγανέλαιο, τα αντιοξειδωτικά και ο τύπος της φριτέζας επηρεάζουν την υδρόλυση, την οξείδωση και τον πολυμερισμό του λαδιού κατά το τηγάνισμα (Chloe & Min, 2007).

Το νερό, ο ατμός και το οξυγόνο ξεκινούν τις χημικές αντιδράσεις στο τηγανέλαιο και στα τρόφιμα. Το νερό επιτίθεται στον εστερικό δεσμό των τριακυλογλυκερολών και παράγει δι- και μονο-ακυλογλυκερόλες, γλυκερόλη και ελεύθερα λιπαρά οξέα. Η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα στο τηγανέλαιο αυξάνεται με τον αριθμό των τηγανισμάτων, η τιμή των οποίων χρησιμοποιείται για την παρακολούθηση της ποιότητας του ελαίου.

Η υδρόλυση πραγματοποιείται ευκολότερα σε λάδι με ακόρεστα λιπαρά οξέα βραχείας αλυσίδας από έλαια με μακριά και κορεσμένα λιπαρά οξέα επειδή τα πρώτα καθώς είναι πιο διαλυτά στο νερό (Blumenthal & Stier, 1991). Ο χημικός μηχανισμός της θερμικής οξείδωσης είναι κυρίως ο ίδιος με τον μηχανισμό της αυτοοξείδωσης. Ο ρυθμός θερμικής οξείδωσης είναι ταχύτερος από την αυτοοξείδωση. Ο μηχανισμός της θερμικής οξείδωσης περιλαμβάνει την έναρξη, τη διάδοση και τον τερματισμό της αντίδρασης (Chloe & Min, 2007).

Τα κύρια προϊόντα αποσύνθεσης του τηγανελαιού είναι οι μη πτητικές πολικές ενώσεις και τα διμερή και πολυμερή τριακυλογλυκερόλης. Οι ποσότητες των κυκλικών ενώσεων είναι σχετικά μικρές σε σύγκριση με τις μη πτητικές πολικές ενώσεις, τα διμερή και τα πολυμερή. Καθώς ο αριθμός των τηγανισμάτων και η θερμοκρασία τηγανίσματος αυξάνονται, αυξάνονται επίσης και οι ποσότητες των πολυμερών. Τα πολυμερή που σχηματίζονται στο τηγάνισμα είναι πλούσια σε οξυγόνο και επιταχύνουν την περαιτέρω αποικοδόμηση του λαδιού, αυξάνοντας το ιξώδες του λαδιού, μειώνουν τη μεταφορά θερμότητας, παράγουν αφρό και αναπτύσσουν ανεπιθύμητο χρώμα στο φαγητό (Chloe & Min, 2007).

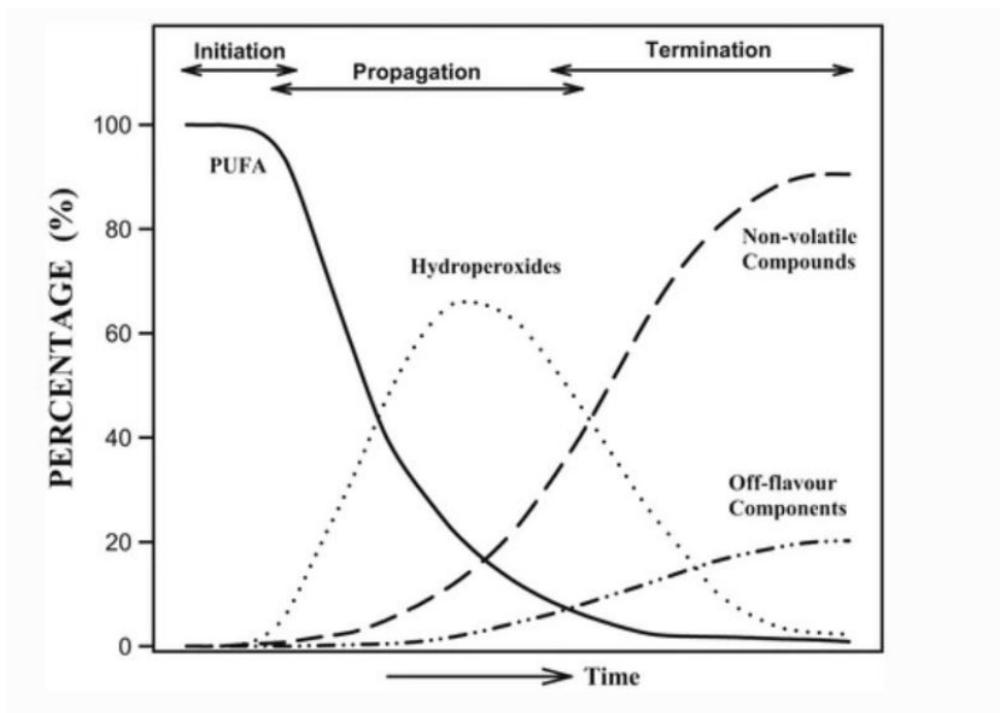
1.2. Οξείδωση ελαίου και επιπτώσεις στην υγεία

Ο μηχανισμός της θερμικής οξείδωσης περιλαμβάνει την έναρξη, τη διάδοση και τον τερματισμό της αντίδρασης (Εικόνα 2). Στην έναρξη της αλυσίδας οι αντιδράσεις προχωρούν από την θερμότητα, το φως, και τον μεταλλικό καταλύτη και σχηματίζουν ελεύθερες ρίζες αλκυλίου (R). Κατά την διάδοση, η ρίζα που σχηματίζεται στο πρώτο βήμα αντιδρά με οξυγόνο για να σχηματίσει την υπεροξυ- ρίζα (ROO). Στη συνέχεια δημιουργούνται (R + ROOH). Τα

υδροϋπεροξειδία είναι πολύ ασταθή και δημιουργούν ενώσεις βραχείας αλυσίδας με την διάσπαση του O-O, C-C, και C-O δεσμών γύρω από την ομάδα υπεροξειδίου. Ο τερματισμός περιλαμβάνει τον σχηματισμό τελικών προϊόντων όπως μη πολικά διμερή οξειδωμένο μονομερές, ολιγομερές, αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες, οξέα (Chloe & Min, 2007).

Γενικά, είναι αποδεκτό ότι όσο υψηλότερος είναι ο βαθμός μη κορεσμού ενός ελαίου, τόσο πιο ευαίσθητο είναι σε οξειδωτική φθορά. Εκτός από τη σύσταση των λιπαρών οξέων, παράγοντες, όπως η συγκέντρωση οξυγόνου, η παρουσία φυσικών αντιοξειδωτικών, οι μολυντές μετάλλων, οι λιπιδικές υδροξυ ενώσεις, τα ένζυμα, το φως και η αυξανόμενη θερμοκρασία αποθήκευσης επηρεάζουν τον βαθμό αντίστασης των ελαίων στην οξείδωση (Bouaziz, et al 2010).

Παράγοντες που επηρεάζουν τον βαθμό και το ρυθμό της οξείδωσης των λιπιδίων είναι η σύνθεση λιπαρών οξέων, η συγκέντρωση οξυγόνου, η θερμοκρασία, η επιφάνεια, το νερό και η απουσία αντι- και προ- οξειδωτικών (Bouaziz, et al 2010).



Εικόνα 2: Οξείδωση των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (PUFA) και σχηματισμός πρωτογενών (υδροϋπεροξειδία) και δευτερογενών (πτητικές και μη πτητικές ενώσεις) προϊόντων

Τα έλαια τηγανίσματος, επεξεργαζόμενα σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία οξυγόνου και νερού από το τρόφιμο, υφίστανται θερμοοξείδωση και υδρόλυση και τα προϊόντα αποσύνθεσης που προκύπτουν επηρεάζουν αρνητικά την ποιότητα αφενός του ίδιου του

ελαίου και αφετέρου των τηγανισμένων τροφίμων (Warner, 2008). Ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης, της οξειδωσης, του πολυμερισμού, του Maillard και άλλων αντιδράσεων, ορισμένες ενώσεις αποσύνθεσης συσσωρεύονται στο λάδι. Όλα αυτά έχουν ως αποτέλεσμα να μειώσουν την ποιότητα των προϊόντων και δημιουργήσουν προβλήματα υγείας. Επιπλέον, τα πολύ αντιδραστικά είδη ελεύθερων ριζών που δημιουργούνται έχουν εμπλακεί στην αιτιολογία ασθενειών όπως ο καρκίνος, η αθηροσκλήρωση, ο διαβήτης, η αρθρίτιδα, η αναιμία και ο σχηματισμός καταρράκτη (Isong, et al 1997).

Κατά το τηγάνισμα, πολλές χημικές αντιδράσεις προκαλούν ένα ευρύ φάσμα ουσιών. Τα τηγανέλαια μπορούν να περιέχουν περισσότερα από 400 διαφορετικά προϊόντα αντίδρασης που προκαλούνται από τη θερμότητα, η πλειονότητα των οποίων απορροφάται στο τηγανητό φαγητό. Δυστυχώς, πολλές από αυτές τις ενώσεις μπορεί να είναι επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία. Η ποιότητα των ελαίων μπορεί να αξιολογηθεί σύμφωνα με την περιεκτικότητα σε συγκεκριμένες ουσίες όπως τοκοφερόλες, χλωροφύλλες και καροτενοειδή που επηρεάζουν την οξειδωτική σταθερότητα των ελαίων (Gonçalves, et al 2014).

Τα υδροϋπεροξειδία είναι τα κύρια προϊόντα οξειδωσης. Είναι ασταθείς ενώσεις που παράγουν μια σειρά από δευτερογενή προϊόντα όπως αλκάνια, αλκοόλες, αλδεΐδες και οξέα, μερικά από τα οποία μυρίζουν άσχημα σε χαμηλές τιμές. Αυτά τα προϊόντα καθιστούν τα βρώσιμα έλαια λιγότερο αποδεκτά ή μη αποδεκτά από τους καταναλωτές λόγω της δυσάρεστης γεύσης τους. Πολλά από αυτά τα προϊόντα δευτερογενούς οξειδωσης είναι πολύ δραστικά και μπορεί να ξεκινήσουν τη διαδικασία της οξειδωτικής αλυσίδας *in vivo*.

Επιπλέον, η οξειδωση των λιπιδίων έχει αρνητική επίδραση στη θρεπτική αξία και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των ελαίων και παράγει τοξίνες με δυνητικά επιβλαβείς επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό. Η κατανάλωση υδροϋπεροξειδίων που περιέχουν έλαια και προϊόντα μπορεί να προκαλέσει τοξικότητα στα τρόφιμα και να προκαλέσει αρκετές ανθρώπινες ασθένειες. Συμβάλει στην παθογένεση του καρκίνου, της αθηροσκλήρωσης, της καρδιάς και των αλλεργικών παθήσεων. Για αυτούς τους λόγους η υψηλή οξειδωτική σταθερότητα των λιπιδίων είναι πολύ σημαντική για την ανθρώπινη υγεία και είναι επίσης σημαντική από οικονομική άποψη (Yanishlieva & Marinova, 2001).

Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στις λιπαρές ουσίες κατά το τηγάνισμα μειώνουν την περιεκτικότητα σε ακόρεστα λιπαρά οξέα και ενδογενή δευτερεύοντα συστατικά όπως φαινολικά και αντιοξειδωτικά στο λάδι (Bouaziz, et al 2010).

Οι παραγωγοί λαδιών στοχεύουν στην παραγωγή τροφίμων που διατηρούν τη διάρκεια ζωής και τη θρεπτική τους ποιότητα για μια καθορισμένη περίοδο. Έτσι, η χρήση αντιοξειδωτικών για την ελαχιστοποίηση της οξειδωσης των λιπιδίων στα υλικά τροφίμων είναι εκτεταμένη πρακτική. Για το σκοπό αυτό, συνθετικά αντιοξειδωτικά, όπως η

βουτυλιωμένη υδροξυανισόλη (BHA), το βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο (BHT), η τριβουτυλική υδροκινόνη (TBHQ) έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετα τροφίμων για περισσότερα από 50 χρόνια. Στην παρούσα εποχή, υπάρχει αυξανόμενη ευαισθητοποίηση των καταναλωτών και συνείδηση για την υγεία που οδηγεί σε πίεση για αποφυγή της χρήσης συνθετικών προσθέτων που μπορεί να ενοχοποιούνται σε πολλούς κινδύνους για την υγεία. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η έρευνα ασφαλέστερων, φυσικών αντιοξειδωτικών είναι ο στόχος πολλών εργαστηρίων. Τα φυτικά εκχυλίσματα παρέχουν φαινολικά αντιοξειδωτικά που μπορεί να παρουσιάζουν ισχυρή δράση. Αντικείμενα έρευνας ήταν διάφορα εκχυλίσματα υπολειμμάτων μπαχαρικών, βοτάνων και ελαιοτριβείων, καθώς και φρούτα και λαχανικά.

1.3. Αντιοξειδωτικά

1.3.1. Ενδογενή φυσικά αντιοξειδωτικά

Τα φυτικά έλαια είναι φυσικά προικισμένα με τα δικά τους μοναδικά συστατικά και συνθέσεις ενδογενών αντιοξειδωτικών και η αποτελεσματικότητα αυτών των ενδογενών αντιοξειδωτικών μπορεί να αλλάξει ανάλογα με τη φύση των υποστρωμάτων (Aladedunye & Przybylski, 2013). Τα πιο σημαντικά και συχνά μελετημένα ενδογενή αντιοξειδωτικά, είναι οι τοκοφερόλες και οι τοκοτριενόλες, που συλλογικά αναφέρονται ως τοκοχρωμανόλες. Έχει αναφερθεί ότι οι λιπιδικές υπεροξειδικές ρίζες αντιδρούν με τις τοκοφερόλες πολύ πιο γρήγορα από ό,τι με τα λιπίδια, καθιστώντας τις άριστες καθαριστές υπεροξειδικών ριζών και διακόπτες αλυσίδας (Choe & Min, 2006). Αν και οι ενδογενείς τοκοχρωμανόλες είναι η πρώτη γραμμή άμυνας των ελαίων έναντι της οξειδωτικής αλλοίωσης, είναι, ωστόσο, θερμικά ασταθείς και προσφέρουν περιορισμένη προστασία κατά το τηγάνισμα (Marmesat, et al. 2010).

Η ελιά περιέχει διάφορες κατηγορίες αντιοξειδωτικών φαινολικών ενώσεων, και συγκεκριμένα: φαινολικά οξέα, φαινυλαιθυλικές αλκοόλες (τυροσόλη και υδροξυτυροσόλη), φλαβονοειδή, λιγνάνες. Αυτά τα συστατικά διατηρούνται σε μεγάλο βαθμό στο παρθένο ελαιόλαδο και είναι εν μέρει υπεύθυνα για τη βελτιωμένη σταθερότητα τηγανίσματος που αναφέρεται για το λάδι και τα μείγματά του με συμβατικά έλαια όπως τα έλαια κανόλα και ηλιέλαιο (Aladedunye, 2014).

Ενώ οι κοινές ενδογενείς αντιοξειδωτικές ενώσεις φυτικών ελαίων, όπως οι τοκοχρωμανόλες, αναστέλλουν την οξειδωτική φθορά κατά την αποθήκευση, είναι σημαντικά λιγότερο αποτελεσματικές υπό τις πιο αυστηρές συνθήκες τηγανίσματος. Η αναποτελεσματικότητα των ενδογενών αντιοξειδωτικών κατά το τηγάνισμα σχετίζεται με: (i) κακή θερμική σταθερότητα με αποτέλεσμα την πρόωρη αποσύνθεση. (ii) υψηλή μεταβλητότητα που οδηγεί σε απώλειες λόγω εξάτμισης. (iii) ανεπαρκείς συγκεντρώσεις ως

αποτέλεσμα απωλειών από τη διύλιση και άλλα στάδια επεξεργασίας· (iv) έλλειψη κατάλληλου συνεργιστικού αντιοξειδωτικού. και (v) ανεπαρκής ισχύς, για παράδειγμα, λόγω ενός στενού μηχανισμού αντιοξειδωτικής αντίδρασης, ο οποίος στις περισσότερες περιπτώσεις περιορίζεται σε μηχανισμό δέσμευσης ριζών ή θραύσης της αλυσίδας. Για να βελτιωθεί η απόδοση του τηγανίσματος των φυτικών ελαίων και λιπών, η εξωτερική ενίσχυση είναι επιτακτική, και ένας αριθμός (ημι)συνθετικών και φυσικών αντιοξειδωτικών έχει αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί για αυτόν τον σκοπό (Aladedunye, 2014).

Ορισμένα υποπροϊόντα της γεωργίας και της επεξεργασίας τροφίμων περιέχουν υψηλή συγκέντρωση αντιοξειδωτικών ενώσεων, κυρίως φαινολικών, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση της σταθερότητας των τηγανελαιών και των λιπών. Τα φύλλα της ελιάς είναι γεωργικά απόβλητα που προέρχονται από το ετήσιο κλάδεμα των ελαιόδεντρων. Σύμφωνα με τη μελέτη των Farag et al., η προσθήκη ακατέργαστου χυμού από φύλλα ελιάς σε ηλιέλαιο αύξησε αξιοσημείωτα τη θερμοοξειδωτική σταθερότητα του ελαίου κατά τη διάρκεια διαλείπουσας θέρμανσης στους 180°C για 5 ώρες την ημέρα για πέντε διαδοχικές ημέρες, όπως μετρήθηκε με ολικά πολικά συστατικά (TPC), πολυμερές σχηματισμός, τιμή οξέος, δοκιμή θειοβαρβιτουρικού οξέος και τιμή υπεροξειδίου (Aladedunye, 2014).

1.4. Εμπλουτισμός ελαίων

1.4.1. Συνθετικά αντιοξειδωτικά

Ο τρόπος για την παράταση της διάρκειας ζωής των λιπαρών τηγανίσματος και τη διατήρηση προϊόντων υψηλής ποιότητας είναι η προσθήκη αντιοξειδωτικών προσθέτων. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιημένα συνθετικά αντιοξειδωτικά είναι η βουτυλιωμένη υδροξυανισόλη (BHA), το βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο (BHT), ο γαλλικός προπυλεστέρας (PG) και η τριτ-βουτυλυδροκινόνη (TBHQ). Αν και αναπόφευκτη, η διαδικασία οξείδωσης μπορεί να καθυστερήσει μέσω της χρήσης ενδογενών αντιοξειδωτικών που ενισχύουν την οξειδωτική σταθερότητα εμποδίζοντας τη διάδοση της υπεροξείδωσης των λιπιδίων ή αφαιρώντας τις ελεύθερες ρίζες με τις οποίες αντιδρούν. Λαμβάνοντας υπόψη τις πιθανές ανεπιθύμητες ενέργειες που σχετίζονται με τη χρήση συνθετικών αντιοξειδωτικών για την παράταση της σταθερότητας αποθήκευσης των τροφίμων, φαίνεται συνετό να περιοριστούν στο ελάχιστο και να εξαλειφθούν όλα μαζί, εάν είναι δυνατόν (Kinsella, et al 1993).

Αρκετές *in vivo* μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στις δεκαετίες του '80 και του '90 ανέφεραν κινδύνους για την υγεία που σχετίζονται με την κατανάλωση συνθετικών αντιοξειδωτικών. Οι Salud et al. αξιολόγησαν τις μελέτες για αυτό το θέμα, μια μελέτη που διεξήχθη το 1993 έδειξε ότι οι τοξικές επιδράσεις που παράγονται από BHA και BHT

εμφανίζονται μόνο σε υψηλές δόσεις σε μακροχρόνιες θεραπείες, αλλά σε άλλη μελέτη, αποδείχθηκε ότι η κανονική πρόσληψη ΒΗΑ και ΒΗΤ σε χαμηλές δόσεις δεν συσχετίστηκε με τον γαστρικό καρκίνο.

Πιο πρόσφατα, η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων μελέτησε σε βάθος όλα τα αντιφατικά δημοσιευμένα δεδομένα και διαπίστωσε ότι οι αποδεκτές ημερήσιες προσλήψεις, 0,25 mg/kg/ημέρα για το ΒΗΑ και 1,0 mg/kg/ημέρα για το ΒΗΤ είναι ασφαλείς για ενήλικες και παιδιά (Mut-Salud, et al 2016). Στις μέρες μας, αυτό το ζήτημα εξακολουθεί να είναι αντικρουόμενο. Τα ευρήματα των τελευταίων ετών έδειξαν ότι τα συνθετικά αντιοξειδωτικά μπορεί να παρουσιάζουν τοξικές επιδράσεις, να απαιτούν υψηλό κόστος και να παρουσιάζουν μικρότερη αποτελεσματικότητα από τα φυσικά αντιοξειδωτικά.

1.4.2. Φυσικά αντιοξειδωτικά

Προσπαθώντας να μειωθεί η χρήση των συνθετικών, πραγματοποιούνται μελέτες για προσθήκη φυσικών αντιοξειδωτικών συστατικών φυτικής προέλευσης που είναι μία, φιλική προς τον καταναλωτή, λύση, ώστε να βελτιωθεί η σταθερότητα των ελαίων τηγανίσματος.

Με τον εμπλουτισμό του ελαίου με λειτουργικά συστατικά ελαχιστοποιούνται οι ανεπιθύμητες αντιδράσεις και αυξάνεται η ποιότητα και η διατροφική του αξία. Για αυτούς τους λόγους, ειδικά στις ανεπτυγμένες χώρες, επειδή είναι πιο οικονομικές, έχουν μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση και λόγω των επιπτώσεών τους στη μακροζωία, το ενδιαφέρον για την κατανάλωση φυσικών αντιοξειδωτικών έχει αυξηθεί σημαντικά (Volf, et al 2014).

Ενώ τα λιπίδια των τροφίμων προέρχονται από βιολογικά συστήματα, ο τελικός σκοπός των αντιοξειδωτικών τροφίμων είναι διαφορετικός, καθώς χρησιμοποιούνται για την αναστολή οξειδωτικών αντιδράσεων που προκαλούν υποβάθμιση της ποιότητας (π.χ. γεύση, χρώμα, θρεπτική σύσταση, υφή). Έχοντας κατά νου αυτόν τον στόχο, τα αντιοξειδωτικά τροφίμων μπορούν να οριστούν ως οποιεσδήποτε ενώσεις που χρησιμεύουν για την αναστολή οξειδωτικών διεργασιών που επιδεινώνουν την ποιότητα των λιπιδίων των τροφίμων. Οι αντιοξειδωτικοί μηχανισμοί που ταιριάζουν σε αυτόν τον ορισμό περιλαμβάνουν τον καθαρισμό ελεύθερων ριζών, την αδρανοποίηση υπεροξειδίων και άλλων ενεργών ειδών οξυγόνου και την απόσβεση δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης λιπιδίων που παράγουν ταγγές οσμές (Decker, 2002).

Τα τρόφιμα συνήθως περιέχουν ενδογενή αντιοξειδωτικά για προστασία από την οξειδωτική βλάβη. Αυτά τα αντιοξειδωτικά συστήματα περιέχουν συχνά αρκετά διαφορετικά αντιοξειδωτικά για προστασία από διαφορετικές προοξειδωτικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων μετάλλων μετάπτωσης, ενζύμων, φωτοευαίσθητοποιητών και πολυάριθμων πηγών ελεύθερων ριζών. Δεδομένου ότι τα προ-οξειδωτικά είναι τόσο

υδατοδιαλυτά όσο και λιποδιαλυτά, τα ενδογενή αντιοξειδωτικά συστήματα στα τρόφιμα είναι συνήθως διφασικά (Decker, 2002).

Την τελευταία δεκαετία, ένας σημαντικός αριθμός μελετών επικεντρώθηκε στα θετικά αποτελέσματα της προσθήκης φυτικών εκχυλισμάτων, κυρίως βοτάνων και μπαχαρικών, στα τηγανέλαια, μετά τις μελέτες για τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η προσθήκη φυτικών εκχυλισμάτων στοχεύει όχι μόνο στην καθυστέρηση της αλλοίωσης του ελαίου προστατεύοντας τα φυσικά αντιοξειδωτικά, δηλαδή τις τοκοφερόλες, αλλά και στην αύξηση της κατανάλωσης φυτικών, υγιεινών ενώσεων ως απάντηση στη ζήτηση των καταναλωτών (Márquez-Ruiz, et al. 2014).

Πηγές φυτικών αντιοξειδωτικών είναι τα μπαχαρικά, τα βότανα, τα τσάγια, τα έλαια, οι σπόροι, τα δημητριακά, το κέλυφος του κακάο, τα φρούτα, τα λαχανικά, τα ένζυμα, οι πρωτεΐνες. Οι ερευνητές επικεντρώνονται στο ασκορβικό οξύ, τις τοκοφερόλες και τα καροτενοειδή καθώς και σε φυτικά εκχυλίσματα που περιέχουν διάφορα μεμονωμένα αντιοξειδωτικά όπως φλαβονοειδή (κερσετίνη, καεμφερόλη, μυρισετίνη), κατεχίνες ή φαινόλες (καρνοσόλη, ροσμανόλη, ροσαμαριδιφαινόλη) και φαινολικά οξέα (καρνομαρινικά). Ο παλμιτικός ασκορβυλεστέρας θεωρείται «φυσικό» αντιοξειδωτικό επειδή υδρολύεται στον οργανισμό σε ασκορβικό και παλμιτικό οξύ (Chloe & Min, 2007).

Σε γενικές γραμμές, η δράση που βρέθηκε είναι θετική επειδή τα εκχυλίσματα περιέχουν ισχυρά αντιοξειδωτικά, τα οποία περιγράφονται λεπτομερώς σε μια εξαιρετική ανασκόπηση για τα πιο σημαντικά βότανα και μπαχαρικά. Ωστόσο, η προστατευτική δράση κατά το τηγάνισμα είναι πολύ μεταβλητή ακόμη και για το ίδιο εκχύλισμα λόγω των εγγενών χαρακτηριστικών των φυτικών προϊόντων, σε συνδυασμό με την πολυπλοκότητα της διαδικασίας τηγανίσματος. Δυστυχώς, η σύνθεση ενός εκχυλίσματος είναι συχνά ανεπαρκώς καθορισμένη και ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με την ποικιλία του φυτού, τη μέθοδο εκχύλισης και τη συγκέντρωση που προστίθεται. Όταν οι μελέτες περιλαμβάνουν χαρακτηρισμό εκχυλισμάτων, συνήθως βασίζεται στην ανάλυση των πολυφαινολών αλλά η αντιοξειδωτική δράση μπορεί επίσης να εξαρτάται από την περιεκτικότητα και τη χημική δομή άλλων δευτερευουσών ενώσεων που υπάρχουν και ασκούν προοξειδωτική ή αντιοξειδωτική δράση (Márquez-Ruiz, et al. 2014).

Τα πολυακόρεστα βρώσιμα έλαια είναι δύσκολο να σταθεροποιηθούν. Η προσθήκη τοκοφερολών ή άλλων αντιοξειδωτικών στα περισσότερα πολυακόρεστα έλαια είναι αναποτελεσματική, επειδή η φυσική περιεκτικότητα των αντιοξειδωτικών σε αυτά τα έλαια είναι σχεδόν βέλτιστη. Η αποτελεσματικότητα των προστιθέμενων αντιοξειδωτικών εξαρτάται όχι μόνο από τα δομικά τους χαρακτηριστικά (π.χ. από τη χημική τους επαναδραστικότητα έναντι του υπεροξυλίου και άλλων ενεργών μπαχαρικών) αλλά και από πολλούς άλλους παράγοντες. Αυτά περιλαμβάνουν τη συγκέντρωση, τη θερμοκρασία, το φως, τον τύπο του

υποστρώματος, τη φυσική κατάσταση του συστήματος καθώς και τα πολυάριθμα μικροσυστατικά που δρουν ως προοξειδωτικά ή συνεργητικά (Evans, 1997).

Το ενδιαφέρον για τα φυσικά αντιοξειδωτικά ενισχύεται περαιτέρω από τις προτάσεις ότι πολλές από αυτές τις ενώσεις, όπως τα φυτικά φαινολικά, συχνά εμφανίζουν αντικαρκινογόνο, αντιαθηρογόνο και αντικαρκινική δράση. Έτσι, η ενσωμάτωση τέτοιων ενώσεων σε προϊόντα μπορεί να συμβάλει σημαντικά στο όφελος για την υγεία των καταναλωτών και επίσης στη σταθεροποίηση των προϊόντων διατροφής. Οι φυσικοί αναστολείς μπορούν να προστατεύσουν την ποιότητα πολλών τροφίμων, και ιδιαίτερα πολλών ελαίων, και μερικές φορές πιο αποτελεσματικά από τα συνθετικά. Επιπλέον, υπάρχουν πολλές ενδείξεις ότι ένας συνδυασμός δύο ή περισσότερων αναστολέων προσφέρει βελτιωμένη απόδοση (Evans, 1997; Almoselhy, 2021).

Επιπλέον, πρόσφατες μελέτες απέδειξαν πως τα έλαια μπορούν να εμπλουτιστούν με φαινολικές ενώσεις δίνοντας τους οξειδωτική σταθερότητα και αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Αυτό συμβαίνει διότι οι φαινόλες μπορούν να διακόψουν την αλυσιδωτή αντίδραση ριζών δωρίζοντας ένα άτομο υδρογόνου στις ελεύθερες ρίζες και ως εκ τούτου μετατρέποντας τον εαυτό τους σε ρίζα. Οι κύριες πολυφαινόλες των φύλλων της ελιάς είναι τα σεκοϊριδοειδή, μεταξύ των οποίων οι κυρίαρχες πικρές ενώσεις είναι η ελαιοευρωπεΐνη, η λιγκοτροσίδη και η ελαιοσίδη (Scognamiglio, et al 2012).

Ορισμένα φυτικά έλαια που περιέχουν αντιοξειδωτικά εκτός από τοκοφερόλες, όπως το παρθένο ελαιόλαδο, το σουσάμι, το ρύζι, το σιτάρι και τα έλαια βρώμης, έχουν προστεθεί σε άλλα έλαια/λίπη για βελτιωμένη σταθερότητα στο τηγάνισμα (Shahidi, 1997).

Οι τανίνες αποτελούν ένα σημαντικό μέρος των επικαλύψεων σπόρων ελαιούχων σπόρων και μπορούν να ταξινομηθούν ως συμπυκνωμένες ή υδρολυόμενες με βάση τον δομικό τύπο και την αντιδραστικότητα τους έναντι υδρολυτικών παραγόντων/οξέων (Wanasundara et al. 1997). Οι υδρολυόμενες τανίνες παράγουν γαλλικό οξύ (γαλλοτανίνες) και/ή ένα εξαϋδροξυδιφαινικό οξύ που μετατρέπονται αυθόρμητα σε ελλαγικό οξύ (ελγίτανίνες) κατά την όξινη υδρόλυση. Η αποτελεσματικότητά τους ως φυσικών αντιοξειδωτικών οφείλεται στον πολύπλοκο συνδυασμό αναγωγικών και οξειδοαναγωγικών δράσεων, οι οποίες συμβάλλουν επίσης στην ικανότητά τους να καθαρίζουν τις ρίζες. Συγκεκριμένα, η δυνατότητα συντονισμού των οξειδωτικών δυναμικών επέτρεψε τη διάκριση μεταξύ των κλασμάτων πολυφαινόλης υψηλής αντίδρασης και των πολυφαινολικών ενώσεων, οι οποίες είναι λιγότερο αντιδραστικές και συμμετέχουν στην αντιοξειδωτική δράση με δευτερογενείς αντιδράσεις χαμηλής ταχύτητας.

1.5. Εμπλουτισμός και τηγάνισμα

1.5.1. Αξιολόγηση της αντιοξειδωτικής αποτελεσματικότητας στο τηγάνισμα

Τα αντιοξειδωτικά που απαντώνται φυσικά στα λάδια και αυτά που προστίθενται στα τηγανέλαια διαδραματίζουν εξέχοντα ρόλο στην προστασία τους από τη θερμική και οξειδωτική φθορά και ως εκ τούτου στην κατασκευή τηγανισμένων προϊόντων υψηλής ποιότητας. Τα πρωτογενή αντιοξειδωτικά ή τα αντιοξειδωτικά που διασπούν την αλυσίδα δρουν κυρίως ως δότες υδρογόνου, αντιδρώντας με τις ρίζες αλκυλίου και αλκυλ-υπεροξυλίου. Ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες η αντίδραση των πρωτογενών αντιοξειδωτικών με τις ρίζες αλκυλ-υπεροξυλίου είναι κυρίαρχη, στη χαμηλή πίεση οξυγόνου σε θερμοκρασίες τηγανίσματος, η αντίδραση με τις άφθονες ρίζες αλκυλίου είναι επίσης σημαντική. Ξεχωρίζουν οι φαινολικές ενώσεις που περιλαμβάνουν είτε τις φυσικές τοκοφερόλες, τοκοτριενόλες και πολυφαινόλες είτε συνθετικά αντιοξειδωτικά όπως το βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο (BHT), η βουτυλιωμένη υδροξυανισόλη (BHA) και η τριτοταγής βουτυλ υδροκινόνη (TBHQ).

Οι ενώσεις συνεργικής δράσης, όπως το κιτρικό οξύ και ο παλμιτικός ασκορβυλεστέρας, είναι κανονικά καταστολείς μετάλλων ή αναγεννητές πρωτογενών αντιοξειδωτικών. Η δράση των αντιοξειδωτικών είναι πολύ γνωστή σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου κατά την αποθήκευση ή σε μέτριες θερμοκρασίες επιταχυνόμενων δοκιμών που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της σταθερότητας του λαδιού. Ωστόσο, υπό συνθήκες τηγανίσματος, που περιλαμβάνουν οξειδωτικές και θερμικές αντιδράσεις, η αξιολόγηση της αντιοξειδωτικής αποτελεσματικότητας είναι πολύ πιο περίπλοκη (Márquez-Ruiz, et al. 2014).

Στα έλαια, ο έλεγχος της δράσης των αντιοξειδωτικών απαιτεί σχεδιασμό δοκιμών υπό συνθήκες διάρκειας ζωής ή υπό επιταχυνόμενες συνθήκες μέσω της αύξησης της θερμοκρασίας ή/και της διαθεσιμότητας αέρα. Ο δείκτης σταθερότητας λαδιού είναι μια τυπική μέθοδος που χρησιμοποιείται συνήθως για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής ευαισθησίας των ελαίων και της αντιοξειδωτικής αποτελεσματικότητας στους 100°C με αέρα που αναβλύζει (Márquez-Ruiz, et al. 2014).

Παρά την αφθονία των δεδομένων σχετικά με τη δραστηριότητα δέσμευσης ριζών και την αντιοξειδωτική ισχύ των αντιοξειδωτικών υπό συνθήκες αποθήκευσης, εξακολουθεί να υπάρχει έλλειψη πληροφοριών σχετικά με τη δραστηριότητά τους κατά το τηγάνισμα. Η αξιολόγηση της αντιοξειδωτικής δράσης κατά το τηγάνισμα, η οποία διαφέρει πολύ από αυτή που παρουσιάζεται στη διάρκεια ζωής ή σε μέτριες θερμοκρασίες, απαιτεί προσομοίωση των πραγματικών συνθηκών τηγανίσματος απουσία ή παρουσία τροφής. Ελλείψει τροφής, η εφαρμογή τυπικών συνθηκών είναι απαραίτητη για να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα που λαμβάνονται για την αντιοξειδωτική αποτελεσματικότητα. Αυτό περιλαμβάνει κυρίως τον ορισμό της θερμοκρασίας, του χρονικού διαστήματος και της αναλογίας επιφάνειας προς όγκο (Márquez-Ruiz, et al. 2014).

Στις εργασίες πραγματικού τηγανίσματος, υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ βιομηχανικού, συνεχούς τηγανίσματος και ασυνεχούς τηγανίσματος. Στην πρώτη περίπτωση, η προστασία της επιφάνειας από τα τρόφιμα, πάντα παρούσα στη φριτέζα, και η αναπλήρωση του λαδιού που απορροφάται από τα τρόφιμα με αχρησιμοποίητο λάδι συμβάλλουν στη διατήρηση της ποιότητας του λαδιού. Ωστόσο, το ασυνεχές τηγάνισμα χαρακτηρίζεται από κύκλους θέρμανσης-ψύξης, μεταξύ των οποίων το λάδι παραμένει σε υψηλή θερμοκρασία χωρίς να προστατεύεται από το φαγητό και συνήθως δεν εφαρμόζεται η αναπλήρωση λαδιού. Η τελευταία διαδικασία οδηγεί στα υψηλότερα επίπεδα υποβάθμισης του λαδιού σε χρησιμοποιημένα τηγανέλαια και τηγανητά τρόφιμα και συνήθως προσομοιώνεται με κουραστικά πειράματα που αποτελούνται από τη 10^η-20^η διαδικασία τηγανίσματος χρησιμοποιώντας πατάτες, με περίπου 30 λεπτά μεσοδιαστήματα μεταξύ των εργασιών τηγανίσματος (Márquez-Ruiz, et al. 2014).

1.6. Ανασκόπηση μελέτης οξειδωτικής σταθερότητας εμπλουτισμένων και μη ελαίων

Στον πίνακα παρακάτω αναγράφονται κάποια πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο παρελθόν για την μελέτη οξείδωσης ελαίων εμπλουτισμένων με αντιοξειδωτικές ουσίες και μη, μετά από θερμική καταπόνηση.

Έλαιο και σκοπός μελέτης	Μεθοδολογία	Κύρια συμπεράσματα	Βιβλιογραφία
Οι επιδράσεις της συμβατικής θέρμανσης και της θέρμανσης μικροκυμάτων στις οξειδωτικές ιδιότητες του αραβοσιτελαίου και ελαίου σόγιας.	Δείγματα καλαμποκιού και σογιέλαιου (50 mL) θερμάνθηκαν σε γυάλινα ποτήρια Pyrex από 303 °K έως 343 °K χρησιμοποιώντας μια θερμή πλάκα. Τα δείγματα ελήφθησαν σε διαστήματα των 10 °K σε χωριστά γυάλινα φιαλίδια και αποθηκεύτηκαν μέχρι την ανάλυση. Δείγματα καλαμποκιού και σογιέλαιου (50 mL) ελήφθησαν σε γυάλινα ποτήρια Pyrex και εκτέθηκαν σε ακτινοβολία μικροκυμάτων που	Η συμβατική θέρμανση βρέθηκε να είναι μια ασφαλέστερη μέθοδος για την παρασκευή φαγητού καθώς παρατηρήθηκε λιγότερη αποικοδόμηση των πρωτογενών προϊόντων οξείδωσης σε σύγκριση με τη θέρμανση με μικροκύματα. Συνάγεται το συμπέρασμα ότι η θέρμανση με μικροκύματα αύξησε την αποικοδόμηση των υδροϋπεροξειδίων και το σχηματισμό δευτερογενών	Saeed, R., & Naz, S. (2019). Effect of heating on the oxidative stability of corn oil and soybean oil. <i>Grasas y Aceites</i> , 70(2), e303-e303.

	<p>λειτουργούσε στη ρύθμιση υψηλής ισχύος (800W, 2450MHz) για 0,5 λεπτά, 1 λεπτό, 2 λεπτά, 4 λεπτά, 6 λεπτά και 10 λεπτά. Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε κάθε χρονικό διάστημα. Η θερμοκρασία κάθε δείγματος λαδιού σημειώθηκε χρησιμοποιώντας ένα θερμόμετρο. Μετά από κάθε επεξεργασία θέρμανσης, ο φούρνος μικροκυμάτων σταματούσε για 30 λεπτά για να κρυώσει πριν ξεκινήσει η επόμενη θέρμανση. Τα δείγματα που συλλέχθηκαν αποθηκεύτηκαν σε σφραγισμένα φιαλίδια.</p>	<p>προϊόντων οξείδωσης που μείωσαν τις θρεπτικές αξίες των ελαίων. Οι φυσικοχημικές παράμετροι των δειγμάτων θερμαινόμενου λαδιού έδειξαν ότι ο ρυθμός οξείδωσης των λιπαρών οξέων στο αραβοσιτέλαιο ήταν υψηλότερος σε σύγκριση με το σογιέλαιο, το οποίο αποδείχθηκε και μέσω των φασμάτων FTIR. Με βάση τα αποτελέσματα, συνήχθη το συμπέρασμα ότι η χρήση θέρμανσης μικροκυμάτων υποτιμά τα χαρακτηριστικά των ελαίων και θα πρέπει να ελαχιστοποιηθεί για το μαγείρεμα των τροφίμων. Το σογιέλαιο παρουσιάζει μεγαλύτερη οξειδωτική σταθερότητα σε σύγκριση με το αραβοσιτέλαιο και είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται ως βρώσιμη πηγή.</p>	
<p>Επίδραση των ενδογενών αντιοξειδωτικών των σπόρων του σουσαμιού και του σησαμέλαιου στη θερμική σταθερότητα των βρώσιμων φυτικών ελαίων</p>	<p>Ελήφθησαν σπόροι σουσαμιού. Τέσσερα διαφορετικά δείγματα σπόρων σησαμιού, συγκεκριμένα επικαλυμμένα-μη καβουρδισμένα (CU), επικαλυμμένα-καβουρδισμένα (CR), αποφλοιωμένα-καβουρδισμένα (DU) και ξεφλουδισμένα-</p>	<p>Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι τα εκχυλίσματα σουσαμιού θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά αντιοξειδωτικά για την προστασία των φυτικών ελαίων από την οξειδωτική φθορά. Η προστατευτική δράση</p>	<p>Konsoula, Z., & Liakopoulou-Kyriakides, M. (2010). Effect of endogenous antioxidants of sesame seeds and sesame oil to the thermal stability of edible vegetable oils. <i>LWT-Food Science and Technology</i>, 43(9), 1379-1386.</p>

	<p>καβουρδισμένα (DR), χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν την έρευνα. Εμπορικό ελαιόλαδο, σογιέλαιο, ηλιέλαιο και καλαμποκέλαιο αγοράστηκαν από την τοπική αγορά. Δείγματα (100 mL) διαφορετικών φυτικών ελαίων με ή χωρίς πρόσθετα τοποθετήθηκαν σε ανοιχτά και διαφανή ποτήρια ζέσεως (7 cm ύψος, 5 cm), τα οποία επέτρεψαν την άμεση επαφή μεταξύ της επιφάνειας του λαδιού και του ατμοσφαιρικού αέρα και τα δείγματα λαδιού θερμάνθηκαν στους 100°C σε ένα φούρνο. Κλάσματα των δειγμάτων ελαίου αφαιρέθηκαν σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα προκειμένου να αξιολογηθεί η οξειδωτική σταθερότητα και η αντιοξειδωτική τους δράση. Η οξείδωση αξιολογήθηκε με τη μέτρηση της τιμής του υπεροξειδίου, της τιμής της π-ανισιδίνης και των συζευγμένων διενίων. Αιθανολικό εκχύλισμα σουσαμιού, μεθανολικό εκχύλισμα σησαμέλαιου και μη σαπωνοποιήσιμη ύλη, παρασκευασμένα από τέσσερις διαφορετικούς τύπους σπόρων σησαμιού καθώς και ελεύθερη σησαμόλη</p>	<p>της σησαμόλης που ενσωματώθηκε στα φυτικά έλαια δεν φάνηκε τόσο ισχυρή όσο έχει περιγραφεί προηγουμένως. Αντίθετα, τα βρώσιμα έλαια που περιέχουν διαφορετικά εκχυλίσματα σουσαμιού εμφάνισαν σημαντικά υψηλότερη οξειδωτική σταθερότητα. Η προστασία που προσέφερε το εκχύλισμα σησαμέλαιου ήταν συγκρίσιμη με εκείνη της μη σαπωνοποιήσιμης ύλης που απομονώθηκε από το σησαμέλαιο, ενώ τα εκχυλίσματα σησαμόσπορου φάνηκαν να είναι τα πιο αποτελεσματικά στην επιβράδυνση της οξειδωτικής αλλοίωσης των ελαίων. Σε όλες όμως τις περιπτώσεις η αφαίρεση του φλοιού και το καβούρδισμα του σουσαμιού μείωσε την προστατευτική δράση των αντίστοιχων εκχυλισμάτων. Λαμβάνοντας υπόψη τα συστατικά των διαφόρων εκχυλισμάτων σουσαμιού, προτάθηκε για πρώτη φορά ότι οι φαινολικές ενώσεις, που υπήρχαν στα φλοιά του σουσαμιού και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν στα</p>	
--	---	---	--

	<p>που απομονώθηκε από σησαμέλαιο χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα στην παρούσα μελέτη και προστέθηκαν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις στα φυτικά έλαια.</p>	<p>εκχυλίσματα, δρούσαν ως σημαντικοί αναστολείς οξειδωσης. Τέλος, η οξειδωτική τάγγιση των δειγμάτων ελαίου που περιείχαν τα διαφορετικά εκχυλίσματα σουσαμιού συσχετίστηκε με την ικανότητα αναστολής της υπεροξειδωσης του λινολεϊκού οξέος. Είναι προφανές ότι η συμπλήρωση φυτικών ελαίων με εκχυλίσματα σουσαμιού, και συγκεκριμένα εκχυλίσματα σπόρων σησαμιού που παρασκευάζονται από επικαλυμμένους σπόρους χωρίς φλοιό, μπορεί να οδηγήσει στη σύνθεση δειγμάτων ελαίων με μοναδική αντιοξειδωτική ικανότητα, υψηλή οξειδωτική σταθερότητα και σημαντική θρεπτική αξία.</p>	
<p>Επίδραση του προσομοιωμένου τηγανίσματος στο αντιοξειδωτικό κλάσμα των φυτικών ελαίων μετά από εμπλουτισμό με εκχυλίσματα από πυρηνέλαιο</p>	<p>Διαφορετικά έξτρα παρθένα ελαιόλαδα, αναμίχθηκαν μέχρι τη συνολική συγκέντρωση φαινολικών αντιοξειδωτικών 400 µg/mL. Ηλιέλαιο υψηλής περιεκτικότητας σε ελαϊκό, εμπλουτίστηκε με δύο τύπους αντιοξειδωτικών: έναν συνθετικό αναστολέα οξειδωσης (διμεθυλοσιλοξάνη, DMS, στα 400 µg/mL)</p>	<p>Θα μπορούσε να προβλεφθεί η καλή σταθερότητα αυτών των δύο ελαίων στην προσομοιωμένη διαδικασία τηγανίσματος λόγω της παρουσίας φαινολικών συστατικών με αναφερόμενη υψηλή αντιοξειδωτική δράση. Αυτή η συμπεριφορά ήταν προβλέψιμη από άλλα παρόμοια αποτελέσματα για παρόμοιους</p>	<p>Orozco-Solano, M. I., Priego-Capote, F., & Luque de Castro, M. D. (2011). Influence of simulated deep frying on the antioxidant fraction of vegetable oils after enrichment with extracts from olive oil pomace. <i>Journal of Agricultural and Food Chemistry</i>, 59(18), 9806-9814.</p>

	<p>και ένα φυσικό εκχύλισμα από ελαιοπυρήνα. Δύο λίτρα του λαδιού-στόχου τοποθετήθηκαν σε μια φριτέζα από ανοξείδωτο χάλυβα και υποβλήθηκαν σε 20 κύκλους στους 180°C (5 °C για 5 λεπτά (συνολικός χρόνος θέρμανσης: 100 λεπτά), με 30 λεπτά διαστήματα ψύξης μεταξύ των κύκλων θέρμανσης. Δείγματα 3 mL από το λάδι-στόχος λήφθηκαν μετά από κάθε κύκλο θέρμανσης και αποθηκεύτηκαν στους 20 °C μέχρι την ανάλυση.</p>	<p>εμπλουτισμούς χρησιμοποιώντας φύλλα ελιάς ως πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών.</p>	
<p>Το εκχύλισμα φύλλων ελιάς χρησιμοποιήθηκε ως πηγή φυσικών φαινολικών αντιοξειδωτικών για τον εμπλουτισμό τριών ελαίων που χρησιμοποιούνται συνήθως για το τηγάνισμα, δηλαδή ηλιέλαιο, ελαιόλαδο και εξευγενισμένο φοινικέλαιο, σε δύο διαφορετικά επίπεδα συμπληρωμάτων. Τόσο τα εμπλουτισμένα όσο και τα μη, λάδια χρησιμοποιήθηκαν για τηγάνισμα πατάτας. Οι στόχοι της εργασίας ήταν οι εξής: πρώτα να συγκριθούν οι αντιοξειδωτικές ικανότητες των εμπλουτισμένων φρέσκων και</p>	<p>Όλα τα πειράματα τηγανίσματος πραγματοποιήθηκαν στην ίδια σόμπα χρησιμοποιώντας το ίδιο τηγάνι (ακάλυπτη φριτέζα από ανοξείδωτο χάλυβα, διαμέτρου 30 cm, βάθους 5 cm). Η θερμοκρασία του λαδιού παρακολούθηθηκε με ψηφιακό θερμόμετρο συνδεδεμένο σε χαλύβδινο καθετήρα. Εννέα διαφορετικά παρασκευάσματα λαδιού χρησιμοποιήθηκαν για το τηγάνισμα πατάτας: ελαιόλαδο, ηλιέλαιο και φοινικέλαιο που διατίθεται στο εμπόριο. Για τη λειτουργία τηγανίσματος το λάδι</p>	<p>Ο εμπλουτισμός ελαίων τηγανίσματος με εκχύλισμα φύλλων ελιάς ήταν ευεργετική για τα έλαια, ενισχύοντας την οξειδωτική τους σταθερότητα, ως αποτέλεσμα της μεγαλύτερης κατακράτησης μικροσυστατικών.</p>	<p>Chiou, A., Kalogeropoulos, N., Salta, F. N., Efstathiou, P., & Andrikopoulos, N. K. (2009). Pan-frying of French fries in three different edible oils enriched with olive leaf extract: Oxidative stability and fate of microconstituents. <i>LWT-Food Science and Technology</i>, 42(6), 1090-1097.</p>

<p>τηγανητών ελαίων και τηγανητών τροφίμων με αυτές των αντίστοιχων μη εμπλουτισμένων και δεύτερον να συγκριθεί η οξειδωτική σταθερότητά τους τόσο πριν όσο και μετά το τηγάνισμα.</p>	<p>(176 ± 3 g) θερμάνθηκε στους 175 ± 5 °C και στη συνέχεια μερίδες από 201 πατάτες του 1 g βυθίστηκαν και τηγανίστηκαν για 6 λεπτά (αναλογία φαγητού/ελαίου = 1,1). Η επιφάνεια του λαδιού που εκτέθηκε στον αέρα ήταν 706 cm² και η αναλογία επιφάνειας προς όγκο ήταν 3,5 cm⁻¹. Μετά το τηγάνισμα, οι πατάτες τοποθετούνται σε καθαρή στεγνή σχάρα για 5 λεπτά, αφήνοντας το περιττό λάδι να στραγγίξει και να επιστρέψει στο τηγάνι. Τόσο τα βάρη του λαδιού όσο και των τροφίμων καταγράφηκαν πριν και μετά το τηγάνισμα.</p>		
--	--	--	--

Στο πρώτο πείραμα που αναφέρεται, πραγματοποιήθηκε συμβατική θέρμανση και θέρμανση σε μικροκύματα σε αραβοσιτέλαιο και έλαιο σόγιας, μη εμπλουτισμένα, για να μελετηθούν οι οξειδωτικές ιδιότητες τους. Τα κύρια αποτελέσματα αναφέρουν, την θέρμανση με μικροκύματα να βοηθά στην περαιτέρω οξείδωση των ελαίων και την συμβατική θέρμανση να προτείνεται ως ασφαλέστερη μέθοδος παρασκευής φαγητού. Επιπλέον, αποδείχτηκε με το πείραμα πως το έλαιο σόγιας έχει μεγαλύτερη οξειδωτική σταθερότητα από το αραβοσιτέλαιο.

Στο δεύτερο πείραμα, έγινε μελέτη επίδρασης των ενδογενών αντιοξειδωτικών του σησαμελαίου και του ίδιου του σησαμελαίου στη θερμική σταθερότητα των εδώδιμων ελαίων. Οι σπόροι που χρησιμοποιήθηκαν για τον εμπλουτισμό άλλων ελαίων (ελαιολάδου, σόγιας, ηλιέλαιο, καλαμποκέλαιο) ήταν επικαλυμμένοι- μη καβουρδισμένοι, επικαλυμμένοι-καβουρδισμένοι, αποφλοιωμένοι- καβουρδισμένοι και ξεφλουδισμένοι- καβουρδισμένοι. Πραγματοποιήθηκε θέρμανση στους 100°C σε ποτήρι ζέσεως σε φούρνο σε όλα τα δείγματα εμπλουτισμένα και μη. Τα αποτελέσματα, αυτού του πειράματος, έδειξαν πως τα εκχυλίσματα των σπόρων του σουσαμιού είναι κατάλληλα για τον εμπλουτισμό φυτικών ελαίων λόγω της αντιοξειδωτικής τους δράσης, σε σύγκριση με την δράση της σησαμόλης που

χρησιμοποιήθηκε. Επίσης, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η αφαίρεση του φλοιού και το καβούρδισμα μείωσε την αντιοξειδωτική δράση του εκχυλίσματός τους. Αυτό δείχνει πως το σησαμέλαιο από μόνο του είναι ένα έλαιο με μεγάλη οξειδωτική σταθερότητα.

Κατά το τρίτο πείραμα, έγινε εμπλουτισμός ελαιολάδου και ηλιέλαιου με εκχυλίσματα από πυρηνέλαιο και πραγματοποιήθηκε τηγάνισμα για να μελετηθεί το αντιοξειδωτικό κλάσμα αυτών των ελαίων. Τα αποτελέσματα έδειξαν υψηλή οξειδωτική σταθερότητα λόγω των εμπλουτισμένων ελαίων με φαινολικά συστατικά, τα οποία όπως έχει αναφερθεί παραπάνω έχουν υψηλή αντιοξειδωτική δράση και έφεραν ικανοποιητικά αποτελέσματα κατά το τηγάνισμα.

Τέλος, στο τέταρτο πείραμα που αναγράφεται πιο πάνω, έγινε εμπλουτισμός ηλιελαίου, ελαιολάδου και εξευγενισμένου φοινικελαίου, με εκχύλισμα από φύλλα ελιάς τα οποία είναι πλούσια σε φυσικά φαινολικά αντιοξειδωτικά. Αυτά τα έλαια χρησιμοποιήθηκαν για τηγάνισμα πατάτας και έτσι μελετήθηκαν και οι αντιοξειδωτικές ικανότητες των φρέσκων και τηγανητών ελαίων και των τηγανητών τροφίμων σε εμπλουτισμένα και μη έλαια, αλλά και έγινε σύγκριση οξειδωτικής σταθερότητας πριν και μετά το τηγάνισμα. Το συμπέρασμα του πείραματος έδειξε πως σε όλα τα έλαια με τον εμπλουτισμό από εκχύλισμα φύλλων ελιάς, ενισχύθηκε η οξειδωτική τους σταθερότητα κατά το τηγάνισμα.

1.7. Μέθοδοι ελέγχου ποιότητας ελαίου

1.7.1. Αριθμός υπεροξειδίου

Οι αλλαγές στο λάδι τηγανίσματος εξαρτώνται από παράγοντες όπως η φρεσκάδα του λαδιού, οι συνθήκες τηγανίσματος, η αρχική ποιότητα του μαγειρικού λαδιού, τα τηγανητά τρόφιμα, τα είδη τηγανίσματος, τα αντιοξειδωτικά, η συγκέντρωση οξυγόνου. Η υψηλή θερμοκρασία τηγανίσματος, η ποσότητα του τηγανισμένου λαδιού, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, το πολυσθενές μέταλλο και τα ακόρεστα λιπαρά οξέα μειώνουν τη σταθερότητα του λαδιού λόγω της οξείδωσης και τη γευστική ποιότητα του λαδιού. Το τηγανέλαιο με υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να υποβαθμίσει την αποτελεσματικότητα των αντιοξειδωτικών (Yanishlieva-Marlarova, 2001).

Στο αρχικό στάδιο της φθοράς του λαδιού, οι λόγοι για τη μέτρηση της τιμής του υπεροξειδίου είναι πολύ διαφορετικοί λόγω των διαφορετικών μηχανισμών που διέπουν το σχηματισμό υδροϋπεροξειδίου και λιπαρών οξέων τροφίμων από λίπος και λάδι. Το υδροϋπεροξείδιο σχηματίζεται από την οξείδωση του λαδιού. Η τιμή υπεροξειδίου είναι ένας δείκτης για τον ποσοτικό προσδιορισμό της ποσότητας υδροϋπεροξειδίου στο λάδι. Πολλές μελέτες έχουν αναφέρει ότι τα δευτερογενή οξειδωμένα προϊόντα λαδιού είναι γενικά τοξικά. Επομένως, ο σχηματισμός υδροϋπεροξειδίου, του πρωτογενούς οξειδωμένου προϊόντος του

λαδιού, πρέπει να κατασταλεί για να προστατεύεται από την οξείδωση του λαδιού και το σχηματισμό δευτερογενών οξειδωτικών προϊόντων τόσο από την άποψη της ποιότητας των τροφίμων όσο και από την άποψη της ασφάλειας των τροφίμων (Frederik, et al 2008).

Η τιμή του υπεροξειδίου χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του επιπέδου ζημιάς στο λάδι. Ο αριθμός του υπεροξειδίου είναι η χημική ιδιότητα που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του βαθμού τάγγισης στα έλαια. Το φρέσκο λάδι έχει χαμηλότερες τιμές υπεροξειδίου σε σύγκριση με το οξειδωμένο λάδι (Yanishlieva-Marlarova, 2001). Το πρότυπο τιμής υπεροξειδίου για φυτικά έλαια που δεν υφίστανται ταγγισμό θα πρέπει να είναι πολύ κάτω από 10 meq/kg. Η τιμή του ελεύθερου λιπαρού οξέος χρησιμοποιείται συχνά ως ένδειξη της γενικής κατάστασης και η φύση του λαδιού είναι ασφαλής για κατανάλωση (Chiou, et al 2009).

1.7.2. Μέθοδος Rancimat

Η οξειδωτική σταθερότητα είναι ένα από τις πιο σημαντικές ποιοτικές παραμέτρους φυτικών ελαίων. Αναφέρεται στο αντοχή των ελαίων στο οξυγόνο και τη θερμοκρασία και σχετίζεται στενά με τη σύνθεση τριακυλογλυκερόλης και λιπαρών οξέων των ελαίων, καθώς και με ορισμένα φυσικά και πρόσθετα ελάσσονα αντιοξειδωτικά συστατικά και πολλούς εξωτερικούς παράγοντες. Η οξειδωτική σταθερότητα επηρεάζεται από τη χημική σύνθεση του λαδιού και τη δράση διαφόρων παραγόντων με προ- και αντιοξειδωτικά χαρακτηριστικά και μπορεί να συμβεί κατά την επεξεργασία και αποθήκευση του λαδιού.

Οι προοξειδωτικοί παράγοντες περιλαμβάνουν την έκθεση στο φως, το οξυγόνο, τη θερμότητα και την παρουσία ιχνοστοιχείων στα έλαια. Αυτοί οι παράγοντες μπορούν να επιταχύνουν την οξείδωση των λιπιδίων, να μειώσουν την οξειδωτική σταθερότητα και κατά συνέπεια να προκαλέσουν σημαντικές επιπτώσεις στις αισθητηριακές ιδιότητες, τη διατροφική υποτίμηση και τη μείωση της διάρκειας ζωής (Saeed & Naz, 2019). Οι διαθέσιμες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της οξειδωτικής σταθερότητας των ελαίων περιλαμβάνουν την μέθοδο Rancimat.

Η μέθοδος Rancimat θεωρείται ως ένας επιταχυνόμενος προσδιορισμός της οξείδωσης με αγωγιμομετρική μέθοδο αξιολόγησης της σταθερότητας με μέτρηση του χρόνου επαγωγής οξείδωσης, με τη συσκευή Rancimat η οποία μπορεί να λειτουργεί σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 50 έως 220°C. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, τα δοχεία Rancimat που περιέχουν 5 g δείγματα λαδιού τοποθετούνται σε ένα ηλεκτρικό θερμαντικό μπλοκ, ο αέρας εκροής που περιέχει πτητικά οργανικά οξέα από το δείγμα λαδιού συλλέγεται σε ένα δοχείο μέτρησης που περιέχει απεσταγμένο νερό (60 mL). Η αγωγιμότητα του νερού μετράται αυτόματα καθώς προχωρά η οξείδωση. Ο φιλτραρισμένος, καθαρισμένος και αποξηραμένος

αέρας αφήνεται να φουσαλίσει μέσα από το καυτό λάδι στα 20 L/h. Στη συνέχεια, καταγράφεται αυτόματα η περίοδος επαγωγής (IP) ή ο χρόνος επαγωγής οξειδωσης (OIT) του δείγματος λαδιού. Ο IT είναι ο χρόνος που απαιτείται μέχρι να υπάρξει μια απότομη αύξηση της αγωγιμότητας, η οποία καθορίζεται από την τομή της γραμμής βάσης με την εφαπτομένη στην καμπύλη αγωγιμότητας. Μετά από κάθε τρέξιμο, τα γυάλινα σκεύη καθαρίζονται σχολαστικά για να αποφευχθεί οποιαδήποτε μόλυνση που θα μπορούσε να καταλύσει την υπεροξείδωση. Οι σωλήνες καθαρίζονται επιμελώς με ασετόν μετά από κάθε τρέξιμο και στη συνέχεια ξεπλένονται με υγρό πλυσίματος και ζεστό νερό. Τα δοχεία μέτρησης, τα ηλεκτρόδια και οι σωλήνες σύνδεσης καθαρίζονται πολλές φορές με οινόπνευμα και απεσταγμένο νερό (Saeed & Naz, et al 2019).

1.7.3. Φασματοφωτομετρική εξέταση

Η αρχική μέθοδος IR ήταν σχεδόν ποιοτικής φύσεως, εστιάζοντας στην ταυτοποίηση λειτουργικών ομάδων και στον μοριακό χαρακτηρισμό, με αξιοσημείωτη εξαίρεση η ευρεία χρήση της φασματοσκοπίας IR για τον προσδιορισμό απομονωμένων ισομερών trans σε βρώσιμα έλαια και λίπη ξεκινώντας από τη δεκαετία του 1950. Ωστόσο, στη δεκαετία του 1970, το ευρέως διαδεδομένο ενδιαφέρον για την ποσοτική ανάλυση mid-IR υποκινήθηκε από την ανάπτυξη της φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Χρησιμοποιώντας συμβολομετρία για την ανάλυση υπέρυθρης ενέργειας στα μήκη κύματος των συστατικών τους, τα φασματόμετρα FTIR ξεπέρασαν πολλούς από τους περιορισμούς που σχετίζονται με τα συμβατικά όργανα διασποράς mid-IR παρέχοντας υψηλότερη απόδοση ενέργειας, σημαντικό πλεονέκτημα ταχύτητας σάρωσης, ικανότητα πολυπλεξίας και βελτιωμένη ακρίβεια και σταθερότητα μήκους κύματος (Frederik, et al 2008).

Επιπλέον, οι δυνατότητες επεξεργασίας ψηφιακών δεδομένων και το συνοδευτικό λογισμικό τους, που είναι απαραίτητα για τη μετατροπή των συμβολομετρικών δεδομένων στο πεδίο συχνοτήτων με μετασχηματισμό Fourier, οδήγησαν στην εφαρμογή νέων χημειομετρικών τεχνικών σε φασματικά δεδομένα μεσαίου IR για σκοπούς ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης. Όπως συμβαίνει με τις περισσότερες νέες τεχνολογίες, οι πρώτες γενιές φασματόμετρων FTIR ήταν ακριβά και εξελιγμένα ερευνητικά όργανα, αλλά στα τέλη της δεκαετίας του 1980, η φασματοσκοπία FTIR είχε φτάσει σε ένα σημείο στην ανάπτυξή της όπου ήταν πιο συμπαγή και ανθεκτικά όργανα κατάλληλα για εργαστηριακούς ελέγχους ποιότητας (Frederik, et al 2008).

Το 1990, η McGill IR Group δημιουργήθηκε με στόχο την ανάπτυξη πρακτικών, ποσοτικών αναλυτικών εφαρμογών για την ενίσχυση της χρησιμότητας της φασματοσκοπίας FTIR σε σχέση με την ανάλυση τροφίμων. Ένας βασικός στόχος ήταν η ανάλυση των βρώσιμων ελαίων, ενός σημαντικού τροφίμου που είναι αρκετά μεταβλητό ως προς τα φυσικοχημικά

χαρακτηριστικά του και έχει ένα ευρύ φάσμα αναλυτικών μεθόδων ελέγχου ποιότητας που συνδέονται με αυτό. Η γενική αναλυτική υπόθεση ήταν ότι με την πρόσβαση στις λεπτομερείς πληροφορίες που είναι διαθέσιμες στα φάσματα mid-IR των ελαίων, που αντικατοπτρίζουν τη χημική τους σύνθεση και τη μεταβλητότητά τους μέσω των απορροφήσεων της λειτουργικής τους ομάδας, μια ποικιλία τυπικών υγρών χημικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται συνήθως για τη ποιότητα του λαδιού και ο έλεγχος διεργασίας θα μπορούσαν κάλλιστα να αντικατασταθούν από μεθόδους οργάνων που βασίζονται στο FTIR. Η πρόοδος που σημειώθηκε από την άποψη αυτή από την ομάδα McGill IR καθώς και άλλες ερευνητικές ομάδες εξετάστηκε τελευταία φορά το 2001 ως μέρος μιας έρευνας τόσο ποιοτικής όσο και ποσοτικής ανάλυσης βρώσιμων ελαίων με φασματοσκοπικές τεχνικές δόνησης. Εκείνη την εποχή, ο γενικός στόχος της ανάπτυξης μιας σειράς ποσοτικών μεθόδων FTIR για την ανάλυση βρώσιμων ελαίων είχε επιτευχθεί σε μεγάλο βαθμό. Η μετέπειτα εργασία μας κατευθύνθηκε σε μεγάλο βαθμό προς τη βελτίωση πολλών από αυτές τις μεθόδους αντιμετωπίζοντας θέματα όπως η απλότητα, η ακρίβεια και η δυνατότητα αυτοματοποίησης μέσω της ανάπτυξης νέων αναλυτικών προσεγγίσεων (Frederik, et al 2008).

Για την ανάλυση FTIR λιπών και ελαίων, ο χειρισμός του δείγματος είναι ένα σημαντικό ζήτημα. Με τα λίπη να είναι πλαστικά και τα λάδια να είναι παχύρρευστα, η συμβατική ανάλυση μετάδοσης καθίσταται προβληματική, δεδομένων των σχετικά μικρών διαδρομών που συνήθως πρέπει να χρησιμοποιήσει κάποιος (<100 μm). Σε αναγνώριση αυτού, η McGill IR Group σχεδίασε ένα εξάρτημα κυψέλης ροής μετάδοσης ελεγχόμενης θερμοκρασίας για να διευκολύνει την ανάλυση των λιπών ή ελαίων στην καθαρή τους μορφή. Αυτό το προσαρμοσμένο αξεσουάρ περιελάμβανε θερμαινόμενες γραμμές εισόδου, ένα θερμαινόμενο μπλοκ κυψελών με ενσωματωμένη παράκαμψη κυψέλης, ένα αφαιρούμενο ένθετο κυψέλης που επιτρέπει την εύκολη εναλλαγή μεταξύ κυψελών και μια μικροαντλία. Τα λιωμένα λίπη ή έλαια θα μπορούσαν έτσι να αντληθούν σε μια κυψέλη μετάδοσης για ανάλυση FTIR, με την επιλογή ξεπλύματος με διαλύτη μέσω της παράκαμψης κυψέλης μέσω της χρήσης μιας βαλβίδας τριών κατευθύνσεων. Εναλλακτικά, όταν ήταν διαθέσιμες μόνο μικρές ποσότητες δείγματος, το ένθετο κυψέλης μπορούσε να αφαιρεθεί για χειροκίνητη φόρτωση κυψέλης και στη συνέχεια να αντικατασταθεί στη θήκη. Με αυτό το απαραίτητο εργαλείο στα χέρια, αναπτύχθηκε μια ποικιλία ποσοτικών μεθόδων για την ανάλυση των βρώσιμων ελαίων (Frederik, et al 2008).

1.7.4. P-ανισιδίνη

Η τιμή p-ανισιδίνης είναι μια μέτρηση της περιεκτικότητας σε αλδεΐδη σε ένα έλαιο, κυρίως 2,4-διενάλια και 2-αλκενάλια. Οι αλδεΐδες είναι προϊόντα δευτερογενούς οξείδωσης που παράγονται κατά την οξείδωση των λιπιδίων. Οι αλδεΐδες αντιπροσωπεύουν σχεδόν το 50% των πτητικών που παράγονται κατά τη διάρκεια της οξείδωσης των λιπιδίων και είναι

πολύ σημαντικές για τη γεύση. Η τιμή του υπεροξειδίου και η τιμή της π-ανισιδίνης μπορούν να συνδυαστούν για να σχηματίσουν μια τιμή οξειδωσης (Tomprkins & Perkins, et al 1999).

Η τιμή p-ανισιδίνη προσδιορίζεται από την απορρόφηση που μετρήθηκε στα 350 nm. Κατά σύμβαση, ορίζεται ως 100 φορές η αύξηση της απορρόφησης που μετράται στα 350 nm σε ένα στοιχείο 1 cm ενός διαλύματος που προκύπτει από την αντίδραση 1 g ελαίου ή λίπους σε 100 ml διαλύτη με αντιδραστήριο ανισιδίνης. Η μέθοδος δεν είναι κατάλληλη για πολύχρωμα λάδια, ιδιαίτερα εκείνα που έχουν υψηλή απορρόφηση σε αυτό το μήκος κύματος. Ως μέτρο των προϊόντων δευτερογενούς οξειδωσης, η p-ανισιδίνη χρησιμοποιείται αντί ή/και μαζί με τον αριθμό υπεροξειδίων για την αξιολόγηση των ελαίων με θερμική καταπόνηση. Χρησιμοποιείται σε μελέτες που πραγματοποιούνται για τη μεγιστοποίηση της διάρκειας ζωής των τηγανελαίων. Σε μια άλλη μελέτη, χρησιμοποιώντας δοκιμές επιταχυνόμενης αποθήκευσης για τη διερεύνηση εμπορικών δειγμάτων λίπους, θεωρείται ότι είναι καλός προγνωστικός δείκτης της σταθερότητας αποθήκευσης (Irwin & Hedges, et al 2004).

Σκοπός

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η μελέτη επίδρασης εμπλουτισμού στην οξείδωση εδώδιμων ελαίων κατά το τηγάνισμα. Εξετάστηκαν δύο έλαια το πυρηνέλαιο και το σησαμέλαιο, στα οποία πραγματοποιήθηκε εμπλουτισμός με τρία διαφορετικά αντιοξειδωτικά, όπως το ασκορβικό οξύ, το γαλλικό οξύ και τις ταννίνες. Κάθε δείγμα εμπλουτισμένο και μη, τοποθετήθηκε σε μαγειρικό σκεύος, και σε θερμαντική πλάκα έγινε η διαδικασία τηγανίσματος. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα αφού τα έλαια άρχισαν να τηγανίζονται συλλέχθηκαν σε μικρά φιαλίδια ποσότητες, στις οποίες ύστερα έγιναν αναλύσεις για τον βαθμό οξείδωσής τους. Με τα αποτελέσματα που θα διεξαχθούν, για την οξειδωτική σταθερότητα των ελαίων, θα γίνει σύγκριση ανάμεσα στο ίδιο έλαιο με κάθε αντιοξειδωτικό αλλά και ανάμεσα στα δύο έλαια κάθε χρονική στιγμή.

Με αυτό τον τρόπο θα υπάρχει εικόνα επίδρασης των αντιοξειδωτικών αυτών, τα οποία θα μπορέσουν να προταθούν, έτσι ώστε να χρησιμοποιηθούν μελλοντικά σε έλαια για αυτές τις συνθήκες μαγειρέματος. Ο λόγος για τον οποίο μελετήθηκαν τα συγκεκριμένα έλαια είναι γιατί το πυρηνέλαιο χρησιμοποιείται αρκετά ως φθηνότερο υποκατάστατο του ελαιολάδου για το μαγείρεμα και το σησαμέλαιο είναι κατάλληλο για σαλάτες και τηγάνισμα λόγω της ιδιαίτερης γεύσης του.

2. Υλικά και Μέθοδοι

2.1. Υλικά και Όργανα

2.1.1. Έλαια

- Πυρηνέλαιο
- Σησαμέλαιο

2.1.2. Υλικά

- Ογκομετρικοί κύλινδροι
- Ποτήρια ζέσεως
- Ψηφιακός ζυγός
- Μαχαίρι
- Θερμαντική πλάκα
- Τηγάνια

- Λαβίδα
- Μικρά δοχεία
- Μικροπιπέτα

2.1.3. Όργανα

- Φασματοφωτόμετρο CDR FOODLAB TOUCH (προσδιορισμός υπεροξειδίων και p-ανισιδίνης)

2.1.4. Αντιοξειδωτικά

- Ασκορβικό οξύ
- Γαλλικό οξύ
- Οινολογικές ταννίνες

2.2. Πειραματική διαδικασία

Για το πείραμα αυτό, προμηθεύτηκαν από το εμπόριο πυρηνέλαιο και σησαμέλαιο. Για κάθε διαδικασία τηγανίσματος έγιναν τα εξής βήματα: Μετρήθηκαν με ογκομετρικό κύλινδρο 200mL ελαίου και για τα εμπλουτισμένα δείγματα προστέθηκαν με αιχμηρό μαχαίρι και βοήθεια ζυγού, ξεχωριστά τα συγκεκριμένα αντιοξειδωτικά ασκορβικό οξύ, γαλλικό οξύ και ταννίνες, σε συγκεντρώσεις 140ppm για το πυρηνέλαιο και 120ppm για το σησαμέλαιο, οι οποίες είναι οι μέγιστες συγκεντρώσεις διάλυσης των ουσιών αυτών στο κάθε έλαιο. Ύστερα, αυτές οι ποσότητες προστέθηκαν κάθε μία ξεχωριστά, σε τηγάνια επιφάνειας 706,5cm².

Από το κάθε έλαιο δηλαδή, πραγματοποιήθηκαν τέσσερα διαφορετικά μίγματα, το πρότυπο, το οποίο ήταν το μη εμπλουτισμένο δείγμα για πυρηνέλαιο και σησαμέλαιο ξεχωριστά, μίγμα ελαίου με ασκορβικό οξύ για κάθε έλαιο, μίγμα με γαλλικό οξύ για κάθε έλαιο και, τέλος, μίγμα με ταννίνες.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν τέσσερις κύκλοι τηγανίσματος, κάθε φορά με τον ίδιο τρόπο εμπλουτισμού ελαίων. Τα τηγάνια αυτά, τοποθετήθηκαν πάνω σε θερμαντική πλάκα και όταν ξεκίνησε το κάθε έλαιο να τηγανίζεται, τότε άρχισε να μετρείται ο χρόνος και να λαμβάνονται με τη βοήθεια λαβίδας μικρή ποσότητα δείγματος και να τοποθετείται σε μικρά δοχεία. Οι χρόνοι στους οποίους λήφθηκαν αυτές οι μικρές ποσότητες ήταν 0min, 5min, 10min, 15min, 20min, 30min και 35min, ώστε να υπάρχει η εικόνα της σταδιακής οξείδωσης των δειγμάτων.

Αφού κρύωσαν τα υποδείγματα, με χρήση φασματοφωτόμετρο CDR FOODLAB TOUCH, ξεκίνησαν να μετριοούνται ο αριθμός υπεροξειδίων που αφορά το πρωταρχικό στάδιο οξείδωσης και η τιμή p-anisidine που αφορά την εμφάνιση των δευτερογενών προϊόντων της οξείδωσης.

Για τον αριθμό υπεροξειδίων, επιλέχθηκε στο μηχάνημα το εύρος τιμής 5-500meqO₂/kg και με την χρήση μικροπιπέτας λήφθηκαν 5μL από το κάθε δείγμα και τοποθετήθηκαν στις έτοιμες κυβέτες με το αραιωτικό που διαθέτει το μηχάνημα για την συγκεκριμένη ανάλυση.

Για την p-aniside, με τη βοήθεια μικροπιπέτας τοποθετήθηκαν στις κυβέτες 20μL από το κάθε δείγμα ελαίου εμπλουτισμένου και μη.

2.3. Παραλαβή δειγμάτων

2.3.1. Εμπλουτισμός δειγμάτων

Για την προετοιμασία των δειγμάτων, προστέθηκαν σε 200mL πυρηνέλαιου ποσότητες ασκορβικού οξέος, γαλλικού οξέος και μίγματος οινολογικών ταννινών αναλόγως με τον εμπλουτισμό, συγκεντρώσεις 120ppm αντίστοιχα στο σησαμέλαιο και 140ppm στο πυρηνέλαιο αντίστοιχα. Αυτές οι συγκεντρώσεις είναι οι μέγιστες συγκεντρώσεις διάλυσης των ουσιών αυτών στο κάθε έλαιο. Έγινε έντονη ανάδευση για 2 με 3 λεπτά ώστε να διαλυθούν οι ποσότητες αυτές στο δείγμα του ελαίου. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για το σησαμέλαιο.

Παρακάτω, έγινε καταγραφή σε πίνακα των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για διευκόλυνση στην αναφορά τους.

Πίνακας 1: Καταγραφή κωδικών δειγμάτων

Κωδικοί Δειγμάτων			
Πυρηνέλαιο Control	POc	Σησαμέλαιο Control	SOc
Πυρηνέλαιο με ασκορβικό οξύ	POaa	Σησαμέλαιο με ασκορβικό οξύ	SOaa
Πυρηνέλαιο με γαλλικό οξύ	POga	Σησαμέλαιο με γαλλικό οξύ	SOga
Πυρηνέλαιο με ταννίνες	POt	Σησαμέλαιο με ταννίνες	SOt

2.3.2. Τηγάνισμα

Για τη διαδικασία του τηγανίσματος, παρασκευάστηκαν δείγματα εμπλουτισμένου πυρηνελαίου και σησαμελαίου, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, σε δοχεία των 200mL. Στη συνέχεια, οι ποσότητες αυτές μεταφέρθηκαν σε τηγάνια επιφάνειας 706,5cm² και σε θερμαντικές πλάκες εργαστηρίου ξεκίνησε η διαδικασία του τηγανίσματος. Σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα 0min, 5min, 10min, 15min, 20min, 30min και 35min από την αρχή της διαδικασίας, λαμβάνονται υποδείγματα όγκου περίπου 5mL σε μικρά δοχεία για προσδιορισμό των μετρήσιμων παραμέτρων.

2.4. Μεθοδολογία

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, έγινε παρασκευή εμπλουτισμένων ελαίων με αντιοξειδωτικές ουσίες. Στο πείραμα αυτό, εξετάστηκαν το πυρηνέλαιο και το σησαμέλαιο τα οποία εμπλουτίστηκαν με ασκορβικό οξύ, γαλλικό οξύ και οινολογικές ταννίνες και τέθηκαν σε διαδικασία τηγανίσματος. Κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος όλων των δειγμάτων εμπλουτισμένων και μη, λήφθηκαν υποδείγματα όγκου περίπου 5mL, στα χρονικά διαστήματα των 0min, 5min, 10min, 15min, 20min, 30min και 35min. Τα φιαλίδια με τα υποδείγματα, αφέθηκαν να κρυώσουν και στη συνέχεια μετρήθηκαν ο αριθμός υπεροξειδίων και p-ανισιδίνη με το φασματοφωτόμετρο CDR FOODLAB TOUCH, ώστε να μελετηθεί η οξειδωτική σταθερότητα των εμπλουτισμένων και μη ελαίων.

Η μέθοδος CDR είναι εναλλακτική των παραδοσιακών μεθόδων που εφαρμόζονται στη γραμμή παραγωγής και επιτρέπει τη βελτίωση του επιπέδου ποιότητας του λαδιού στη βιομηχανία τροφίμων. Η ποσότητα των υπεροξειδίων των λιπών υποδηλώνει τον βαθμό της πρωτογενούς οξείδωσης και επομένως την πιθανότητα να γίνει ταγγό. Ένας μικρότερος αριθμός υπεροξειδίων υποδηλώνει καλή ποιότητα λαδιού και καλή κατάσταση διατήρησης.

Τα ακόρεστα ελεύθερα λιπαρά οξέα αντιδρούν με το οξυγόνο και σχηματίζουν υπεροξείδια, τα οποία καθορίζουν μια σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων που δημιουργούν την παραγωγή πτητικών ουσιών που μυρίζουν. Αυτές οι αντιδράσεις επιταχύνονται από την υψηλή θερμοκρασία και από την έκθεση στο φως και στο οξυγόνο. Τα υπεροξείδια R-O-O-R οξειδώνουν τα ιόντα Fe²⁺ και τα ιόντα Fe³⁺ που θα προκύψουν από αυτήν την οξείδωση, θα ομαδοποιηθούν και θα σχηματίσουν ένα κόκκινο σύμπλοκο. Η ένταση του χρώματός του, μετρημένη στα 505 nm, είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση των υπεροξειδίων στο δείγμα και τα εκφρασμένα ως meqO₂/kg.

Η δοκιμή τιμής ανισιδίνης χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της δευτερογενούς οξείδωσης λαδιού ή λίπους, η οποία οφείλεται κυρίως σε αλδεΐδες και κετόνες, και επομένως είναι σε θέση να πει το "ιστορικό" οξείδωσης ενός ελαίου ή ενός λίπους. Επιπλέον, η ανάλυση

p-ανισιδίνης στο λάδι είναι ένας δείκτης υπερβολικής φθοράς του λαδιού κατά τη διαδικασία τηγανίσματος. Οι αλδεΐδες, που προέρχονται από τη δευτερογενή οξείδωση της μήτρας λίπους, αντιδρούν με την p-ανισιδίνη προσδιορίζοντας μια διακύμανση στην απορρόφηση, μετρούμενη στα 366 nm.

2.5. Στατιστική επεξεργασία

Με τη χρήση της μονόδρομης ανάλυσης διακύμανσης (one-way ANOVA) και την post hoc ανάλυση, (με επίπεδο σημαντικότητας 0,05), αναλύθηκαν τα αποτελέσματα που έδειξε το φασματοφωτόμετρο. Οι υπολογισμοί εκτελέστηκαν μέσω του προγράμματος ανάλυσης δεδομένων SPSS (IBM Corp. Released 2021. IBM SPSS Statistics for Windows, Version 28.0. Armonk, NY: IBM Corp).

3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

Μετά την ολοκλήρωση των αναλύσεων για τον αριθμό υπεροξειδίων και της p-anisidine από το φασματοφωτόμετρο CDR FoodLab Touch, τα αποτελέσματα επεξεργάστηκαν και μεταφέρθηκαν σε πίνακες και διαγράμματα. Παρακάτω αναγράφονται οι πίνακες και διαγράμματα για το εμπλουτισμένο και μη πυρηνέλαιο και ξεχωριστά το εμπλουτισμένο και μη σησαμέλαιο και ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων.

3.1. Αποτελέσματα Αριθμού υπεροξειδίων (PV)

Πίνακας 2: Αριθμός υπεροξειδίων (PV) εκφρασμένος σε meqO_2/Kg εμπλουτισμένων και μη δειγμάτων πυρηνελαίου κατά τη διεργασία του τηγανίσματος

Χρόνος τηγανίσματος (min)	Μη εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο (POc)	Πυρηνέλαιο εμπλουτισμένο με ασκορβικό οξύ (POaa)	Πυρηνέλαιο εμπλουτισμένο με γαλλικό οξύ (POga)	Πυρηνέλαιο εμπλουτισμένο με οινολογικές ταννίνες (POt)
0	12,1±0,4aA	11,8±0,3aA	12,1±0,3aA	12,3±0,5aA
5	11,7±0,4aA	12,7±0,3bB	46,7±0,7cB	15,4±0,3dB
10	34,2±0,6aB	21,2±0,7bC	48,3±0,5cC	27,6±0,4dC
15	58,2±0,7aC	31,4±0,3bD	130,2±1,2cD	56,8±1,3aD

20	133,4±0,8aD	93,2±1,1bE	213,2±1,9cE	88,3±0,7dE
30	179,0±1,9aE	110,6±1,6bF	491,2±2,8cF	105,4±1,4dF
35	502,1±2,7aF	308,1±2,1bG	550,0±3,4cG	110,6±1,5dG

*Τα αποτελέσματα δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση.

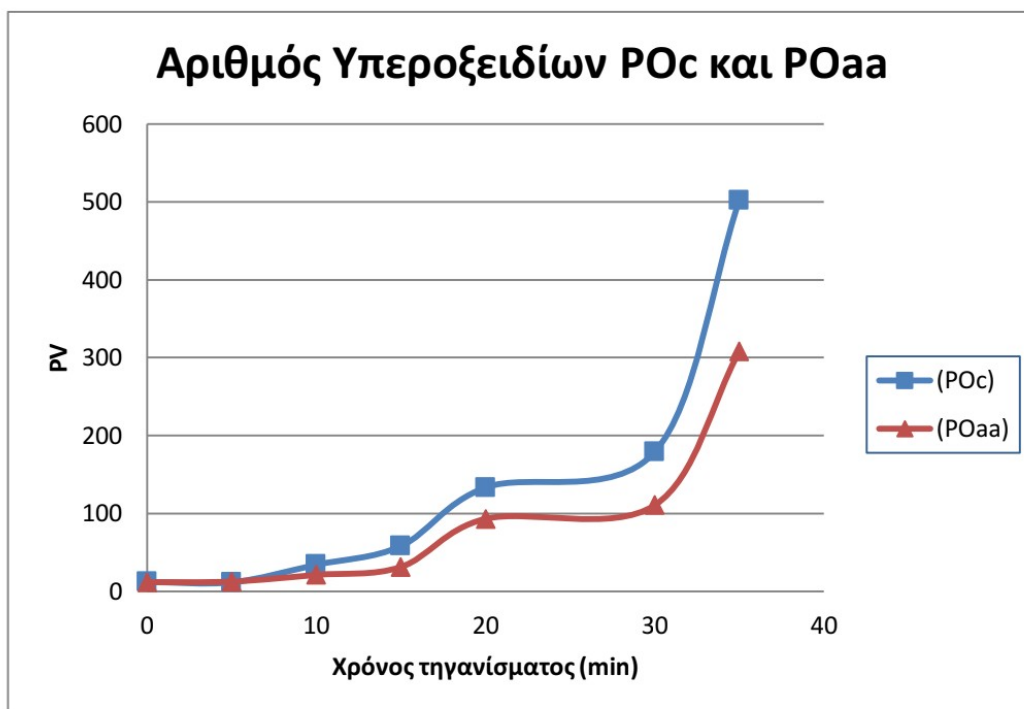
Διαφορετικά μικρά γράμματα μετά από κάθε τιμή υποδεικνύουν στατιστικά σημαντική διαφορά κατά μήκος της ίδιας σειράς. Διαφορετικά κεφαλαία γράμματα μετά από κάθε τιμή υποδεικνύουν στατιστικά σημαντική διαφορά κατά μήκος της ίδιας στήλης.

Στην πρώτη στήλη του Πίνακα 2 είναι οι τιμές που έδειξε ο αριθμός υπεροξειδίων για το δείγμα ΡΟc. Όπως παρατηρείται, βρίσκεται χαμηλά στα 0min και 5min, λόγω του ότι το τηγάνισμα δεν είχε ξεκινήσει ώστε να αρχίσει το έλαιο να οξειδώνεται. Από τα 10min και μετά, που η θερμοκρασία του τηγανίσματος έχει αρχίσει να οξειδώνει το έλαιο, η τιμές του αριθμού οξειδωσης έχουν μεγαλύτερες τιμές. Υπάρχει διαφορά ανάμεσα στις τιμές στα 15min, 20min, 30min και στα 35min όπου ολοκληρώθηκε η θερμική διαδικασία, ο αριθμός υπεροξειδίων έχει φτάσει στα 502,1±2,7.

Στη δεύτερη στήλη, το δείγμα ΡΟaa έχει αρχική τιμή χαμηλή, όπως είναι αναμενόμενο και ξεκινάει η σταδιακή άνοδος από τα 5min και μετά. Στα 10min ο αριθμός υπεροξειδίων είναι 21,2±0,7, στα 15min 31,4±0,3 και μεγάλη διαφορά μεταξύ τους έχει η τιμή στα 20min 93,2±1,1. Στα 30min ο αριθμός υπεροξειδίων έχει φτάσει στο 110,6±1,6 και καταλήγει στα 35min 308,1±2,1, όπου η αλλοίωση από το τηγάνισμα έχει οξειδώσει το έλαιο σε αρκετά μεγάλο βαθμό.

Το τρίτο δείγμα είναι το ΡΟga με ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Ενώ στα 0min ξεκινάει αρκετά χαμηλά, ήδη από τα πρώτα 5min φαίνεται πως η θερμική αλλοίωση σε αυτό το έλαιο αρχίζει από πολύ νωρίς να συμβαίνει. Η τιμή από τα 12,1±0,3 στα 0min, εκτοξεύεται στα 46,7±0,7 στα 5min, συνεχίζει στα 10min η τιμή στα 48,3±0,5 και στα 15min υπάρχει μεγάλη διαφορά διότι ο αριθμός υπεροξειδίων έχει φτάσει από πολύ νωρίς στα 130±1,2. Στη συνέχεια, στα 20min η τιμή έχει πάλι ξαφνική άνοδο 213,2±1,9, στα 30min 491,2±2,8 και η τελική τιμή 550,0±3,4 στα 35min δείχνει πως η οξείδωση στο έλαιο έχει προχωρήσει πολύ.

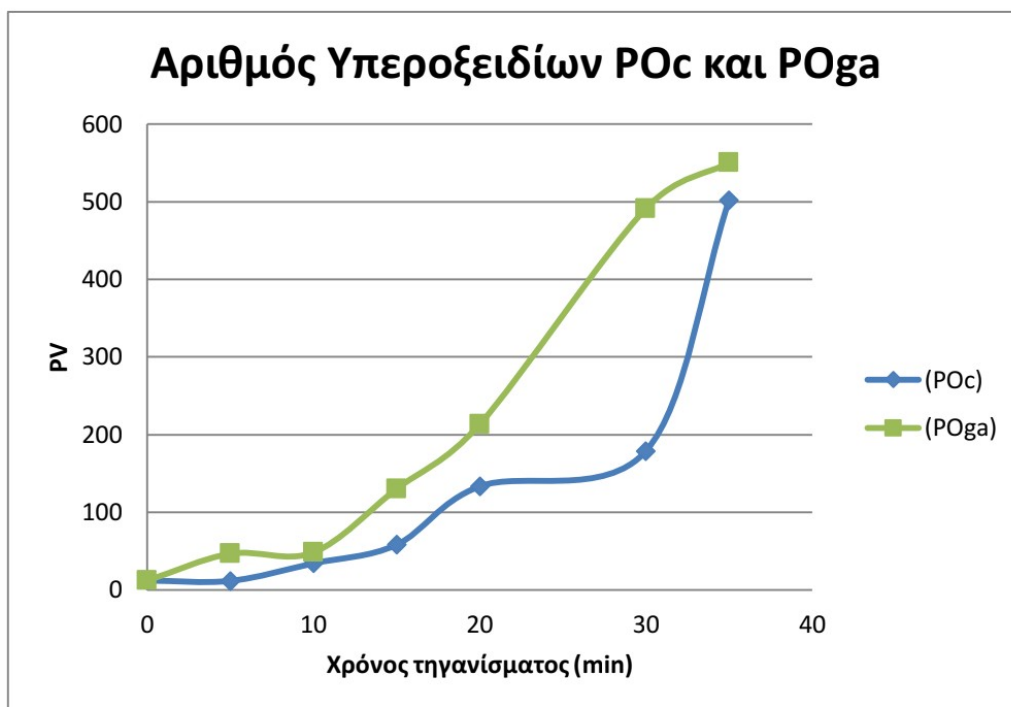
Τελευταίο δείγμα για το πυρηνέλαιο, το ΡΟt, η μέτρηση στα 0min βρίσκεται χαμηλά και από τα 5min ξεκινάει να ανεβαίνει, καθώς το έλαιο τηγανίζεται. Παρατηρείται όμως πως σε όλα τα χρονια διαστήματα που πάρθηκαν τα δείγματα κατά τη θερμική καταπόνηση οι τιμές δεν εμφανίζουν μεγάλη διαφορά μεταξύ τους. Στα 5min η τιμή βρίσκεται στα 15,4±0,3 και στα 10min έχει φτάσει στα 27,6±0,4. Στη συνέχεια, στα 15min ο αριθμός υπεροξειδίων ανέβηκε στα 56,8±1,3, στα 20min 88,3±0,7, στα 30min έφτασε στα 105,4±1,4 και κατέληξε στα 35min 110,6±1,5.



Διάγραμμα 1: Αριθμός υπεροξειδίων ΡΟc και ΡΟaa

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα, μπορεί να πραγματοποιηθεί σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων ΡΟc και ΡΟaa για τον αριθμό υπεροξειδίων. Όπως παρατηρείται, η καμπύλη με τις τιμές στο ΡΟc και του ΡΟaa ξεκινάνε αρκετά κοντά μέχρι τα 10min και συνεχίζει με το ΡΟc να φέρει υψηλότερες τιμές για τον αριθμό υπεροξειδίων. Από τα 15min και μετά φαίνεται πως το ΡΟaa εμφανίζει μικρότερες τιμές.

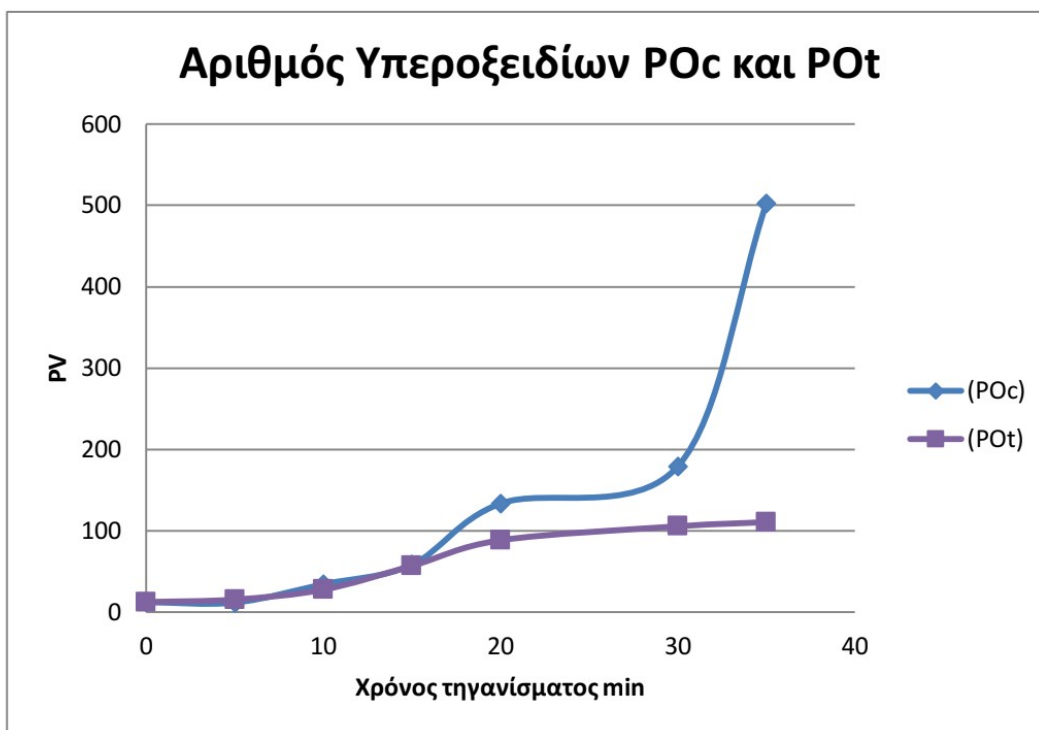
Αυτό δηλώνει πως το ασκορβικό οξύ ως αντιοξειδωτικό στο ΡΟaa, προσέφερε στο έλαιο καλύτερη οξειδωτική σταθερότητα συγκριτικά με το μη εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο κατά το τηγάνισμα μέχρι τα 35min.



Διάγραμμα 2: Αριθμός υπεροξειδίων ΡΟc και ΡΟga

Στο Διάγραμμα 2, υπάρχουν οι καμπύλες από τα δείγματα ΡΟc και ΡΟga. Φαίνεται ξεκάθαρα πως το δείγμα με το γαλλικό οξύ ΡΟga, κατά τη διαδικασία τηγανίσματος από τα 10min και μετά, άρχισε να οξειδώνεται πιο γρήγορα από το μη εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο. Από τα 15min ο αριθμός υπεροξειδίων του ΡΟga έχει μεγάλη διαφορά από το ΡΟc.

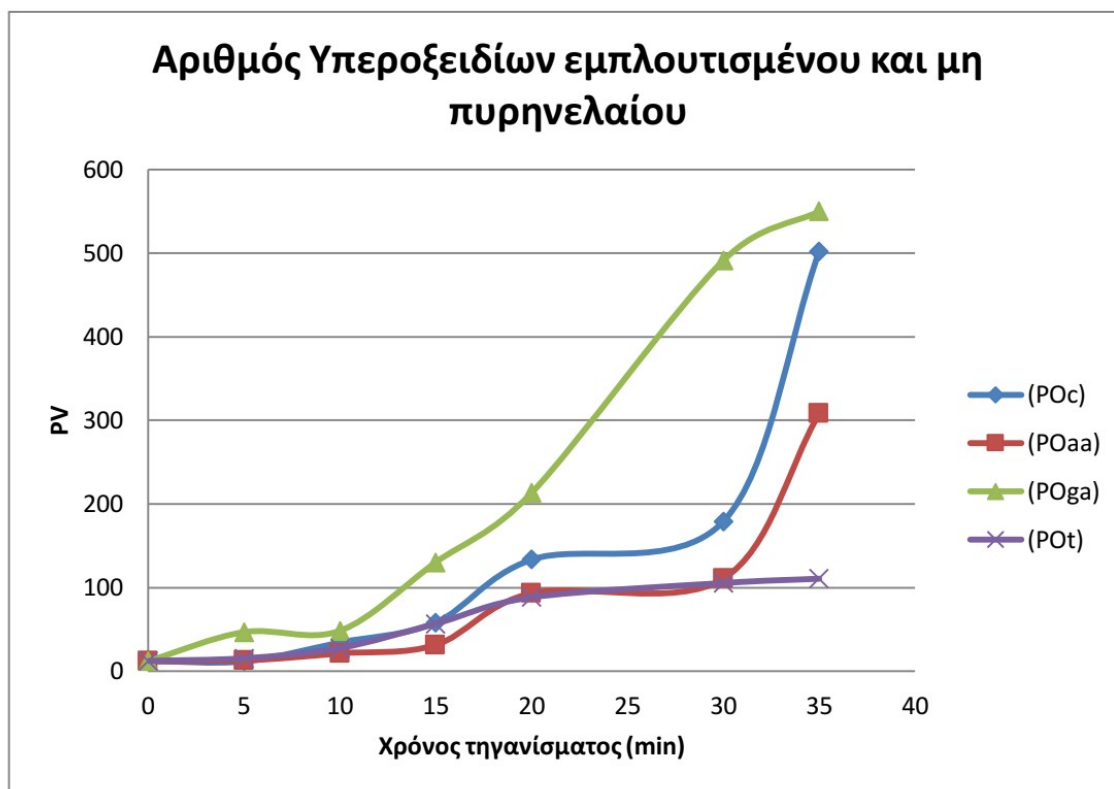
Συμπεραίνεται πως το γαλλικό οξύ σαν αντιοξειδωτικό στο πυρηνέλαιο λειτούργησε καταλυτικά κατά το τηγάνισμα και οι τελικές τιμές των δειγμάτων για το ΡΟga ήταν $550,0 \pm 3,4$ και για το ΡΟc $502,1 \pm 2,7$.



Διάγραμμα 3: Αριθμός υπεροξειδίων ΡΟc και ΡΟt

Με βάση το Διάγραμμα 3, παρατηρείται πως το δείγμα ΡΟt στους χρόνους 0min, 5min, 10min και 15min έχει πολύ κοντινές τιμές με το μη εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο. Η διαφορά μεταξύ των τιμών ξεκινάει από τα 20min, η οποία είναι σημαντική, με το ΡΟt να είναι $88,3 \pm 0,7$ και το ΡΟc $133,4 \pm 0,8$. Στα 30min, και τα δύο δείγματα έχουν σταδιακή άνοδο, ενώ στα 35min παρατηρείται πως στο δείγμα ΡΟc εκτοξεύεται ο αριθμός υπεροξειδίων λόγω της οξειδωσής του. Το ΡΟt στον τελικό χρόνο αυτό παρέμεινε πολύ χαμηλά και κοντά στην προηγούμενη μέτρηση, στα 30min είχε $105,4 \pm 1,4$ και 35min $110,6 \pm 1,5$.

Αυτό μπορεί να δηλώσει πως το έλαιο το οποίο είχε εμπλουτιστεί με τις οινολογικές ταννίνες είχε μεγάλη οξειδωτική σταθερότητα κατά τη διαδικασία τηγανίσματος σε σύγκριση με το μη εμπλουτισμένο έλαιο.



Διάγραμμα 4: Αριθμός υπεροξειδίων εμπλουτισμένου και μη πυρηνελαίου

Στο Διάγραμμα 4, υπάρχουν όλες οι καμπύλες από τις τιμές των δειγμάτων που πυρηνελαίου. Φαίνεται ξεκάθαρα πως το POga είναι το μόνο δείγμα το οποίο δείχνει να έχει οξειδωθεί γρηγορότερα από όλα με τις υψηλές τιμές υπεροξειδίων που εμφανίζει. Το POaa έχει καλύτερη εικόνα σε σύγκριση με το POc, και το POt, ενώ πλησιάζει τις τιμές του POaa, είναι το μόνο που στα 35min έχει την χαμηλότερη τιμή υπεροξειδίων, κάτι το οποίο δηλώνει πως υπήρξε οξειδωτική αντίσταση κατά την θερμική καταπόνηση.

Πίνακας 3 : Αριθμός υπεροξειδίων (PV) εκφρασμένος σε meqO_2/Kg εμπλουτισμένων και μη δειγμάτων σησαμελαίου κατά τη διεργασία του τηγανίσματος

Χρόνος τηγανίσματος (min)	Μη εμπλουτισμένο σησαμέλαιο (SOc)	Σησαμέλαιο εμπλουτισμένο με ασκορβικό οξύ (SOaa)	Σησαμέλαιο εμπλουτισμένο με γαλλικό οξύ (SOga)	Σησαμέλαιο εμπλουτισμένο με οινολογικές ταννίνες (SOt)
0	22,3±0,6aA	22,1±0,3aA	22,2±0,6aA	22,3±0,5aA
5	19,2±0,4aB	20,4±0,3bB	21,3±0,7cA	20,4±0,4bB
10	35,2±1,1aC	33,4±1,2aC	41,6±0,9bB	29,6±0,8cC
15	56,4±0,7aD	45,6±1,4bD	51,8±1,3cC	31,3±0,8dD
20	121,4±1,7aE	98,1±1,1bE	101,4±1,6cD	53,6±1,9dE
30	383,2±2,3aF	106,3±1,5bF	212,6±2,6cE	86,7±0,8dF
35	547,8±2,7aG	255,7±2,2bG	371,9±2,5cF	101,8±1,8dG

*Τα αποτελέσματα δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση.

Διαφορετικά μικρά γράμματα μετά από κάθε τιμή υποδεικνύουν στατιστικά σημαντική διαφορά κατά μήκος της ίδιας σειράς.

Διαφορετικά κεφαλαία γράμματα μετά από κάθε τιμή υποδεικνύουν στατιστικά σημαντική διαφορά κατά μήκος της ίδιας στήλης.

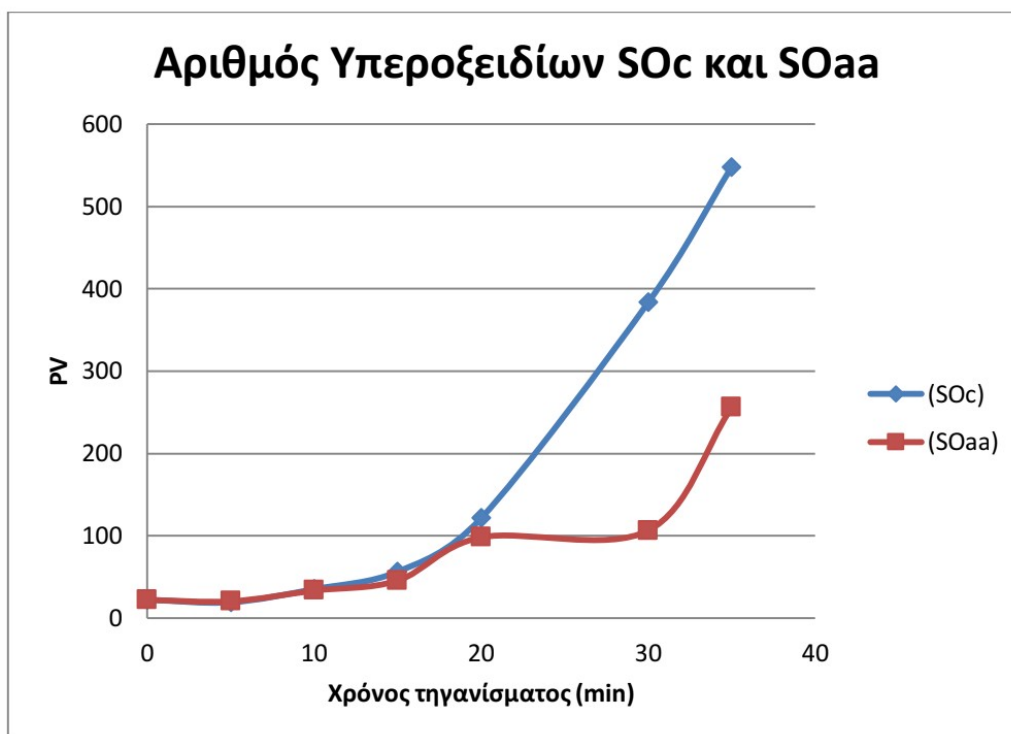
Στον Πίνακα 3, στη πρώτη στήλη είναι οι τιμές αριθμού υπεροξειδίων του SOc κατά τη διάρκεια του πειράματος. Στους δύο πρώτους τους χρόνους, οι τιμές βρίσκονται κοντά και χαμηλά, διότι η θερμική οξείδωση δεν έχει ξεκινήσει ακόμη. Στα 10min, παρατηρείται αύξηση του αριθμού υπεροξειδίων και υπάρχει σταδιακή άνοδος. Κατά τα 20min και 30min, φαίνεται πως η οξείδωση έχει προχωρήσει τόσο ώστε η διαφορά ανάμεσα των τιμών να είναι μεγάλη, 383,2±2,3 και 383,2±2,3 αντίστοιχα. Στα 35min, η τιμή ανέβηκε στα 547,8±2,7, κάτι το οποίο δείχνει πως η οξείδωση στο μη εμπλουτισμένο έλαιο προχώρησε αρκετά.

Στη συνέχεια, είναι τα αποτελέσματα από το SOaa. Πάλι οι δύο πρώτες τιμές είναι κοντά και στα 10min αρχίζει να φαίνεται η διαφορά, 33,4±1,2 και 15min 45,6±1,4. Στα 20min ο αριθμός υπεροξειδίων ανέβηκε στα 98,1±1,1, στα 30min ήταν 106,3±1,5, όπου κατέληξε να ανεβαίνει πολύ 255,7±2,2 στα 35min. Αυτό το δείγμα, έδειξε μέχρι τα 30min, σταδιακή άνοδο στις τιμές του και ύστερα προχώρησε απότομα σε παραταίρω οξείδωση.

Στο SOga, ξανά οι τιμές στα 0min και 5min ήταν σχεδόν ίδιες 22,2±0,6 και 21,3±0,7. Ύστερα, στα 10min ανέβηκε σχετικά γρήγορα, στα 15min και 20min υπάρχει μεγάλη διαφορά

μεταξύ τους. Όπως και στα 30min και 35min, οι διαφορές από τις τρεις τιμές αυτές έχουν μεγάλη απόσταση μεταξύ τους, πράγμα που σημαίνει πως το δείγμα του σησαμελαίου με το γαλλικό οξύ, προκάλεσε ταχύτερη οξείδωση στο έλαιο κατά την διαδικασία τηγανίσματος.

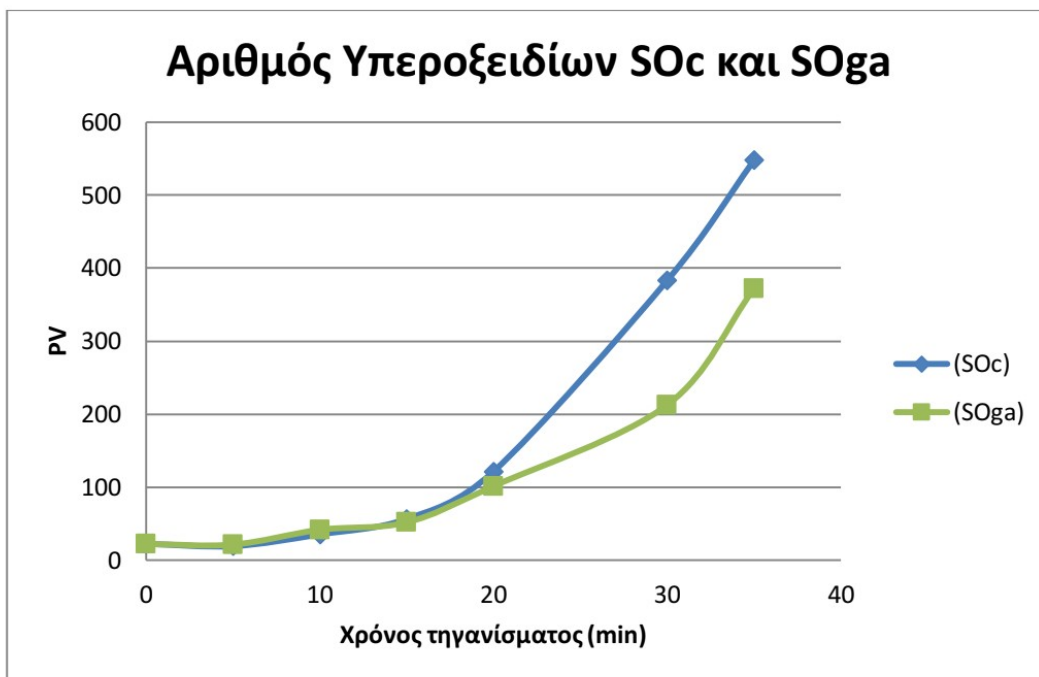
Στην τελευταία στήλη του Πίνακα 3, βρίσκονται τα αποτελέσματα του SOT. Από τα 0min έως τα 15min, υπάρχει ελάχιστη άνοδος μεταξύ των τιμών, κάτι το οποίο δείχνει μία καθυστέρηση στην θερμική οξείδωση του δείγματος αυτού. Στα 20min, υπάρχει μία παραπάνω αύξηση με τη προηγούμενη τιμή και συνεχίστηκε να ανεβαίνει έτσι στα 30min $86,7 \pm 0,8$ και στο τέλος έφτασε στα $101,8 \pm 1,8$.



Διάγραμμα 5: Αριθμός υπεροξειδίων SOc και SOaa

Στο Διάγραμμα 5, είναι σε καμπύλες τα δείγματα SOc και SOaa. Παρατηρείται στο SOc σταδιακή άνοδος των υπεροξειδίων κατά το τηγάνισμα, και στο δείγμα SOaa, μέχρι τα 20min εμφάνισε κοντινή πορεία με το μη εμπλουτισμένο έλαιο. Στη συνέχεια, στα 30min ο αριθμός υπεροξειδίων του SOaa έμεινε αρκετά χαμηλά $106,3 \pm 1,5$, ενώ το SOc είχε φτάσει $383,2 \pm 2,3$. Κατέληξαν στα 35min το SOaa να παραμείνει χαμηλό $255,7 \pm 2,2$ και το SOc ανέβηκε πολύ $547,8 \pm 2,7$.

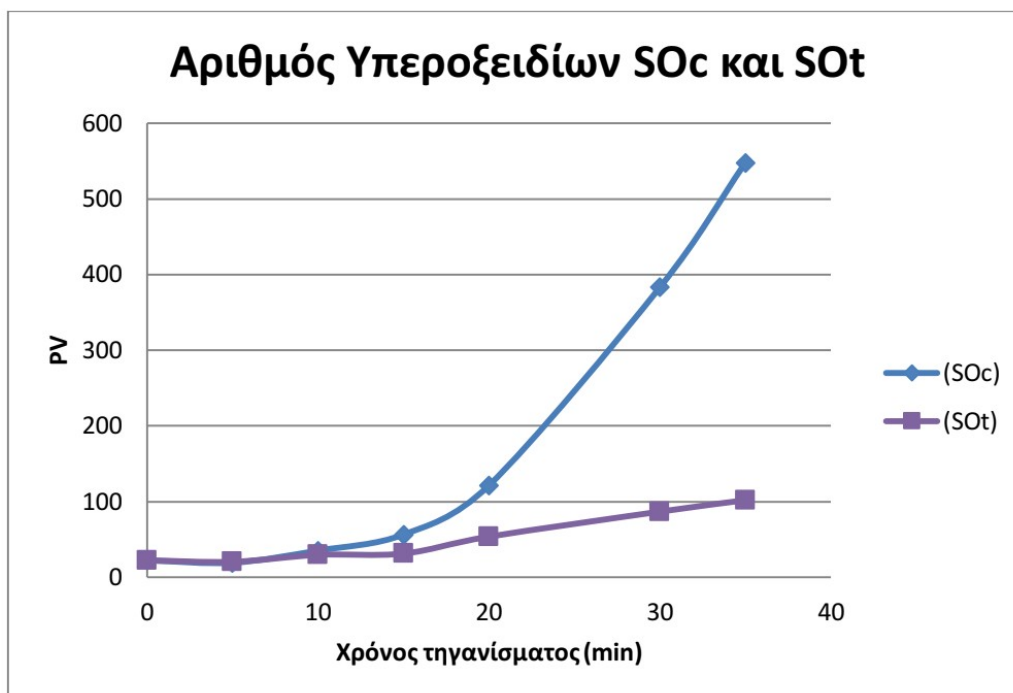
Το συμπέρασμα που μπορεί να βγει εδώ, είναι πως το ασκορβικό οξύ στο σησαμέλαιο, το βοήθησε σε κάποιο βαθμό ώστε να υπάρξει αντίσταση στην θερμική του επεξεργασία και έτσι η οξείδωση καθυστέρησε ελάχιστα.



Διάγραμμα 6: Αριθμός υπεροξειδίων SOc και SOga

Τα δείγματα SOc και SOga, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6, δείχνουν την ίδια πορεία οξείδωσης μέχρι τα 20min με βάση τις τιμές υπεροξειδίων τους. Το SOga στα 30min έφτασε στα $212,9 \pm 2,6$ και κατέληξε στα 35min $371,9 \pm 2,5$, πιο χαμηλά από το πρότυπο δείγμα το οποίο είχε τιμές $383,2 \pm 2,3$ και $547,8 \pm 2,7$, στους αντίστοιχους χρόνους.

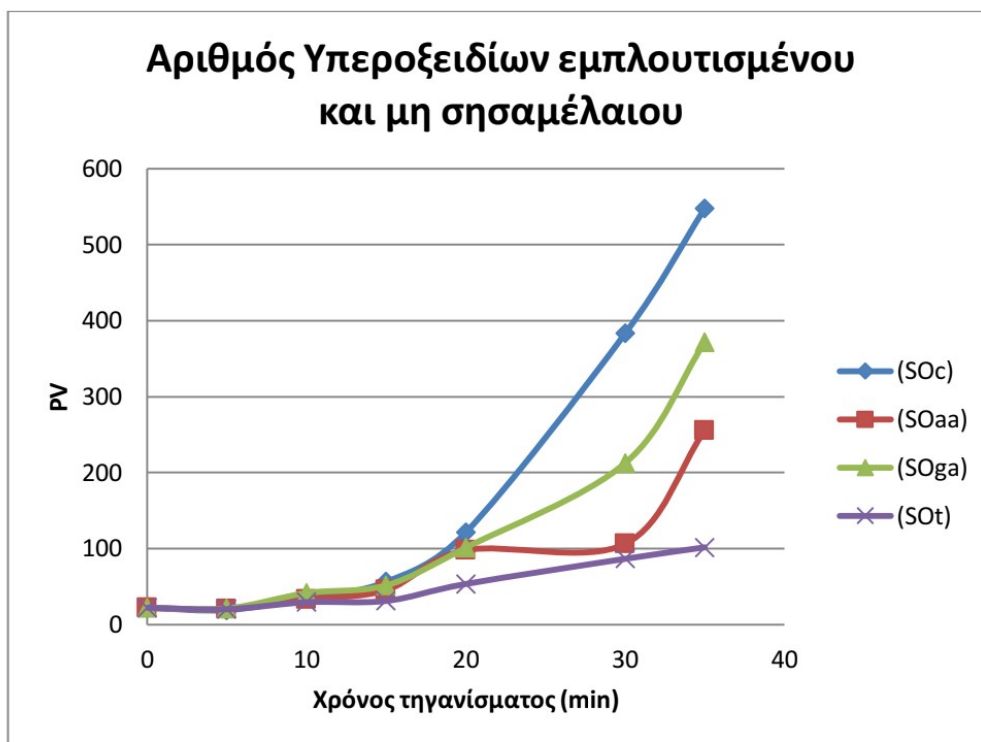
Οι δύο τελευταίες τιμές του SOga, δείχνουν πως το γαλλικό οξύ είχε μία αντιοξειδωτική δράση στο σησαμέλαιο, τόσο ώστε να φανεί στις καμπύλες μαζί με το SOc, πως υπήρχε μία καθυστέρηση στην οξείδωση του δείγματος.



Διάγραμμα 7: Αριθμός υπεροξειδίων SOc και SOt

Στο Διάγραμμα 7, υπάρχουν οι καμπύλες από τα αποτελέσματα του SOc και του SOt. Τα δύο αυτά δείγματα, ξεκίνησαν με τιμές ίδιες και στα 15min, αρχίζουν να εμφανίζουν διαφορές. Στα 20min η τιμή του SOt, παρέμεινε χαμηλή στα $53,6 \pm 1,9$, με το SOc να έχει αρχίσει να οξειδώνεται και οι τιμές του να ανεβαίνουν αρκετά, στα 20min $121,4 \pm 1,7$, στα 30min να εκτοξεύεται στα $383,2 \pm 2,3$ και να καταλήγει $547,8 \pm 2,7$, την ώρα που το SOt παρουσιάζει αντίσταση στην θερμική οξείδωση με σημαντικές διαφορές στις τιμές του, $86,7 \pm 0,8$ στα 30min και $101,8 \pm 1,8$.

Η εικόνα αυτή από το Διάγραμμα 7, δηλώνει πως οι ταννίνες που χρησιμοποιήθηκαν, μπόρεσαν να παρουσιάζουν αντιοξειδωτική δράση στο σησαμέλαιο, το οποίο τέθηκε σε διαδικασία τηγανίσματος.



Διάγραμμα 8: Αριθμός υπεροξειδίων εμπλουτισμένου και μη σησαμέλαιου

Για να γίνει μία τελική σύγκριση ανάμεσα στα εμπλουτισμένα και μη δείγματα του σησαμέλαιου, φτιάχτηκε το Διάγραμμα 8. Το πρώτο εμπλουτισμένο δείγμα SOaa, ενώ ακολούθησε μέχρι τα 20min το SOc και το SOga, από τα 30min και μετά δείχνει πως εμφανίζει μία οξειδωτική αντίσταση, ενώ το SOt από τα 15min παρουσίασε διαφορά σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα, εμπλουτισμένα και μη. Παρέμεινε σταθερά χαμηλό σε όλα τα επόμενα χρονικά διαστήματα.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως τα αποτελέσματα του SOt ήταν αρκετά χαμηλά κατά την θερμική καταπόνηση του τηγανίσματος και αυτό δηλώνει την ικανοποιητική αντιοξειδωτική δράση που προσέφερε στο σησαμέλαιο.

3.2. Αποτελέσματα Αριθμού p-anisidine

Πίνακας 4 : Αριθμός p-anisidine εμπλουτισμένων και μη δειγμάτων πυρηνελαίου κατά τη διεργασία του τηγανίσματος

Χρόνος τηγανίσματος (min)	Μη εμπλουτισμένο πυρηνέλαιο (POc)	Πυρηνέλαιο εμπλουτισμένο με ασκορβικό οξύ (POaa)	Πυρηνέλαιο εμπλουτισμένο με γαλλικό οξύ (POga)	Πυρηνέλαιο εμπλουτισμένο με οινολογικές ταννίνες (POt)
0	3,1±0,2aA	3,1±0,1aA	3,3±0,1aA	3,1±0,2aA
5	7,0±0,2aB	6,4±0,2bB	8,9±0,3cB	2,4±0,1dB
15	32,1±0,3aC	8,2±0,4bC	33,6±0,5cC	12,6±0,4dC
35	59,2±0,5aD	32,2±0,2bD	62,4±0,6cD	18,8±0,4dD

*Τα αποτελέσματα δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση.

Διαφορετικά μικρά γράμματα μετά από κάθε τιμή υποδεικνύουν στατιστικά σημαντική διαφορά κατά μήκος της ίδιας σειράς.

Διαφορετικά κεφαλαία γράμματα μετά από κάθε τιμή υποδεικνύουν στατιστικά σημαντική διαφορά κατά μήκος της ίδιας στήλης.

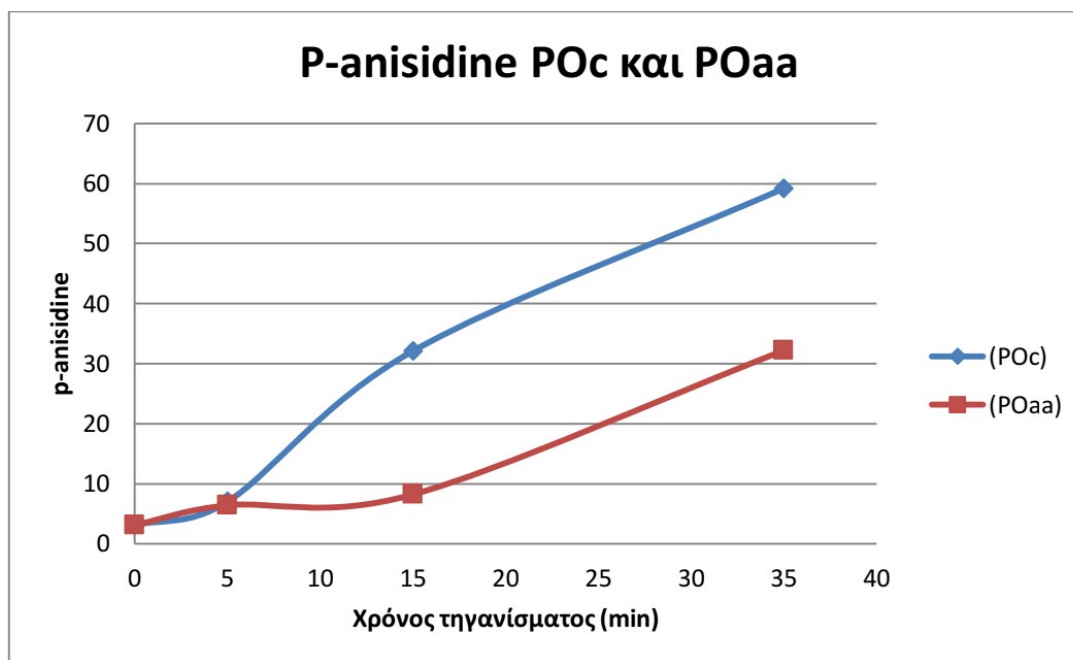
Στον Πίνακα 4, αναφέρονται όλες οι τιμές της p-anisidine του πυρηνελαίου. Με βάση αυτές τις τιμές, θα βγει το συμπέρασμα ολοκληρωμένο για την οξείδωση που έγινε σε κάθε έλαιο, διότι η p-anisidine δηλώνει την υπερβολική οξείδωση ενός ελαίου λόγω του ότι αξιολογεί τα δευτερογενή προϊόντα της οξείδωσης.

Στην στήλη με το POc, στον αρχικό χρόνο 0min, το δείγμα POc ξεκινάει με χαμηλή τιμή p-anisidine αφού ακόμα η οξείδωση του ελαίου δεν έχει ξεκινήσει. Στα 5min, συνεχίζει η τιμή να παραμένει χαμηλή και στα 15min που έχει ξεκινήσει η οξείδωση του δείγματος λόγω του τηγανίσματος και έχουν ξεκινήσει να εμφανίζονται τα δευτερογενή προϊόντα της, η τιμή p-anisidine έχει ανέβει στα 32,1±0,3. Στην τελική μέτρηση στα 35min, το δείγμα POc είναι στο 59,2±0,5.

Στην επόμενη στήλη, το POaa στα 0min και 5min, όπως είναι λογικό οι τιμές βρίσκονται χαμηλά, 3,1±0,1 και 6,4±0,2 αντίστοιχα, και στο συγκεκριμένο δείγμα στα 15min η τιμή p-anisidine συνεχίζει να είναι χαμηλή 8,2±0,4. Στον τελικό χρόνο 35min, λόγω του ότι η οξείδωση έχει προχωρήσει αρκετά στο δείγμα, έχει φτάσει στα 32,2±0,2.

Το POga έχει χαμηλή τιμή στα 0min, και στα 5min έχει ήδη φτάσει στα $8,9 \pm 0,3$. Με την διαδικασία του τηγανίσματος και την οξείδωση του ελαίου να προχωράει στα 15min, το POga εμφανίζει τιμή $33,6 \pm 0,5$ και καταλήγει στα 35min στην τιμή $62,4 \pm 0,6$.

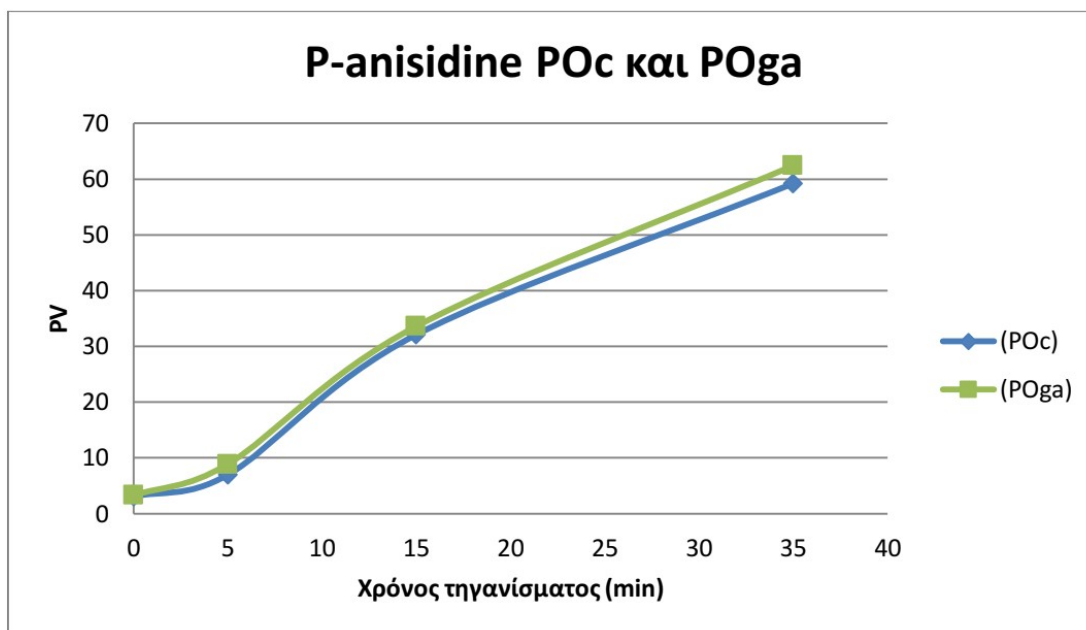
Το τελικό δείγμα από το πυρηνέλαιο είναι το POt, με τιμές χαμηλές 0min $3,1 \pm 0,2$, 5min $2,4 \pm 0,1$, συνεχίζει στα 15min να βρίσκεται σχετικά χαμηλά $12,6 \pm 0,4$. Όπως φάνηκε και από την οξείδωση που δεν προχώρησε αρκετά στο δείγμα με τις ταννίνες, στα 35min η τιμή p-anisidine $18,8 \pm 0,4$ το αποδεικνύει.



Διάγραμμα 9: P-anisidine POc και POaa

Φαίνεται στο Διάγραμμα 9, μεταξύ του POc και POaa, πως στα 15min που είχε προχωρήσει η διαδικασία τηγανίσματος, το POc προχώρησε αρκετά στην οξείδωσή του, ενώ το POaa δείχνει με την τιμή p-anisidine πως εμφάνισε οξειδωτική σταθερότητα και τα δευτερογενή προϊόντα της οξείδωσης δεν εμφανίζονται όπως στο μη εμπλουτισμένο δείγμα.

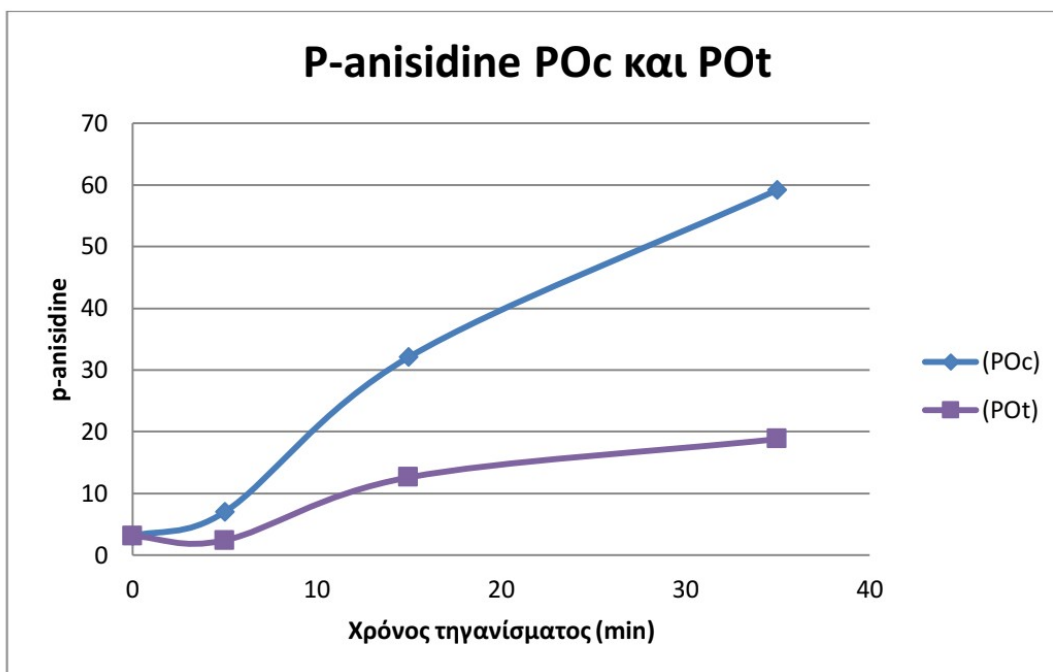
Με αυτή τη διαφορά μεταξύ τους, συμπεραίνεται πως το ασκορβικό οξύ προσέφερε την αντιοξειδωτική δράση που ήταν επιθυμητή στο πείραμα.



Διάγραμμα 10: P-anisidine POc και POga

Στο Διάγραμμα 10, οι καμπύλες από το POc και το POga, βρίσκονται αρκετά κοντά με το POga να εμφανίζει ελάχιστα υψηλότερες τιμές. Ξεκίνησαν και τα δύο δείγματα στα 0min με ίδια τιμή p-anisidine, στα 5min το POc ήταν $7,0 \pm 0,2$ ενώ το POga ήταν $8,9 \pm 0,3$, συνέχισαν στα 15min το POc $32,1 \pm 0,3$ και το POga $33,6 \pm 0,5$. Στον τελικό χρόνο 35min, το POc έφτασε στα $59,2 \pm 0,5$ και το POga $62,4 \pm 0,6$.

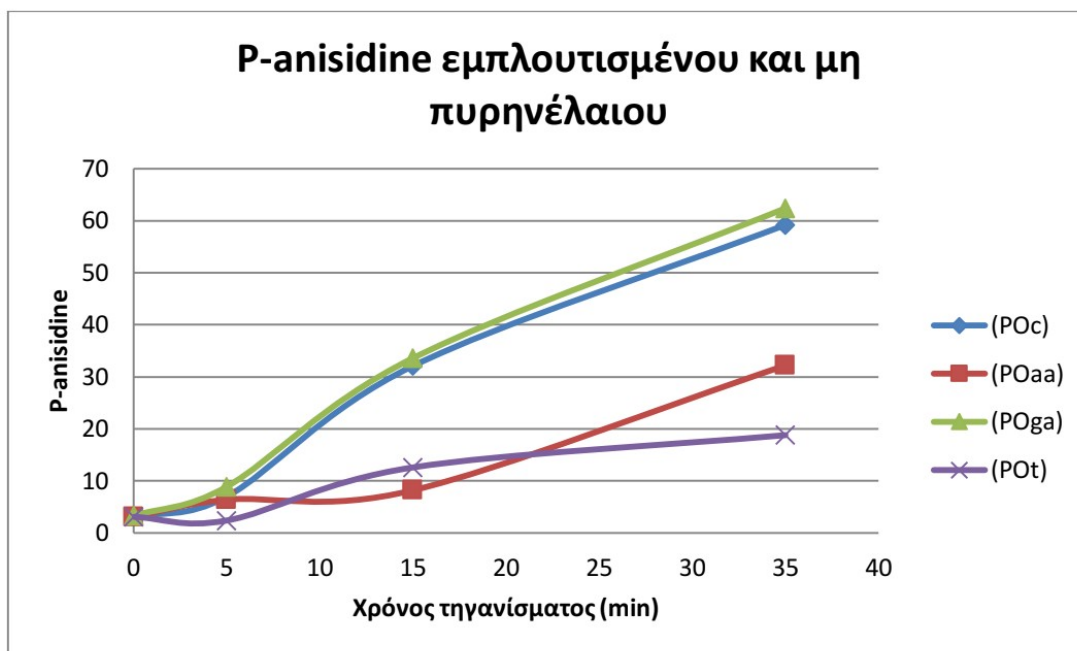
Αυτές οι τιμές του POga, δείχνουν μαζί με τον αριθμό υπεροξειδίων παραπάνω πως το γαλλικό οξύ δεν ήταν κατάλληλο για το πυρηνέλαιο κατά το τηγάνισμα, διότι έφερε τα ίδια αποτελέσματα με το μη εμπλουτισμένο δείγμα.



Διάγραμμα 11: P-anisidine POc και POt

Σε αυτό το Διάγραμμα 11, φαίνεται πως η τιμή της p-anisidine για το POt παρέμεινε χαμηλή σε σύγκριση με το πρότυπο POc. Στα 15min η διαφορά μεταξύ τους είναι σημαντική. Το POc έχει φτάσει στα $32,1 \pm 0,3$ ενώ το POt παραμένει χαμηλό στα $12,6 \pm 0,4$. Στην τελευταία μέτρηση στα 35min, το POc ανέβηκε στα $59,2 \pm 0,5$ και το POt βρίσκεται στα $18,8 \pm 0,4$.

Με τα αποτελέσματα αυτά, είναι εύκολο να παρατηρηθεί πως οι ταννίνες βοήθησαν σαν αντιοξειδωτική ουσία, το έλαιο να παραμείνει σταθερό κατά το τηγάνισμα και να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα και στην p-anisidine.



Διάγραμμα 12: P-anisidine εμπλουτισμένου και μη πυρηνέλαιου

Σε αυτό το Διάγραμμα 12, είναι όλες οι καμπύλες από τα εμπλουτισμένα και μη δείγματα που πυρηνέλαιου. Όλα τα δείγματα, έχουν κοντικές τιμές μέχρι τα 5min. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το POga δεν είχε καθόλου ικανοποιητικά αποτελέσματα, διότι έχει την ίδια οξείδωση με το πρότυπο POc. Το POga μέχρι τα 15min είναι κοντά με το POt, όμως στην τελική τιμή στα 35min το POt εμφανίζει καλύτερη οξειδωτική σταθερότητα από όλα τα δείγματα.

Πίνακας 5 : Αριθμός p-anisidine εμπλουτισμένων και μη δειγμάτων σησαμελαίου κατά τη διεργασία του τηγανίσματος

Χρόνος τηγανίσματος (min)	Μη εμπλουτισμένο σησαμέλαιο (SOc)	Σησαμέλαιο εμπλουτισμένο με ασκορβικό οξύ (SOaa)	Σησαμέλαιο εμπλουτισμένο με γαλλικό οξύ (SOga)	Σησαμέλαιο εμπλουτισμένο με οινολογικές ταννίνες (SOt)
0	1,3±0,1aA	1,2±0,1aA	1,4±0,2aA	1,2±0,1aA
5	2,6±0,1aB	0,6±0,0bB	2,1±0,1cB	0,5±0,0dB
15	3,8±0,1aC	1,2±0,1bA	4,2±0,2cC	0,9±0,0dC
35	14,1±0,2aD	3,5±0,1bC	25,7±0,3cD	2,1±0,0dD

*Τα αποτελέσματα δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση.

Διαφορετικά μικρά γράμματα μετά από κάθε τιμή υποδεικνύουν στατιστικά σημαντική διαφορά κατά μήκος της ίδιας σειράς.

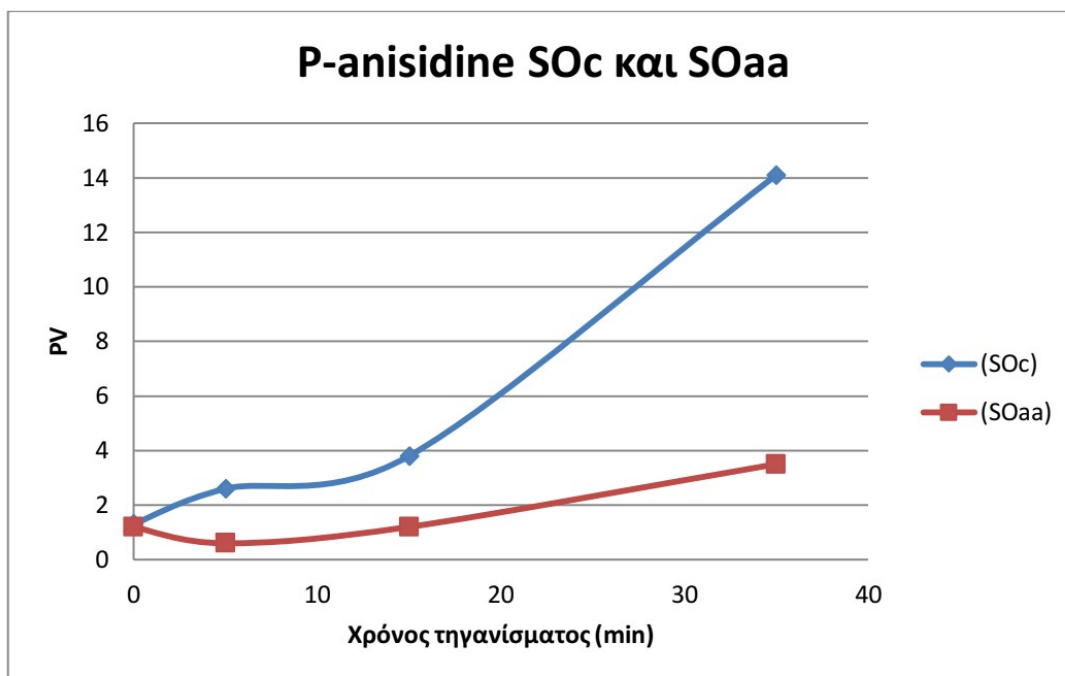
Διαφορετικά κεφαλαία γράμματα μετά από κάθε τιμή υποδεικνύουν στατιστικά σημαντική διαφορά κατά μήκος της ίδιας στήλης.

Ο Πίνακας 5, αποτελείται από τα αποτελέσματα της p-anisidine για το σησαμέλαιο. Στην μία στήλη βρίσκεται το δείγμα SOc με αρχική τιμή στα 0min 1,3±0,1. Συνεχίζει στα 5min χαμηλά 2,6±0,1 και στα 15min 3,8±0,1. Στα 35min, φτάνει στα 14,1±0,2, αρκετά χαμηλά σε σύγκριση με την οξείδωση που έδειξε στην μέτρηση του αριθμού οξείδωσης.

Στη στήλη με το SOaa, υπάρχουν μικρές διαφορές ανάμεσα στις τιμές στους διάφορους χρόνους. Αρχικά, βρίσκεται στο 1,2±0,1 0min, στα 5min 0,6±0,0, στα 15min 1,2±0,1 και τελική τιμή στα 35min 3,5±0,1. Η οξείδωση, δηλαδή, του δείγματος αυτού κατά το τηγάνισμα δεν προχώρησε αρκετά ώστε να παραχθούν τα δευτερογενή προϊόντα της οξείδωσης.

Για το SOga, υπήρξε άνοδος ανάμεσα σε όλες τις τιμές του, ξεκινώντας από τα 0min 1,4±0,1, στα 5min 2,1±0,1, στα 15min 4,1±0,2 και κατέληξε 25,7±0,3 στα 35min.

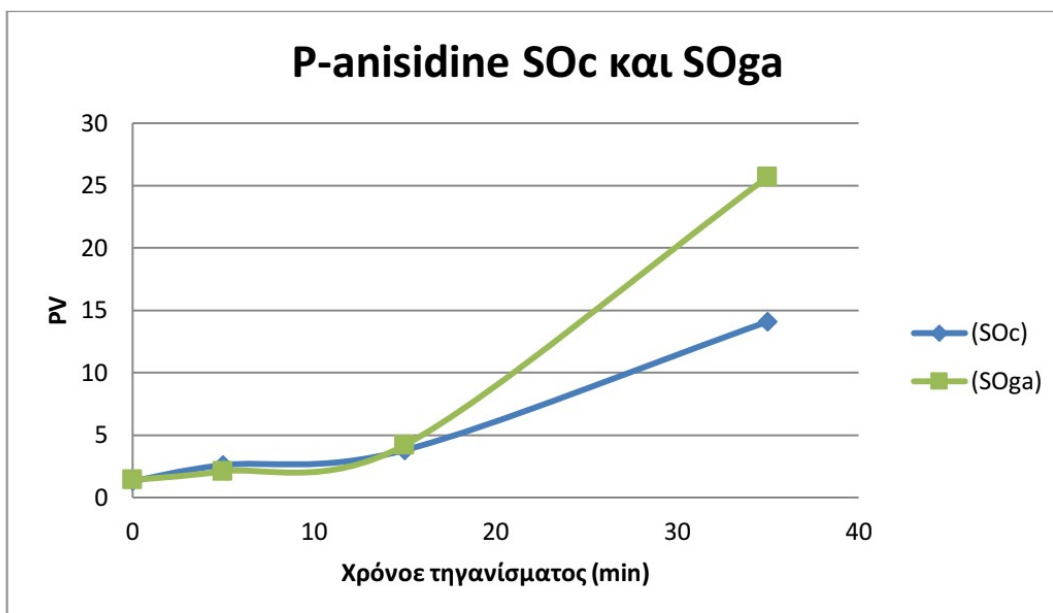
Στην τελευταία στήλη, βρίσκεται το SOt, το οποίο διατηρεί χαμηλή p-anisidine σε όλα τα χρονικά διαστήματα. Στα 0min έχει 1,2±0,1, στα 5min 0,5±0,0, στα 15min 0,9±0,0 και στην τελική μέτρηση στα 35min είναι 2,1±0,0. Δείχνει μεγάλη οξειδωτική σταθερότητα το εμπλουτισμένο σησαμέλαιο με τις ταννίνες, όπως φάνηκε και προηγουμένως στα αποτελέσματα από τον αριθμό υπεροξειδίων.



Διάγραμμα 13: P-anisidine SOc και SOaa

Η σύγκριση ανάμεσα στο SOc και το SOaa φαίνεται στο Διάγραμμα 13. Ήδη από τα 5min το SOaa παρουσιάζει χαμηλότερη τιμή p-anisidine από το SOc, $0,6 \pm 0,0$ και $2,6 \pm 0,1$ αντίστοιχα. Στα 15min το SOc έχει ανέβει στα $3,8 \pm 0,1$, ενώ το SOaa έχει παραμείνει χαμηλό στα $1,2 \pm 0,1$. Στον τελικό χρόνο το SOc, το οποίο έχει οξειδωθεί αρκετά κατά το τηγάνισμα έχει φτάσει στα $14,1 \pm 0,2$ και το SOaa έχει τελική τιμή $3,5 \pm 0,1$.

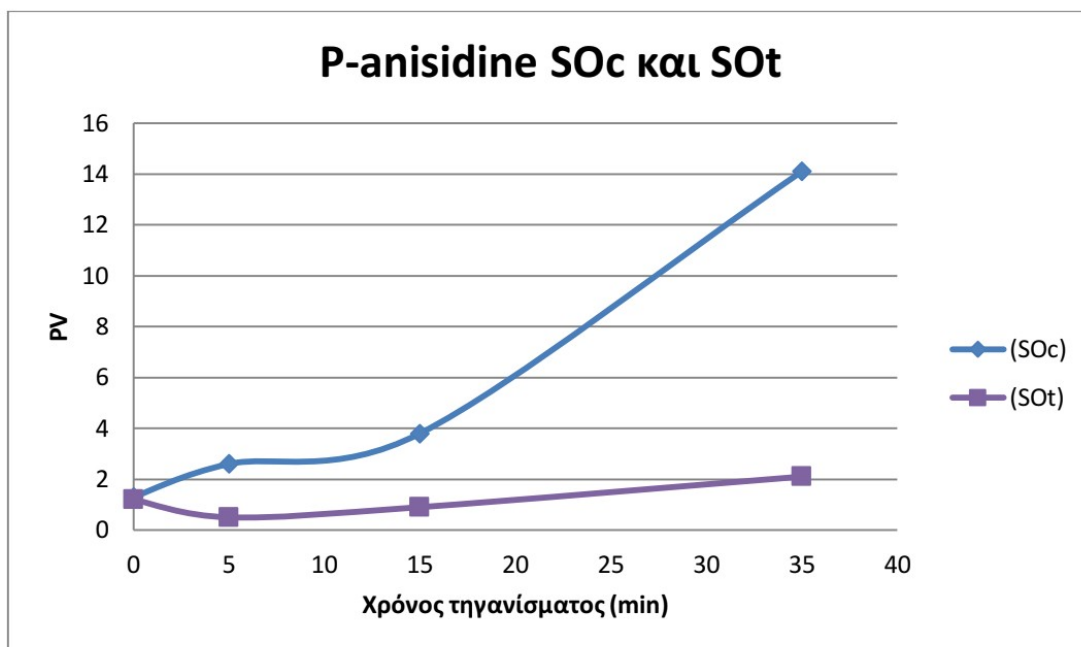
Το ασκορβικό οξύ φαίνεται πως λειτούργησε σαν αντιοξειδωτική ουσία μέσα στο σησαμέλαιο κατά το τηγάνισμα.



Διάγραμμα 14: P-anisidine SOc και SOga

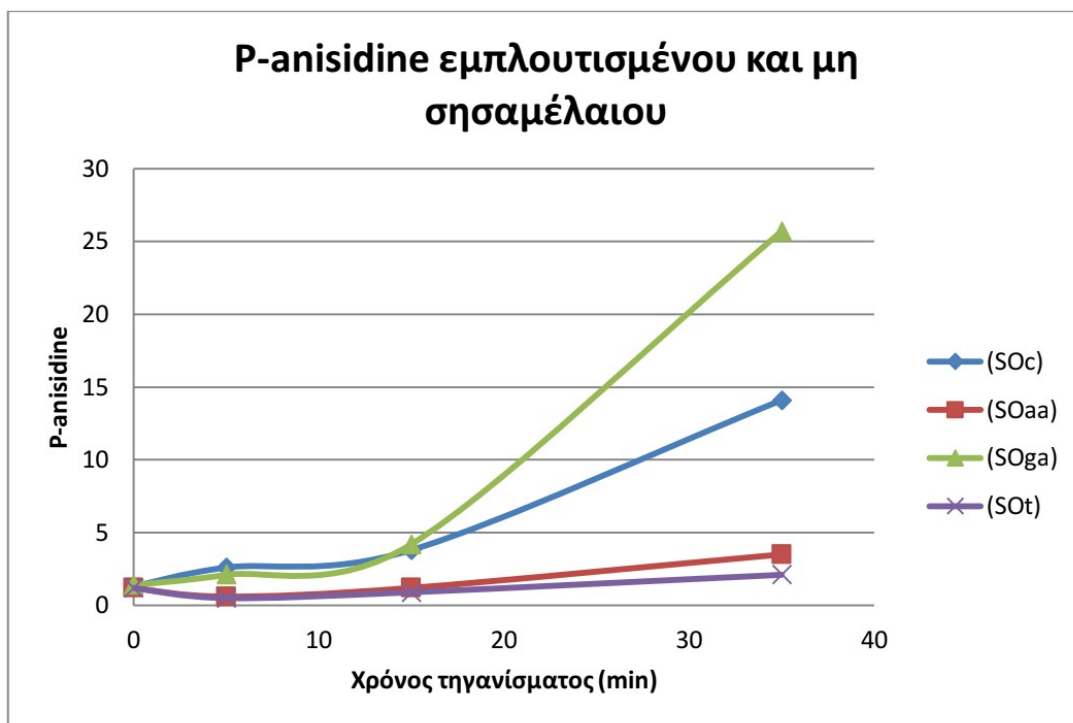
Στο Διάγραμμα 14, όπως φαίνεται οι τιμές του SOc και του SOga μέχρι τα 15min είναι σχεδόν οι ίδιες. Στα 0min είναι POc 1,3±0,1 και SOga 1,4±0,2, στα 5min SOc 2,6±0,1 και SOga 2,1±0,1, και στα 15min το SOc 3,8±0,1 και το SOga 4,2±0,2. Σημαντική διαφορά εμφανίζεται στα 35min που έχει προχωρήσει η οξείδωση και για τα δύο δείγματα, με το SOc να είναι 14,1±0,2 και το SOga 25,7±0,3.

Εδώ παρατηρείται πως το δείγμα με το γαλλικό οξύ είχε οξειδωθεί περισσότερο στον τελικό χρόνο, παρουσιάζοντας περισσότερα δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης. Αυτό σημαίνει πως το SOc είχε καλύτερα αποτελέσματα από το SOga.



Διάγραμμα 15: P-anisidine SOc και SOt

Παραπάνω στο Διάγραμμα 15, είναι οι τιμές από το SOc και το SOt. Οι διαφορές μεταξύ τους είναι σημαντικές, εφόσον το SOt εμφανίζει χαμηλές τιμές για την p-anisidine δηλώνοντας την σταθερότητα στην οξείδωση που προσέφεραν οι ταννίνες στο σησαμέλαιο. Στο 0min το SOt ξεκίνησε με τιμή $1,2 \pm 0,1$, στα 5min έμεινε χαμηλή στα $0,5 \pm 0,0$, στα 15min $0,9 \pm 0,0$ και κατέληξε στα 35min $2,1 \pm 0,0$ ενώ το SOc έχει τελική τιμή $14,1 \pm 0,2$.



Διάγραμμα 16: P-anisidine εμπλουτισμένου και μη σησαμέλαιου

Στο τελευταίο Διάγραμμα 16, βρίσκονται όλα τα δείγματα από το σησαμέλαιο. Όπως παρατηρείται, το SOga εμφανίζει υψηλότερη τελική τιμή από όλα τα δείγματα, κάτι το οποίο δηλώνει πως το γαλλικό οξύ δεν είναι κατάλληλο για αυτή τη χρήση. Στο σησαμέλαιο το SOga και το SOt, είχαν και τα δύο ικανοποιητικά αποτελέσματα σε σύγκριση με το πρότυπο μη εμπλουτισμένο σησαμέλαιο που υπέστη ανάλυση.

Συμπεράσματα

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, χρησιμοποιήθηκαν το πυρηνέλαιο και το σησαμέλαιο για την μελέτη επίδρασης εμπλουτισμού κατά το τηγάνισμα, τα οποία το κάθε ένα εμπλουτίστηκε με τρία διαφορετικά αντιοξειδωτικά, το ασκορβικό οξύ, το γαλλικό οξύ και τις ταννίνες. Κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος, συλλέχθηκαν ανά τακτά χρονικά διαστήματα 0min, 5min, 10min, 15min, 20min, 30min και 35min υποδείγματα σε μικρά δοχεία.

Με τη χρήση του φασματοφωτομέτρου CDR FOODLAB TOUCH, αναλύθηκαν όλα τα υποδείγματα αυτά αφού κρύωσαν, για τον αριθμό υπεροξειδίων και την τιμή p-anisidine, ώστε να γίνει παρακολούθηση της οξειδωτικής αλλοίωσής τους. Τα αποτελέσματα που διεξήχθησαν, καταγράφηκαν σε πίνακες ως μέσος όρος με τυπικές αποκλίσεις και στη συνέχεια, δημιουργήθηκαν διαγράμματα με αυτές τις τιμές. Τα αποτελέσματα είχαν αρκετό ενδιαφέρον και μπόρεσαν να βγούν αρκετά συμπεράσματα.

Αρχικά, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως τα αποτελέσματα που έδειξαν οι αναλύσεις στο σησαμέλαιο από τον αριθμό υπεροξειδίων και τη τιμή p-anisidine, δηλώνουν μεγάλη οξειδωτική αντίσταση μέχρι τα 20min και στα εμπλουτισμένα δείγματα, αλλά και στο μη εμπλουτισμένο πρότυπο. Αυτό παρατηρήθηκε και στο πείραμα που αναφέρθηκε στην Εισαγωγή, όπου έγινε εμπλουτισμός ελαίων με εκχυλίσματα από σπόρους σουσαμιού και παρατηρήθηκε μέσω αναλύσεων για τον αριθμό υπεροξειδίων και την τιμή p-anisidine, πως όλα τα έλαια που είχαν εμπλουτιστεί με σπόρους σουσαμιού, εμφάνισαν σημαντικά υψηλή οξειδωτική σταθερότητα.

Στις πρώτες μετρήσεις του αριθμού υπεροξειδίων στο πυρηνέλαιο και το σησαμέλαιο είναι ξεκάθαρο πως ο εμπλουτισμός γαλλικού οξέος προκάλεσε στο δείγμα POga και SOga να οξειδωθούν πιο γρήγορα σε σύγκριση με τα μη εμπλουτισμένα πρότυπά τους, το οποίο δείχνει πως το συγκεκριμένο αντιοξειδωτικό δεν είναι κατάλληλο για έλαια τα οποία προορίζονται για αυτή τη χρήση. Το ίδιο επιβεβαιώνει και οι τιμές p-anisidine στο POga και SOga, αφού δείχνουν ξεκάθαρα πως η οξείδωση έχει προχωρήσει αρκετά μέσα σε 35min και έχουν εμφανιστεί δευτερογενή προϊόντα της οξείδωσης.

Από την άλλη, ικανοποιητικά αποτελέσματα στο τηγάνισμα, είχαν τα δείγματα με τον εμπλουτισμό του ασκορβικού οξέος. Τα δείγματα αυτά, POaa και SOaa, είχαν ελάχιστα καλύτερη οξειδωτική σταθερότητα σε σύγκριση με τα POc και SOc. Αυτό δηλώνει πως το αντιοξειδωτικό αυτό παρατείνει ελάχιστα τον χρόνο τηγανίσματος, όμως αν συνεχιζόταν η διαδικασία τηγανίσματος, ίσως η οξείδωσή του να ήταν παρόμοια με τα μη εμπλουτισμένα δείγματα.

Ο εμπλουτισμός με τις ταννίνες, είχαν πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα, αφού φάνηκε σε όλες τις μετρήσεις στον αριθμό οξείδωσης και στην τιμή p-anisidine, πως τα

δείγματα αυτά POt και SOt είχαν την μεγαλύτερη οξειδωτική σταθερότητα σε σύγκριση με όλα τα υπόλοιπα δείγματα, εμπλουτισμένα και μη. Αυτό δείχνει, πως η χρήση οινολογικών ταννινών βοήθησαν τα συγκεκριμένα έλαια του πειράματος, πυρηνέλαιο και σησαμέλαιο, να αντισταθούν κατά την συνεχή θερμική κατανόηση του τηγανίσματος.

Βιβλιογραφία

- Aladedunye, F. A., & Przybylski, R. (2013). Minor components in oils and their effects on frying performance. *Lipid Technology*, 25(4), 87-90.
- Aladedunye, F. A. (2014). Natural antioxidants as stabilizers of frying oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116(6), 688-706.
- Almoselhy, R. (2021). Comparative study of vegetable oils oxidative stability using DSC and Rancimat methods. *Egyptian Journal of Chemistry*, 64(1), 299-312.
- Andrikopoulos, N. K., Hassapidou, M. N., & Manoukas, A. G. (1989). The tocopherol content of Greek olive oils. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 46(4), 503-509.
- Bellassai, S., Pucci, S., & Giusti, P. (2016). Innovative at-line quality and process control methods in food & beverage industry. In *2nd IMEKOFODS Promoting Objective and Measurable Food Quality & Safety*.
- Ben-Ali, M., Dhouib, K., Damak, M., & Allouche, N. (2014). Stabilization of sunflower oil during accelerated storage: use of basil extract as a potential alternative to synthetic antioxidants. *International journal of food properties*, 17(7), 1547-1559.
- Blumenthal, M. M., & Stier, R. F. (1991). Optimization of deep-fat frying operations. *Trends in Food Science & Technology*, 2, 144-148.
- Bouaziz, M., Feki, I., Ayadi, M., Jemai, H., & Sayadi, S. (2010). Stability of refined olive oil and olive-pomace oil added by phenolic compounds from olive leaves. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(8), 894-905.
- Chiou, A., Kalogeropoulos, N., Salta, F. N., Efstathiou, P., & Andrikopoulos, N. K. (2009). Pan-frying of French fries in three different edible oils enriched with olive leaf extract: Oxidative stability and fate of microconstituents. *LWT-Food Science and Technology*, 42(6), 1090-1097.
- Choe, E., & Min, D. B. (2006). Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 5(4), 169-186.
- Choe, E., & Min, D. B. (2007). Chemistry of deep-fat frying oils. *Journal of food science*, 72(5), R77-R86.
- Decker, E. A. (2002). Antioxidant mechanisms. In *Food lipids* (pp. 536-561). CRC Press.
- Fillion, L., & Henry, C. J. K. (1998). Nutrient losses and gains during frying: a review. *International journal of food sciences and nutrition*, 49(2), 157-168.

- Gertz, C., Klostermann, S., & Kochhar, S. P. (2000). Testing and comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102(8-9), 543-551.
- Gertz, C. (2014). Fundamentals of the frying process. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116(6), 669-674.
- Gonçalves, R. P., Março, P. H., & Valderrama, P. (2014). Thermal edible oil evaluation by UV–Vis spectroscopy and chemometrics. *Food Chemistry*, 163, 83-86.
- Gotoh, N., & Wada, S. (2006). The importance of peroxide value in assessing food quality and food safety. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(5), 473.
- Irwin, J. W., & Hedges, N. (2004). Measuring lipid oxidation. *Understanding and measuring shelf life of food*, 289-316.
- Isong, E. U., Ebong, P. E., Ifon, E. T., Umoh, I. B., & Eka, O. U. (1997). Thermoxidized palm oil induces reproductive toxicity in healthy and malnourished rats. *Plant foods for human nutrition*, 51, 159-166.
- Kinsella, J. E., Frankel, E., German, B., & Kanner, J. (1993). Possible mechanisms for the protective role of antioxidants in wine and plant foods: physiological mechanisms by which flavonoids, phenolics, and other phytochemicals in wine and plant foods prevent or ameliorate some common chronic diseases are discussed. *Food technology (Chicago)*, 47(4), 85-89.
- Marmesat, S., Morales, A., Velasco, J., & Dobarganes, M. C. (2010). Action and fate of natural and synthetic antioxidants during frying
- Márquez-Ruiz, G., Ruiz-Méndez, M. V., & Velasco, J. (2014). Antioxidants in frying: Analysis and evaluation of efficacy. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116(11), 1441-1450.
- Morales, M. T., & Przybylski, R. (2013). Olive oil oxidation. In *Handbook of olive oil: analysis and properties* (pp. 479-522). Boston, MA: Springer US.
- Mut-Salud, N., Álvarez, P. J., Garrido, J. M., Carrasco, E., Aránega, A., & Rodríguez-Serrano, F. (2016). Antioxidant intake and antitumor therapy: toward nutritional recommendations for optimal results. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2016(1), 6719534.
- N. Kalogeropoulos, A. Mylona, A Chiou, Maria S. Ioannou, Nikolaos K. Andrikopoulos., Retention and distribution of natural antioxidants (α-tocopherol, polyphenols and terpenic acids) after shallow frying of vegetables in virgin olive oil., *LWT* 40 (2007) 1008–1017

Orozco-Solano, M. I., Priego-Capote, F., & Luque de Castro, M. D. (2011). Influence of simulated deep frying on the antioxidant fraction of vegetable oils after enrichment with extracts from olive oil pomace. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(18), 9806-9814.

Pardeshi, S. Studies on AV, PV, SV, EV and P-anisidine Values of different brands of Mustard Oils using Before and After Frying.

Pokorny, J., Yanishlieva, N., & Gordon, M. H. (Eds.). (2001). *Antioxidants in food: practical applications*. CRC press.

Rege, S., Momin, S., & Bhowmick, D. (2015). Effect of ascorbic acid on the oxidative stability of water-in-oil emulsion in the presence of lipophilic antioxidants. *International Journal of Food Properties*, 18(2), 259-265.

Rohman, A., & Che Man, Y. B. (2013). Application of FTIR spectroscopy for monitoring the stabilities of selected vegetable oils during thermal oxidation. *International Journal of Food Properties*, 16(7), 1594-1603.

Saeed, R., & Naz, S. (2019). Effect of heating on the oxidative stability of corn oil and soybean oil. *Grasas y Aceites*, 70(2), e303-e303.

Scognamiglio, M., D'Abrosca, B., Pacifico, S., Fiumano, V., De Luca, P. F., Monaco, P., & Fiorentino, A. (2012). Polyphenol characterization and antioxidant evaluation of *Olea europaea* varieties cultivated in Cilento National Park (Italy). *Food Research International*, 46(1), 294-303.

Shahidi, F. (Ed.). (1997). *Natural antioxidants: chemistry, health effects, and applications*. The American Oil Chemists Society.

Tompkins, C., & Perkins, E. G. (1999). The evaluation of frying oils with the p-anisidine value. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(8), 945-947.

van de Voort, F. R., Ghetler, A., García-González, D. L., & Li, Y. D. (2008). Perspectives on quantitative mid-FTIR spectroscopy in relation to edible oil and lubricant analysis: evolution and integration of analytical methodologies. *Food Analytical Methods*, 1, 153-163.

Volf, I., Ignat, I., Neamtu, M., & Popa, V. I. (2014). Thermal stability, antioxidant activity, and photo-oxidation of natural polyphenols. *Chemical papers*, 68, 121-129.

Wanasundara, P. K. J. P. D., Shahidi, F., & Shukla, V. K. S. (1997). Endogenous antioxidants from oilseeds and edible oils. *Food Reviews International*, 13(2), 225-292.

Warner, K. (2008). Chemistry of frying oils. *Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton (FL), 189-202.

Xu, T. T., Li, J., Fan, Y. W., Zheng, T. W., & Deng, Z. Y. (2015). Comparison of oxidative stability among edible oils under continuous frying conditions. *International Journal of Food Properties*, 18(7), 1478-1490.

Yanishlieva, N. V., & Marinova, E. M. (2001). Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *European journal of lipid science and technology*, 103(11), 752-767.

Zhang, Y., Wang, M., Zhang, X., Qu, Z., Gao, Y., Li, Q., & Yu, X. (2023). Mechanism, indexes, methods, challenges, and perspectives of edible oil oxidation analysis. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 63(21), 4901-4915.

Ανδρικόπουλος, Ν. (2016). ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ-ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΛΙΠΩΝ ΚΑΙ ΕΛΑΙΩΝ.