

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΗ ΓΛΥΚΕΡΙΔΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

ΣΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΑ

ΚΑΙ ΤΗΝ ΔΙΑΤΗΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑ

ΤΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΥΛΩΝ

ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ: ΜΗΤΡΑΚΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ: Κος Θ. ΒΑΡΖΑΚΑΣ

ΚΑΛΑΜΑΤΑ 2012

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΗ ΓΛΥΚΕΡΙΔΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

ΣΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΑ

ΚΑΙ ΤΗΝ ΔΙΑΤΗΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑ

ΤΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΥΛΩΝ

ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ: ΜΗΤΡΑΚΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ: Κος Θ. ΒΑΡΖΑΚΑΣ

ΚΑΛΑΜΑΤΑ 2012

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	Σελ 6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	
1.1. ΛΙΠΑΡΕΣ ΥΛΕΣ :ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΚΑΙ ΠΟΥ ΒΡΙΣΚΟΝΤΑΙ.....	Σελ 8
1.2. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΛΙΠΩΝ ΚΑΙ ΕΛΑΙΩΝ.....	Σελ 11
1.3. ΒΑΣΙΚΟΤΕΡΕΣ ΤΑΞΕΙΣ ΑΣΑΠΟΝΩΠΟΙΗΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ.....	Σελ 13
1.3.1. ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ.....	Σελ 13
1.3.2. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ.....	Σελ 15
1.3.3. ΒΙΤΑΜΙΝΕΣ.....	Σελ 18
1.3.4. ΤΟΚΟΦΕΡΟΛΕΣ.....	Σελ 19
1.3.5. ΣΤΕΡΟΛΕΣ.....	Σελ 21
1.3.6. ΦΑΙΝΟΛΕΣ.....	Σελ 24
1.3.7. ΦΩΣΦΟΛΙΠΙΔΙΑ.....	Σελ 26
1.3.8. ΜΗ ΓΛΥΚΕΡΙΔΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ.....	Σελ 27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	
2.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΙ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΦΥΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΖΩΙΚΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΥΣΙΩΝ.....	Σελ 28
2.1.1. ΦΥΤΙΚΑ ΕΛΑΙΑ ΚΑΙ ΛΙΠΗ.....	Σελ 28
2.1.2. ΖΩΙΚΑ ΕΛΑΙΑ ΚΑΙ ΛΙΠΗ.....	Σελ 29
2.2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΥΛΩΝ.....	Σελ 30

2.3. ΑΛΛΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΥΛΩΝ.....	Σελ 39
---	--------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΥΛΩΝ ΜΕ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝ ΣΤΑ ΤΡΟΦΙΜΑ.....	Σελ 43
---	--------

3.1.1. ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΕΩΣ.....	Σελ 44
---------------------------	--------

3.1.2. ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ ΚΑΙ ΠΟΛΥΜΟΡΦΙΣΜΟΣ.....	Σελ 46
--	--------

3.1.3. ΔΕΙΚΤΗΣ ΣΤΕΡΕΟΥ ΛΙΠΟΥΣ- SOHD FAT INDEX(SFI).....	Σελ 47
---	--------

3.1.4. ΔΕΙΚΤΗΣ ΔΙΑΘΛΑΣΗΣ.....	Σελ 47
-------------------------------	--------

3.1.5. ΙΞΩΔΕΣ.....	Σελ 48
--------------------	--------

3.1.6. ΣΗΜΕΙΟ ΚΑΠΝΟΥ, ΑΝΑΦΛΕΞΕΙΣ ΚΑΙ ΚΑΥΣΗΣ.....	Σελ 48
--	--------

3.1.7. ΟΞΕΙΔΩΣΗ-ΑΥΤΟΞΕΙΔΩΣΗ.....	Σελ 48
----------------------------------	--------

3.1.8. ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ.....	Σελ 50
------------------------	--------

3.1.9. ΕΝΔΟΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ.....	Σελ 51
------------------------------	--------

3.2. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΟΞΙΝΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΣΕ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ.....	Σελ 52
---	--------

3.2.1. ΠΡΩΤΕΣ ΎΛΕΣ.....	Σελ 54
-------------------------	--------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1. ΟΥΣΙΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟ ΧΡΩΜΑ ΤΩΝ ΛΙΠΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΕΛΑΙΩΝ.....	Σελ 56
--	--------

4.2. ΚΑΡΟΤΙΝΙΑ.....	Σελ 58
---------------------	--------

4.3. ΟΥΣΙΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΓΕΥΣΗ, ΤΗΝ ΟΣΜΗ ΚΑΙ ΤΟ ΑΡΩΜΑ ΤΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΥΛΩΝ.....	Σελ 64
---	--------

4.4. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕ ΘΡΕΠΤΙΚΗ ΑΞΙΑ.....	Σελ 67
-------------------------------------	--------

4.4.1. ΒΙΤΑΜΙΝΗ D.....	Σελ 68
4.4.2. ΒΙΤΑΜΙΝΗ Κ.....	Σελ 71
4.4.3. ΒΙΤΑΜΙΝΗ Ε.....	Σελ 72
4.5.ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	Σελ 73
ΕΠΙΛΟΓΟΣ.....	Σελ 75
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	Σελ 77

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σαν λιπαρή ύλη χαρακτηρίζεται ένα λίπος ή έλαιο εφ' όσον είναι αντίστοιχα στερεό ή υγρό στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Δεν υπάρχει επιστημονική διάκριση μεταξύ των βρώσιμων λιπών και των βρώσιμων ελαίων. Η συνήθης διάκριση μεταξύ τους είναι ότι τα λίπη είναι στερεά σε θερμοκρασία δωματίου ενώ τα έλαια είναι υγρά. Είναι φανερό ότι η διάκριση αυτή εξαρτάται από την θερμοκρασία. Πράγματι σε υψηλές θερμοκρασίες όλες οι βρώσιμες λιπαρές ύλες είναι υγρές, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζονται στερεές. Λέμε εμφανίζονται στερεές διότι στην ουσία πρόκειται για ένα μίγμα στερεών και υγρών συστατικών.

Τα λίπη και τα έλαια μπορούν να διαιρεθούν σε ομάδες ανάλογα με την προέλευσή τους και τη χημική τους φύση. Έτσι λοιπόν έχουμε τα εξής: α) Φυτικά και ζωικά λίπη και έλαια τα οποία υποδιαιρούνται σε: 1) Βρώσιμα και μη βρώσιμα ανάλογα με την σύνθεση ή την καθαρότητα τους, β) Ακατέργαστα τα οποία δεν έχουν υποστεί καμία επεξεργασία. Τα λίπη και τα έλαια για να γίνουν βρώσιμα πρέπει να υποστούν διάφορες επεξεργασίες, εξαίρεση αποτελούν το ελαιόλαδο και το χοιρινό λίπος και γ) Τροποποιημένα. Είναι τα λίπη που με κάποια φυσική ή χημική επεξεργασία αλλάζουν ώστε να προκύψει απ' αυτά μια λιπαρή ύλη διαφορετική από τα αρχικά λίπη. 2) Τα συνθετικά λίπη όπου παρασκευάζονται με χημικό τρόπο από διάφορες ύλες και τα οποία δεν θεωρούνται βρώσιμα. 3) Αιθέρια έλαια τα οποία είναι πολύπλοκα μίγματα αλδεϋδών, κετονών υδρογονανθράκων, αλκοολών, οξέων και εστέρων με μικρή αλυσίδα και 4) Μεταλλικά έλαια τα οποία προέρχονται από την απόσταξη του πετρελαίου. Στην εργασία αυτή θα ασχοληθούμε κυρίως με τα βρώσιμα λίπη και έλαια.

Τα φυτικά λίπη και έλαια απαντούν κυρίως στα σπέρματα και τους καρπούς, αλλά επίσης και στις ρίζες, τους κλάδους και τα φύλλα των φυτών. Σε ορισμένους σπόρους και κυρίως στα δημητριακά οι λιπαρές ύλες βρίσκονται αποκλειστικά στο φύτρο.

Ο σχηματισμός των λιπών μέσα στο φυτό είναι περίπλοκος. Οι υδατάνθρακες που συντίθενται από το φυτό από ανθρακικό οξύ και νερό, μετατρέπονται προφανώς σε λίπος. Οι ενδιάμεσες αντιδράσεις πρέπει να τονισθεί ότι είναι πολύ περίπλοκες. Στα σπέρματα μετά την πτώση των ανθέων υπάρχει μια μικρή ποσότητα λίπους. Όσο η ωρίμανση των σπερμάτων προχωρεί τόσο αυξάνεται και η περιεκτικότητα τους σε λίπος ενώ η περιεκτικότητα του σε υδατάνθρακες μειώνεται.

Όσον αναφορά στα ζωικά λίπη οι σημαντικότερες αποθέσεις σε ζωικά λίπη παρατηρούνται στον υποδόριο ιστό. Τα κόκαλα και ειδικότερα τα πόδια των κτηνών και άλλων ζώων περιέχουν σημαντικές ποσότητες λιπών καταλλήλων για τεχνική χρήση. Το λίπος στο σώμα των ζώων μπορεί να προέρχεται από το λίπος της τροφής τους, από τους υδατάνθρακες και από τις πρωτεΐνες, αλλά ο μηχανισμός μετατροπής των υδατανθράκων και των πρωτεϊνών σε λίπος μέσα στο σώμα των ζώων δεν έχει εξηγηθεί απόλυτα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1. Λιπαρές Ύλες : τι είναι και πού βρίσκονται

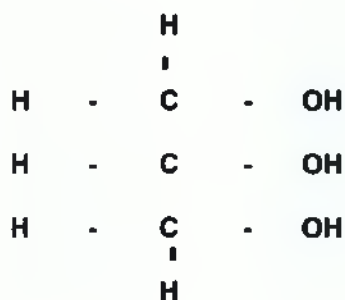
Με τον όρο λιπαρές ύλες αναφερόμαστε σε υλικά που είναι γενικώς διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες και σπανίως ή ελάχιστα στο νερό. Αποτελούν μια ευρεία ομάδα συστατικών και ανήκουν σε διάφορες κατηγορίες. Μαζί με τις πρωτεΐνες και τους υδατάνθρακες αποτελούν τα κύρια δομικά στοιχεία των ζώντων κυττάρων. Για τους σκοπούς του παρόντος αναφερόμαστε μόνο στις εδώδιμες λιπαρές ύλες (λίπη και έλαια) που προέρχονται από φυτικές και ζωικές πηγές και χρησιμοποιούνται στην ανθρώπινη διατροφή.

Βάσει της ισχύουσας νομοθεσίας ορίζονται και άλλες κατηγορίες λιπαρών υλών που περιέχουν λίπη και έλαια ως βασικά συστατικά και (πχ λιπαρές ύλες για επάλειψη κλπ) που χρησιμοποιούνται καθημερινά για την κάλυψη διατροφικών και άλλων καταναλωτικών αναγκών (πχ. μαγειρέμα κλπ). Οι κατηγορίες αυτές φέρουν συγκεκριμένες ονομασίες βάσει της σύνθεσής τους και της περιεκτικότητας τους σε λιπαρά συστατικά (π.χ. μαργαρίνες, κ.λ.π.) και προϋποθέτουν την τήρηση συγκεκριμένων προδιαγραφών.

Τα εδώδιμα λίπη έλαια είναι μίγματα οργανικών μορίων που αναφέρονται συνήθως ως λιπίδια και τα οποία μπορούν να παραληφθούν από φυτικές ή ζωϊκές πηγές με διάφορες μεθόδους. Τα λιπίδια αποτελούν μια μεγάλη ετερογενή κατηγορία οργανικών ενώσεων, που το κοινό τους χαρακτηριστικό είναι ότι δεν διαλύονται στο νερό αλλά σε μη-πολικούς οργανικούς διαλύτες όπως ο αιθέρας (διαιθυλαιθέρας). Η ιδιαιτερότητά τους αυτή οφείλεται στο ότι διαθέτουν μεγάλες υδρόφοβες αλειφατικές αλυσίδες.

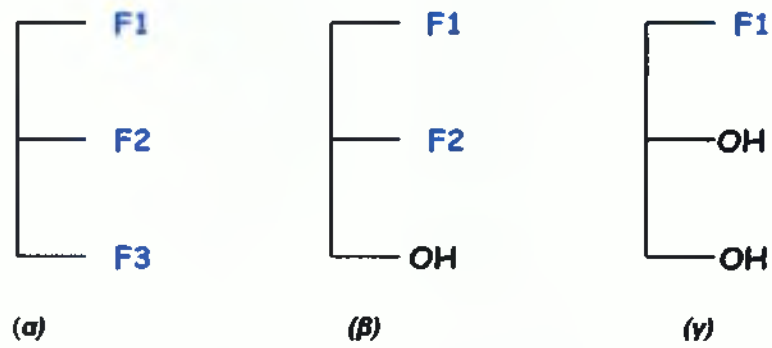
Η φυσική κατάσταση στην οποία βρίσκονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα κατατάσσει σε έλαια (εφόσον παραμένουν υγρά) ή σε λίπη αν είναι σε στερεή μορφή. Ο διαχωρισμός αυτός όμως, δεν έχει απόλυτη επιστημονική βάση εφόσον η θερμοκρασία περιβάλλοντος στην οποία αναφέρεται η κατάταξη αυτή, διαφοροποιείται ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος παρόλα αυτά χρησιμοποιείται ευρέως για λόγους πρακτικής.

Τα εδώδιμα λίπη και έλαια φυτικής ή ζωικής προέλευσης αποτελούνται κυρίως από γλυκερίδια (συνήθως τριγλυκερίδια) σε ποσοστό της τάξης του 99% και σε διάφορες αναλογίες αναλόγως της προέλευσής τους. Επίσης αποτελούνται και από άλλα συστατικά σε μικρές ποσότητες τα οποία μπορεί να είναι διάφορες ενώσεις όπως μόνο- και διγλυκερίδια, ελεύθερα λιπαρά οξέα, φωσφολιπίδια, στερόλες λιποδιαλυτές βιταμίνες, χρωστικές, κηρώδη συστατικά, τερπενοειδείς αλκοόλες κ.τ.λ. Τα τριγλυκερίδια είναι εστέρες της γλυκερόλης (τρισθενής αλκοόλη: προπαν-1,2,3-τριόλη, σχ. 1) με λιπαρά οξέα,

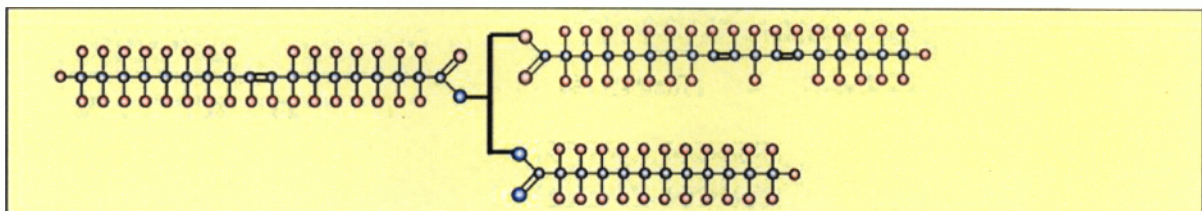


Σχήμα 1: Μόριο γλυκερόλης.

όπου κάθε -OH σχηματίζει εστέρα με ένα μόριο λιπαρού οξέος (σχ. 2α). Τα τριγλυκερίδια διακρίνονται σε απλά, ανάλογα με το αν περιέχουν το ίδιο λιπαρό οξύ (απλά) ή μεικτά αν είναι διαφορετικό. Τα μονογλυκερίδια (σχ. 2β) και τα διγλυκερίδια (σχ. 2α) περιέχουν ένα ή δύο λιπαρά οξέα στο μόριο τους και κατά συνέπεια έχουν δύο ή μία υδροξυλικές ομάδες αντίστοιχα:



Σχήμα 2: Δομές γλυκεριδίων: τριγλυκερίδιο(α), διγλυκερίδιο (β), μονογλυκερίδιο (γ), όπου F1, F2, F3 μόρια λιπαρών οξέων.



Εικόνα 1: Δομή τριγλυκεριδίου με τρία λιπαρά οξέα συνδεδεμένα στο μόριο της γλυκερόλης.

Τα λίπη και έλαια εμφανίζουν μοναδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες οι οποίες είναι απόρροια του είδους, της αναλογίας και της κατανομής των λιπαρών οξέων στο μόριο των ακετυλογλυκερολών που τα αποτελούν και τα οποία καθορίζουν τόσο τις τεχνολογικές όσο και τις διατροφικές ιδιότητες των διαφόρων ελαίων. Έτσι η μελέτη της σύνθεσής των, της κρυσταλλικής τους δομής, της συμπεριφοράς τους αναφορικά με την τήξη και την πήξη στις διάφορες θερμοκρασίες καθώς και των αλληλεπιδράσεών τους με άλλα μη πολικά μόρια αποτελούν χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τη δομή και τη λειτουργικότητά των προϊόντων στα οποία συμμετέχουν. Τέλος υπόκεινται σε πάρα πολλές και πολύπλοκες χημικές και βιοχημικές αντιδράσεις υπό την επίδραση διαφόρων παραγόντων (ένζυμα, οξυγόνο, θερμοκρασία κλπ) παράγοντας είτε επιθυμητά είτε μη επιθυμητά παράγωγα.

(http://www.foodbites.eu/j15/index.php?option=com_content&view=article&id=770%3A2012-03-25-12-07-33&catid=117%3A2012-02-27-17-16-46&Itemid=73&lang=el)

1.2. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΛΙΠΩΝ ΚΑΙ ΕΛΑΙΩΝ

Τα λίπη και τα έλαια ανήκουν σε μια ομάδα υλών, οι οποίες είναι γνωστές με το γενικό όρο λιπίδια. Στα λιπίδια συγκαταλέγονται φυσικές ύλες παραπλήσιας ή εντελώς διαφορετικής συντάξεως που χαρακτηρίζονται από την γενική κοινή ιδιότητα ότι είναι διαλυτές σε διάφορους οργανικούς διαλύτες (όπως πετρελαϊκός αιθέρας, διαιθυλλαιθέρας, χλωροφόρμιο, τετραχλωράνθρακας, βενζόλιο, και άλλες) και αδιάλυτες στο νερό. Το πλείστο των λιπιδίων ταξινομείται σε δύο ομάδες τα απλά και τα συζευγμένα λιπίδια. Στα πρώτα κατατάσσονται τα γλυκερίδια, οι εστέρες, δηλαδή μονοκαρβοξυλικών οξέων με γλυκερίνη και οι κηροί δηλαδή εστέρες ανώτερων μονοσθενών αλκοολών με ανώτερα μονοκαρβοξυλικά οξέα. Τα συζευγμένα λιπίδια αποτελούνται από απλά λιπίδια ενωμένα με μη λιπιδικά μόρια. Σ'αυτά ανήκουν τα φωσφατίδια, τα γλυκολιπίδια και τα λιποπρωτεΐδια.

Υπάρχουν όμως και άλλες φυσικές ύλες που κατατάσσονται στα λιπίδια αλλά δεν μπορούν να περιληφθούν σε καμία από τις παραπάνω κατηγορίες λιπιδίων. Σ' αυτές συγκαταλέγονται ορισμένες αλκοόλες κυκλικής συντάξεως (στερόλες) ή μακράς αλυσίδας, μερικοί υδρογονάνθρακες (όπως καροτίνη) και οι λιποδιαλυτές βιταμίνες Α, D, E, Κ. (Ηλιόπουλος, 1987)

Τα λίπη και τα έλαια είναι ουσίες όμοιας χημικής συντάξεως και υφίστανται τις αυτές μεταβολικές διαδικασίες. Τα λίπη είναι στερεά στην συνήθη θερμοκρασία και τα έλαια υγρά. Προς αποφυγή συγχύσεως μεταξύ των γλυκεριδικών ελαίων και των ορυκτελαίων τα πρώτα ονομάζονται συχνά υγρά λίπη.

Οι βρώσιμες λιπαρές ύλες από διάφορες πηγές είναι μίγματα μικτών τριγλυκεριδίων, με μικρά ποσά άλλων λιπιδίων ως και άλλων ουσιών οι οποίες είτε υπάρχουν στις φυσικές ύλες, είτε σχηματίζονται κατά την επεξεργασία ή την αποθήκευση αυτών.

Γενικά οι ουσίες που περιλαμβάνονται σε μια εμπορική βρώσιμη λιπαρή ύλη είναι :

Πίνακας 1: Ουσίες που περιλαμβάνονται σε βρώσιμες λιπαρές ύλες.

(Βουδούρης, 1973)

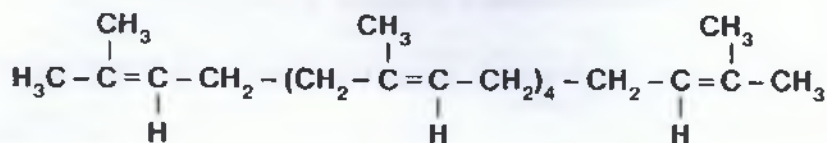
Τριγλυκερίδια	Στερόλες	Υδρογονάνθρακες
Διγλυκερίδια	Φωσφατίδια	Υγρασία
Μονογλυκερίδια	Χρωστικές	Προϊόντα οξειδώσεως
Λιπαρά οξέα	Λιποδιαλυτές βιταμίνες	Ίχνη μετάλλων

Βεβαίως τα τριγλυκερίδια αποτελούν τον κύριο όγκο των λιπών και των ελαίων και συγκεντρώνουν συνεπώς το μέγιστο τεχνικό ενδιαφέρον. Ωστόσο οι μικρές ποσότητες των συνυπαρχουσών ουσιών παρουσιάζουν επίσης σημαντικό ενδιαφέρον γιατί μερικές από αυτές είναι υπεύθυνες για την διαμόρφωση των οσμών της γεύσεως και του χρώματος του προϊόντος. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα καθαρά γλυκερίδια είναι άγευστες, άοσμες και άχρωμες ουσίες. Από φυσιολογικής και διαιτητικής απόψεως σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι λιποδιαλυτές βιταμίνες, τα καροτίνη, οι στερόλες και τα φωσφατίδια. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα αποτελούν δείκτη του βαθμού υδρολύσεως του λίπους ή του ελαίου ενώ τα προϊόντα οξειδώσεως (όπως υπεροξειδία, αλδεύδες, κετόνες κ.λπ.) δείχνουν την έκταση της οξειδωτικής αποικοδομήσεως αυτού. Ορισμένες στερόλες, χρωστικές και μεταλλικές προσμίξεις επηρεάζουν την σταθερότητα των λιπαρών υλών όσον αναφορά στην οξειδωτική αποικοδόμηση τούτων. (Βουδούρης, 1973)

1.3 ΒΑΣΙΚΕΣ ΤΑΞΕΙΣ ΑΣΑΠΩΝΟΠΟΙΗΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

1.3.1.Υδρογονάνθρακες

Δύο υδρογονάνθρακες είναι παρόντες σε σημαντικές συγκεντρώσεις στο ελαιόλαδο, το σκουαλένιο και β-καροτένιο (το τελευταίο αναπτύσσεται στην παράγραφο των χρωστικών). Το σκουαλένιο είναι η πρόδρομη ένωση στη βιοσύνθεση των στερολών. Πρόκειται για πολυακόρεστο υδρογονάνθρακα με τριάντα άτομα άνθρακα. Είναι το συστατικό με την μεγαλύτερη συγκέντρωση στο ασαπωνοποίητο κλάσμα (εώς 40% κατά βάρος) (Κυριτσάκης, 2007).



Σκουαλένιο

ΣΧΗΜΑ 3: Σκουαλένιο.

Πίνακας 2: Περιεκτικότητα διαφόρων λιπαρών υλών σε σκουαλένιο. (Κυριτσάκης, 2007)

Λιπαρή ύλη	Αριθμός δειγμάτων	Σκουαλένιο (mg/100g ελαίου)
Παρθένο ελαιόλαδο	44	136-708
Βαμβακέλαιο	12	4-12
Αραβοσιτέλαιο	9	19-36
Αραχιδέλαιο	11	13-49
Ηλιέλαιο	3	8-19
Σογιέλαιο	9	7-17
Σησαμέλαιο	1	3
Αμυγδαλέλαιο	1	21
Βούτυρο	1	7
Λίπος όρνιθας	1	4
Χοίρειο λίπος (λαρδί)	1	3
Βόειο λίπος (στέαρ)	1	10

Στο ελαιόλαδο έχουν ταυτοποιηθεί και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, όπως το πυρένιο, το φλουορανθένιο, το χρυσένιο, κ.α. Οι υδρογονάνθρακες αυτοί δεν είναι ωστόσο φυσικά συστατικά του ελαιολάδου, αλλά προσμίξεις που η παρουσία τους οφείλεται κατά κύριο λόγο στη ρύπανση του περιβάλλοντος.

Άλλοι υδρογονάνθρακες παρόντες στο ελαιόλαδο είναι οι παραφίνες, από C11 έως C30. Όσον αφορά στη συγκέντρωση των αρωματικών πολυκυκλικών υδρογονανθράκων υπάρχουν αντικρουόμενες απόψεις στην βιβλιογραφία. Οι ποσότητες που αναφέρονται μπορεί να ποικίλουν από sub-ppb έως 700 ppb.

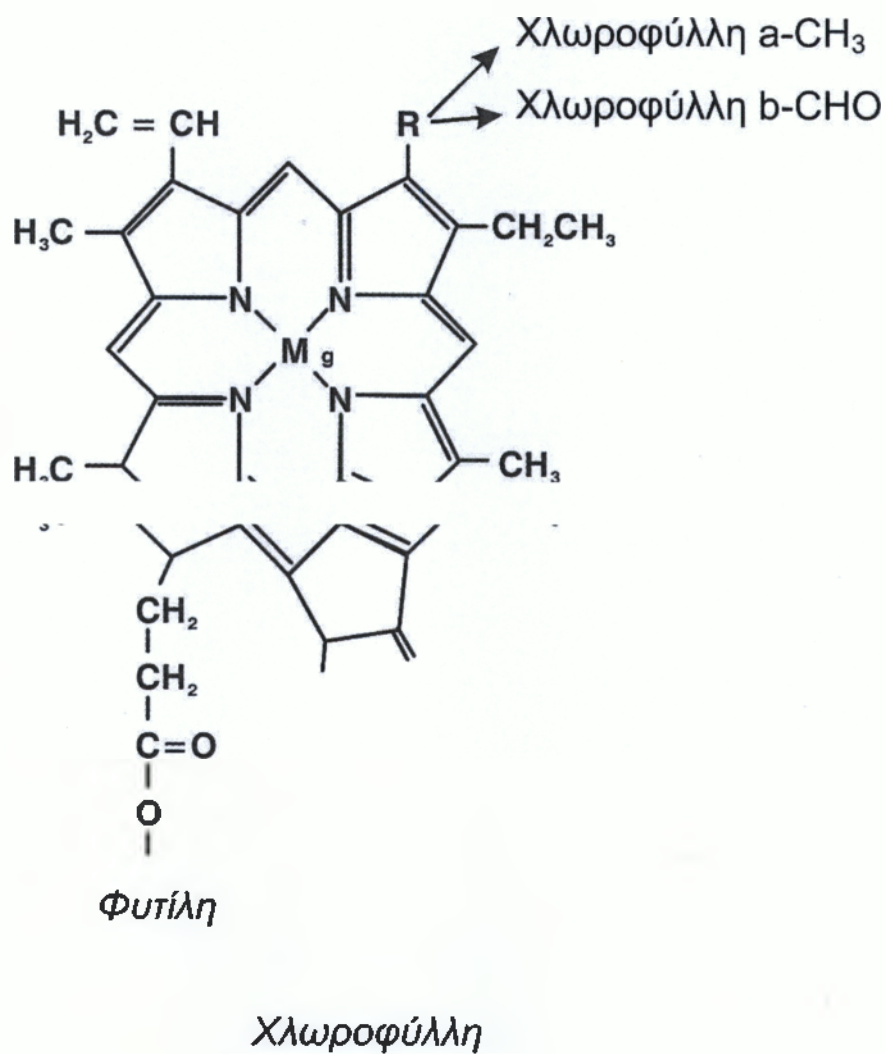
Αυτές οι διαφορές προφανώς οφείλονται στις αναλυτικές δυσκολίες που υπάρχουν στις διάφορες τεχνικές που εφαρμόζονται για την προετοιμασία των δειγμάτων και επίσης στην έλλειψη μεθοδολογίας για τον προσδιορισμό της ωριμότητας των ελιών από διάφορες ζώνες παραγωγής. Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες συνήθως παρατίθενται στη βιβλιογραφία ως κανονικά συστατικά του κλάσματος των υδρογονανθράκων, αλλά όπως δηλώνει ο Tiscopia, αυτά τα συστατικά είναι περισσότερο «επιμολυντές» παρά μεταβολίτες (Κυριτσάκης, 2007).

1.3.2.Χρωστικές

Το παρθένο ελαιόλαδο έχει χρώμα το οποίο κυμαίνεται από πρασινοκίτρινο ως χρυσαφί ανάλογα με την ποικιλία και τον βαθμό ωριμότητας της ελιάς. Η σύνθεση και η ολική περιεκτικότητα των χρωστικών που εκ φύσεως υπάρχουν στο ελαιόλαδο είναι παράμετροι ποιότητας διότι σχετίζονται με το χρώμα το οποίο είναι ένα βασικό χαρακτηριστικό αξιολόγησης της ποιότητας του ελαιολάδου. Οι χρωστικές σχετίζονται επίσης με τους μηχανισμούς της αυτοξειδωσης και της φωτοξειδωσης.

A. Χλωροφύλλες

Οι χλωροφύλλες α και β, και οι φαιοφυτίνες α και β είναι υπεύθυνες για το χρώμα. Η περιεκτικότητα τους στο φυσικό ελαιόλαδο ποικίλει μεταξύ 1 και 20 ppm. Η φαιοφυτίνη α κυριαρχεί και η συγκέντρωσή της φτάνει το 70-80% των ολικών χρωστικών. Αν τα λάδια έχουν παραχθεί από μαύρες ελιές η φαιοφυτίνη α είναι πρακτικά η μόνη χρωστική από αυτήν την κατηγορία που θα υπάρχει (Ranalli, 1992). Η χλωροφύλλη b διαφέρει ως προς την α στο ότι έχει αλδεϋδική ομάδα (CHO) αντί μεθύλιο (CH₃) στο τρίτο άτομο άνθρακα.(Σχήμα 4.)

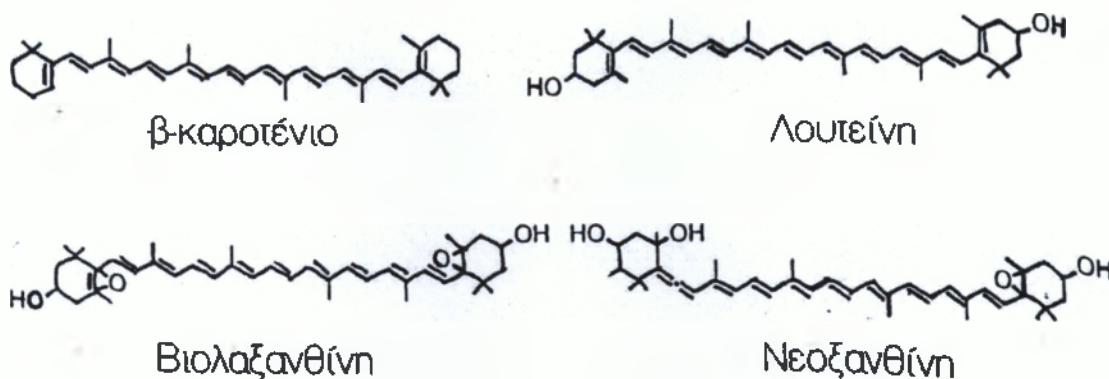


ΣΧΗΜΑ 4: Δομές των α και β χλωροφυλλών (Κυριτσάκης, 2007).

Η περιεκτικότητα σε χλωροφύλλες εξαρτάται ως ένα βαθμό από τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του λαδιού. Η απευθείας φυγοκέντρωση παράγει λάδια τα οποία είναι 20-40% πλουσιότερα σε χλωροφύλλες συγκριτικά με αυτά από πίεση (De Felice, 1979). Το στάδιο ωριμότητας είναι επίσης σημαντικό για την συγκέντρωση της χλωροφύλλης στο λάδι. Στα πρώτα στάδια συλλογής της ελιάς, οι χλωροφύλλες κυριαρχούν. Στο τέλος της περιόδου συλλογής (Ιανουάριος, Φεβρουάριος), η συγκέντρωσή τους μειώνεται σε λίγα ppm και οι ξανθοφύλλες, παρότι επίσης μειώνονται, γίνονται τα κύρια συστατικά των χρωστικών του ελαιολάδου. Η βιομηχανική διαδικασία εξαγωγής έχει μια επιπλέον επίδραση στις χρωστικές. Οι δύο τύποι καταστρέφονται μερικώς, αλλά η αποδόμηση των χλωροφυλλών είναι μεγαλύτερη από ότι των καροτινοειδών (Γαρδούνη, 2001).

B. Καροτινοειδή

Τα κύρια καροτινοειδή που υπάρχουν στο ελαιόλαδο είναι η λουτεΐνη, το β-καροτένιο, η βιολαξανθίνη και οι νεοξανθίνες (Σχήμα 5.). Τα ελαιόλαδα που παραλαμβάνονται με φυγοκέντρωση έχει αναφερθεί ότι έχουν υψηλότερη συγκέντρωση καροτινοειδών απ' ό,τι αυτά που παραλαμβάνονται με διύλιση. Διαφορές παρατηρήθηκαν επίσης για τις ίδιες ποικιλίες όταν χρησιμοποιούνται διαφορετικοί σπαστήρες ελιών (σταθεροί ή κινητοί σφαιρόμυλοι) (Ranalli, 1992).



Σχήμα 5. Τα καροτινοειδή που υπάρχουν στο ελαιόλαδο (Γαρδούνη, 2002).

Το κύριο συστατικό του κλάσματος των καροτινοειδών που υπάρχουν στο ελαιόλαδο είναι η λουτεΐνη. Προς το τέλος της περιόδου συλλογής αυτό το καροτινοειδές γίνεται το κυρίαρχο συστατικό στις ελιές γιατί κατά την διάρκεια της ωρίμανσης, λαμβάνει χώρα μια σημαντική μείωση των χλωροφυλλών.

Τα ολικά καροτινοειδή συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 1 και 20 ppm στο ελαιόλαδο. Το β-καροτένιο απαντάται σε ποσότητες από 0.5 ως 4 ppm (Γαρδούνη, 2001).

1.3.3.Βιταμίνες

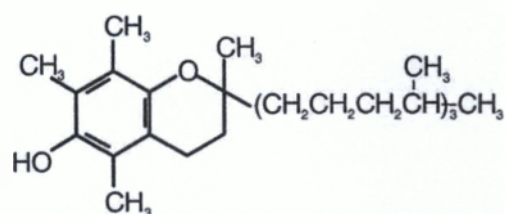
Οι βιταμίνες είναι τάξη οργανικών χημικών ενώσεων, οι οποίες είναι απαραίτητες για την κανονική αύξηση και διατήρηση ενός ζωντανού οργανισμού, ο οποίος δεν είναι σε θέση να τις συνθέσει μόνος του. Η ανεπαρκής παρουσία των βιταμινών στον οργανισμό προκαλεί ορισμένες ασθένειες, που είναι γνωστές ως αβιταμινώσεις.

Οι λιποδιαλυτές βιταμίνες Α και D απαντούν σε σημαντικά ποσά στο ηπατέλαιο ορισμένων ψαριών και κυρίως εκείνων του τόνου και της ρέγγας. Τα χερσαία ζώα και φυτά γενικά δεν περιέχουν υπολογίσιμες ποσότητες των βιταμινών αυτών. Μερικές ωστόσο λιπαρές ύλες περιέχουν σημαντικές ποσότητες προβιταμινών Α και κυρίως το β-καροτένιο. Η λιποδιαλυτή βιταμίνη Ε βρίσκεται σε όλες τις λιπαρές φυσικές ύλες. Αυτή απαντά όπως ξέρουμε σε τέσσερις μορφές την α-β-γ- και δ τοκοφερόλη. Απ' αυτές περισσότερο διαδεδομένες είναι οι μορφές α- και γ. Η β-τοκοφερόλη βρίσκεται στο σιτέλαιο ενώ η δ-τοκοφερόλη βρίσκεται στο σογιέλαιο. Οι τοκοφερόλες εκτός από την βιολογική τους δραστηριότητα δρουν σαν φυσικές αντιοξειδωτικές ύλες των λιπών και των ελαίων. Στον πίνακα δίνεται η περιεκτικότητα σε τοκοφερόλη μερικών λιπάρων υλών. (Κυριτσάκης, 2007).

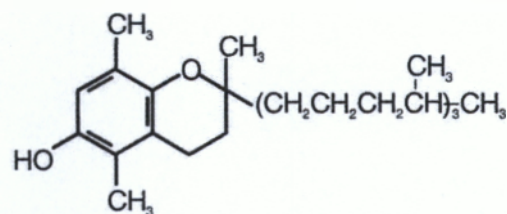
Η λιποδιαλυτή βιταμίνη Κ δεν είναι τόσο διαδεδομένη στις διάφορες λιπαρές ύλες όσο οι άλλες λιποδιαλυτές βιταμίνες. Έχει βρεθεί στο σογιέλαιο, αλλά και σ' αυτό η ποσότητα της περιεχόμενης βιταμίνης Κ είναι πολύ μικρή. Έχει βρεθεί ότι από ένα γαλόνι σογιέλαιου μπορούμε να πάρουμε λιγότερο από έξι ημερήσιες δόσεις βιταμίνης Κ.

1.3.4. Τοκοφερόλες

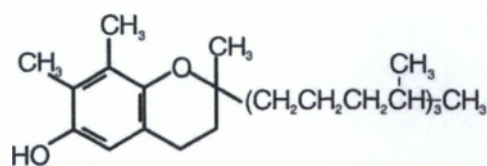
Οι τοκοφερόλες είναι σημαντικά συστατικά του ελαιολάδου. Πρόκειται για ετεροκυκλικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους. Συνεισφέρουν στη σταθερότητα του ελαιολάδου και έχουν επίσης έναν πλεονεκτικό βιολογικό ρόλο. Τα διαιτητικά πλεονεκτήματα του ελαιολάδου πηγάζουν μερικώς από την σύνθεση των λιπαρών οξέων του και μερικώς από την παρουσία φυσικών αντιοξειδωτικών. Σήμερα όλοι οι ειδικοί συμφωνούν ότι η έμμεση ζημιά που προκαλείται από τις ελεύθερες ρίζες στον ανθρώπινο οργανισμό σχετίζεται με κυτταρικές και εξωκυτταρικές αλλαγές, οι οποίες συμβαίνουν με τον καιρό στην διαδικασία της γήρανσης, σε χρόνιες ασθένειες και στην νόσο της στεφανιαίας. Αναφορές έχουν επίσης γίνει για τα πλεονεκτήματα της βιταμίνης E και στους εξακριβωμένους πλέον παράγοντες οι οποίοι μειώνουν τους κινδύνους της στεφανιαίας (π.χ. εξάλειψη του καπνίσματος, έλεγχος του βάρους, χαμηλότερη κατανάλωση κεκορεσμένων λιπαρών και χοληστερόλης, σωματική άσκηση, κτλ) (Γαρδούνη, 2001).



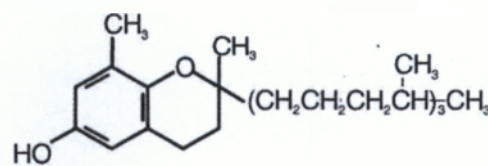
α-Τοκοφερόλη



β-Τοκοφερόλη



γ-Τοκοφερόλη



δ-Τοκοφερόλη

Σχήμα 6. Χημικές δομές των τοκοφερολών που υπάρχουν στο ελαιολάδο (Κυριτσάκης, 2007.)

Από τις επί μέρους ομόλογες τοκοφερόλες οι οποίες έχουν βρεθεί στο ελαιόλαδο η α- τοκοφερόλη αποτελεί την κύρια και καλύπτει 88,5% του συνόλου. Η β- μαζί με την γ- αποτελούν το 9,9% και η δ- το 1,6% του συνόλου των τοκοφερολών (Fedeli, 1977). Η συνολική συγκέντρωση των τοκοφερολών στο ελαιόλαδο ποικίλει. Η περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε α- τοκοφερόλη κυμαίνεται από 12-150 mg/kg(Σχήμα 6.).

Όλες οι τοκοφερόλες αποτελούν φυσικά αντιοξειδωτικά των ελαίων καθώς παρουσιάζουν αντιοξειδωτική δράση, η οποία αυξάνεται από την α- προς τη δ-. Η σταθερότητα μάλιστα του ελαιολάδου στην οξείδωση οφείλεται και στην παρουσία των τοκοφερολών οι οποίες οξειδώνονται εύκολα. Εκτός από αντιοξειδωτική δράση, οι τοκοφερόλες παρουσιάζουν και βιταμινική δράση η οποία αυξάνεται αντίθετα με την αντιοξειδωτική τους ικανότητα, δηλαδή από τη δ- προς την α-.

Ο Ανδρικόπουλος και οι συνεργάτες του (1989) , προσδιόρισαν τις τοκοφερόλες α- και γ- σε ελαιόλαδα διαφορετικών κατηγοριών και σε πυρηνέλαια και βρήκαν σημαντική διαφοροποίηση στην περιεκτικότητα μεταξύ των διαφόρων κατηγοριών. Οι Hernandez και Boatella (1987), διαπίστωσαν ότι κατά τον εξευγενισμό του ελαιολάδου παρατηρούνται απώλειες ως και 50% στα επίπεδα της α- τοκοφερόλης (Κυριτσάκης, 2007).

Η περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε τοκοφερόλες εξαρτάται πάρα πολύ από την ποικιλία. Οι συγκεντρώσεις τους είναι της τάξεως από 5 ως 300 ppm. Συνηθισμένες τιμές που έχουν αναφερθεί για καλής ποιότητας λάδια κυμαίνονται μεταξύ 100 και 300 ppm. Τιμές χαμηλές όπως 5ppm έχουν αναφερθεί σε εμπορικά λάδια υψηλής οξύτητας (Andrikopoulos et al, 1989).

Η συγκέντρωση σε τοκοφερόλες είναι υψηλότερη αν οι ελιές συλλεχθούν κατά την πρώτη περίοδο της συγκομιδής (Fedeli and Cortesi, 1993). Προς το τέλος της περιόδου συγκομιδής οι τοκοφερόλες είναι σημαντικά μειωμένες. Η βιοσύνθεση των τοκοφερολών συνεχίζεται και μετά την συγκομιδή. Το λάδι που παράγεται από ελιές οι οποίες αλέστηκαν αμέσως μετά την συγκομιδή, μπορεί να έχει μια πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε τοκοφερόλες συγκριτικά με ελαιόλαδο που παράχθηκε από τις ίδιες ελιές οι οποίες όμως αποθηκεύτηκαν για 10 με 15 μέρες πριν την άλεση.

1.3.5.Στερόλες

Οι στερόλες είναι σημαντικά μη γλυκεριδικά συστατικά. Σχετίζονται με την ποιότητα του ελαιολάδου και χρησιμοποιούνται ευρέως για τον έλεγχο της αυθεντικότητας του. Πρόκειται για κυκλικές αλκοόλες μεγάλου μοριακού βάρους. Βρίσκονται σε όλες τις φυσικές λιπαρές ύλες είτε ελεύθερες είτε δεσμευμένες με τη μορφή εστέρων με λιπαρά οξέα.

Είναι διαλυτές στα λίπη, στα έλαια και στους μη πολικούς διαλύτες και αδιάλυτες στο νερό. Αποτελούν την κύρια τάξη των ασαπωνοποίητων συστατικών των λιπαρών υλών, όταν δεν είναι δεσμευμένες.

Στο ελαιόλαδο υπάρχουν τέσσερις κατηγορίες στερολών:

Πίνακας 3:Στερόλες που περιέχονται στο ελαιόλαδο

1. Οι κοινές στερόλες (απομεθυλοστερόλες),
2. Οι 4α-μέθυλοστερόλες
3. Οι 4,4-διμέθυλεστερόλες (τριτερπενικές αλκοόλες)
4. Και οι τριτερπενικές διαλκοόλες

1) Κοινές στερόλες (απομεθυλοστερόλες)

Μέσω αέριου χρωματογράφου αναλύθηκε το κλάσμα των στερολών του ελαιολάδου. Η ανάλυση έδειξε ότι εκτός από τις κύριες στερόλες (καμπεστερόλη, στιγμαστερόλη, β-σιτο- στερόλη και .5-αβεναστερόλη) βρέθηκαν σε ίχνη .7-αβεναστερόλη και ορισμένες άλλες στερόλες.

Είναι γεγονός ότι η β-σιτοστερόλη αποτελεί σχεδόν το σύνολο του στερολικού κλάσματος των ελαιολάδων. Η συνολική περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε στερόλες κυμαίνεται από 180 έως 265 mg/100g (Κυριτσάκης, 1998).

Στη διάρκεια της αποθήκευσης του ελαιολάδου αυξάνεται ο βαθμός οξείδωσης με παράλληλη μείωση της περιεκτικότητας του σε στερόλες. Σύμφωνα με τους Tiscornia και Bertini (1972), η συγκέντρωση της σιτοστερόλης, της καμπεστερόλης και της στιγμαστερόλης στο ελαιόλαδο είναι ανεξάρτητη από την οξύτητα και τα άλλα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του (Κυριτσάκης, 2007).

Η εξακρίβωση της σύστασης του στερολικού κλάσματος μπορεί να βοηθήσει στη διαπίστωση πιθανής νοθείας του ελαιολάδου με άλλα φυτικά έλαια. Υψηλή συγκέντρωση στιγμαστερόλης στο ελαιόλαδο υποδηλώνει την παρουσία σογιέλαιου.

2) 4α-Μεθυλοστερόλες

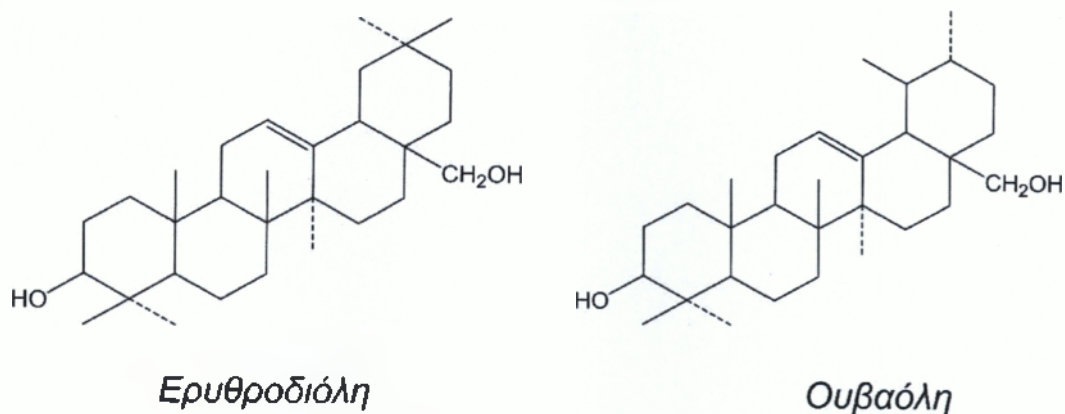
Από το ελαιόλαδο καθώς και από άλλα φυτικά έλαια έχει απομονωθεί ένα κλάσμα τα συστατικά του οποίου εμφανίζουν σε χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC), πολικότητα ανάλογη αυτής των στερολών. Στο κλάσμα αυτό απαντούν τέσσερις τουλάχιστον 4α-μεθυλοστερόλες, οι οποίες ταυτοποιήθηκαν κατόπιν διαχωρισμού σε αέριο χρωματογράφο (AC) και φασματοφωτόμετρο μάζας (MS).

Πρόκειται για τις:

- 4α-μεθυλο-24-μεθυλενο-7-χοληστενο-3β-όλη
- 4α, 14α-διμεθυλο-9,19-κυκλοπροπανο-24-μεθυλενο-χοληστενο-3β-όλη
- 4α, 14α-διμεθυλο-24-μεθυλενο-8-χοληστενο-3β-όλη και
- 4α-μεθυλ-(24Z)-24-αιθυλιδανο-7-χοληστενο-3β-όλη.

3) Τριτερπενικές διαλκοόλες

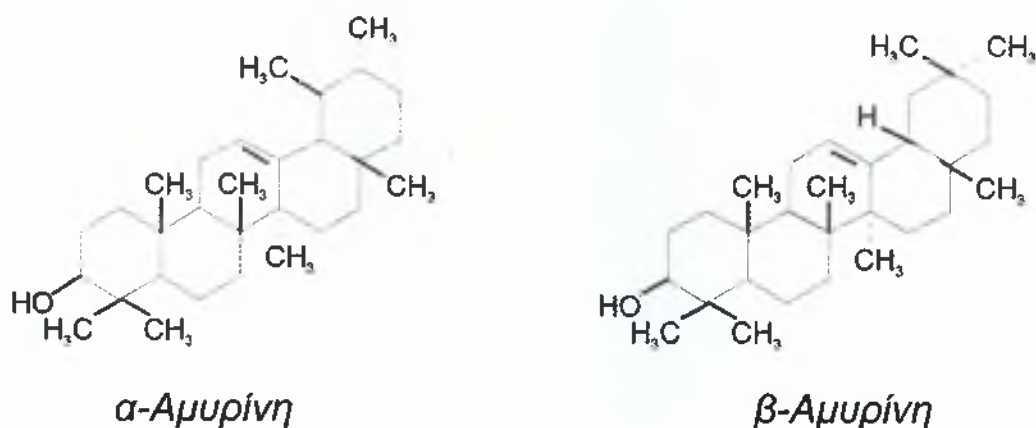
Οι δύο κύριες τριτερπενικές διαλκοόλες του ελαιολάδου είναι η ερυθροδιόλη και η ουβαόλη (σχήμα 7). Απόλυτες ποσότητες ερυθροδιόλης και ουβαόλης κυμαίνονται από 1- 20mg/100g στο ελαιόλαδο και μπορεί να είναι ως και 280mg/100g στο πυρηνέλαιο. Οι τριτερπενικές διαλκοόλες μπορεί να εξαχθούν και να χρωματογραφηθούν μαζί με το κλάσμα των 4-δυσμέθυλοστερολών. Η σχετική τους περιεκτικότητα στο ολικό κλάσμα όπως καθορίζεται από την αέρια υγρή χρωματογραφία χρησιμοποιείται ως μια αξιόπιστη ένδειξη για τον διαχωρισμό του ελαιολάδου από το πυρηνέλαιο. (Γαρδούνη, 2001).



Σχήμα 7: Χημική δομή της ερυθροδιόλης και ουβαόλης (Κυριτσάκης, 2007).

4) 4,4 Διμεθυλοστερόλες (τριτερπενικές αλκοόλες)

Ο Paganuzzi(1982), ταυτοποίησε τις τριτερπενικές αλκοόλες που απαντούν στο ελαιόλαδο.(Σχήμα 8). Αυτές είναι η α- και η β- αμυρίνη και ορισμένες άλλες τριτερπενικές αλκοόλες. Η συγκέντρωσή τους κυμαίνεται από 100 έως 150mg/100g ελαιολάδου (Kiosseoglou et al., 1987).



Σχήμα 8. Χημική δομή της *α*-Αμυρίνη και *β*-Αμυρίνη (Κυριτσάκης, 2007)

1.3.6. Φαινόλες

Το παρθένο ελαιόλαδο περιέχει φαινολικά συστατικά τα οποία επηρεάζουν την σταθερότητα του και το άρωμα του. Φαινόλες ονομάζονται οι ενώσεις που περιέχουν τουλάχιστον ένα βενζολικό δακτύλιο και ένα ή περισσότερα υδροξύλια στο βενζολικό δακτύλιο. Μπορεί να είναι απλές φαινόλες (με ένα βενζολικό δακτύλιο), φαινολικά οξέα, φλαβονοειδή ή φαινολικές αλκοόλες.

Οι απλές φαινόλες είναι άχρωμες στερεές ενώσεις όταν είναι καθαρές, συνήθως όμως οξειδώνονται και αποκτούν σκούρο χρώμα όταν εκτίθενται στον αέρα. Η τάση τους να διαλύονται στο νερό αυξάνεται ανάλογα με τον αριθμό των φαινολικών υδροξυλικών ομάδων που έχουν στο μόριο τους, αλλά η διαλυτότητα τους σε πολικούς οργανικούς διαλύτες είναι μεγαλύτερη.

Γενικά η συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών, που απαντούν στο παρθένο ελαιόλαδο, εξαρτάται από:

- την ποικιλία του ελαιοκάρπου
- τους περιβαλλοντικούς παράγοντες
- το βαθμό ωριμότητας του ελαιοκάρπου

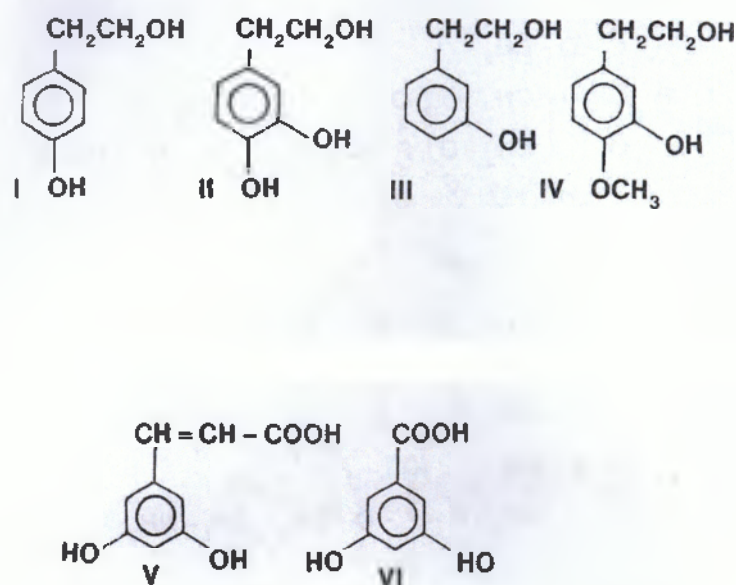
- τις καλλιεργητικές φροντίδες
- τις συνθήκες διατήρησης του ελαιοκάρπου πριν από την επεξεργασία στο ελαιουργείο
- τον τύπο του ελαιουργείου και
- τις συνθήκες (θερμοκρασία, ποσότητα νερού) που εφαρμόζονται στο ελαιουργείο (Κυριτσάκης, 2007).

Μέχρι στιγμής καμία συγκεκριμένη ή επίσημη μέθοδος δεν έχει προταθεί για τον προσδιορισμό των φυσικών φαινολών στο ελαιόλαδο, και οι τιμές που αναφέρονται από διάφορους ερευνητές μπορούν πολύ δύσκολα να συγκριθούν μεταξύ τους μιας και αφορούν περιεκτικότητα ολικών φαινολών και ποσοστά συγκεκριμένων συστατικών. Η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη αναφέρονται συνήθως ως τα κύρια συστατικά. Οι φαινόλες ως πολικές ενώσεις είναι κατά κανόνα υδατοδιαλύτες, ελάχιστα λιποδιαλύτες και παρουσιάζουν έντονη αντιοξειδωτική δράση (Tuck., et al 2002).

Άλλα φαινολικά συστατικά που εμφανίζονται στην σύνθεση του ελαιολάδου είναι η ελευροπαΐνη, το καφεϊκό οξύ, φερουλικό οξύ, το π-κουμαρικό οξύ, το όρθο-κουμαρικό οξύ, το πρότοκατεχικό οξύ, το σιναπικό οξύ, το π-υδροξυβενζοϊκό οξύ, απιγενίνη, το γαλλικό οξύ, κ.α. (Σχήμα 9).

Το εξευγενισμένο ελαιόλαδο δεν περιέχει πολυφαινόλες γιατί οι τελευταίες είναι πολικά συστατικά και απομακρύνονται πλήρως από το νερό κατά τον εξευγενισμό. Τα φαινολικά συστατικά που υπάρχουν στο ελαιόλαδο και στις μαργαρίνες είναι διαφορετικά από αυτά των ελιών. Οι τελευταίες περιέχουν κυρίως γλυκοζίτες όπως ελευροπαΐνη, φερβασκοσίδη, λουτεολίνη και ρουτίνη (Κυριτσάκης 2007).

Η συγκέντρωση των ολικών φαινολών συνήθως κυμαίνεται από 50 ως 200 ppm αλλά μπορούν να βρεθούν και ελαιόλαδα με περιεκτικότητα ως και 1000 ppm (Γαρδούνη, 2001).

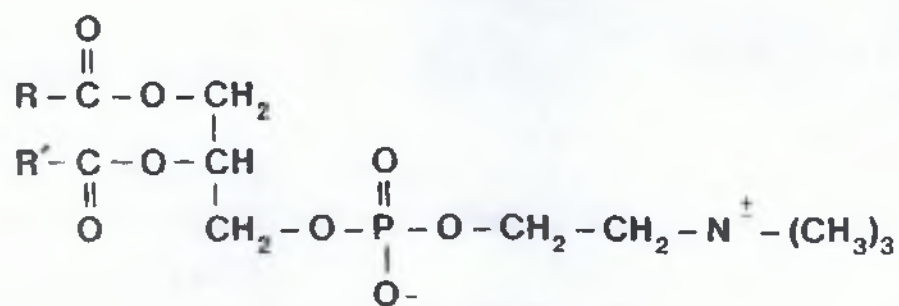


Σχήμα 9: Φαινολικά συστατικά των φυτικών υγρών του καρπού. i) β(4-υδροξυ-φαινύλο)αιθανόλη ii) β(3,4-διδροξυφαινύλο)αιθανόλη iii) β(3-υδροξυ-φαινύλο)αιθανόλη iv) β(3-υδροξυ, 4-μεθοξυ-φαινύλο)αιθανόλη v) καφεϊκό οξύ vi) προτοκατεχικό οξύ.

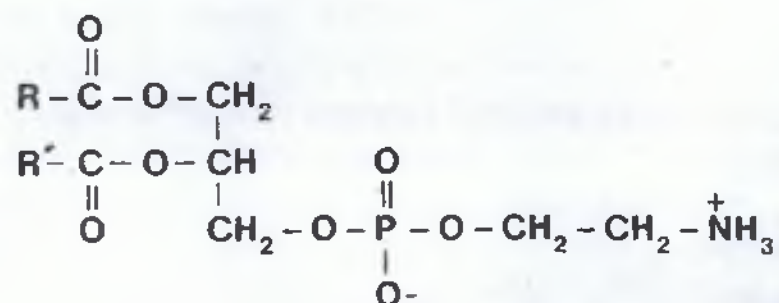
1.3.7. Φωσφολιπίδια

Όπως και τα άλλα λάδια έτσι και το ελαιόλαδο περιέχει μικρή ποσότητα φωσφολιπιδίων που κυμαίνεται από 40-135ppm. Η μεγαλύτερη ποσότητα των φωσφολιπιδίων προέρχεται από τον πυρήνα του ελαιοκάρπου. Τα φωσφολίπη που συναντώνται, συνήθως, στο ελαιόλαδο είναι η λεκιθίνη και η κεφαλίνη. (Σχήμα 10).

Το ελαϊκό, είναι το κυριότερο οξύ που συμμετέχει στο σχηματισμό του μορίου των φωσφολιπιδίων.



Λεκιθίνη



Κεφαλίνη

Σχήμα 10: Δύο φωσφολιπίδια του ελαιόλαδου.

1.3.8. Μη γλυκεριδικόι εστέρες λιπαρών οξέων

Εστέρες η-αλειφατικών αλκοολών (C₂₇, C₃₂), στερολών (β-σιτοστερόλη, καμπεστερόλη, στιγμαστερόλη κλπ.) και τριτερπενικών αλκοολών έχουν προσδιοριστεί στο μη γλυκεριδικό κλάσμα του ελαιόλαδου. Ο Colakoglu προσδιόρισε τις τριτερπενικές αλκοόλες κυκλοαρτενόλη και β-αμυρίνη, σε δείγματα ελαιόλαδου. Συνολικά το ποσοστό των τριτερπενικών αλκοολών που προσδιορίστηκε ήταν 0,1%. Εστέρες μεθανόλης και αιθανόλης έχουν, επίσης, εντοπιστεί στο πτητικό κλάσμα.

Οι μη γλυκεριδικόι εστέρες του ελαιόλαδου περιέχουν σχεδόν τα ίδια λιπαρά οξέα, τα οποία συναντώνται και στο γλυκεριδικό τμήμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΙ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΦΥΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΖΩΙΚΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

2.1.1. Φυτικά έλαια και λίπη.

Εξόρυξη πετρελαίου από τις παραδοσιακές μεθόδους απαιτεί συχνά διάφορες προκαταρκτικές εργασίες, όπως η πυρόλυση, η αφαίρεση του κελύφους, dehulling, κλπ., μετά την οποία η καλλιέργεια αλέθεται σε πάστα. Η πάστα, ή ολόκληρο το φρούτο, στη συνέχεια βράζεται με νερό και αναδεύεται μέχρι να διαχωρίζεται το λάδι και μπορεί να συλλεχθεί. Οι παραδοσιακές μέθοδοι έχουν χαμηλό ποσοστό απόδοσης, ιδιαίτερα όταν γίνεται χειροκίνητα. Το λάδι που εξάγεται από το πάτημα χωρίς θέρμανση είναι η πιο αγνή μέθοδο και συχνά παράγει ένα εδώδιμο προϊόν χωρίς διύλισης.

Σύγχρονες μέθοδοι περιλαμβάνουν την ανάκτηση του πετρελαίου σύνθλιψη και πιέζοντας, καθώς και τη διάλυση της καλλιέργειας σε έναν διαλύτη, συνήθως εξάνιο. Η εξόρυξη πετρελαίου με διαλύτη είναι ο πιο αποτελεσματικός τρόπος από το πάτημα. Το υπόλειμμα που μένει μετά την αφαίρεση του πετρελαίου (πλακούντων ή γεύμα) χρησιμοποιείται ως ζωοτροφή.

Τα ακατέργαστα φυτικά έλαια που λαμβάνονται χωρίς άλλη επεξεργασία πέραν degumming ή φιλτράρισμα. Για να καταστούν κατάλληλα για ανθρώπινη κατανάλωση, τα περισσότερα βρώσιμα φυτικά έλαια εξευγενισμένα να αφαιρέσουν τις ακαθαρσίες και τοξικές ουσίες, μια διαδικασία η οποία περιλαμβάνει λεύκανση, απόσμηση και ψύξη (να τα έλαια σταθερή σε χαμηλές θερμοκρασίες). Η απώλεια συμμετέχουν στις διαδικασίες αυτές κυμαίνεται από 4% έως 8%. Η έννοια του FAO περιλαμβάνει τα ακατέργαστα, εξευγενισμένα έλαια και τμηματική, αλλά όχι χημικώς μετασχηματισμένα λάδια.

Με ορισμένες εξαιρέσεις, και σε αντίθεση με τα ζωικά λίπη, φυτικά έλαια περιέχουν κυρίως ακόρεστα (ελαφρύ, υγρό), τα λιπαρά οξέα των δύο ειδών: τα μονοακόρεστα (ελαϊκό οξύ - κυρίως στο έξτρα παρθένο ελαιόλαδο) και πολυακόρεστα (λινελαϊκό οξύ και λινολενικό οξύ - στον τομέα των λιπαρών εξάγονται από ελαιούχους σπόρους).

Τα φυτικά έλαια έχουν μια ευρεία ποικιλία των χρήσεων των τροφίμων, συμπεριλαμβανομένης της σαλάτας και μαγειρικά έλαια, καθώς και στην παραγωγή μαργαρίνης, μείωση λίπους και σύνθετων. Επίσης, τίθεται σε πολλά επεξεργασμένα προϊόντα, όπως μαγιονέζα, μουστάρδα, πατατάκια, τηγανιτές πατάτες, σάλτσα σαλάτας, εξάπλωση σάντουιτς και κονσέρβες ψαριών.

Βιομηχανική και μη διατροφικές χρήσεις των φυτικών ελαίων που περιλαμβάνουν την παραγωγή σαπουνιών, απορρυπαντικών, λιπαρά οξέα. όπως μπογιές, βερνίκια, ρητίνες, πλαστικά και λιπαντικά.

2.1.2.Ζωικά έλαια και λίπη.

Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει τα ζωικά λίπη που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια του ντυσίματος των πτωμάτων σφαγέντων ζώων (σφαγή λίπη), ή σε μεταγενέστερο στάδιο της διαδικασίας σφαγής, όταν το κρέας ετοιμάζεται για την τελική κατανάλωση (χασάπης λίπη).

Επεξεργασμένα ζωικά λίπη περιλαμβάνουν λαρδί λαμβάνεται με τήξη πρώτων χοιρινό λίπος και το λίπος που λαμβάνεται από νωπό λίπος άλλα είδη ζώων. Τα ζωικά λίπη χρησιμοποιούνται ευρέως στην παραγωγή μαργαρίνης, μείωση λίπους και σύνθετων. Επίσης, τίθεται σε πολλά επεξεργασμένα τρόφιμα. Βιομηχανική και μη διατροφικές χρήσεις των ζωικών λιπών περιλαμβάνουν την παραγωγή των σαπουνιών, των λιπαρών οξέων, τα λιπαντικά και τις ζωοτροφές.

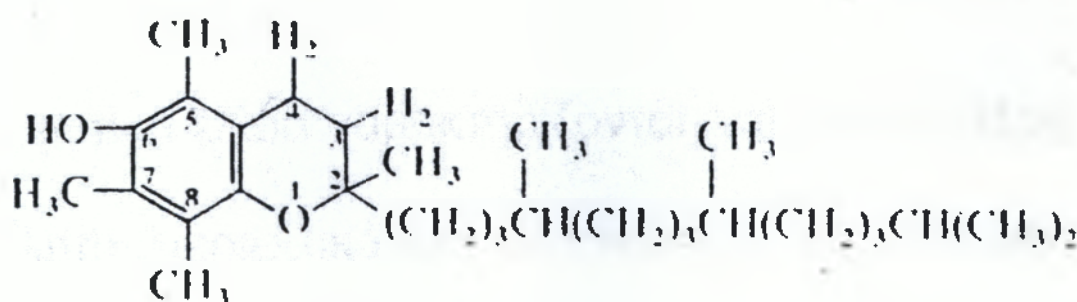
http://translate.googleusercontent.com/translate_c?hl=el&langpair=en%7Cel&rurl=translate.google.gr&u=http://www.fao.org/es/faodef/fdef14e.htm&usg=ALkJrhbaDoRNxVcnfNDXvVLmnirTxM4hw#14.4

2.2.ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΥΛΩΝ

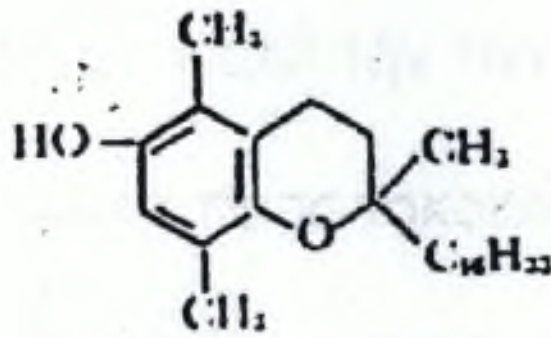
Μέσα στα μη γλυκεριδικά συστατικά υπάρχουν ουσίες οι οποίες επηρεάζουν την σταθερότητα των λιπαρών υλών. Τέτοιες ουσίες οι οποίες επηρεάζουν την σταθερότητα των λιπών και των ελαίων είναι κυρίως οι τοκοφερόλες και η σησαμόλη οι οποίες επιδεικνύουν αντιοξειδωτική δράση. Υπάρχουν και άλλες ουσίες οι οποίες επιδρούν επάνω στην σταθερότητα των λιπών και των ελαίων, όπως η γκοσσυπόλη τις οποίες θα αναλύσουμε παρακάτω. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι τοκοφερόλες αποτελούν τα πιο βασικά φυσικά αντιοξειδωτικά.

Πολλά φυσικά λίπη και έλαια ιδίως στην ακατέργαστη μορφή είναι πολύ σταθερά από την άποψη της αυτοξειδώσεως. Τούτο οφείλεται στην παρουσία σ' αυτά ορισμένων ουσιών που έχουν αντιοξειδωτική δράση.(Δημουλάς, 1987.)

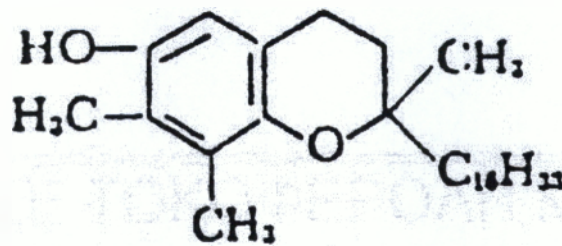
Τα σπουδαιότερα φυσικά αντιοξειδωτικά των λιπαρών υλών είναι οι τοκοφερόλες, η α-, β-, γ-, και δ- τοκοφερόλη οι οποίες δίδονται στα παρακάτω σχήματα.



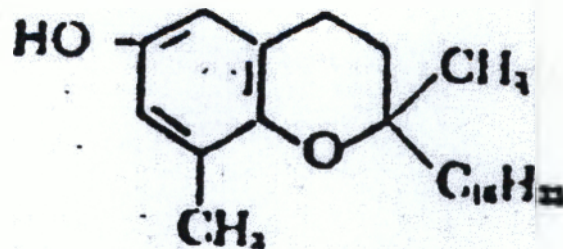
Σχήμα 11: α-τοκοφερόλη.



Σχήμα 12: β-τοκοφερόλη.



Σχήμα 13: γ-τοκοφερόλη.



Σχήμα 14: δ-τοκοφερόλη.

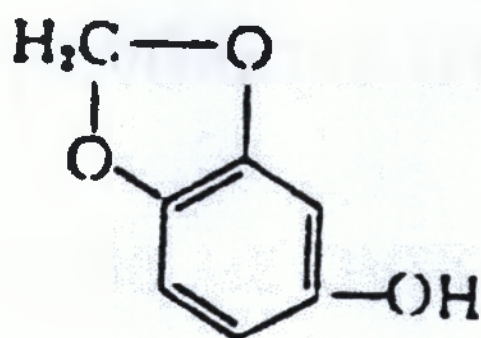
Τα φυτικά έλαια χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη σε σύγκριση με τα ζωικά λίπη, περιεκτικότητα σε τοκοφερόλες. Ανάμιξη φυτικών ελαίων με ζωικά λίπη συντελεί στην αντίσταση των τελευταίων στην αυτοξείδωση. Οι τοκοφερόλες είναι αποτελεσματικά αντιοξειδωτικά για τα ζωικά λίπη, ενώ έχουν μικρή αντιοξειδωτική δράση όταν αυτές προστίθενται στα φυτικά έλαια.

Κατά την αντιοξειδωτική δράση οι τοκοφερόλες οξειδώνονται τελικά προς τοκοκινόνες οι οποίες στερούνται αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων. Επίσης οι τοκοφερόλες καταστρέφονται με την θερμότητα και ιδίως στις θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται κατά το ραφινάρισμα των φυσικών λιπαρών υλών. Γι' αυτό η περιεκτικότητα των ραφινέ λιπαρών υλών σε τοκοφερόλες είναι μικρότερη από εκείνη των φυσικών λιπών και ελαίων όπως φαίνεται και στον πίνακα 4.

Πίνακας 4: Περιεκτικότητα σε τοκοφερόλες μερικών λιπαρών υλών.

ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΤΟΚΟΦΕΡΟΛΕΣ ΜΕΡΙΚΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΥΛΩΝ	
Λιπαρή ύλη	Τοκοφερόλες mg/100gr
Βούτυρο του κακάου	12,5
Κοκολίπος	5
Αραβοσιτέλαιο ακατέργαστο	110
Αραβοσιτέλαιο ραφινέ	104
Βαμβακέλαιο ραφινέ	83-110
Βαμβακέλαιο ακατέργαστο	110
Ελαιόλαδο	3-30
Φυστικέλαιο ραφινέ	26-51
Φυστικέλαιο ακατέργαστο	40-52
Σησαμέλαιο ραφινέ	99-175
Σιτέλαιο	140-520
Σογιέλαιο ραφινέ	99-175

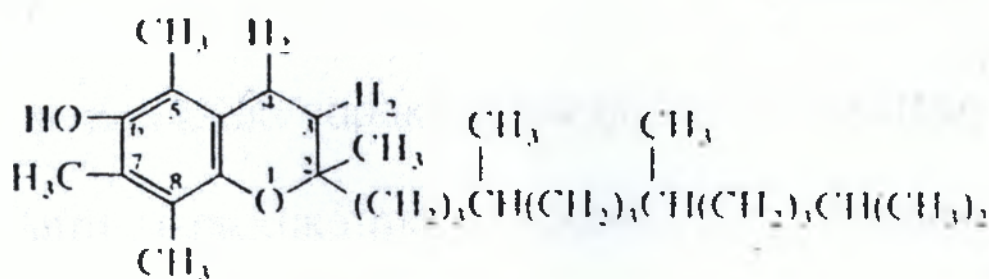
Το σησαμέλαιο προστιθέμενο σε άλλες λιπαρές ύλες αυξάνει την ικανότητα αντιστάσεως αυτών στην αυτοξειδωση. Τούτο οφείλεται στην αντιοξειδωτική ουσία η οποία υπάρχει σ' αυτό, την σησαμόλη.(Σχήμα 15).



Σχήμα 15 Σησαμόλη.

Για την ακρίβεια στο σησαμέλαιο η σησαμόλη υπάρχει με την μορφή του γλυκοζίτη, ο οποίος βρίσκεται στα ασαπωνοποίητα συστατικά του ελαίου. Στην σησαμόλη επίσης οφείλονται και δύο χρωστικές αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση του σησαμελαίου (αντίδραση Bandouin και Vilavechi).

Οι τέσσερις κύριες τοκοφερόλες όπως είπαμε και παραπάνω είναι η α-, β-, γ- και δ-τοκοφερόλη. Η β- και η γ-τοκοφερόλη διαφέρουν από την α-τοκοφερόλη διότι έχουν ένα μεθύλιο λιγότερο στον αρωματικό δακτύλιο. Στην β-τοκοφερόλη τα μεθύλια βρίσκονται στις θέσεις 5 και 8 ενώ στην γ-τοκοφερόλη βρίσκονται στις θέσεις 7 και 8. (Σχήμα 16).



Σχήμα 16: α-τοκοφερόλη.

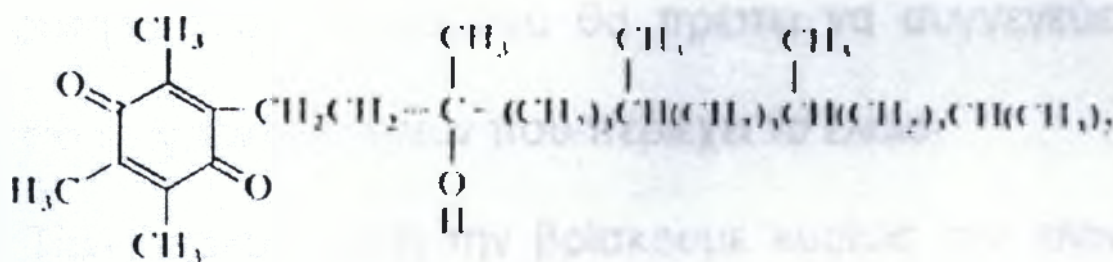
Η δ-τοκοφερόλη απομονώθηκε από το σογιέλαιο το 1947. Όπως ξέρουμε πρόκειται για μια ουσία με αντιοξειδωτικές ιδιότητες και διαφέρει από τις άλλες τοκοφερόλες διότι δίδει διαφορετικές αποκρίσεις στο Emmerie-Engel test που χρησιμοποιείται κυρίως στην ανάλυση των τοκοφερολών. Η δ-τοκοφερόλη βρέθηκε ακόμη στο βαμβακέλαιο, στο φυσικέλαιο καθώς και στο σογιέλαιο η οποία αποτελεί το 30% περίπου του συνολικού ποσοστού των υπαρχόντων στα τρία αυτά έλαια τοκοφερολών. Ίχνη της ακόμα απαντούν στο χοιρινό λίπος. Η δ-τοκοφερόλη φέρει ένα μεθύλιο στην θέση 8 του αρωματικού δακτυλίου. Μια πολύ ενδιαφέρουσα εξέταση η οποία έγινε σε σπόρους καλαμποκιού, έδειξε ότι το 76% έως 86% των τοκοφερολών απαντά στο κλάσμα του σπέρματος ενώ το 11% έως 27% αυτών στο ενδοσπέρμιο.

Η γ-τοκοφερόλη επιδεικνύει μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση από την β-τοκοφερόλη η οποία με την σειρά της επιδεικνύει μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση από την α-τοκοφερόλη. Σε ορισμένες περιπτώσεις όμως η α-τοκοφερόλη είναι πιο αποτελεσματική. Η αντιοξειδωτική δράση της δ-τοκοφερόλης υπερβαίνει αυτή της γ-τοκοφερόλης σε βαρέα υποστρώματα. Σε κανονικές θερμοκρασίες οι α-, β- και γ-τοκοφερόλες παρουσιάζουν σχεδόν την ίδια αντιοξειδωτική δράση. Πρέπει να τονισθεί ότι οι τοκοφερόλες παρουσιάζουν μικρότερη αποτελεσματικότητα στα ανοιχτόχρωμα παρά στα σκουρόχρωμα λίπη και έλαια.

Οι τοκοφερόλες έχουν ένα ελαφρύ κίτρινο χρώμα στα χρωματιστά λάδια. Οι θρεπτικές ιδιότητες των τοκοφερολών οι οποίες δεν ήταν παλαιότερα γνωστές άρχισαν πλέον να αναγνωρίζονται. Εκτός της βιταμινικής τους δράσης λόγω της βιταμίνης E έχουν δείξει ότι αποτελούν και σημαντικούς εξοικονομητές της βιταμίνης A.

Οι τοκοφερόλες συνήθως απομονώνονται σε μίγματα. Ο διαχωρισμός τους είναι δύσκολος αλλά μπορεί να επιτευχθεί με την μέθοδο της χρωματογραφίας T.I.C. η οποία ακολουθείται από την GIC και αποτελεί ένα πολύτιμο αναλυτικό εργαλείο για τον προσδιορισμό των συστατικών των τοκοφερολών. Ο διαχωρισμός με την παραπάνω τακτική των τοκοφερολών στο σιτέλαιο και πυρηνέλαιο δείχνει ότι οι τοκοφερόλες που περιέχονται είναι κυρίως της α- και της β- μορφής με μικρές ποσότητες 5, 8 διμεθυλ-τοκοτριενόλη καθώς και πολύ μικρές ποσότητες από 7-μεθυλ-τοκοτριενόλη και 5, 7-μεθυλ-τοκοτριενόλη.(Δημουλάς, 1987.)

Όπως και άλλα αντιοξειδωτικά οι τοκοφερόλες από μόνες τους είναι ευοξειδωτες (αυτοξειδούμενες). Κατά την οξείδωση οι τοκοφερόλες ανοίγουν τον ετεροκυκλικό τους δακτύλιο και μετατρέπονται σε τοκοκινόνες, οι οποίες στερούνται αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων. Επίσης οι τοκοφερόλες καταστρέφονται με την θερμότητα γι' αυτό τα ραφινάρισμα λάδια περιέχουν μικρότερα ποσοστά τοκοφερολών απ' ότι τα φυσικά λίπη και έλαια. (Σχήμα 17).



Σχήμα 17: α-τοκοκινόνη.

Κάτω από ήπιες συνθήκες οξείδωσης παρατηρείται ότι οι γ-τοκοφερόλες και όχι οι α- και οι β- τοκοφερόλες μετατρέπονται μερικώς σε χρώμο 5-6 κινόνες. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον για την τεχνολογία των λιπών και των ελαίων λόγω της βαθιάς κόκκινης χροιάς που εμφανίζεται και η οποία είναι έντονη και προκαλεί την ένταση του κόκκινο-κίτρινου χρώματος των μερικώς οξειδωμένων ελαίων. Η χρώμο 5-6 κινόνη έχει ελάχιστη αντιοξειδωτική δράση.

Σε έρευνες που έγιναν ο Πιράντι και ο Μάνσον διευκρινίζουν ότι ορισμένες από τις ιδιότητες αυτών συγγενεύουν με την επιδείνωση της οξείδωσης του κοκοκαρυελαίου (ελαιοκάρυου) που περιέχει τοκοφερόλες και καροτίνη. Κατά τα πρώτα στάδια της οξείδωσης παρατηρείται ένας αποχρωματισμός των καροτινίων ενώ λαμβάνει χώρα μια ελαφρά οξείδωση. Κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου τα καροτινοειδή παρουσιάζουν μια πολύ μικρή έως ασήμαντη αντιοξειδωτική δράση μικρής διάρκειας. Έτσι λοιπόν η κύρια στεθερότητα του ελαιοκάρυου θα πρέπει να συγγενεύει με το ολικό ποσοστό των τοκοφερολών που περιέχει το έλαιο.

Την β-τοκοφερόλη την βρίσκουμε κυρίως στο έλαιο του φύτρου του σιταριού. Μεγάλες ποσότητες τοκοφερολών μπορούμε να πάρουμε με μοριακή απόσταξη από τα φυτικά έλαια καθώς και από τα απόβλητα που παράγονται κατά την απόσμιση με απόσταξη με υδρατμούς από ορισμένα έλαια και κυρίως το σογιέλαιο. Όπως ξέρουμε οι τοκοφερόλες αποτελούνται από ένα φαινολικό υδροξύλιο και η απώλεια κατά την κύρια επεξεργασία για την παραγωγή επιτραπέζιων προϊόντων δεν είναι μεγάλη. Το μεγαλύτερο ποσοστό που κυρίως χάνεται αποτελεί περίπου το 6% του συνολικού ποσοστού τοκοφερολών κατά την διάρκεια του αποχρωματισμού και του ραφινάρισματος. Κατά την απόσμιση όμως το ποσοστό εξαρτάται από την θερμοκρασία και την εφαρμογή του κενού και πολλές φορές μπορεί να καταστεί αναγκαία η ανάκτηση ποσοστού τοκοφερολών στο προϊόν, ώστε να έχει τις επιθυμητές ιδιότητες σταθερότητας. Κατά την υδρογόνωση παρατηρείται κυρίως μικρή η μηδενική απώλεια. Στον παρακάτω πίνακα δίδονται τα ποσοστά α-, γ- και δ-τοκοφερόλης σε ορισμένα λίπη και έλαια.(Δημουλάς, 1987.)

ΠΙΝΑΚΑΣ 5: Ποσοστά α-, γ- και δ-τοκοφερόλης σε ορισμένα λίπη και έλαια.

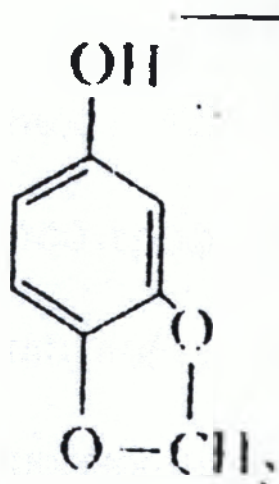
Τοκοφερόλες που ανευρίσκονται στα λίπη και τα έλαια				
Λίπη και έλαια	Α	Γ	Δ	Συνολικά
1. Λίπος του βουτύρου	-	-	-	0.002-0.004
2. Καστορέλαιο	-	-	-	0.05
3. Βούτυρο του κακάου	0.0036	-	-	0.003-0.013
4. Κοκαρυέλαιο	-	-	-	0.0083
5. Μουρουνέλαιο	-	-	-	0.026

6. Αραβοσιτέλαιο ραφιναρτισμένο	0.009	0.081	-	0.090
7. Βαμβακέλαιο ακατέργαστο	0.076	0.034	-	0.110
8. Βαμβακέλαιο ραφιναρτισμένο	0.060-71	0.024-27	-	0.087-0.095
9. Χοιρινό λίπος	0.0023	-	-	0.0027
10. λινέλαιο	-	-	-	0.11
11. Ελαιόλαδο	-	-	-	0.003-0.030
12. Φοινικέλαιο	0.030-0.05	-	-	0.056
13. Αραχιδέλαιο ακατέργαστο	0.018-30	0.018-22	-	0.036-0.052
14. Αραχιδέλαιο ραφινέ	0.024	0.024	-	0.048
15. Ορυζέλαιο ακατέργαστο	0.075	0.026	-	0.101
16. Ορυκτέλαιο ραφιναρτισμένο	0.058	0.033	-	0.091
17. Σησαμέλαιο ραφιναρτισμένο	-	-	-	0.018
18. Σογιέλαιο ραφιναρτισμένο	0.020-21	0.074-78	-	0.094-0.099
19. Σογιέλαιο	0.020	0.098	0.050	0.168
20. Ηλιέλαιο	-	-	-	0.07
21. Σιτέλαιο ακατέργαστο	0.06	-	0.050	0.18-0.45

2.3.ΆΛΛΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΥΛΩΝ

Εκτός λοιπόν από τις τοκοφερόλες οι οποίες αποτελούν τα κύρια αντιοξειδωτικά υπάρχουν και άλλες ουσίες οι οποίες έχουν αναγνωρισθεί. Σ' αυτή την περίπτωση μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει το σησαμέλαιο καθώς και το ορυζέλαιο. Αυτά τα έλαια κυρίως μετά την υδρογόνωση παρουσιάζουν μια σημαντική σταθερότητα έναντι των άλλων ελαίων όπως είναι το βαμβακέλαιο, το φυσικέλαιο και το σογιέλαιο. Η ποσότητα των τοκοφερολών που περιέχονται στα δύο αυτά έλαια δεν είναι πολύ μεγάλη και σε πολλές περιπτώσεις εμφανίζουν μια σημαντική υψηλή σταθερότητα η οποία δεν οφείλεται σ' ένα έλαιο απλά λόγω του υψηλού ποσοστού του σε τοκοφερόλες, εκτός του ότι αυτές παρουσιάζουν μεγάλη αντιοξειδωτική ικανότητα, ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Έτσι λοιπόν η μεγάλη σταθερότητα του σησαμέλαιου και του ορυζέλαιου οφείλεται στην παρουσία κάποιων αντιοξειδωτικών ουσιών, οι οποίες παρουσιάζουν ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες και μάλιστα πιο μεγάλες από τις τοκοφερόλες.

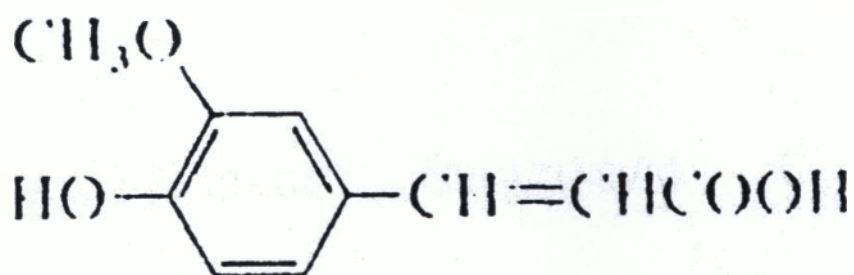
Το σησαμέλαιο προστιθέμενο σε άλλες λιπαρές ύλες αυξάνει την αντίσταση αυτών έναντι της αυτοξείδωσης. Αυτό οφείλεται στην παρουσία μιας αντιοξειδωτικής ουσίας που περιέχει σ' αυτό της σησαμέλαιο. Για την ακρίβεια η σησαμόλη βρίσκεται στο σησαμέλαιο με την μορφή γλυκοζίτη ο οποίος βρίσκεται στα ασωπονοποίητα συστατικά του ελαίου. Στην σησαμόλη επίσης οφείλονται και οι δύο χρωστικές αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται για την αντίχνευση του σησαμέλαιου.(Ηλιόπουλος, 1987.)



Σχήμα 18: Σησαμόλη.

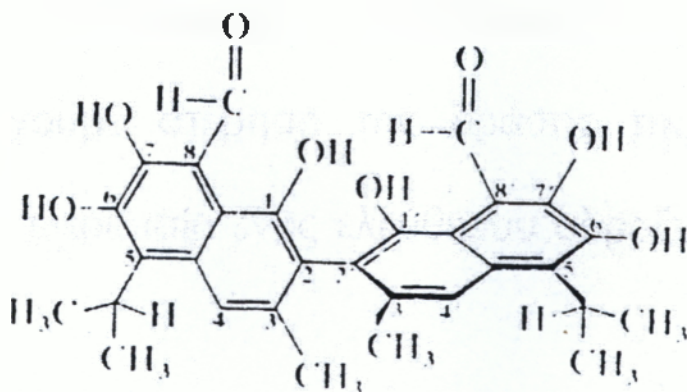
Το σησαμέλαιο περιέχει περίπου 0.3%-0,5% σησαμολίνη και περίπου 0,5%-1% σησαμίνη των οποίων το ποσοστό εξαρτάται από την επεξεργασία την οποία έχει υποστεί. Η σησαμόλη είναι προϊόν υδρόλυσης της σησαμολίνης και πρόκειται ένα ισχυρότατο αντιοξειδωτικό το οποίο χρησιμοποιείται σε πολλές Ασιατικές χώρες όπως Ινδία διότι προσδίδει στα φυτικά έλαια επιτακτικές ιδιότητες κατά την υδρογόνωση. Όσο αναφορά τώρα την ανάπτυξη της σησαμόλης σαν ουσία η οποία παρέχει αντιοξειδωτική δράση τόσο στα καροτίνια όσο και στην βιταμίνη Α καθώς και των βιολογικών της αποτελεσμάτων οι απόψεις αυτές θα πρέπει να επανεξεταστούν.

Το ορυζέλαιο περιέχει μια ασυνήθιστη αντιοξειδωτική ουσία, το φερουλικό οξύ, το οποίο είναι εστεροποιημένο με τις τριτερπενικές αλκοόλες με την μορφή του εστέρα της κυκλοαρτενόλης του φερουλικού οξέος και εστεροποιημένο με τις στερόλες με την μορφή της β-σιστερόλης φερόλης και με την μεθανόλη με την μορφή της μεθυλοφερόλης (0,006%-0,0027%) (Σχήμα 19). Αλλά και άλλα λίπη και έλαια περιέχουν φερόλες όπως διυδρο-β-σιτοστεροφερόλη στο καλαμποκέλαιο διυδρο-γ-σιτοστεροφερόλη στο σιτέλαιο και η-εικοσανιλοφερόλη στο λινέλαιο καθώς και στο Γογγυέλαιο όπως και γλυκοφερόλη η οποία έχει αντιοξειδωτικές ιδιότητες.



Σχήμα 19: Φερουλικό οξύ.

Η Γκοσσυπόλη είναι μια σύνθετη φαινολική ένωση η οποία βρίσκεται κυρίως στο ακατέργαστο και όχι στο ραφιναρισμένο βαμβακέλαιο. Η γκοσσυπόλη έχει δείξει ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Τα φυσικά αντιοξειδωτικά παρουσιάζουν κυρίως μεγάλα μοριακά βάρη και εμφανίζονται σαν μη πτητικά, δηλαδή δεν εξατμίζονται και δεν έχουμε μετακίνηση αυτών κατά την διάρκεια της απόσπησης κατά τις υψηλές θερμοκρασίες αυτής. (Σχήμα 20). Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η γκοσσυπόλη η οποία απομονώνεται σαν αντιπροσωπευτικό διάμινο παράγωγο από δείγματα βαμβακόσπορου ή βαμβακέλαιου, και δίνει μόνο 43% έως 54% της οπτικής ικανότητας την οποία έχει επιδειξει το καθαρό (+) διαμινοπαράγωγο την (+) γκοσσυπόλης. (Βουδούρης, 1973.)



Σχήμα 20: Γκοσσυπόλη.

Ο υδρογονάνθρακας σκουαλένιο $C_{30}H_{50}$ παρουσιάζει αντιοξειωτικές ιδιότητες. Κατά την προσθήκη ποσότητας 0,02% σκουαλενίου στο μεθυλ-ολεϊκό και στο μεθυλ-λινολεϊκό κάτω από συνθήκες οξειδωσης η αποτελεσματικότητα του σκουαλενίου είναι μεγαλύτερη απ' αυτή που παρέχει το μίγμα των τοκοφερολών που παίρνουμε από την σόγια. Αργότερα και σε πολλές περιπτώσεις η αποτελεσματικότητα αυτή χάνεται καθώς το σκουαλένιο σιγά-σιγά αρχίζει να οξειδώνεται.

Τα φωσφατίδια δρουν σαν αντιοξειωτικά από μόνα τους στα έλαια που βρίσκονται, αλλά ορισμένα φωσφατίδια έχουν την ικανότητα να ενισχύουν την δράση των τοκοφερολών και των άλλων αντιοξειωτική ικανότητα των φωσφατιδίων αυτών έχει αποδειχθεί και οφείλεται στο κλάσμα της κεφαλίνης. (Ηλιόπουλος, 1987.)

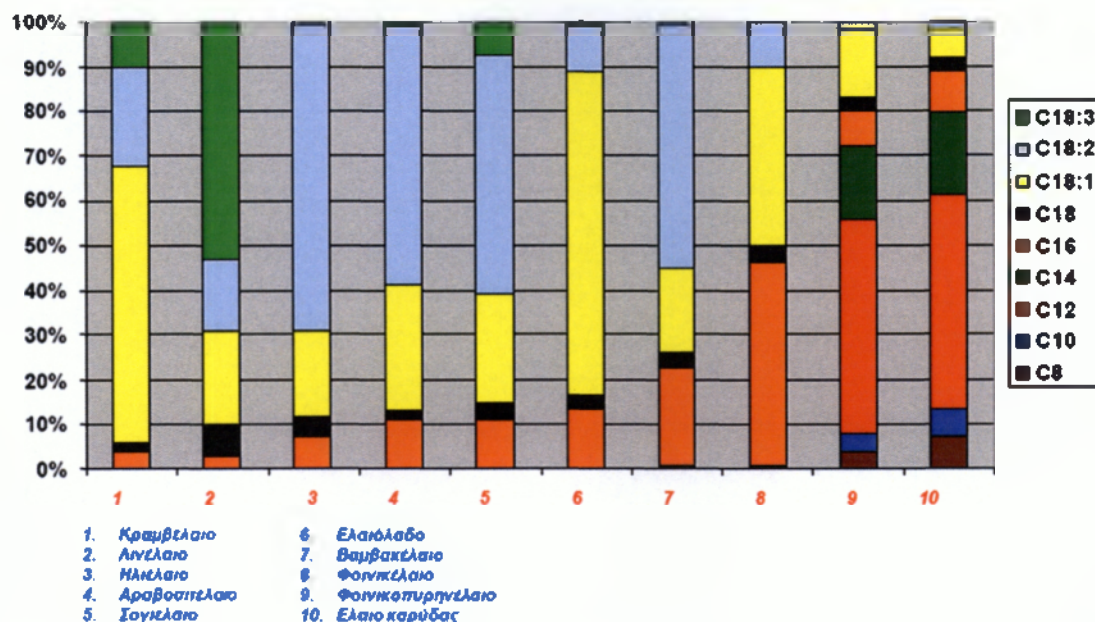
Το φωσφορικό οξύ καθώς και άλλα όμοια υποστρώματα διεγείρουν την δράση των φαινολικών αντιοξειωτικών καθώς και των αντιοξειωτικών ιδιοτήτων της κεφαλίνης. Σε αντίθεση με τα προηγούμενα έχουμε στέρηση της δράσης της λεκιθίνης η οποία αποδίδεται στην παρουσία ενός ελεύθερου υδροξυλίου στο φωσφορικό οξύ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1.Ιδιότητες των λιπαρών υλών με τεχνολογικό ενδιαφέρον στα τρόφιμα

Τα λίπη και έλαια εμφανίζουν μοναδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες οι οποίες είναι απόρροια του είδους, της αναλογίας και της κατανομής των λιπαρών οξέων στο μόριο των ακυλογλυκερολών που τα αποτελούν και τα οποία καθορίζουν τόσο τις τεχνολογικές όσο και τις διατροφικές ιδιότητες των διαφόρων ελαίων. Έτσι η μελέτη της σύνθεσής των, της κρυσταλλικής τους δομής, της συμπεριφοράς τους αναφορικά με την τήξη και την πήξη στις διάφορες θερμοκρασίες καθώς και των αλληλεπιδράσεών τους με άλλα μη πολικά μόρια αποτελούν χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τη δομή και και τη λειτουργικότητά των προϊόντων στα οποία συμμετέχουν. Τέλος υπόκεινται σε πάρα πολλές και πολύπλοκες χημικές και βιοχημικές αντιδράσεις υπό την επίδραση διαφόρων παραγόντων (ένζυμα, οξυγόνο, θερμοκρασία κλπ) παράγοντας είτε επιθυμητά είτε μη επιθυμητά παράγωγα.

Τα λίπη και έλαια αποτελούνται κυρίως όπως αναφέρθηκε, από διαφορετικές αναλογίες τριγλυκεριδίων λιπαρών οξέων από τα οποία αποκτούν και τις ιδιότητές τους. Στο παρακάτω σχήμα εμφανίζεται η περιεκτικότητα και η σχετική αναλογία λιπαρών οξέων που συνθέτουν τα διάφορα φυτικά έλαια.(Σχήμα 21).



Σχήμα 21: Περιεκτικότητα λιπαρών οξέων

Από αυτές τις ιδιότητες θα αναφερθούμε στις πιο βασικές οι οποίες εμφανίζουν τεχνολογικό ενδιαφέρον.

3.1.1.Σημείο τήξεως

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, επειδή οι λιπαρές ύλες είναι μίγματα τριακυλογλυκερολών με το δικό της σημείο τήξεως η καθεμία, είναι φυσικό το σημείο τήξης της λιπαρής ύλης να είναι μια περιοχή θερμοκρασιών που ποικίλει από στενή μέχρι και μια πιο ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή σταδιακής τήξης. Συνήθως όμως το σημείο στο οποίο τήκεται το τελευταίο ίχνος στερεού αντιστοιχεί συνήθως στη θερμοκρασία τήξεώς του. Το γεγονός αυτό εξηγεί γιατί τα στερεά λιπαρά σώματα είναι "πλαστικά" σε μία ευρεία θερμοκρασιακή ζώνη. Αυτή η ζώνη προσδιορίζεται από την αναλογία των στερεών ακυλογλυκερολών που περιέχει σε κάθε θερμοκρασία και την κρυσταλλική τους δομή. Στην περίπτωση καθαρών τριαγλυκερολών με μια μόνο απλή κρυσταλλική δομή η θερμοκρασιακή περιοχή τήξης είναι πολύ στενή και καθορίζεται από τις διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων των τριακυλογλυκερολών. Οι παράγοντες που επηρεάζουν το σημείο τήξης είναι:

1. Το μήκος της αλυσίδας των λιπαρών οξέων: γενικά όσο πιο μακριά είναι η αλυσίδα, τόσο πιο υψηλό είναι το σημείο τήξης λόγω ισχυρότερων διαμοριακών δυνάμεων.

2. Βαθμός κορεσμού: τα κορεσμένα λιπαρά οξέα έχουν υψηλότερα σημεία τήξης από τα ακόρεστα γιατί η ύπαρξη ενός ή περισσότερων διπλών δεσμών αναγκάζουν την αλυσίδα να διπλωθεί απότομα με αποτέλεσμα τη μείωση των διαμοριακών δυνάμεων αφού δεν μπορούν να πλησιάσουν πολύ κοντά με αυτή τη διάταξη. Έτσι τα λάδια με ακόρεστα λιπαρά οξέα είναι υγρά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

3. Η θέση του λιπαρού οξέος στο μόριο του τριγλυκεριδίου.

4. Η κρυσταλλική δομή: η α- κρυσταλλική μορφή έχει το χαμηλότερο σημείο τήξης ενώ η β- το υψηλότερο.



5. Η ισομέρεια: λιπαρά οξέα με *trans*- διαμόρφωση παρουσιάζουν υψηλότερα σημεία τήξης σε σχέση με αυτά που εμφανίζουν *cis*- διαμόρφωση

Το σημείο τήξης των λιπαρών υλών παίζει πολύ σημαντικό ρόλο τόσο στη διατροφή όσο και στην επεξεργασία και εξευγενισμό των ίδιων των λιπαρών υλών αλλά και των προϊόντων που τα περιέχουν σε διάφορες αναλογίες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η παραγωγή της μαργαρίνης και παρόμοιων προϊόντων επάλειψης, όπου το σημείο τήξης σε συνδυασμό και με την κρυσταλλική δομή που σχηματίζεται κατά την επεξεργασία τους, επηρεάζει τη σταθερότητά τους, την υφή τους και τον τρόπο με τον οποίο απλώνεται κατά την επάλειψη αλλά και τον τρόπο με τον οποίο λιώνει στο στόμα κατά την κατανάλωσή τους. Ως άλλο παράδειγμα θα μπορούσε να αναφερθεί η εφαρμογή λιπαρών υλών σε προϊόντα αρτοποιίας και ζαχαροπλαστικής όπου ο τρόπος με τον οποίο τήκονται και ενσωματώνονται ή αλληλεπιδρούν με τα άλλα συστατικά στις διάφορες θερμοκρασίες που προκύπτουν κατά την προετοιμασία (ανάμιξη, φυλλοποίηση κλπ) ή / και ψήσιμο δημιουργούν επιθυμητά ή λιγότερο επιθυμητά αποτελέσματα.

3.1.2.Κρυσταλλικές δομές και Πολυμορφισμός

Στην υγρή τους μορφή τα μόρια των τριακυλογλυκερολών μπορούν να κινούνται γύρω από κάθε απλό δεσμό. Με τη μείωση της θερμοκρασίας όμως στερεοποιούνται και η οποιαδήποτε περιστροφή σταματά δημιουργώντας έτσι μια συγκεκριμένη διάταξη η οποία χαρακτηρίζεται από τον τρόπο με τον οποίο έχουν στραφεί οι αλυσίδες των λιπαρών οξέων. Έτσι δημιουργούνται διάφορες κρυσταλλικές μορφές, οι κυριότερες των οποίων είναι οι: α, β' και β. Από τις μορφές αυτές σταθερότερη είναι η β, ενώ οι ασταθείς α και β' μεταβάλλονται σε σταθερή μορφή β με την πάροδο του χρόνου. Οι διάφορες κρυσταλλικές μορφές έχουν διαφορετικά σημεία τήξεως, από τα οποία η β μορφή έχει το υψηλότερο και η α μορφή το χαμηλότερο. Η διαφοροποίηση στην κρυσταλλική δομή επηρεάζεται από την καθαρότητα, τη θερμοκρασία, το ρυθμό ψύξης, την παρουσία πυρήνων κρυστάλλωσης, τους διαλύτες, την κατανομή λιπαρών οξέων και την ακορεστότητα. Η ύπαρξη οποιουδήποτε στερεού σε περισσότερες από μία κρυσταλλικές δομές χαρακτηρίζεται ως πολυμορφισμός και κατά συνέπεια το στερεό αυτό παρουσιάζει περισσότερα από ένα σημεία τήξεως γιατί η κάθε δομή έχει το δικό της. Η ιδιότητα αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία στην τεχνολογία τροφίμων όταν μια επεξεργασία ψύξης ή θέρμανσης εμπλέκεται στην παραγωγή ενός τροφίμου (πχ μαργαρίνες, παγωτά) γιατί ο σχηματισμός μιας δομής εξαρτάται από το ρυθμό και τον τρόπο ψύξης του υγρού. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι κρυσταλλικές δομές που ευνοούνται βάσει του ρυθμού ψύξης. (Πίνακας 6).

Πίνακας 6: Κρυσταλλικές δομές με βάση το ρυθμό ψύξης.

Μορφή	Χαρακτηριστικό	Σημείο τήξης	Σχήμα	Που απαντώνται
α	Κρυστάλλωση με ταχεία ψύξη	Χαμηλό	ΕΞΑΓΩΝΙΚΟ	
β'	Αργή θέρμανση της α μορφής μέχρι το Σημείο τήξης δίνει τη β'	Μεσαίο	ΟΡΘΟΡΟΜΒΙΚΟ $a = b \neq c$ 	Λιπας γάλακτος, λαρδί
β	Αργή θέρμανση της β' μορφής μέχρι το Σημείο τήξης δίνει τη β. Τα μόρια είναι πιο κοντα το ένα με το άλλο και είναι η πιο σταθερή μορφή	Υψηλό	ΤΡΙΚΛΙΝΕΣ $a, b, c \neq 90^\circ$ 	Βούτυρο κακάο, σόγια, φιστίκια

3.1.3. Δείκτης Στερεού λίπους (Solid Fat Index, SFI)

Είναι δείκτης που δείχνει την αναλογία τριγλυκεριδίων σε στερεή μορφή προς τριγλυκερίδια σε υγρή μορφή σε ένα λιπίδιο, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Αποτελεί πολύ χρήσιμη ιδιότητα που καθορίζει τις αναλογίες διαφόρων τύπων λιπαρών που συμμετέχουν στην παρασκευή διαφόρων τύπων προϊόντων προκειμένου να επιτευχθούν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά δομής και συνεκτικότητας (πχ μαργαρίνες, προϊόντα ζαχαροπλαστικής κλπ).

3.1.4. Δείκτης διάθλασης

Χρησιμοποιείται ως μέτρο επιβεβαίωσης του είδους της λιπαρής ύλης και ως ένα μέτρο παρακολούθησης της πορείας μιας υδρογόνωσης μιας και συσχετίζεται με το βαθμό ακορεστότητας μιας λιπαρής ύλης (υπάρχει μια σχετικώς αναλογική σχέση με τον αριθμό ιωδίου – βαθμό ακορεστότητας).

3.1.5.Ιξώδες

Το ιξώδες αυξάνεται όσο μεγαλώνει ο αριθμός των ατόμων της αλυσίδας του μορίου των λιπαρών οξέων και ελαττώνεται όσο αυξάνεται ο ακόρεστος χαρακτήρας του λίπους.

3.1.6.Σημεία καπνού, ανάφλεξης και καύσης

Οι ιδιότητες αυτές βοηθούν στην εκτίμηση της σταθερότητας ενός ελαίου όταν εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες (πχ τηγάνισμα). Έτσι, σημείο καπνού είναι η θερμοκρασία στην οποία μια λιπαρή ύλη που θερμαίνεται αρχίζει να δημιουργεί ορατό καπνό. Το σημείο ανάφλεξης είναι η θερμοκρασία στην οποία η λιπαρή ύλη αναφλέγεται χωρίς όμως να διατηρείται η καύση. Το σημείο καύσης είναι η θερμοκρασία εκείνη στην οποία διατηρείται η καύση λόγω του σχηματισμού επαρκούς ποσότητας προϊόντων αποσύνθεσης ως αποτέλεσμα της ανόδου της θερμοκρασίας.

3.1.7.Οξειδωση-Αυτοοξειδωση

Αναφέρεται στην αντίδραση των λιπαρών υλών με το οξυγόνο με αποτέλεσμα την οργανοληπτική κυρίως υποβάθμισή τους. Η αυτοοξειδωση είναι μια αυτοκαταλυόμενη σειρά αντιδράσεων η οποία προχωρά με το μηχανισμό των ελευθέρων ριζών (ομάδων με μονήρες ηλεκτρόνιο). Οι παραγόμενες ελεύθερες ρίζες αντιδρούν συνεχώς με νέα ουδέτερα μόρια μέχρις ότου όλες οι ελεύθερες ρίζες παράξουν προϊόντα που δεν προκαλούν σχηματισμό νέων ελευθέρων ριζών. Γενικά στην αλληλουχία αυτών των αντιδράσεων διακρίνονται τρία κύρια στάδια (έναρξη – διάδοση – τερματισμός). Κατά το στάδιο της έναρξης ένα άτομο υδρογόνου από την $-CH_2-$ ομάδα που βρίσκεται δίπλα σε διπλό δεσμό $C=C$ απομακρύνεται παίρνοντας ενέργεια από θέρμανση, φως κλπ. Τα αρχικά προϊόντα της αυτοοξειδωσης είναι τα υδρο-υπεροξειδία που με τη σειρά τους παράγουν άλλα υδρο-υπεροξειδία και νέες ρίζες συμβάλλοντας έτσι στην εξέλιξη της αντίδρασης με αυξανόμενο ρυθμό. Στο στάδιο της διάδοσης σχηματίζονται δευτερογενή υδροξυ-υπεροξειδία και άλλα υπεροξειδία ή ενδιάμεσα προϊόντα από τα οποία σχηματίζονται πολλές διαφορετικές ενώσεις όπως διάφορες καρβονυλικές ενώσεις (πχ αλδεύδες) και λιπαρά οξέα χαμηλού μοριακού

βάρους τα οποία γίνονται αντιληπτά και οργανοληπτικά λόγω των ανεπιθύμητων χαρακτηριστικών τους.

Η αποφυγή έκθεσης των λιπαρών υλών σε οξυγόνο θα τις προστατεύσει από τις αντιδράσεις της αυτοοξειδωσης. Αυτό μπορεί να γίνει με την κατάλληλη συσκευασία τους (αποφυγή εισόδου οξυγόνου λόγω διαπερατότητας του υλικού συσκευασίας ή πηλημελούς σφραγίσματος κλπ) αλλά και την αποθήκευσή τους σε αδρανή ατμόσφαιρα (πχ αζώτου) όταν αυτό είναι εφικτό σε εγκαταστάσεις αποθήκευσης. Ακόμη οι μεταγίσεις ή μεταφορές μέσω αντλιών και σωληνώσεων καθώς και γενικότερα χειρισμοί οι οποίοι υποβοηθούν την ενσωμάτωση οξυγόνου στη μάζα τους (ανάμιξη, γέμισμα δεξαμενών από επάνω κλπ) δημιουργούν κατάλληλες προϋποθέσεις για την ένταση του φαινομένου. Οι αντιδράσεις της οξειδωσης υποβοηθούνται από την ύπαρξη μετάλλων όπως χαλκός, σίδηρος κλπ που δρουν προ-οξειδωτικά. Αυτά αν προέρχονται από το λάδι μπορεί να δεσμευτούν με χρήση κιτρικού οξέος κατά τα διάφορα στάδια εξευγενισμού (χηλικές ενώσεις) ενώ ο καλός σχεδιασμός και συντήρηση των εγκαταστάσεων μπορεί να αποφύγει την ύπαρξή τους στο λάδι (ανοξειδωτες δεξαμενές, σωληνώσεις μεταφοράς, αντλίες, συνδέσεις κολλήσεις κλπ).

Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν την οξειδωση των λιπαρών υλών στα τρόφιμα. Σημαντικό ρόλο παίζει φυσικά η σύνθεση των λιπαρών οξέων. Συγκεκριμένα ο αριθμός, η γεωμετρία και η θέση των διπλών δεσμών καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την ταχύτητα των αντιδράσεων και την ευαισθησία των ελαίων. Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα είναι οξειδωτικά πιο ευπαθή από τα κορεσμένα. Έτσι έλαια με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ακόρεστα λιπαρά οξέα και μάλιστα αν περιέχουν λιπαρά οξέα με περισσότερους από έναν διπλούς δεσμούς (πολυακόρεστα σε σχέση με μονοακόρεστα) είναι οξειδωτικά πιο ευπαθή από άλλα με λιγότερη περιεκτικότητα. Ακόμη, τα λιπαρά οξέα με *cis* διπλούς δεσμούς οξειδώνονται πιο γρήγορα από τα *trans* ισομερή τους καθώς επίσης και οι συζυγείς διπλοί δεσμοί είναι πιο ενεργοί οξειδωτικά σε σχέση με τους μη συζυγείς. Σε χαμηλές θερμοκρασίες τα κορεσμένα λιπαρά οξειδώνονται πιο αργά από τα ακόρεστα ενώ η επίδραση των ψηλότερων θερμοκρασιών επηρεάζει και τα δύο είδη σημαντικά (αύξηση θερμοκρασίας γενικά επιταχύνει την ταχύτητα των αντιδράσεων οξειδωσης). Η συγκέντρωση οξυγόνου και

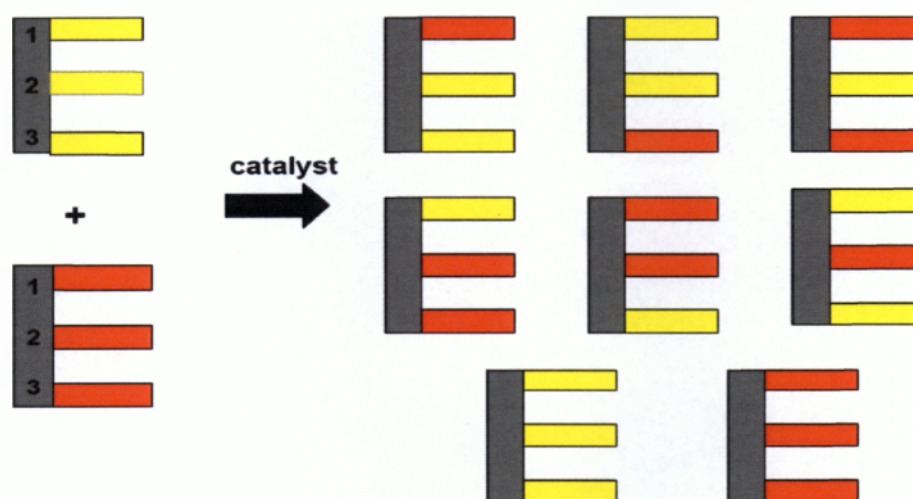
η επιφάνεια με την οποία εκτίθεται η λιπαρή ύλη σε αυτό επιπλέον επιταχύνει την οξειδωση, όπως το ίδιο ισχύει και με την έκθεσή τους στο φως.

3.1.8.Υδρογόνωση

Η υδρογόνωση αφορά στην προσθήκη μορίου υδρογόνου σε ακόρεστους (διπλούς δεσμούς) λιπαρών οξέων παράγοντας πιο κορεσμένα λιπαρά οξέα. Τα λιπαρά που προκύπτουν χαρακτηρίζονται ως υδρογονωμένα, μερικώς υδρογονωμένα ή σκληρυθέντα (hardened) αφού με τη διαδικασία αυτή παράγονται έλαια με ψηλότερα σημεία τήξης μετατρέποντάς τα σε «πιο στερεά» ώστε να εξυπηρετηθούν διάφορες τεχνολογικές ανάγκες (παραγωγή επαλειφόμενων μορφών, οξειδωτική σταθερότητα, αντοχή σε μηχανικές κατεργασίες κατά την παραγωγή διαφόρων άλλων τροφίμων κλπ). Η διαδικασία της υδρογόνωσης γίνεται σε αυξημένη θερμοκρασία (180°C) με παροχή υδρογόνου υπό πίεση (10 Atm) και παρουσία καταλύτη (νικέλιο). Οι παράμετροι της επεξεργασίας (είδος λιπαρής ύλης, συγκέντρωση καταλύτη, πίεση υδρογόνου, θερμοκρασία κλπ) καθορίζουν την πορεία και το βαθμό της αντίδρασης (εκλεκτική, πλήρης, μερική κλπ). Στο τέλος της αντίδρασης ο καταλύτης απομακρύνεται με κατάλληλο φιλτράρισμα και η λιπαρή ύλη ψύχεται. Με τη διαδικασία της υδρογόνωσης επιπλέον της μεταβολής του ακόρεστου χαρακτήρα μιας λιπαρής ύλης μεταβάλλονται τόσο η γεωμετρία των διπλών δεσμών (cis – trans) όσο και η θέση τους στο μόριο της ακυλογλυκερόλης έτσι ώστε προκύπτουν και μεταβολές στις φυσικές, χημικές αλλά και διατροφικές ιδιότητες των λιπαρών υλών.

3.1.9.Ενδοεστεροποίηση

Προκειμένου να προκύψουν λιπαρές ύλες με ιδιαίτερες ιδιότητες όσον αφορά κυρίως στη συμπεριφορά τήξης και κρυσταλλοποίησης για να ταιριάζουν και στις σύγχρονες τεχνολογικές και διατροφικές απαιτήσεις η τεχνολογία της ενδοεστεροποίησης ή διεστεροποίησης εφαρμόζεται τα τελευταία χρόνια. Η τεχνολογία αυτή αφορά στην αναδιάταξη ή ανταλλαγή ακυλομάδων στο μόριο της ακυλογλυκερόλης μεταξύ ίδιων ή διαφορετικών γλυκεριδίων. Η αντίδραση αυτή γίνεται με παρουσία καταλύτη (αιθοξείδιο του νατρίου) και σε θερμοκρασία κοντά στους 100 °C. Με την τεχνική αυτή παράγεται ένα μίγμα τριακυλογλυκερόλης στο οποίο τα λιπαρά οξέα κατανέμονται με τυχαίο τρόπο μεταξύ των τριών διαθέσιμων θέσεων στα μόρια των ακυλογλυκερολών. Η ενδοεστεροποίηση μπορεί να γίνει και κατευθυνόμενη με τη χρήση κυρίως στερεο-εξειδικευμένων ενζύμων που καταλύουν τις αντιδράσεις μεταξύ συγκεκριμένων θέσεων προκειμένου να προκύψουν λιπαρές ύλες με επιθυμητές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Με την τεχνολογία αυτή αποφεύγεται η δημιουργία trans- λιπαρών οξέων που μπορεί όμως να προκύψουν κατά την αντίστοιχη τεχνολογία της υδρογόνωσης.(Εικόνα 2).



Εικόνα 2. Σχηματική απεικόνιση αλλαγής λιπαρών οξέων κατά την ενδοεστεροποίηση μεταξύ του ίδιου ή διαφορετικών μορίων

(http://www.foodbites.eu/j15/index.php?option=com_content&view=article&id=813%3A2012-03-26-17-26-21&catid=117%3A2012-02-27-17-16-46&Itemid=73&lang=el)

3.2.ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ

ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΟΞΙΝΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΣΕ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Η παραγωγή μεθυλεστέρων (βιοντίζελ) από ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFAs) τα οποία περιέχονται σε φυτικά έλαια με τη χρήση ετερογενούς όξινου καταλύτη μελετήθηκε στην παρούσα εργασία. Η πρώτη ύλη ήταν παραπροϊόν ραφινερίας φυτικού ελαίου. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου και σε αυλωτό αντιδραστήρα σταθερής καταλυτικής κλίνης, σε θερμοκρασιακό εύρος από 70 – 120°C. Ο χρόνος αντίδρασης στον αντιδραστήρα πλήρους ανάδευσης ήταν τουλάχιστον 24 h. Η παροχή του αυλωτού αντιδραστήρα κυμάνθηκε στο εύρος 20 - 180 g/h. Λαμβάνοντας υπόψη την αμφίδρομη αντίδραση της εστεροποίησης αναπτύχθηκε ένα τεχνικό κινητικό μοντέλο. Από την προσαρμογή του στα πειραματικά δεδομένα προσδιορίστηκαν οι κινητικές σταθερές της αντίδρασης. Τέλος συγκρίθηκε η λειτουργία των δύο αντιδραστήρων καθώς και η αποδραστικοποίηση του καταλυτικού συστήματος. Η μετατροπή των λιπαρών οξέων έφθασε το 78%. Τα αποτελέσματα είναι πολύ ενθαρρυντικά για την περαιτέρω κλιμάκωση μεγέθους της διεργασίας.

Το βιοντίζελ είναι ένα φυτικής βάσης καύσιμο που παράγεται μέσω της μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων (TGs) ή της εστεροποίησης των ελευθέρων λιπαρών οξέων (FFAs) με αλκοόλες μικρού μοριακού βάρους [1]. Το βιοντίζελ έχει παρόμοιες φυσικές ιδιότητες με το ντίζελ, οπότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ποικίλα μίγματα με αυτό ή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως υποκατάστατό του [2]. Σε αντίθεση με το πετρελαϊκό ντίζελ, το βιοντίζελ είναι βιοαποικοδομήσιμο, μη τοξικό, έχει υψηλότερο σημείο ανάφλεξης, σχεδόν μηδενική περιεκτικότητα σε θείο και επιπρόσθετα αυξάνει τη λιπαντική ικανότητα του ντίζελ. Το πετρελαϊκό ντίζελ εξαιτίας της βαθιάς υδρογονοαποθείωσης που υπόκειται με σκοπό την μείωση του περιεχομένου σε αυτό θείου χάνει την λιπαντικότητά του. Αυτή επαναφέρεται με προσθήκη βιοντίζελ ακόμη και σε μικρά ποσοστά (~ 1 % κ.β.) [3]. Το κύριο πλεονέκτημα του βιοντίζελ είναι η μείωση των εκπομπών κατά την καύση του λόγω του ότι είναι ένα οξυγονούχο καύσιμο (περιέχει περίπου 10 % κ.β. οξυγόνο). Οι εκπομπές ρύπων εμφανίζονται περίπου 40 - 50 % χαμηλότερες από αυτές του συμβατικού ντίζελ με μόνη εξαίρεση τις εκπομπές οξειδίων του αζώτου [4].

Στις ημέρες μας η παραγωγή του βιοντίζελ βασίζεται παγκοσμίως σε ραφιναρισμένα φυτικά έλαια όπως το σογιέλαιο, το κραμβέλαιο, το ηλιέλαιο και το φοινικέλαιο. Η παραγωγή βιοντίζελ από ραφιναρισμένα έλαια επιτυγχάνεται με τη χρήση της ευρύτατα χρησιμοποιούμενης διεργασίας της βασικής κατάλυσης [1]. Όμως, η χρήση ραφιναρισμένων πρώτων υλών έχει ως αποτέλεσμα την επιβάρυνση της τελικής τιμής του παραγόμενου βιοντίζελ.

Ελκυστικές εναλλακτικές πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντίζελ είναι τα χρησιμοποιημένα λίπη και έλαια αλλά και τα όξινα ακατέργαστα σπορέλαια τα οποία έχουν χαμηλότερη τιμή από αυτή των ραφιναρισμένων ελαίων. Παρόλα αυτά η μετατροπή πρώτων υλών με υψηλό περιεχόμενο σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFAs) σε βιοντίζελ, απαιτεί μια περισσότερο πολύπλοκη διεργασία. Όταν βασικός ομογενής καταλύτης χρησιμοποιείται για τη μετεστεροποίηση τροφοδοσίας που περιέχει ελεύθερα λιπαρά οξέα παράγονται σαπούνια ως παραπροϊόντα μέσω την ανεπιθύμητης αντίδρασης σαπωνοποίησης, δυσκολεύοντας και περιπλέκοντας την όλη διεργασία αλλά και προκαλώντας την απώλεια τουλάχιστον μέρους αυτών στα χαμηλής αξίας παραπροϊόντα της διεργασίας. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με τη χρήση όξινου καταλύτη έναντι του βασικού.

Η εστεροποίηση των λιπαρών οξέων σε εστέρες πριν την αντίδραση της μετεστεροποίησης έχει το πλεονέκτημα της αξιοποίησης των ελευθέρων λιπαρών οξέων ως βιοντίζελ και την απλούστευση της διεργασίας της μετεστεροποίησης. Οι ομογενείς όξινοι καταλύτες όπως π.χ. το H_2SO_4 , παρόλο που είναι δραστικοί, αν και με πολύ μικρότερες μετατροπές, οδηγούν σε σοβαρά προβλήματα διάβρωσης του μηχανολογικού εξοπλισμού [5]. Για το λόγο αυτό οι όξινοι ομογενείς καταλύτες δεν χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη βιομηχανία αν και έχουν το πλεονέκτημα της μετατροπής των ελευθέρων λιπαρών οξέων σε βιοντίζελ.

Μια νέα και υποσχόμενη διεργασία για την μετατροπή των ελευθέρων λιπαρών οξέων σε εστέρες πριν την αντίδραση της μετεστεροποίησης είναι χρήση στερεών καταλυτών [6,7]. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα των στερεών καταλυτών είναι η πολύ πιο εύκολη απομάκρυνση του καταλύτη από το τελικό προϊόν καθώς και συνολική διαχείριση του καταλύτη.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται αποτελέσματα εστεροποίησης λιπαρών οξέων σε διάφορα έλαια διαφόρων ποιοτήτων με χρήση της εμπορικής υπέρ-όξινης ρητίνης Purolite CT-275 ως καταλύτη. Η αλκοόλη που χρησιμοποιήθηκε στην διεργασία και σε μοριακές αναλογίες μεθανόλης ελεύθερων λιπαρών οξέων από 6,6/1 έως 10/1 ήταν αναλυτικής καθαρότητας μεθανόλη.

3.2.1. Πρώτες ύλες

Ως πρώτες ύλες για την αντίδραση εστεροποίησης χρησιμοποιήθηκαν τρία όξινα και υπερόξινα φυτικά έλαια. Το πρώτο ήταν υψηλής περιεκτικότητας σε λιπαρά οξέα, παραπροϊόν ραφινερίας με οξύτητα 38,1 % κ.β. και με περιεχόμενη υγρασία 1.250 mg/kg, το δεύτερο ήταν ακατέργαστο (μπρούτο) ηλιέλαιο οξύτητας 2,93 % κ.β. το οποίο περιείχε 520 mg/kg υγρασία και το τρίτο ήταν ακατέργαστο (μπρούτο) βαμβακέλαιο οξύτητας 3.03 % κ.β. το οποίο περιείχε 450 mg/kg υγρασία.

Ως αλκοόλη για την εστεροποίηση χρησιμοποιήθηκε αναλυτικής καθαρότητας (99,9%) μεθανόλη. Για την προώθηση της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης μια εμπορική υπέρ-όξινη ρητίνη η Purolite CT-275. Οι φυσικές ιδιότητες του καταλύτη παρατίθενται στον πίνακα 7.

Πίνακας 7: Φυσικές ιδιότητες του καταλύτη

Εμπορικό όνομα και Προμηθευτής	PUROLITE by Purolite International Limited
Χημικό όνομα	Polystyrensulphonic acid
Ειδικό Βάρος	1,20 - 1,30 (στο νερό)
Διαλυτότητα	σε νερό: αδιάλυτο σε πετρέλαιο: αδιάλυτο
Οξύτητα (eqH+kg-1)	5,20
Sg (m ² kg ⁻¹) a*	31·10 ⁻³
Vg (m ³ kg ⁻¹) b*	0,29·10 ⁻³
Tmax (ο C)	145

*a Μέθοδος BET

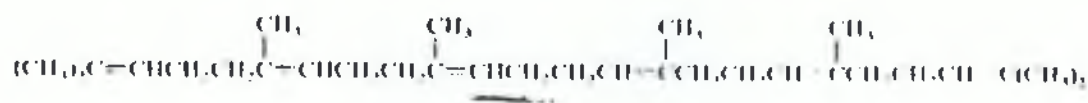
*b Προσδιορίστηκε με προσρόφηση και εκρόφηση N₂ στους 77 K

(http://www.agroenergy.gr/sites/default/files/downloads/200307_biodiesel_esterification_2nd_biofuels.pdf)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1.ΟΥΣΙΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟ ΧΡΩΜΑ ΤΩΝ ΛΙΠΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΕΛΑΙΩΝ

Πολλά λίπη περιέχουν μικρές ποσότητες της τάξεως του 0,1% έως και 1% από υδροδιαλυτούς και λιποδιαλυτούς υδρογονάνθρακες που βρίσκονται μαζί με τις στερόλες την 4- μεθυστερόλη, τις τριτερπενικές αλκοόλες και άλλα στοιχεία στα ασαπωνοποίητα των λιπαρών υλών. Μεγαλύτερη σημασία παρουσιάζει το σκουαλένιο C₃₀H₅₀ το οποίο συγγενεύει με τα καροτίνια.(Σχήμα 22).



ΣΧΗΜΑ 22: Σκουαλένιο

Το σκουαλένιο προσδίδει ασθενές χρώμα και είναι ελαιώδες υγρό με ασθενή οσμή, ειδικού βάρους 0.86 (λιπίδια). Το σκουαλένιο πρωτοβρέθηκε το 1906 στο ηπατέλαιο του καρχαρία και αργότερα διαπιστώθηκε ότι περιέχεται και σε πολυάριθμους άλλους ζωικούς και φυτικούς ιστούς. Στον παρακάτω πίνακα (8) δίδεται η περιεκτικότητα του σκουαλενίου σε ορισμένες λιπαρές ύλες.(Βουδούρης, 1973.)

ΠΙΝΑΚΑΣ 8: περιεκτικότητα σκουαλενίου σε λιπαρές ύλες.

ΣΚΟΥΑΛΕΝΙΟ		
(mg/100 g)		
Λίπος ή έλαιο	Μέσος όρος	Ακτίνα
Ελαιόλαδο	383	136-708
Καλαμποκέλαιο	28	6-42
Φυστικέλαιο	27	8-49
Γογγυέλαιο	26	24-28
Ηλιέλαιο	12	8-19
Σογιέλαιο	12	5-22
Βαμβακέλαιο	8	3-15
Μουστάρδα	7	7
Σησαμέλαιο	5	3-9
Λινέλαιο	4	4
Κοκαροέλαιο	2	2

Κατά την απόσπηση του ραφινρισμένου σογιέλαιου οι υδρογονάνθρακες περιέχονται στα πτητικά συστατικά. Έτσι λοιπόν σε έρευνες που έκαναν ο Οσβαλντ με τον Έβανς βρήκαν ότι το 8,8% των ασαπωνοποίητων συστατικών στο εξάτμισμα ήταν υδρογονάνθρακες και από αυτούς το 50% ήταν σκουαλένιο ενώ το 4,2% αποτελείτο από υδρόφιλους υδρογονάνθρακες που είχαν 29 έως 31 άτομα άνθρακα (C), και στο υπόλοιπο αδιάλυτο κλάσμα βρέθηκαν υδρογονάνθρακες με 30 έως 35 άτομα άνθρακα (C), εκτός από μία μικρή ποσότητα υδρογονανθράκων με 15 έως 16 άτομα άνθρακα (C). Άλλοι υδρογονάνθρακες οι οποίοι έχουν αναφερθεί είναι η **gaducene** C₁₈H₃₅ στα ηπατέλαια των ψαριών, το ρύζι και το σογιέλαιο και η **pristine** C₁₈H₄₀, **Zamene** στα ψάρια και στα ηπατέλαια αυτών. Ακόμα θα πρέπει να τονισθεί ότι το σκουαλένιο αποτελεί τον κυριότερο υδρογονάνθρακα του ελαιολάδου.

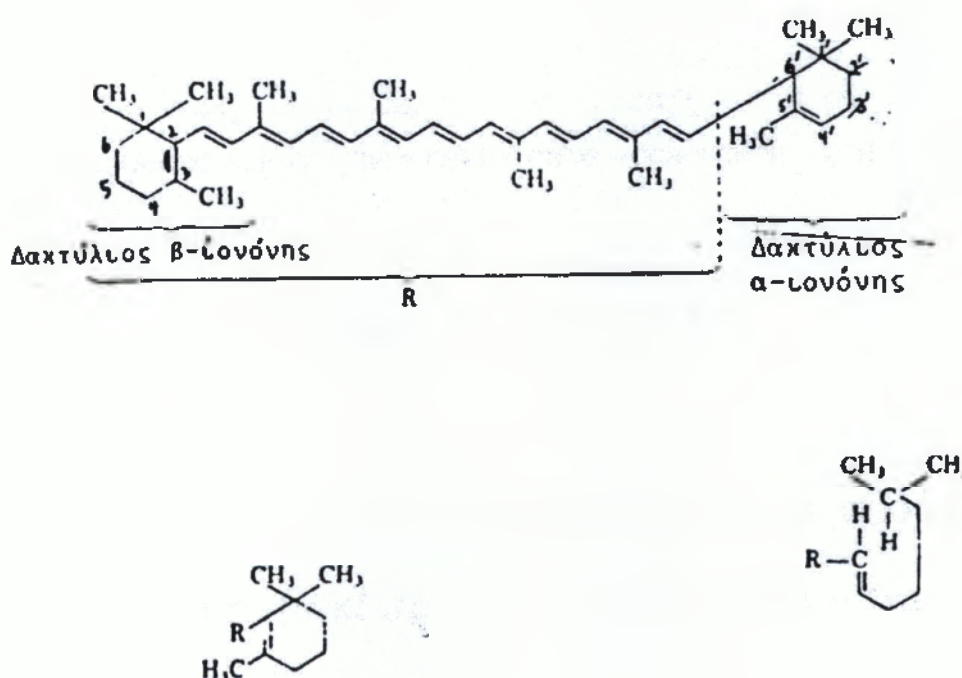
4.2.ΚΑΡΟΤΙΝΙΑ

Άλλες ουσίες οι οποίες επηρεάζουν το χρώμα των λιπών και των ελαίων είναι τα καροτίνια. Τα καροτινοειδή είναι ευρέως διαδεδομένα στο φυτικό βασίλειο. Τα ζώα όμως δεν συνθέτουν καροτινοειδή αλλά τα παίρνουν με τις τροφές. Τα καροτινοειδή αποτελούν βασικά στοιχεία της διαίτας των ζώων γιατί μ' αυτά συνθέτουν τα απαραίτητα ποσά βιταμίνης Α. Γι' αυτό τα καροτεινοειδή και κυρίως τα καροτίνια χαρακτηρίζονται σαν προβιταμίνες Α.

Τα καροτίνια αποτελούν τις σπουδαιότερες και παλαιότερες γνωστές χρωστικές ύλες της ομάδας των καροτινοειδών. Είναι η κύρια χρωστική του καρότου απ' όπου και προκύπτει το όνομά τους. Η χρωστική ύλη των καρότων απομονώθηκε από τον Wackenbroder το 1831 και ονομάστηκε καροτίνιο. Αργότερα αποδείχθηκε ότι το καροτίνιο δεν είναι ένα ενιαίο σώμα, αλλά μίγμα τριών ουσιών οι οποίες χαρακτηρίζονται σαν α-, β- και γ- καροτίνιο. Ο χωρισμός αυτών επιτεύχθηκε χρωματογραφικώς η αναλογία αυτών όμως στο κοινό καροτίνιο είναι περίπου 10:90:0.1 (α-β-γ).

Από άποψη χημικής σύνταξης τα καροτίνια ανήκουν στα πολυένια δηλαδή είναι υδρογονάνθρακες με πολλούς διπλούς δεσμούς. Ο εμπειρικός τους τύπος είναι $C_{40}H_{56}$ και περιέχουν το μεν α - και β - καροτίνιο έντεκα (11) διπλούς δεσμούς και δύο δακτυλίους (δακτύλιοι ιόννης) και το γ -καροτίνιο 12 διπλούς δεσμούς και ένα δακτύλιο ιόννης. Στο σχήμα δίδεται ο συντακτικός τύπος του α -καροτίνιου. Οι συντακτικοί τύποι των δύο άλλων έχουν κοινή την ομάδα $-R$ και διαφέρουν ως προς το δεξιό τμήμα το οποίο στο β -καροτίνιο καλύπτεται από δακτύλιο β -ιονόνης ενώ στο γ -καροτίνιο υπάρχει ανοικτή σύνταξη.(Βουδούρης, 1973.)

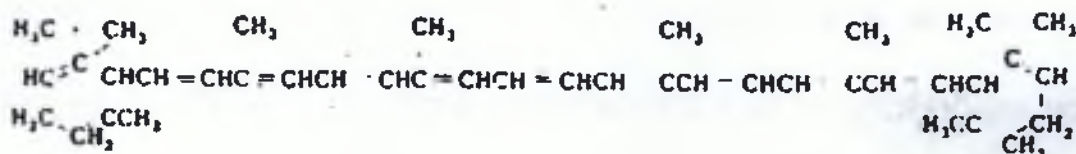
Εξαιτίας των πολλαπλών διπλών δεσμών τα καροτίνια είναι εξόχως ευοξειδωτα και υπόκεινται εύκολα σε αυτοξειδωση. Γι' αυτό πρέπει να φυλλάσσονται μακριά από το φώς και τον αέρα. Η σταθερότητα στα τρόφιμα των καροτίνιων επιτυγχάνεται με την χρήση αντιοξειδωτικών.(Σχήμα 23).



ΣΧΗΜΑ 23: ΑΦΚΑΡΟΤΙΝΙΟ

Όπως φαίνεται στους παρακάτω τύπους οι διπλοι – δεσμοί των καροτινίων έχουν συζυγιακό χαρακτήρα πράγμα στο οποίο οφείλεται και το χρώμα των ουσιών αυτών. Δηλαδή οι πολλαπλοί συζυγιακοί δεμοί των καροτινίων αποτελούν την χρωμοφόρο ομάδα τους. Έχει βρεθεί ότι για την εμφάνιση κάποιου κίτρινου χρώματος είναι απαραίτητη η ύπαρξη επτά τουλάχιστον συζυγιακών διπλών δεσμών.

Περίπου 75 καροτίνια είναι γνωστά. Τα περισσότερα είναι ισομερή των α-, β-, και γ- καροτινίων του λυκοπένιου $C_{40}H_{56}$ και των ξανθοφυλλών $C_{40}H_{56}O_2$. (Σχήμα 24).



ΣΧΗΜΑ 24: Λυκοπίνιο

Τα καροτίνια είναι ευρέως διαδεδομένα στα φυσικά ζωικά και φυτικά λίπη, όπου η συγκέντρωσή τους είναι μικρή. Στα περισσότερα λίπη και έλαια η συγκέντρωσή τους κυμαίνεται μεταξύ του 0,05% έως του 0,2%. Τα καροτίνια δεν διαχωρίζονται από τα λίπη με ραφινάρισμα αλλά με την εκλεκτική υδρογόνωση μπορεί να έχουμε την μείωση αυτών και τελικά την μείωση της έντασης του χρώματος. Οι χρωμογόνες ιδιότητες των καροτινίων μπορούν να καταστραφούν με την αυτοξειδωση.

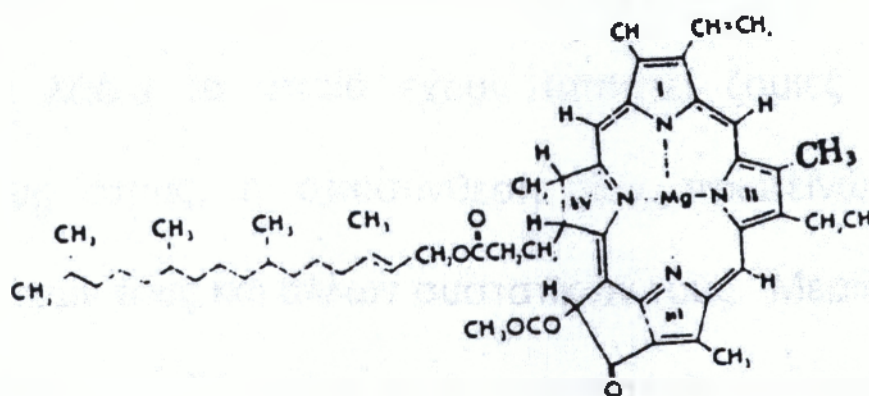
Σε περιπτώσεις κατά τις οποίες παρατηρείται περιορισμένη οξείδωση δεν έχουμε καταστροφή κατά την διάρκεια της μεθόδου του αποχρωματισμού και συχνά το σκούρο χρώμα των φυτικών ελαίων όπως του σογιέλαιου και του βαμβακέλαιου είναι ένα αρκετά συνηθισμένο φαινόμενο. Αυτό το σκούρο χρώμα αποδίδεται σε χρωμο 5-6-κινόνες (στοιχεία που συγγενεύουν με τις τοκοφερόλες) προϊόντα τα οποία αποτελούν χρωμογόνους προδρόμους τα οποία οφείλονται μάλλον σε αντιδράσεις με τις οποίες εμπλέκονται τα καροτίνια. Το φαινόμενο αυτό είναι δηλωτικό στην περίπτωση των προϊόντων της σόγιας, όπου έχουμε την ανάπτυξη αυτού του φαινομένου κατά την διάρκεια της αποθήκευσης και το οποίο εκδηλώνεται με ένα ελαφρώς ροζέ χρώμα. Η ολοκληρωτική καταστροφή των υπεροξειδίων κατά την διάρκεια του αποχρωματισμού καθώς και οι τεχνικές απορρόφησης έχουν σαν αποτέλεσμα να ελαχιστοποιούν (εκμηδενίζουν) το πρόβλημα αυτό. (Βουδούρης, 1973.)

Είναι προφανές ότι όλα τα καροτίνια δεν αλλάζουν χρώμα κατά την οξείδωση. Αυτό παρατηρείται κυρίως σ' αυτά που απαντούν στο φοινικέλαιο. Στην περίπτωση του κοκοκαρυελαίου έχουμε την καταστροφή του χρώματος που οφείλεται στο β-καροτίνιο κατά την οξείδωση και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της απορροφήσεως στα 452 ημ.

Τα περισσότερα καροτίνια του φυστικελαίου είναι β-καροτίνια και ξανθοφύλλες και το χρώμα του έχει συχνά σχέση με το ποσοστό ωρίμανσης των φιστικιών από το οποίο εξάγεται το έλαιο. Η περιεκτικότητα του φυστικελαίου σε β-καροτίνιο από φυστίκια τα οποία έχουν ωριμάσει πάρα πολύ καλά κυμαίνεται στα 60 μg/λίτρο ελαίου ενώ σε ωρισμένα είναι βεβαίως μικρότερη και είναι περίπου 1 μg/λίτρο ελαίου.

Το βαμβακέλαιο παρουσιάζει μια διαφορετική εικόνα σε σχέση με τα άλλα έλαια όσον αφορά τους παράγοντες οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για τον χρωματισμό του. Οι περισσότερες ουσίες που προσδίδουν το χρώμα του είναι του τύπου της και το κίτρινο χρώμα του κατά την διάρκεια του ραφινάρισματος του οφείλεται στην γκοσσυπόλη.

Πολλά λίπη και έλαια όπως το ελαιόλαδο και το σογιέλαιο εξάγονται με έναν πρασινωπό χρωματισμό ο οποίος οφείλεται στην χλωροφύλλη και ο χρωματισμός αυτός διαφέρει ανάλογα με τις κλιματολογικές συνθήκες, την τοποθεσία του αγρού και άλλους τέτοιους παράγοντες. Ακόμα ορισμένα μη επιτραπέζια λίπη έχουν έναν πρασινωπό χρωματισμό ο οποίος οφείλεται και αυτός στην παρουσία της χλωροφύλλης και σε συγγενή στοιχεία ως προς αυτήν. (Σχήμα 25).



ΣΧΗΜΑ 25: Χλωροφύλλη

Εκτός από το ελαιόλαδο στα άλλα προϊόντα αυτός ο πρασινωπός χρωματισμός είναι ανεπιθύμητος. Το πράσινο χρώμα παρουσιάζει πολλά προβλήματα στην επεξεργασία του σογιέλαιου ώστε να καταστεί αυτό επιτραπέζιο. Κατά την υδρογόνωση του σογιέλαιου το σογιέλαιο παρουσιάζεται με πιο ζωηρό πράσινο χρώμα απ' ότι το ακατέργαστο (φυσικό) σογιέλαιο. Αυτό οφείλεται στο ότι οι κόκκινοι και οι κίτρινοι χρωματισμοί του λαδιού μετατρέπονται σε πράσινους στους οποίους κύριο συστατικό είναι η χλωροφύλλη. (Ηλιόπουλος, 1987.)

Ένα ελαφρύ και ασήμαντο μπλε χρώμα παρατηρείται πολλές φορές στο χοιρινό λίπος. Αυτό το χρώμα δεν οφείλεται στην χλωροφύλλη αλλά σε ορισμένα χρωματογόνα στοιχεία τα οποία δεν γνωρίζουμε και τείνουν να καταστραφούν κατά την οξείδωση.

Η μαργαρίνη και άλλα λίπη τα οποία περιέχουν ποσότητες υγρασίας παρουσιάζουν ευκαιριακά ένα ροζ χρώμα το οποίο οφείλεται στην δράση ορισμένων ομάδων μικροοργανισμών επάνω στα λιποδιαλυτά χρώματα των λιπών. Ορισμένοι καφετιοί χρωματισμοί που δεν εμφανίζονται σε λάδια καλής ποιότητας είναι δυνατό ν' αναπτυχθούν σε εξαγόμενα λάδια τα οποία έχουν υποστεί ζημιές σε ορισμένα συστατικά τους όπως, η αποσύνθεση των πρωτεϊνών τους, των υδρογονανθράκων τους και άλλων συστατικών τους. Ορισμένες ζημιές κατά την παραγωγή του σογιέλαιου που οφείλονται σε λάθη κατά την καλλιέργεια είναι πάρα πολύ δύσκολο να μειωθούν έτσι ώστε κατά το ραφινάρισμα και τον αποχρωματισμό να πάρουμε ένα λάδι με αποδεκτό χρώμα. Πολλά λίπη ή λίπη που αποτελούν συστήματα ικανά για την γέννηση α-δικαρβονυλικών στοιχείων μπορούν να συζευχθούν κατά την αυτοξειδωση ή την οξειδωση με διάφορους τρόπους. Η σύζευξη αυτοξειδούμενων πολυακόρεστων λιπαρών οξέων είναι ικανή να προσδώσει ένα χρωματικό χαρακτήρα.

Έτσι λοιπόν δεν μπορεί να εξαχθεί ενίοτε το συμπέρασμα ότι τα λιπαρά προϊόντα με μικρή περιεκτικότητα σε υπεροξείδια τα οποία είναι ελεύθερα κατά την οξειδωση επηρεάζουν, ή όχι την ανάπτυξη του χρώματος.

4.3. ΟΥΣΙΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΓΕΥΣΗ, ΤΗΝ ΟΣΜΗ ΚΑΙ ΤΟ ΑΡΩΜΑ ΤΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΥΛΩΝ

Η σχετικότητα των στοιχείων που είναι υπεύθυνα για την γεύση και το άρωμα των λιπών και των ελαίων έχουν αναγνωριστεί εκτός από το έλαιο του βουτύρου και το λίπος γάλακτος, όπου οι ιδιότητες της γεύσης και του αρώματος αποτελούν στοιχείο κυρίαρχης σημασίας. Η κύρια δυσκολία στην εξακρίβωση των φυσικών συστατικών που προσδίδουν την γεύση και το άρωμα στα λάδια ή αυτών των συστατικών που είναι υπεύθυνα για τον υποβιβασμό της γεύσης και του αρώματος κατά την οξείδωση, την υδρόλυση ή σχηματισμό άλλων τύπων ενώσεων που προκύπτουν κατά τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια της αποθήκευσης και της επεξεργασίας των λιπών και των ελαίων. Ευτυχώς όμως τα περισσότερα από αυτά τα φυσικά συστατικά αλλά όχι όλα, διεγείρουν τα επιθυμητά λιπαρά αρώματα τα οποία είναι χαρακτηριστικά της φρεσκάδας και της ηπιότητας. Πολλά συστατικά όμως διεγείρονται κατά την διάρκεια των χημικών αλλαγών κατά την διάρκεια της οξείδωσης, όπου διεγείρονται οι ανεπιθύμητες οσμές και γεύσεις. Έτσι λοιπόν λόγω του ότι τα συστατικά αυτά που προσδίδουν τις ανεπιθύμητες γεύσεις και οσμές βρίσκονται σε μικροποσότητες είναι δύσκολο να απομονωθούν πράγμα που καταστεί δύσκολη την κατανόηση του πεδίου αυτού.

Πολλές κετόνες μοριακού βάρους έχουν απομονωθεί από έλαια του λαουρικού οξέος. Με κλασματική απόσταξη και με ανάλυση των αποσταγμάτων τους υπολογίστηκε ότι τα ακόλουθα ποσά ανέρχονται σε τερπενοειδείς υδρογονάνθρακες που απαιτούν κυρίως λάδια ελαιικού και λινεναλαιικού οξέος όπως φυστικέλαιο 0.019%, φοινικέλαιο 0.025%, βαμβακέλαιο 0,025%, ηλιέλαιο 0.0135%. Οι τερπενοειδείς ουσίες έχουν πολύ δυνατή οσμή και γεύση η οποία προκαλεί πολλές φορές αηδία. Η παρατήρηση λοιπόν των κυρίων εργατών όπως των μεθυλ nonyl- = εννεύλο- (H ομάδα C₉H₁₉-)κετόνων και άλλων κετονών επιβεβαιώνουν την μεγάλη συνεισφορά τους στο άρωμα και την γεύση του κοκαρυέλαιου και του φυστικέλαιου.(Δημουλάς, 1987.)

Το σογιέλαιο επιδεικνύει μια βουτυρώδη γεύση στα πρώτα στάδια της αυτοξειδωσης. Δύο ερευνητές ο Σηλ και ο Χάμιντ σε έρευνες που έκαναν υποβάλανε το σογιέλαιο που βρισκόταν σε αυτό το στάδιο της αυτοξειδωσης σε μοριακή απόσταξη και καταφέρουν να απομονώσουν διακετύλιο από την υδάτινη φάση του αποστάγματος. Το πρότυπο διακετύλιο προσδίδει στο φρέσκο σογιέλαιο αυτήν την βουτυρώδη γεύση. Έτσι λοιπόν μπορούμε να πούμε ότι η γεύση αυτή δεν είναι απαράδεκτη αλλά δεν αποτελεί και χαρακτηριστικό του φρέσκου ελαίου.

Έτσι λοιπόν τα στοιχεία που συνεισφέρουν στην γεύση είναι πολύ δύσκολο να μελετηθούν. Αυτά κυρίως βρίσκονται σε μικρές ποσότητες (ίχνη) μέσα στα έλαια και πρόκειται μάλλον για ευαίσθητα στοιχεία που συχνά μεταβάλλονται κατά τις επεξεργασίες που γίνονται για την απομόνωση τους. Έτσι είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε ότι τα αρώματα και οι γεύσεις των λαδιών σπάνια αναγεννώνται ακριβώς όπως προϋπήρχαν σ' αυτά τα συστατικά από τα οποία είχαν μετακινηθεί.

Μερικές οσμές και γεύσεις των λιπαρών υλών δεν προέρχονται από πτητικές ουσίες αλλά προέρχονται και συγγενεύουν με την σύνθεση των λιπαρών οξέων. Στα ηπατέλαια κυρίως αυτή η χαρακτηριστικά ανεπιθύμητη οσμή τους δεν είναι δυνατόν να απομακρυνθούν τελειωτικά ακόμα και μετά από την πιο δραστική μέθοδο απόσπησης (όπως η απόσπηση με υδρατμούς) αλλά αυτές οι οσμές επανέρχονται με την παραμικρή οξειδωση του ελαίου. Η ανεπιθύμητη οσμή αυτών των ελαίων των ψαριών έχει να κάνει με την συνύπαρξη των μη κεκορεσμένων γλυκεριδίων και ενώσεων αζωτογενούς φύσεως. Η ανεπιθύμητη αυτή οσμή είναι αποτέλεσμα της αντιδράσεως των δύο αυτών ουσιών κατά την οξειδωση. Παρ' όλα αυτά υπάρχει και η άποψη ότι η οσμή των ελαίων έχει να κάνει με την μερίδα των ασαπωνοποίητων μη κεκορεσμένων οξέων.

Πολλά λίπη και έλαια υφίστανται πριν από την τάγγιση μια μεταβολή στην οσμή και την γεύση η οποία είναι γνωστή ως επαναφορά. Πολλοί ερευνητές πιστεύουν ότι την αλλοίωση αυτή την υφίστανται όλες οι λιπαρές ύλες αλλά σε μερικές απ' αυτές τα αποτελέσματα της είναι περισσότερα έκδηλα. Στα λινολεϊκά λάδια η ανάπτυξη της ανεπιθύμητης οσμής προέρχεται από την ύπαρξη 2-trans-4cis-7 cis δεκατριενάλη η οποία είναι ένα προϊόν της αυτοξειδωσης στα έλαια τα οποία είναι πλούσια σε λινολεϊκό οξύ.

Κατά περίεργο τρόπο το σογιέλαιο καθώς και τα άλλα έλαια τα οποία είναι πλούσια σε λινολεϊκό οξύ ακόμα και μετά την hydrogenated σε βαθμό ικανό να καταστρέψει όλα τα τριενοϊκά οξέα παρουσιάζουν μια τάση προς << επαναφορά >> δηλαδή προς την ανάπτυξη δυσάρεστων οσμών. Φαίνεται ότι κατά την υδρογόνωση των λιπών το λινολεϊκό οξύ είναι μια πρόδρομη ουσία των παραγομένων υδρογονωμένων συστατικών και έχουμε αυτή την επαναφορά. Μια ιδέα είναι ότι η ουσία που παράγεται και προκαλεί όλα αυτά είναι η 9, 15 οκτοδεκαδιενοϊκό οξύ το οποίο παράγεται από την υδρογόνωση του λινολαϊκού οξέος. Άλλοι επιστήμονες όμως σε έρευνα που έχουν κάνει λένε ότι η επαναφορά αυτή των ανεπιθύμητων οσμών έχει να κάνει με τα ασαπωνοποίητα συστατικά και όχι με τα γλυκερίδια. (Δημουλάς, 1987.)

Είναι από καιρό αναγνωρισμένο ότι η χαρακτηριστική οσμή και γεύση του λίπους του βουτύρου προέρχεται από τις λακτόνες όπως η δ-δεκαλακτόνη και η δ-δωδεκαλακτόνη. Περισσότερες από 17 λακτόνες έχουν διαχωρισθεί και αναγνωρισθεί από το λίπος του βουτύρου χωρίς όμως όλες αυτές και οι δεκαεπτά να έχουν επίδραση στην οσμή του λίπους του βουτύρου. Οι δύο προαναφερθείσες λακτόνες δηλαδή η δ-δεκαλακτόνη και η δ-δωδεκαλακτόνη έχουν χρησιμοποιηθεί στις μαργαρίνες έτσι ώστε αυτές να έχουν την οσμή του βουτύρου. Ο KINSELLA, Ο PATTON και ο DIMICK απέδειξαν ότι το 4-υδροξυοκτανοϊκό οξύ και το 4-υδροξυεναϊκό οξύ υπάρχουν στο λίπος του βουτύρου ως συστατικά των γλυκεριδίων του και ενεργούν σαν πρόδρομοι λακτόνης μετά την υδρόλυση από την θέση 1 των γλυκεριδίων. Οι γ-λακτόνες του 4-υδροξυοκτανοϊκού οξέος και του 4-υδροξυεναϊκού οξέος βρέθηκαν στο βούτυρο σε ποσότητες από 0,25-0,5 ppm και 0,2 ppm έκαστο.

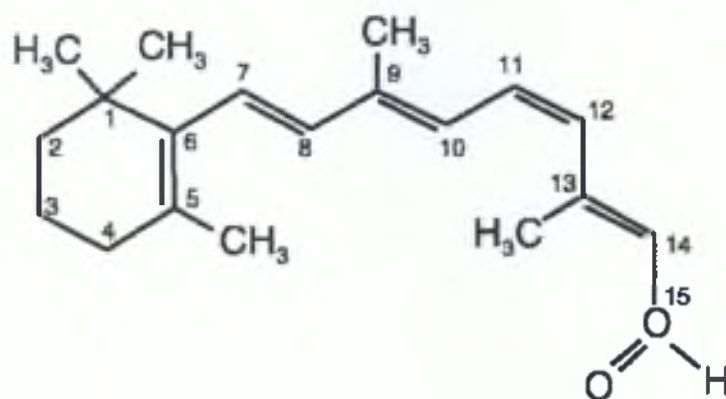
Το άρωμα και η γεύση των ελαφρών οξειδωμένων προϊόντων του γάλακτος έχει βρεθεί ότι οφείλεται σε μία μεγάλη ποικιλία συστατικών από τα οποία τα πιο πολλά είναι μεθυλοκετόνες και λακτόνες. Από διάφορες έρευνες οι οποίες έγιναν φαίνεται ότι οι C3-C15 μεθυλοκετόνες είναι μια τάξη συστατικών της γεύσης του γάλακτος οι οποίες δεν οξειδώνονται. Όσον αφορά τώρα τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό των πτητικών συστατικών που προσδίδουν την γεύση των ουσιών πρέπει να πούμε ότι υπάρχουν πάρα πολλές δυσκολίες διότι τα συστατικά αυτά αλλοιώνονται καθώς και γιατί η ποσότητα των συστατικών αυτών είναι πάρα πολύ μικρή.

Το φαινόμενο Crambe της θειογλυκόζης η οποία προσδίδει μια κακή γεύση στη μουστάρδα η οποία μπορεί να παράγει allyl isothiocyanate δια μέσω της υδρόλυσης είναι ένα από τα παραδείγματα ότι μερικά συστατικά των λιπών σε πολύ μικρές ποσότητες προσδίδουν ορισμένες κακές οσμές και γεύσεις. Ακόμα μπορούν όπως στην πιο πάνω περίπτωση να προσκαλέσουν και δηλητηριάσεις (Δημουλάς, 1987).

Σε πολλές περιπτώσεις γίνεται και οργανοληπτικός έλεγχος για την οσμή και την γεύση των λιπαρών υλών. Θα νόμιζε κανείς ότι ο απλούστερος έλεγχος της οξειδωσης και γενικότερα της ποιοτικής καταστάσεως των λιπαρών υλών είναι η οργανοληπτική δοκιμασία, δηλαδή ο προσδιορισμός της οσμής και της γεύσης. Στην πραγματικότητα τα πράγματα δεν είναι τόσα απλά. Η ανίχνευση τους κατά την πορεία μιας αλλοιώσεως η οποία είναι δύσκολο να ανιχνεύσουν γεύσεις και οσμές που για ένα πεπειραμένο δοκιμαστή κρίνονται σαν έντονες. Αλλά ακόμη και σε ένα πεπειραμένο δοκιμαστή η ευαισθησία του στην ανίχνευση δεν είναι σταθερή αλλά μεταβάλλεται από μέρα σε μέρα ή ακόμα κι μέσα στην ίδια μέρα εξαιτίας διάφορων παραγόντων. Η λύση στο πρόβλημα αυτό είναι η σύσταση μιας ομάδας από (6) έξι τουλάχιστον εξασκημένους δοκιμαστές που δοκιμάζουν τα έλαια υπό καθορισμένες συνθήκες.

4.4.ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΕ ΘΡΕΠΤΙΚΗ ΑΞΙΑ

Τα λίπη και τα έλαια αποτελούν σημαντικές πηγές των λιποδιαλυτών βιταμινών Α, D, E και Κ. Αξιοσημείωτο για την βιταμίνη Α είναι ότι παράγεται από το β-καροτίνιο με το σπάσιμο του τελευταίου μορίου στο μέσο της υδρογονθρακικής αλυσίδας και την προσθήκη ενός μορίου νερού σε κάθε τμήμα της. Η μετατροπή του β-καροτινίου σε βιταμίνη Α πραγματοποιείται στο ανθρώπινο σώμα καθώς και σε άλλα ζώα. Έτσι λοιπόν το β-καροτίνιο αποτελεί την προβιταμίνη Α. Σκοπός της προβιταμίνης είναι η μετατροπή της σε βιταμίνη αλλά σε μέγιστο ποσοστό 50% - 60%. Άλλα χρωμογόνα καροτίνια, όπως το α-καροτίνιο και το γ-καροτίνιο αποτελούν προβιταμίνες ενώ άλλα χρωμογόνα καροτίνια δεν είναι προβιταμίνες και έτσι το βαθύ χρώμα των λιπών δεν αποτελεί και δείκτη για την παρουσία προβιταμινών.(Σχήμα 26).



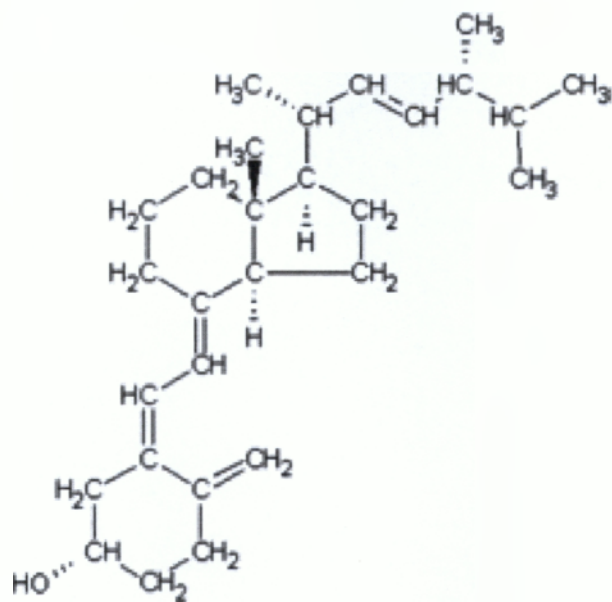
ΣΧΗΜΑ 26: Βιταμίνη Α

Η νεοβιταμίνη Α έχει αναφερθεί από τους Ρόμπερσον και Μπάξτερ οι οποίοι σε έρευνες που έκαναν στα ηπατέλαια των ψαριών διαπίστωσαν την ύπαρξή της. Η νεοβιταμίνη Α έχει την ίδια βιολογική ισχύ με την κανονική βιταμίνη Α και συνεισφέρει στο 30% της ολόκληρης βιταμίνης Α που βρίσκεται σε πολλά λάδια. (Ηλιόπουλος, 1987.)

Τροφές πλούσιες σε βιταμίνη είναι το γάλα, το βούτυρο και τα ηπατέλαια τα οποία πρέπει να τονισθεί ότι αποτελούν εξαιρετική πηγή βιταμίνης Α.

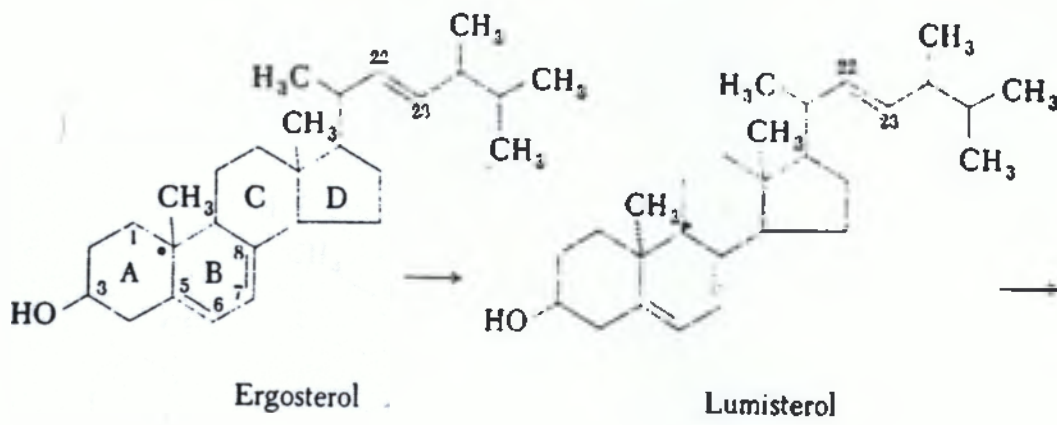
4.4.1. ΒΙΤΑΜΙΝΗ D

Η βιταμίνη D συγγενεύει και εξάγεται από τις στερόλες.(Σχήμα 27).

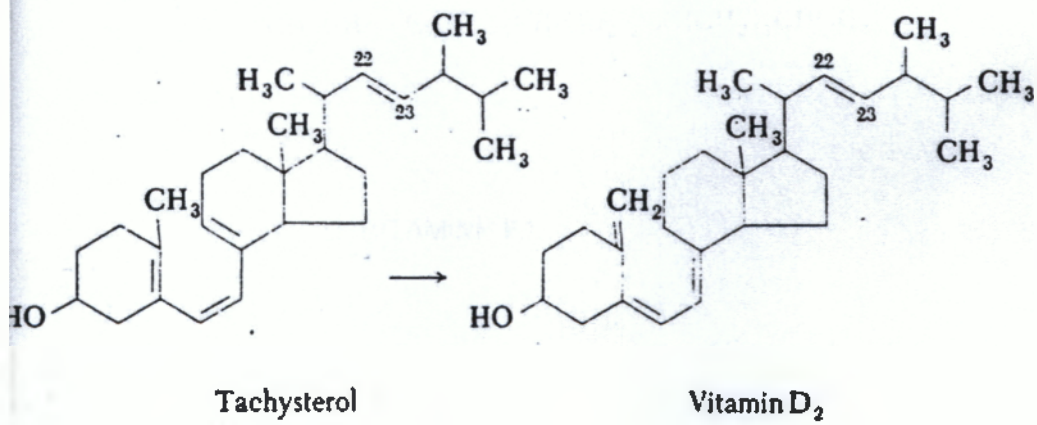


ΣΧΗΜΑ 27: Βιταμίνη D

Οι βιταμίνες D αν και σχηματίζονται στον οργανισμό με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, εν τούτοις είναι ασταθείς στο φως. Οι βιταμίνες D είναι ακόμη ευαίσθητες στην επίδραση του οξυγόνου καθώς και σε όξινο pH. (Σχήμα 28).



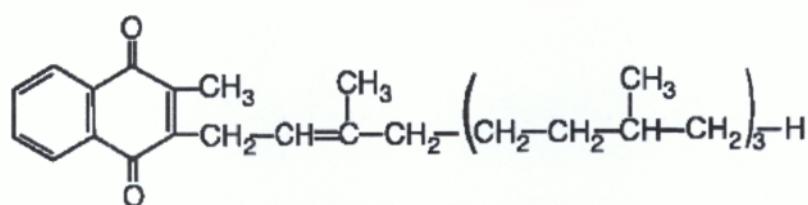
ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ D



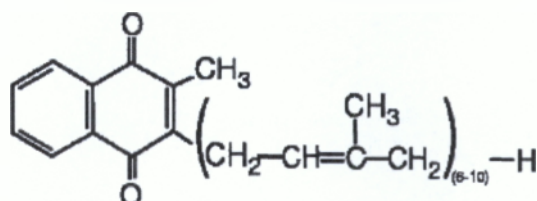
Σχήμα 28: Σχηματισμός βιταμίνης D

4.4.2.ΒΙΤΑΜΙΝΗ Κ

Ενεργότητα βιταμίνης Κ εμφανίζουν παράγωγα της Ναφθοκινόνης που απαντούν κυρίως στα φυτά. Η βιταμίνη Κ είναι λιποδιαλυτή και απαντάται σε δύο ισομερή ως βιταμίνη Κ₁ και ως βιταμίνη Κ₂. (Σχήμα 29).



Βιταμίνη Κ₁ (Φυλλοκινόνη)



Βιταμίνη Κ₂ (Μενακινόνη)

ΣΧΗΜΑ 29: Βιταμίνη Κ₁, Βιταμίνη Κ₂

Η βιταμίνη Κ θεωρείται απαραίτητη στον οργανισμό του ανθρώπου διότι βοηθάει στην κανονική πήξη του αίματος. Τρόφιμα πλούσια σε βιταμίνη Κ είναι τα πράσινα λαχανικά και τα ηπατέλαια και το σογιέλαιο.

Η παρουσία της βιταμίνης Κ στον οργανισμό του ανθρώπου συμβάλλει στην σύνθεση της προθομβίνης. Επομένως έλλειψη της βιταμίνης αυτής ιδιαίτερα από το σκύωτι έχει σαν συνέπεια το ήπαρ να μην μπορεί να συνθέσει την προθομβίνη η οποία είναι απαραίτητη για την κανονική λειτουργία του αίματος προς τούτοις πιστεύεται ότι η βιταμίνη Κ συντίθενται εντός του οργανισμού από βακτήρια τα οποία υπάρχουν φυσικά μέσα στο παχύ έντερο του ανθρώπου. (Ηλιόπουλος, 1987.)

4.4.3.ΒΙΤΑΜΙΝΗ Ε

Στο σύμπλεγμα βιταμινών Ε ανήκουν οι ενώσεις: α, β, γ και δ τοκοφερόλη. Οι τοκοφερόλες είναι γνωστά φυσικά αντιοξειδωτικά των οποίων η αντιοξειδωτική ικανότητα είναι αντίστροφη προς την βιταμινική τους δράση. Τρόφιμα πλούσια σε βιταμίνη Ε είναι το σιτέλαιο και τα φυτικά έλαια γενικώς ενώ τα ιχθυέλαια που είναι πλούσια σε βιταμίνες Α και D έχουν ελάχιστη τοκοφερόλη.

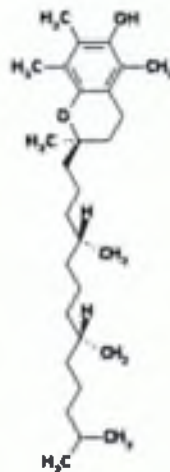
Κατά την επεξεργασία των λιπαρών υλών (ραφινάρισμα υδρογόνωση) ένα σημαντικό μέρος της βιταμίνης καταστρέφεται. Απώλειες σε βιταμίνη Ε συμβαίνουν κατά την οξείδωση των λιπαρών υλών.

Τα προϊόντα αυτοοξείδωσης της βιταμίνης Ε είναι πολυμερή και κυρίως υδροξύ-ενώσεις και κινόνες (τοκοκινόνες).

Η φυσιολογική λειτουργία της βιταμίνης Ε στον άνθρωπο δεν έχει απόλυτα επιβεβαιωθεί. Αναφέρεται ότι η βιταμίνη Ε έχει θετική επίδραση στη γονιμότητα, ακόμη καθυστερεί την εμφάνιση ασθενειών (δηλαδή τα συμπτώματα) του γήρατος, ενώ η έλλειψή της προκαλεί στα ζώα μυϊκή δυστροφία, αναιμία ακόμα και στειρότητα. (Σχήμα 30).

Προς τούτοις η παρουσία τοκοφερολών είναι ευεργετική και για τα ίδια τα τρόφιμα υπό την έννοια ότι οι τοκοφερόλες δρουν σαν αντιοξειδωτικά και έτσι προστατεύουν πολύτιμα συστατικά των τροφίμων όπως είναι τα καροτίνη η βιταμίνη C και ορισμένα πολυακόρεστα οξέα από την οξείδωση.(Ηλιόπουλος, 1987.)

Τρόφιμα πλούσια σε βιταμίνη D είναι το βούτυρο, η μαργαρίνη καθώς και τα ηπατέλαια. Μεγάλες ποσότητες βιταμίνης D έχουν βρεθεί στα ηπατέλαια του καρχαρία καθώς και στο ηπατέλαιο του μπακαλιάρου. Τέλος πρέπει να τονισθεί ότι η βιταμίνη D είναι αναγκαία για την φυσιολογική ανάπτυξη των οστών και των δοντιών.



ΣΧΗΜΑ 30: Βιταμίνη Ε

4.5.ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Τα λίπη και τα έλαια περιέχουν μικρά ποσοστά μετάλλων. Ακόμη και τα λίπη και τα έλαια που προέρχονται από ραφινάρισμα περιέχουν μικρές ποσότητες φωσφορικών αλάτων και φωσφόρου σε ποσοστό (5-20ppm). Η ανάλυση των λιπών και των ελαίων ώστε να εξακριβωθεί το ποσοστό των βαρέων μετάλλων δεν είναι και τόσο δύσκολη λόγω των διαφόρων μεθόδων που έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια. Έτσι λοιπόν με τις διάφορες τεχνικές μπορούμε να ανιχνεύσουμε μικρές ποσότητες μετάλλων όπως χαλκού (Cu), μολύβδου (Pb), υδράργυρου (Hg), χρωμίου (Cr), και άλλων μετάλλων. Για να μην οξειδώνονται τα λίπη οι ποσότητες αυτών των μετάλλων θα πρέπει να βρίσκονται στο ελάχιστο δυνατό όριο. Αξία προσοχής θα πρέπει να είναι η περιεκτικότητα του σιδήρου σε αναλογία με την ποσότητα των ελεύθερων λιπαρών οξέων στην περίπτωση του σογιέλαιου το οποίο προέρχεται από χαλασμένους σπόρους σόγιας.

Στην περίπτωση των προϊόντων που έχουν υποστεί καταλυτική υδρογόνωση με καταλύτη Νικέλιο θα πρέπει να πούμε ότι τα συνήθη μεγέθη του Νικελίου σε αυτά τα προϊόντα είναι 0,1-0,2 ppm τα οποία είναι δέκα φορές υψηλότερα από τα κανονικά επίπεδα του νικελίου που περιέχεται φυσικά στα λίπη και τα έλαια πριν την διεργασία αυτή.

Το ραφινάρισμα καθώς και η ABSORBSION BIEA είναι οι πιο συνήθεις μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιούνται για να μειωθούν τα βαρέα μέταλλα από τις λιπαρές ύλες.

Μικρές ποσότητες αρσενικού (As) και βρωμίου (Bz) έχουν βρεθεί σε πολλά έλαια ψαριών. Φαίνεται ότι αυτά είναι φυσικά συστατικά των ελαίων αυτών. Το αρσενικό συγκεντρώνεται στα φωσφολιπίδια των ελαίων αυτών, όπως του μουρουνέλαιου και του ελαίου της ρέγγας. Ο σίδηρος, ο χαλκός και το νικέλιο μετριούνται σε όλα τα λάδια των ψαριών μετά την κατεργασία τους με ραφινάρισμα, απόσμιση, υδρογόνωση και αποχρωματισμό. Τα τελικά επίπεδα αυτών των μετάλλων στα τελικά προϊόντα είναι 0.01 ppm σιδήρου, 0,02 ppm χαλκού και λιγότερο από 0,03 ppm νικελίου. (Βουδούρης, 1973.)

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Όπως είδαμε τα μη γλυκεριδικά συστατικά των λιπών και των ελαίων παίζουν σημαντικό ρόλο στην ποιότητα, τον χαρακτήρα και την διατηρησιμότητα των λιπαρών υλών. Όπως φάνηκε παραπάνω τα μη γλυκεριδικά συστατικά άλλες φορές είναι επιθυμητά στα λίπη και τα έλαια λόγω των ιδιοτήτων που προσδίδουν σ' αυτά και άλλες φορές όχι. Σ' ορισμένες περιπτώσεις γίνονται διάφορες επεξεργασίες στα λίπη και τα έλαια έτσι ώστε τα γλυκεριδικά συστατικά να απομακρυνθούν.

Έτσι λοιπόν σε πολλά λίπη και έλαια εφαρμόζουμε τεχνικές όπως η απορρητίωση, ο αποχρωματισμός, η απόσπηση και η απορρητίωση και η εξουδετέρωση για να απαλλαγούμε από τις δυσμενείς ιδιότητες ορισμένων μη γλυκεριδικών συστατικών. Σήμερα λοιπόν ειδικά για το σογιέλαιο, το αραβοσιτέλαιο και το λινέλαιο η ωφελιμότητα της αποτηρίωσης πριν από την εξουδετέρωση είναι αναμφισβήτητη. Η διαχωριζόμενη κατά την αποτηρίωση είναι ζελατινώδου υφής και χρώματος κίτρινου-καφέ. Στην περίπτωση του σογιέλαιου μιας και αυτό αναφέρθηκε πιο πάνω η πάστα αυτή περιέχει: α) φωσφατίδια, στερόλες, τοκοφερόλες, υδατάνθρακες, χρωστικές και επίσης υδρογονάνθρακες. Εδώ θα πρέπει να τονισθεί ότι τα φωσφατίδια αποτελούν το κύριο συστατικό της πάστας. Τα περισσότερα λίπη και έλαια περιέχουν ορισμένες χρωστικές ύλες που είτε αποτελούν φυσικά συστατικά είτε δημιουργούνται κατά την διάρκεια της επεξεργασίας τους.

Οι φυσικές χρωστικές που υπάρχουν στα φυτικά έλαια είναι κυρίως τα καροτινοειδή που δίνουν κίτρινες και ερυθρές χρώσεις και οι χλωροφύλλες, που δίνουν πράσινες χρώσεις. Τα ζωικά λίπη περιέχουν εκείνες τις χρωστικές που υπάρχουν ήδη στις ζωοτροφές και συνεπώς περιέχουν και αυτά καροτίνη και χλωροφύλλη. Αλλοίωση του χρώματος μπορεί να λάβει χώρα κατά την διάρκεια εξαγωγής των λιπών οφειλόμενη σ' αλλοίωση της πρωτεϊνικής ύλης των ελαιούχων ιστών ή στην εκχύλιση των χρωστικών από αυτών τους ιστούς με διαλύτη. Οι ελαιούχοι σπόροι που υπέστησαν κάποιες βλάβες κατά την συγκομιδή ή την αποθήκευση δίνουν έλαια με πιο σκούρο χρώμα.

Η απομάκρυνση των χρωμάτων αυτών είναι αναγκαία όχι μόνο διότι ένα ανοιχτόχρωμα έλαιο παρουσιάζει μια ευχάριστη όψη καθαρότητας αλλά επίσης διότι

το χρώμα του ελαίου μπορεί να επηρεάσει την εμφάνιση των τροφίμων που παρασκευάζονται μ' αυτό και ακόμη σπουδαιότερο διότι οι υπάρχουσες χρωστικές ύλες μπορούν να επηρεάσουν την οσμή, την γεύση και την σταθερότητα των λιπών και των ελαίων και των τροφίμων που παράγονται από αυτά.

Πολλά λίπη έχουν μια χαρακτηριστική οσμή και γεύση η οποία μπορεί να είναι ευχάριστη, όπως στο βούτυρο ή δυσάρεστη όπως στα ιχθυέλαια. Όταν ένα λίπος ή έλαιο χρησιμοποιείται αμιγές η φυσική του οσμή εάν είναι ευχάριστη αυτό είναι αποδεκτό εάν όμως το ίδιο το λίπος πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στην παρασκευή άλλων προϊόντων τότε η οσμή και η γεύση του ίσως είναι ανεπιθύμητες. Σ' αυτή την περίπτωση εφαρμόζουμε την απόσμηση.

Λίγες ενώσεις απ' αυτές που προκαλούν τις οσμές και τις γεύσεις των ελαίων έχουν απομονωθεί και προσδιοριστεί. Ορισμένες κετόνες κυρίως η μεθυλο-ευνευλο-κετόνη έχουν προσδιοριστεί στο κοκέλαιο, το φοινικοπυρηνέλαιο και το βούτυρο του κακάο.

Επίσης έχουν απομονωθεί από τα: βαμβακέλαιο, αραχιδέλαιο, ηλιανθέλαιο και τερπενικοί υδρογονάνθρακες. Εξάλλου ο PATTON και οι συνεργάτες του προσδιόρισαν την η-δεκα-2, 4-διευάλη σαν κύρια οσμηρή ένωση του βαμβακελαίου, σογιελαίου, χοιρινού και βοείου λίπους.

Σ' άλλες περιπτώσεις τα μη γλυκεριδικά συστατικά είναι επιθυμητά, όπως στην περίπτωση των βιταμινών (A, D, E, K) οι οποίες αποτελούν σημαντικό παράγοντα όσον αφορά την θρεπτική αξία του ελαίου.

Έτσι λοιπόν εύκολα μπορεί κάποιος να κατανοήσει ότι η παρουσία των μη γλυκεριδικών συστατικών στα λίπη και τα έλαια παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των ιδιοτήτων που προσδίδουν αυτά στην ποιότητα του χαρακτήρα και την διατηρησιμότητα των λιπαρών υλών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

Βουδούρης Εμμανουήλ., 1973 Τεχνολογία Τροφίμων.

Γαρδουνη, Α., 2001. Προσδιορισμός Στιγμασταδιενίου σε Ραφιναρισένα Ελαιόλαδα, Πτυχιακή εργασία, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο, Αθήνα.

Δημουλάς, Κ., 1987. Τεχνολογία λιπών και ελαίων.

Ηλιόπουλος Γ.Β., 1987. Χημεία Τροφίμων.

Κυριτσάκης, Α. 2007 .Ελαιόλαδο Συμβατικό και Βιολογικό Βρώσιμη Ελιά – Πάστα Ελιάς. Θεσσαλονίκη,

Κυριτσάκης, Α., 1984. Εργαστηριακές Ασκήσεις Τεχνολογίας και Ποιοτικού Ελέγχου Λιπαρών Υλών. Θεσσαλονίκη.

Ματσατσίνης, Γ., 2004. Προϊόντα επεξεργασίας ελαιοκάρπου. Καλαμάτα

Ίδρυμα Ευγενίδου., 1954. Τεχνολογία Τροφίμων.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

E.U.R No 2568/91 d.d July , Annex XVII. Determination of stigmastadienes in vegetable oils, (1991).

Fedeli E, Olive Oil Technology, (1993).

Kiosseoglou, B., Vlachopoulou, I. and Boskou, D., Esterified 4-monomethyl and 4,4 dimethyl-sterols in some vegetable oils, (1987).

Ranalli, A. , Carotenoids in virgine olive oils. Effect on technology, (1992).

Tuck, K. and Hayball, P. , Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects. Journal of Nutritional Biochemistry, 13, 636-639, (2002).

ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΛΙΠΑΡΕΣ ΥΛΕΣ

http://www.foodbites.eu/j15/index.php?option=com_content&view=article&id=770%3A2012-03-25-12-07-33&catid=117%3A2012-02-27-17-16-46&Itemid=73&lang=el
(15-07-2012)

http://www.foodbites.eu/j15/index.php?option=com_content&view=article&id=813%3A2012-03-26-17-26-21&catid=117%3A2012-02-27-17-16-46&Itemid=73&lang=el
(15-07-2012)

ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΟΞΙΝΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΣΕ BIONTIZEA

[http://www.agroenergy.gr/sites/default/files/downloads/200307_biodiesel_esterificati on_2nd_biofuels.pdf](http://www.agroenergy.gr/sites/default/files/downloads/200307_biodiesel_esterificati%20on_2nd_biofuels.pdf) (10-08-2012).