



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ



**«Μελέτη των ποιοτικών χαρακτηριστικών  
θερμικά κατεργασμένων ελαίων  
(ελαιόλαδο & σησαμέλαιο) με και χωρίς την  
προσθήκη αρωματικών φυτών  
(δενδρολίβανο & εστραγκόν)»**

**ΤΣΑΚΙΡΗ ΑΣΗΜΙΝΑ Α.Μ.: 1167**

Ιωάννινα 2024

## **ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

1. Μπαδέκα Αναστασία, Αναπλ. Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας του Παν/μίου Ιωαννίνων (επιβλέπουσα).
2. Καραθάνος Βάιος, Καθηγητής Τμήματος Επιστήμης Διαιτολογίας - Διατροφής του Χαροκοπείου Πανεπιστημίου.
3. Χίου Αντωνία, Αναπλ. Καθηγήτρια Τμήματος Επιστήμης Διαιτολογίας - Διατροφής του Χαροκοπείου Πανεπιστημίου.



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής ήταν ο εμπλουτισμός ελαιολάδων (εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο και εξευγενισμένο) και σησαμελαίου με αρωματικά φυτά (δεντρολίβανο και εστραγκόν) έτσι ώστε να αυξηθεί η αντιοξειδωτική του δράση και να διαπιστωθεί αν ο εμπλουτισμός τους με τα βότανα τα προστατεύει από την θερμική οξείδωση κατά την διαδικασία του τηγανίσματος.

Το θέμα της μεταπτυχιακής διατριβής προτάθηκε από την κ. Μπαδέκα Αναστασία, Αναπλ. Καθηγήτρια του Τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η ερευνητική διαδικασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης και Τεχνολογίας Τροφίμων και στο φοιτητικό εργαστήριο Ανάλυσης Τροφίμων του Τμήματος Χημείας.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους συνέβαλαν στην εκπόνηση της εργασίας αυτής. Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου, κυρία Μπαδέκα Αναστασία για την έμπειρη καθοδήγηση και τα εύστοχα σχόλια καθ' όλη τη διάρκεια της έρευνας και της συγγραφής της εργασίας μου. Τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής για την τιμή που μου έκαναν να αξιολογήσουν την εργασία. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ. Κοσμά Ιωάννα για την πολύτιμη καθοδήγηση, τις συμβουλές της και τη βοήθειά της στο Εργαστήριο Χημείας Τροφίμων, καθώς και όλα τα μέλη του εργαστηρίου.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για όλη την στήριξη που μου πρόσφεραν έτσι ώστε να μπορέσω να φέρω εις πέρας την παρούσα έρευνα και να ολοκληρώσω τις σπουδές μου.

## **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Σχεδόν σε όλα τα τρόφιμα προστίθενται διάφορα αντιοξειδωτικά φυσικά ή χημικά με σκοπό να αυξηθεί η αντιοξειδωτική τους δράση και να επιμηκυνθεί η ανθεκτικότητά τους κατά την έκθεσή τους, σε ορισμένους περιβαλλοντικούς παράγοντες.

Ο στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής ήταν να διαπιστωθεί εάν μετά τον εμπλουτισμό των ελαιολάδων (εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο και εξευγενισμένο) και σησαμελαίου με αρωματικά φυτά (δεντρολίβανο και εστραγκόν) αυξήθηκε η αντιοξειδωτική τους δράση και αν ο εμπλουτισμός τους με τα βότανα τα προστατεύει από τη θερμική οξείδωση κατά τη διαδικασία του τηγανίσματος.

Για τη διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν 2 είδη ελαιολάδου (εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο και εξευγενισμένο ελαιόλαδο) και σησαμέλαιο στα οποία προστέθηκαν φύλλα αποξηραμένου δεντρολίβανου και εστραγκόν. Μετά την προσθήκη των βοτάνων, τα έλαια (αρωματισμένα και μη) θερμάνθηκαν στους 180°C (θερμοκρασία τηγανίσματος) για 10, 20 και 40 λεπτά διαδοχικά. Πριν και μετά τη θέρμανση έγιναν οι εξής αναλύσεις για τα ακόλουθα ποιοτικά χαρακτηριστικά: ελεύθερη οξύτητα, αριθμός υπεροξειδίων,  $K_{270}$ ,  $K_{232}$ , ΔK, τιμή π-ανισιδίνης, τιμή Totox, % ποσοστό λιπαρών οξέων (μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων), ποσοστό δέσμευσης ελευθέρων ριζών (DPPH), συγκέντρωση ολικών φαινολικών συστατικών, χλωροφύλλες και καροτενοειδή.

Μετά τον εμπλουτισμό των ελαίων με αρωματικά φυτά οι τιμές της οξύτητας και του αριθμού υπεροξειδίων παρέμειναν σχετικά σταθερές για τα 2 είδη ελαιόλαδου, ενώ για το σησαμέλαιο παρατηρήθηκε αύξηση. Οι τιμές  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  και ΔK μειώθηκαν και το ολικό φαινολικό περιεχόμενο, το ποσοστό δέσμευσης της ρίζας DPPH, η συγκέντρωση των χρωστικών (χλωροφύλλες καροτινοειδή) αυξήθηκε μετά την προσθήκη αρωματικών φυτών και για τα 3 είδη ελαίου. Τέλος η τιμή της π-ανισιδίνης, η τιμή totox, και τα ποσοστά των λιπαρών οξέων παρέμειναν σταθερά μετά την προσθήκη των αρωματικών φυτών.

Μετά τη θερμική κατεργασία των ελαίων οι τιμές της οξύτητας παρέμειναν σταθερές για τα δείγματα του ελαιόλαδου (με πρόσθετο και χωρίς) ενώ στο σησαμέλαιο αυξήθηκε συναρτήσει της θέρμανσης. Ο αριθμός υπεροξειδίων, οι τιμές των συντελεστών απόσβεσης  $K_{232}$ ,  $K_{270}$ , ΔK, οι τιμές της π-ανισιδίνης και οι τιμές totox αυξήθηκαν κατά τη θέρμανση για όλα τα δείγματα (με πρόσθετο και χωρίς) με τα δείγματα στα οποία είχε προστεθεί δεντρολίβανο να εμφανίζουν τη χαμηλότερη

τιμή μέχρι τα 20 λεπτά θέρμανσης. Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο, το ποσοστό δέσμευσης της ρίζας DPPH, η συγκέντρωση των χρωστικών (χλωροφύλλες καροτινοειδή), μειώθηκαν κατά τη θέρμανση για όλα τα δείγματα (με πρόσθετο και χωρίς) με τα δείγματα στα οποία είχε προστεθεί δεντρολίβανο να εμφανίζουν την υψηλότερη τιμή μέχρι τα 20 λεπτά θέρμανσης. Τα ποσοστά των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων (του παλμιτικού, του στεατικού, του ελαϊκού και του λινελαϊκού οξέος) για το εξευγενισμένο ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο και για το εξευγενισμένο ελαιόλαδο με δεντρολίβανο αυξομειώθηκε συναρτήσει του χρόνου θέρμανσης. Ο λόγος των εμβαδών των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων προς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα αυξήθηκε μετά την προσθήκη του δεντρολίβανου και του εστραγκόν. Για το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο το ποσοστό του ελαϊκού οξέος και ο λόγος του συνόλου του εμβαδών των μονοακόρεστων προς των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων αυξήθηκε συναρτήσει του χρόνου θέρμανσης. Στο σησαμέλαιο, τόσο με πρόσθετο όσο χωρίς, τα ποσοστά των λιπαρών οξέων δεν μεταβλήθηκαν με την αύξηση του χρόνου θέρμανσης.

Έτσι, τα γενικά συμπεράσματα που προκύπτουν είναι ότι η προσθήκη αρωματικών φυτών σε ελαιόλαδο και σησαμέλαιο ναι μεν προσδίδει κάποια ευχάριστα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά στα έλαια αλλά τα προστατεύει ως έναν βαθμό από τη θερμική οξείδωση μέχρι τα 20 λεπτά θέρμανσης στους 180°C.

## ***ABSTRACT***

Various natural or chemical antioxidants are added to almost all foods in order to increase their antioxidant activity and prolong their resistance when the foods exposed to certain environmental factors.

The aim of this master's thesis was to determine if after the enrichment of olive oils (extra virgin olive oil and refined) and sesame oil with aromatic plants (rosemary and tarragon) their antioxidant activity increased and if their enrichment with herbs protects them from thermal oxidation during the frying process.

To conduct the experiment, 2 types of olive oil (extra virgin olive oil and refined olive oil) and sesame oil were used to which dried rosemary and tarragon leaves were added. After the addition of the herbs, the oils (flavored and unflavored) were heated at 180°C (frying temperature) for 10, 20 and 40 minutes. Before and after heating, the following analyzes were performed for the following quality characteristics: free acidity, number of peroxides,  $K_{270}$ ,  $K_{232}$ ,  $\Delta K$ , p-anisidine value, Totox value, % percentage of fatty acids (fatty acid methyl esters), % percentage of free radical scavenging (DPPH), total phenolic content (FC), content of chlorophylls and carotenoids.

After the enrichment of the oils with aromatic plants, the values of the acidity and the number of peroxides remained relatively constant for the 2 types of olive oil, while an increase was observed for the sesame oil.  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  and DK values decreased and total phenolic content, DPPH radical scavenging percentage, pigments concentration (chlorophyll carotenoids) increased after the addition of aromatic plants for all 3 types of oil. Finally, the p-anisidine value, the totox value, and the percentages of fatty acids remained stable after the addition of the aromatic plants.

After the heat treatment of the oils, the acidity values remained constant for the olive oil samples (with and without additive), while in the sesame oil it was increased as a function of heating time. The number of peroxides, extinction coefficient values  $K_{232}$ ,  $K_{270}$ ,  $\Delta K$ , p-anisidine values and totox values increased during heating for all samples (with and without additive) with rosemary added samples showing the lower price up to 20 minutes of heating. Total phenolic content, DPPH radical scavenging percentage, pigments' concentration (chlorophylls and carotenoids), decreased during heating for all samples (with and without additive) with rosemary added samples

showing the highest value up to 20 minutes of heating. The percentages of fatty acid methyl esters (palmitic, stearic, oleic and linoleic acids) for the refined olive oil without additive and for the refined olive oil with rosemary increased and decreased as a function of the heating time. The ratio of the areas of monounsaturated fatty acids to polyunsaturated fatty acids increased after the addition of rosemary and tarragon. For the extra virgin olive oil without additive, the percentage of oleic acid and the ratio of the total area of monounsaturated to polyunsaturated fatty acids increased as a function of heating time. In sesame oil, both with and without additives, the percentages of fatty acids did not change with the heating time.

Thus, the general conclusions are that the addition of aromatic plants to olive oil and sesame oil gives some pleasant organoleptic characteristics to the oils and protects them to a certain extent from thermal oxidation up to 20 minutes of heating at 180°C.



## Πίνακας περιεχομένων

Θεωρητικό μέρος .....	0
Κεφάλαιο 1 .....	1
1.1 Ελαιόλαδο .....	1
1.2 Στάδια Παραλαβής Ελαιολάδου.....	1
1.3 Κατηγορίες ελαιολάδου .....	2
1.4 Σύσταση ελαιολάδου .....	3
1.4.1 Σαπωνοποιήσιμο Κλάσμα .....	4
1.4.1.1 Λιπαρά οξέα, τριγλυκερίδια και γλυκερίδια.....	4
1.4.2 Ασαπυνοποίητο κλάσμα .....	7
1.4.2.1 Φαινολικές ενώσεις.....	7
1.4.2.2 Χρωστικές .....	8
1.4.2.3 Άλλα συστατικά του ελαιολάδου.....	9
1.4.2.3.1 Υδρογονάνθρακες .....	9
1.4.2.3.2 Στερόλες .....	9
1.4.2.3.3 Τοκοφερόλες.....	10
1.4.2.3.4 Αλειφατικές και αρωματικές αλκοόλες.....	11
1.4.2.3.5 Μη γλυκεριδικοί εστέρες.....	12
1.4.2.3.6 Τριτερπενικές αλκοόλες .....	13
1.4.2.3.7 Πτητικές ενώσεις και ενώσεις αρώματος .....	13
1.5 Ποιοτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου .....	14
Κεφάλαιο 2 .....	17
2.1 Σησαμέλαιο.....	17
2.2 Τρόποι παραγωγής σησαμελαίου .....	17
2.2.1. Αποφλοιώση.....	19
2.2.2. Ψήσιμο .....	20
2.2.2.1. Επίδραση του ψησίματος στην αντιοξειδωτική δράση .....	20
2.3 Σύσταση σησαμελαίου .....	20
2.3.1 Λιπαρά οξέα.....	20
2.3.2 Λιγνάνες.....	21
2.3.3 Στερόλες.....	24
2.3.4 Τοκοφερόλες .....	24
2.3.5 Ενώσεις αρώματος.....	24
2.3.6 Χρωστικές .....	25
2.3.7 Συστατικά που συμβάλουν στη σταθερότητά του .....	25
Κεφάλαιο 3 .....	26
Αρωματικά φυτά.....	26

3.1 Δεντρολίβανο .....	26
3.1.1 Γεύση και άρωμα.....	26
3.1.2 Χημική σύσταση.....	27
3.1.3 Χρήσεις.....	27
3.1.3.1 Επεξεργασία τροφίμων .....	27
3.1.3.2 Άλλες χρήσεις.....	27
3.1.4 Αντιοξειδωτική δράση.....	28
3.2 Εστραγκόν .....	29
3.2.1 Γεύση και άρωμα.....	29
3.2.2 Χημική σύσταση.....	29
3.2.2 Χρήσεις.....	29
3.2.3 Αντιοξειδωτικές ιδιότητες.....	30
Κεφάλαιο 4 .....	32
Οξείδωση ελαίων .....	32
4.1 Οξείδωση λιπαρών οξέων.....	32
4.2 Μηχανισμοί οξείδωσης των λιπιδίων .....	32
4.2.1 Αυτοοξείδωση .....	32
4.2.1.1 Σχηματισμός των υδροϋπεροξειδίων .....	34
4.2.1.2 Πτητικές και ενώσεις αρώματος που παράγονται κατά τη διάρκεια της οξείδωσης των ελαίων .....	35
4.2.2 Ενζυμική οξείδωση.....	37
4.2.3 Φωτο-οξείδωση .....	37
4.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα οξείδωσης των λιπιδίων .....	37
Πειραματικό μέρος.....	37
Κεφάλαιο 5 .....	38
Υλικά και Μέθοδοι .....	38
5.1. Δείγματα ελαίων και φυτά με αντιοξειδωτική δράση.....	38
5.2 Αντιδραστήρια .....	39
5.3 Όργανα και συσκευές .....	40
5.3.1. Φασματοφωτόμετρο UV-Vis (υπεριώδες – ορατό).....	40
5.3.2. Αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID).....	41
5.4 Πειραματικές Μέθοδοι .....	41
5.4.1. Προσδιορισμός της οξύτητας .....	41
5.4.2. Προσδιορισμός ειδικών συντελεστών απορρόφησης $K_{232}$ , $K_{270}$ .....	41
5.4.3. Χρωστικές .....	42
5.4.4. Αριθμός υπεροξειδίων .....	43
5.4.5. Τιμή της π-Ανισιδίνης.....	44

5.4.6. Τιμή Totox.....	46
5.4.7 Προσδιορισμός ολικού φαινολικού περιεχομένου (TPC).....	46
5.4.8. Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής δράσης DPPH.....	48
5.4.9. Προσδιορισμός του προφίλ λιπαρών οξέων με GC-FID.....	49
5.4.10 Στατιστική ανάλυση.....	50
Αποτελέσματα - Συζήτηση.....	50
Κεφάλαιο 6.....	51
6.1. Προσδιορισμός των ελευθέρων λιπαρών οξέων (ογκομετρούμενη οξύτητα).....	51
6.2. Προσδιορισμός του αριθμού υπεροξειδίων.....	55
6.3 Προσδιορισμός σταθερών K <sub>232</sub> , K <sub>270</sub> , ΔK.....	60
6.4. Προσδιορισμός της τιμής της π-ανισιδίνης.....	65
6.5 Προσδιορισμός της τιμής Totox.....	68
6.6.Μέτρηση ολικού φαινολικού περιεχομένου.....	72
6.7 Μέτρηση αντιοξειδωτικής δράσης.....	76
6.8. Μέτρηση χρωστικών.....	79
6.9. Προσδιορισμός των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων.....	83
6.11. Συμπεράσματα.....	102
Βιβλιογραφία.....	105

# Θεωρητικό μέρος

# Κεφάλαιο 1

---

## 1.1 Ελαιόλαδο

«Ελαιόλαδο» χαρακτηρίζεται το έλαιο που λαμβάνεται από τους καρπούς της Ευρωπαϊκής ελιάς (*olea europaea*) αποκλειστικά με μηχανικά μέσα και με φυσικές μεθόδους σε θερμοκρασίες που να μην προκαλούν αλλοίωση του ελαίου. Ελιά ονομάζονται περίπου 35 είδη αειθαλών θάμνων και δένδρων του γένους *Olea*, της οικογένειας *Olaeceae* που προέρχονται από τροπικές και θερμές περιοχές. Το πλέον δημοφιλές είδος ελιάς που είναι γνωστό για τους εδώδιμους καρπούς του είναι το *Olea europaea*. Το ύψος του ελαιόδεντρου μπορεί να ποικίλει από 3 έως 20 μέτρα ανάλογα με το υποείδος στο οποίο ανήκει και τις περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες έχει καλλιεργηθεί. Τα χαμηλότερα ελαιόδεντρα ύψους 4 με 5 μέτρων είναι τα πιο δημοφιλή, καθώς διευκολύνουν τους αγροτικούς χειρισμούς (καλλιέργεια και συγκομιδή) στις χώρες που είναι γνωστές για την παραγωγή ελαιολάδου (Boskou, 2006).

Στην Ελλάδα η μεγαλύτερη καλλιέργεια ελαιόδεντρων και παραγωγή ελαιολάδου γίνεται στις παράκτιες περιοχές της χώρας, στην Κρήτη, στην Πελοπόννησο, στα νησιά του Ανατολικού Αιγαίου, όπως η Λέσβος, η Σάμος και η Θάσος, καθώς και στα νησιά του Ιονίου. Επίσης η ελιά καλλιεργείται και στην Κύπρο (Boskou, 2006).

## 1.2 Στάδια Παραλαβής Ελαιολάδου

Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά τα τέσσερα βασικά στάδια επεξεργασίας των ελαιόκαρπων στις σύγχρονες μονάδες παραγωγής ελαιολάδου:

- Καθαρισμός των καρπών της ελιάς (απομάκρυνση φύλλων και ξένων σωμάτων και πλύσιμο καρπού)
- Προετοιμασία της πάστας ελιάς (σύνθλιψη, μάλαξη)
- Διαχωρισμός στερεής (ελαιοπυρήνας) και υγρής φάσης (ελαιώδης μούστος και υγρά λύματα)
- Διαχωρισμός υγρής φάσης (ελαιόλαδο και κατσίγαρος) (Boskou, 2006).

Στα ελαιοτριβεία και στα εργοστάσια παραγωγής ελαιολάδου η μηχανική επεξεργασία των καρπών της ελιάς γίνεται με τα εξής συστήματα:

- Πίεση

Είναι η πιο παραδοσιακή μέθοδος και χρησιμοποιούνταν για πολλούς αιώνες. Η πίεση που ασκείται στην πάστα της ελιάς υπό κατάλληλες συνθήκες προκαλεί τον διαχωρισμό της υγρής φάσης (ελαιόλαδο και νερό) από την στερεά (ελαιοπυρήνας) (Di Giovanacchino, 2013).



- Διήθηση

Η μέθοδος της διήθησης βασίζεται στη διαφορά της επιφανειακής τάσης μεταξύ του ελαίου και του νερού. Η διαφορά αυτή επιτρέπει σε μία ατσάλινη λεπίδα που εμβαπτίζεται στην πάστα ελιάς να καλύπτεται επιλεκτικά με το λάδι. Όταν η ατσάλινη λεπίδα αποσύρεται, το ελαιόλαδο στάζει και διαχωρίζεται από τις άλλες φάσεις δημιουργώντας μία ροή ελαιώδους μούστου. Αυτό οφείλεται στο ότι το ελαιόλαδο έχει μικρότερη διεπιφανειακή τάση από το νερό παρουσία των στερεών της πάστας ελιάς. (Di Giovanacchino, 2013)

- Φυγοκέντρηση

Η φυγοκέντρηση είναι μία συνεχής διαδικασία, η οποία διαχωρίζει το ελαιόλαδο από τις δύο άλλες φάσεις της πάστας ελιάς, δηλαδή την υγρή (υγρά απόβλητα) και τη στερεά (ελαιοπυρήνας), μέσω της φυγόκεντρου δυνάμεως. Η μέθοδος της φυγοκέντρησης διακρίνεται σε



φυγοκέντρηση με διαχωρισμό τριών φάσεων και σε φυγοκέντρηση με διαχωρισμό δύο φάσεων (Di Giovanacchino, 2013)

### 1.3 Κατηγορίες ελαιολάδου

Σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών (2018), το ελαιόλαδο μπορεί να κατηγοριοποιηθεί στις εξής κατηγορίες:

#### 1. Παρθένα ελαιόλαδα

Έλαια που λαμβάνονται από τον ελαιόκαρπο αποκλειστικά με μηχανικές ή άλλες φυσικές μεθόδους υπό συνθήκες ιδίως θερμικές, οι οποίες δεν συνεπάγονται αλλοίωση του ελαίου και τα οποία δεν έχουν υποστεί άλλη επεξεργασία πλην της πλύσης, της καθίζησης, της φυγοκέντρησης και της διήθησης, εξαιρουμένων των

ελαίων που έχουν ληφθεί μετά από επεξεργασία με διαλύτη ή με μεθόδους επανεστεροποίησης και κάθε μίγματος με έλαια άλλης φύσης.

Τα έλαια αυτά κατατάσσονται στις ακόλουθες κατηγορίες και λαμβάνουν τις ακόλουθες ονομασίες:

α) Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο: παρθένο ελαιόλαδο του οποίου η ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, είναι  $\leq 0,8$  g ελαϊκού οξέος ανά 100 g ελαίου, ο αριθμός υπεροξειδίων  $\leq 20$  mEq O<sub>2</sub> / kg, η σταθερά K<sub>270</sub> είναι  $\leq 0,22$ , η σταθερά K<sub>232</sub> είναι  $\leq 2,50$  και η σταθερά ΔK  $\leq 0,01$ .

β) Παρθένο ελαιόλαδο: παρθένο ελαιόλαδο του οποίου η ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, είναι  $\leq 2$  g ελαϊκού οξέος ανά 100 g ελαίου, ο αριθμός υπεροξειδίων  $\leq 20$  mEq O<sub>2</sub> / kg, η σταθερά K<sub>270</sub> είναι  $\leq 0,25$ , η σταθερά K<sub>232</sub> είναι  $\leq 2,60$  και η σταθερά ΔK  $\leq 0,01$ .

γ) Μειονεκτικό (LAMPANTE) παρθένο ελαιόλαδο: του οποίου η ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, είναι  $>2$  g ελαϊκού οξέος ανά 100 g ελαίου.

## **2. Εξευγενισμένο (ραφινέ) ελαιόλαδο**

Ελαιόλαδο λαμβανόμενο από εξευγενισμό παρθένου ελαιολάδου, του οποίου η ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, είναι  $\leq 0,3$  g ελαϊκού οξέος ανά 100 g ελαίου, ο αριθμός υπεροξειδίων  $\leq 5$  mEqO<sub>2</sub> / kg, η σταθερά K<sub>270</sub> είναι  $\leq 1,10$ , η σταθερά ΔK  $\leq 0,16$ .

## **3.Ελαιόλαδο**

Ελαιόλαδο προερχόμενο από ανάμιξη εξευγενισμένου ελαιολάδου και παρθένου ελαιολάδου εξαιρουμένου του μειονεκτικού, του οποίου η ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, είναι  $\leq 1,0$  g ελαϊκού οξέος ανά 100 g ελαίου ο αριθμός υπεροξειδίων  $\leq 15$  mEq O<sub>2</sub> / kg, η σταθερά K<sub>270</sub> είναι  $\leq 0,90$ , η σταθερά ΔK  $\leq 0,15$ .(Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ. 2568/91 )

## **1.4 Σύσταση ελαιολάδου**

### **Εισαγωγή**

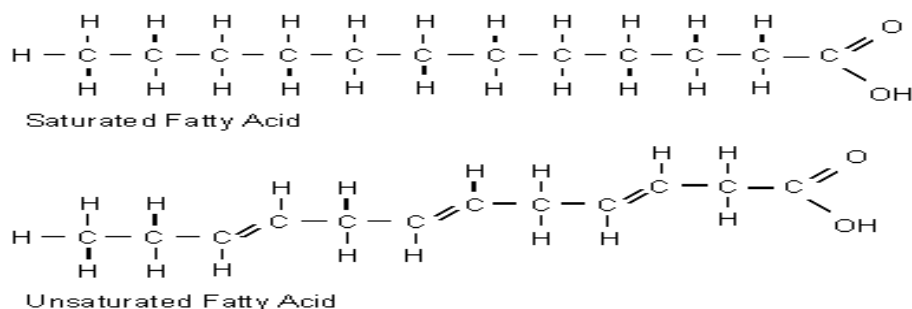
Το ελαιόλαδο αποτελείται κατά κύριο λόγο από τριγλυκερίδια (~ 99%) και δευτερευόντως από ελεύθερα λιπαρά οξέα, μονο- και διγλυκερίδια και άλλα συστατικά όπως υδρογονάνθρακες, στερόλες, αλειφατικές αλκοόλες, τοκοφερόλες

και χρωστικές ουσίες. Περιέχει επίσης πληθώρα φαινολικών και πτητικών ενώσεων. Ορισμένες από τις οποίες συμβάλλουν στο μοναδικό χαρακτήρα του ελαιολάδου (Ramírez-Tortosa et al., 2006).

Τα συστατικά του ελαιολάδου διακρίνονται στο σαπωνοποιήσιμο και στο ασαπωνοποιήτο κλάσμα. Στο σαπωνοποιήσιμο κλάσμα ανήκουν τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα τριγλυκερίδια, τα διγλυκερίδια και τα μονογλυκερίδια. Ενώ στο ασαπωνοποιήτο κλάσμα ανήκουν οι υδρογονάνθρακες (σκουαλένιο, τερπενικές αλκοόλες, στερόλες), οι χρωστικές (χλωροφύλλη α και β, καροτινοειδή, ξανθοφύλλη, λυκοπένιο), τα φωσφολιπίδια, οι τοκοφερόλες και οι φαινολικές ενώσεις. Το ασαπωνοποιήτο μέρος αποτελεί περίπου το 1% της σύστασης του ελαιολάδου (Ramírez-Tortosa et al., 2006).

### 1.4.1 Σαπωνοποιήσιμο Κλάσμα

#### 1.4.1.1 Λιπαρά οξέα, τριγλυκερίδια και γλυκερίδια



**Εικόνα 1.1** Κορεσμένα και ακόρεστα λιπαρά οξέα

Τα λιπαρά οξέα έχουν τον γενικό τύπο  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  όπου το  $n$  είναι ένας ζυγός αριθμός μεταξύ 12 και 22. Εάν δεν υπάρχουν διπλοί δεσμοί, το μόριο ονομάζεται κορεσμένο λιπαρό οξύ. Εάν μια αλυσίδα περιέχει διπλούς δεσμούς, ονομάζεται ακόρεστο λιπαρό οξύ. Ένας διπλός δεσμός κάνει ένα μονοακόρεστο λιπαρό οξύ. Περισσότεροι από ένας διπλοί δεσμοί κάνουν ένα πολυακόρεστο λιπαρό οξύ.

Τα λιπαρά οξέα που υπάρχουν στο ελαιόλαδο είναι το παλμιτικό ( $\text{C16:0}$ ), το παλμιτελαϊκό ( $\text{C16:1}$ ), το στεατικό ( $\text{C18:0}$ ), το ελαϊκό ( $\text{C18:1}$ ), το λινελαϊκό ( $\text{C18:2}$ ) και το λινολενικό ( $\text{C18:3}$ ). Το μυριστικό ( $\text{C14:0}$ ), το δεκαεπτανικό και το εικοσανικό οξύ βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες. Τα περισσότερα από αυτά τα λιπαρά οξέα βρίσκονται στο ελαιόλαδο με τη μορφή τριγλυκεριδίων. (Boskou et al. 2006)



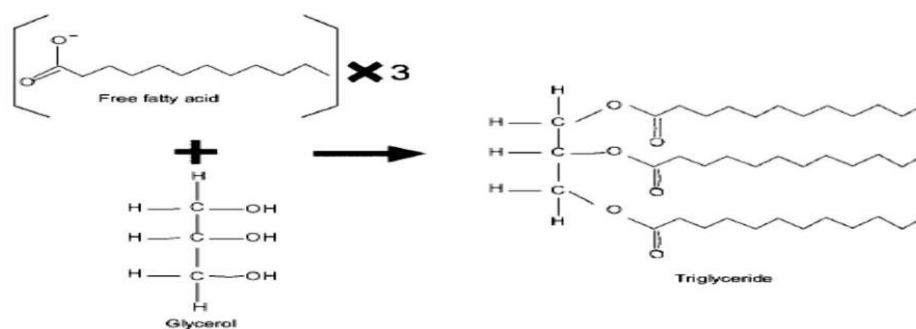
Η αναλογία των λιπαρών οξέων μπορεί να διαφέρει από δείγμα σε δείγμα, ανάλογα με τη ζώνη παραγωγής, το γεωγραφικό πλάτος, το κλίμα, την ποικιλία και το στάδιο ωριμότητας των καρπών (Boskou et al. 2006).

**Πίνακας 1.1** Σύσταση ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα (Καν.Ε.Ε. 1989/2003)

Λιπαρά οξέα					
Ακόρεστα		Περιεκτικότητα(%)	Κορεσμένα		Περιεκτικότητα(%)
Ελαϊκό	18:1	55,0-83,0	Παλμιτικό	16:0	7,5-20,0
Λινελαϊκό(ω-6)	18:2	3,5-21,0	Στεατικό	18:0	0,5-5,0
Παλμιτελαϊκό	16:1	0,3-3,5	Μυριστικό	14:0	≤0,05
Λινολενικό(ω-3)	18:3	≤ 1,0	Λιγνοκηρικό	24:0	≤0,2
Δεκαεπταενικό	17:1	≤ 0,3	Αραχνικό	20:0	≤0,6
Γαδελαιϊκό ή εικοσαενικό	20:1	≤ 0,4	Δεκαεπτανικό	17:0	≤0,3
			Βεχενικό	22:0	≤0,2

Το ελαιόλαδο περιέχει περισσότερο ελαϊκό οξύ και λιγότερο λινελαϊκό και λινολενικό οξύ από άλλα φυτικά έλαια, δηλαδή περισσότερο μονοακόρεστα απ' ό τι πολυακόρεστα λιπαρά οξέα. Αυτό καθιστά το ελαιόλαδο πιο ανθεκτικό στην οξείδωση γιατί γενικά, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των διπλών δεσμών στο λιπαρό οξύ, τόσο πιο ασταθές στη θερμότητα, το φως και σε άλλους παράγοντες είναι το έλαιο.

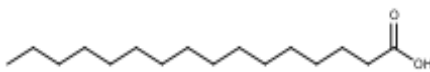
Τα τριγλυκερίδια προέρχονται από τη φυσική εστεροποίηση τριών μορίων λιπαρών οξέων με ένα μόριο γλυκερόλης.



**Εικόνα 1.2** Δομή των τριγλυκεριδίων

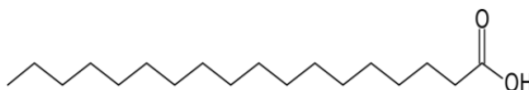
Τα κύρια λιπαρά οξέα στα γλυκερίδια ελαιολάδου είναι:

**Παλμιτικό οξύ (C16:0)**, ένα κορεσμένο λιπαρό οξύ που αποτελεί το 7,5 έως 20% του ελαιολάδου.



**Εικόνα 1.3** Δομή παλμιτικού οξέος

**Στεατικό οξύ (C18:0)**, ένα κορεσμένο λιπαρό οξύ που αποτελεί το 0,5 έως 5% του ελαιολάδου.

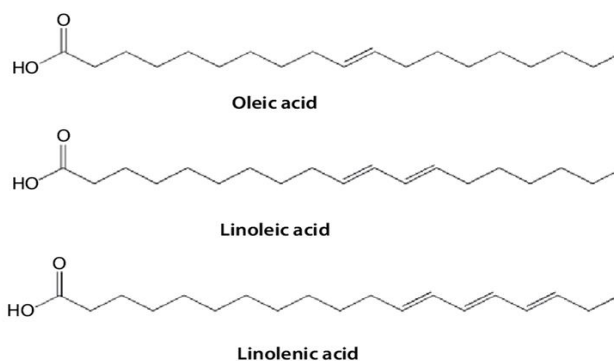


**Εικόνα 1.4** Δομή στεατικού οξέος

**Ελαϊκό οξύ (C18:1)**, ένα μονοακόρεστο ωμέγα-9 λιπαρό οξύ που αποτελεί το 55 έως 85% του ελαιολάδου.

**Λινελαϊκό οξύ (C18:2)**, ένα πολυακόρεστο λιπαρό οξύ ω-6 που αποτελεί περίπου 7,5 έως 20% του ελαιολάδου.

**Λινολενικό οξύ (C18:3)**, (συγκεκριμένα άλφα-λινολενικό οξύ), ένα πολυακόρεστο ω-3 λιπαρό οξύ που αποτελεί το 0,0-1,5% του ελαιολάδου. (Boskou,2011)



**Εικόνα 1.5** Δομή ελαϊκού, λινελαϊκού και λινολενικού οξέος

Τα τριγλυκερίδια συνήθως αποτελούνται από ένα μίγμα τριών λιπαρών οξέων. Το πιο διαδεδομένο στο ελαιόλαδο είναι το τριελαϊκό τριγλυκερίδιο (OOO), ακολουθούμενο, κατά σειρά εμφάνισης, από παλμιτικό-ελαϊκό-ελαϊκό (POO), έπειτα από ελαϊκό-ελαϊκό-λινολεϊκό (POL), στη συνέχεια στεατικό-ελαϊκό-ελαϊκό (SOO), και ούτω καθεξής (Ramírez-Tortosa et al., 2006).

Η παρουσία μερικών γλυκεριδίων στο ελαιόλαδο οφείλεται είτε στην ατελή βιοσύνθεση της τριακυλογλυκερόλης ή σε υδρολυτικές αντιδράσεις. Στο παρθένο ελαιόλαδο, η συγκέντρωση των διακυλογλυκερών κυμαίνεται από 1-2,8%, ενώ οι μονοακυλογλυκερόλες υπάρχουν σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα (λιγότερο από 0,25%). Οι συνθήκες αποθήκευσης επηρεάζουν τη κατανομή των λιπαρών οξέων. Οι 1,2 διακυλο-γλυκερόλες που υπάρχουν στο φρέσκο ελαιόλαδο τείνουν να ισομερίζονται στις πιο σταθερές 1,3-διακυλογλυκερόλες. Η έκταση αυτής της αναδιάταξης παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ηλικία και τις συνθήκες αποθήκευσης του ελαίου (Boskou,2011).

## **1.4.2 Ασαπωνοποίητο κλάσμα**

### **1.4.2.1 Φαινολικές ενώσεις**

Οι πολυφαινόλες στο ελαιόλαδο είναι φυσικά αντιοξειδωτικά που συμβάλλουν τόσο στη γεύση του όσο και στην αντοχή του στην οξείδωση. Έχει αποδειχθεί ότι έχουν μια σειρά ευεργετικών αποτελεσμάτων στην υγεία του ανθρώπου. Η περιεκτικότητα πολυφαινολών καθορίζεται από πολλούς παράγοντες στους οποίους περιλαμβάνονται: η ποικιλία, ο χρόνος συλλογής, οι συνθήκες εκχύλισης, οι συνθήκες αποθήκευσης ο εξευγενισμός (Boskou, 2011).

Ενώσεις που εμφανίζονται συχνά σε καταλόγους πολυφαινολών ελαιολάδου είναι: το 4-ακετοξυ-αιθυλο-1,2-διυδροξυβενζόλιο, η 1-ακετοξυ-πινόρεσινόλη, η απιγενίνη, το καφεϊκό οξύ, το κινναμωμικό οξύ, το ο- και p-κουμαρικό οξύ, το φερουλικό οξύ, το γαλλικό οξύ, το ομοβανιλικό οξύ, το p-υδροξυβενζοϊκό οξύ, το p-υδροξυφαινυλοξικό οξύ, η υδροξυτυροσόλη, η λουτεολίνη, η ελαιοβροπαΐνη, η πινόρεσινόλη, το σιναπικό οξύ, το συριγγικό οξύ, η τυροσόλη, το βανιλικό οξύ και η βανιλίνη (Boskou, 2011).

Η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη αναφέρονται ως τα κυριότερα συστατικά του ελαιολάδου. Η περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες διαφέρει από έλαιο σε έλαιο. Έχει αναφερθεί μεγάλο εύρος τιμών (50-1000 mg/kg), αλλά οι τιμές κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 100 και 300 mg/kg (Boskou, 2011).

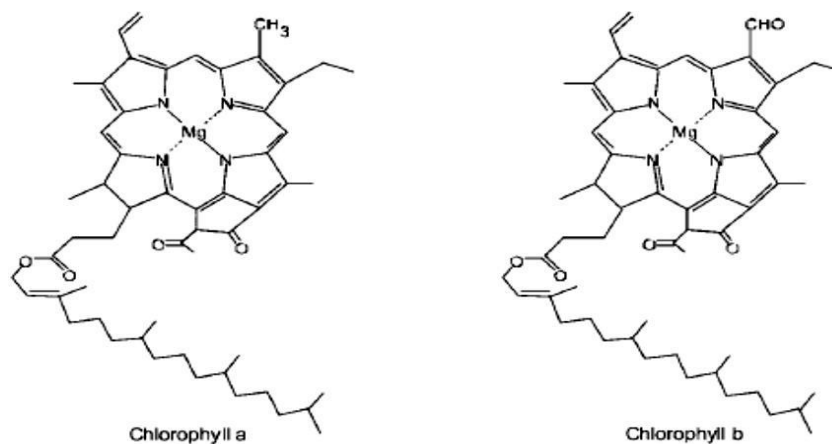
Όταν το περιεχόμενο των φαινολικών ενώσεων υπερβαίνει τα 300 mg/kg, το λάδι μπορεί να έχει πικρή γεύση. Ο σχηματισμός 4-βινυλοφαινόλης από το p-κουμαρικό οξύ με αποκαρβοξυλίωση ή η παρουσία εστέρων του κινναμωμικού οξέος μπορεί επίσης συμβάλλουν στη γεύση με αρνητικό τρόπο. Ωστόσο, το υψηλό

περιεχόμενο σε πολυφαινόλες συμβάλει θετικά στη διάρκεια ζωής του ελαίου και τη σταθερότητά του (Boskou, 2011).

#### 1.4.2.2 Χρωστικές

Το χρώμα του παρθένου ελαιολάδου είναι αποτέλεσμα των πράσινων και κίτρινων αποχρώσεων που οφείλονται στην παρουσία χλωροφυλλών και καροτινοειδών. Οι χρωστικές επηρεάζονται από την ποικιλία της ελιάς, τον βαθμό ωρίμανσης, τη ζώνη παραγωγής, τη μέθοδο εκχύλισης και τις συνθήκες αποθήκευσης (Boskou et al., 2006).

Οι κύριες χρωστικές ουσίες του ελαιολάδου είναι οι χλωροφύλλες. Οι α- και β-χλωροφύλλες (Εικ. 1.6) και τα προϊόντα οξείδωσής τους, α και β φαιοφαιτίνη, είναι φυσικά συστατικά του ελαιολάδου και είναι υπεύθυνες για το πρασινωπό χρώμα του ελαίου. Στο παρθένο ελαιολάδο η συγκέντρωση των χλωροφυλλών κυμαίνεται από 1 έως 10 mg/kg και της φαιοφαιτίνης από 0,2 έως 24 mg/kg. (Ramírez-Tortosa et al. 2006) .

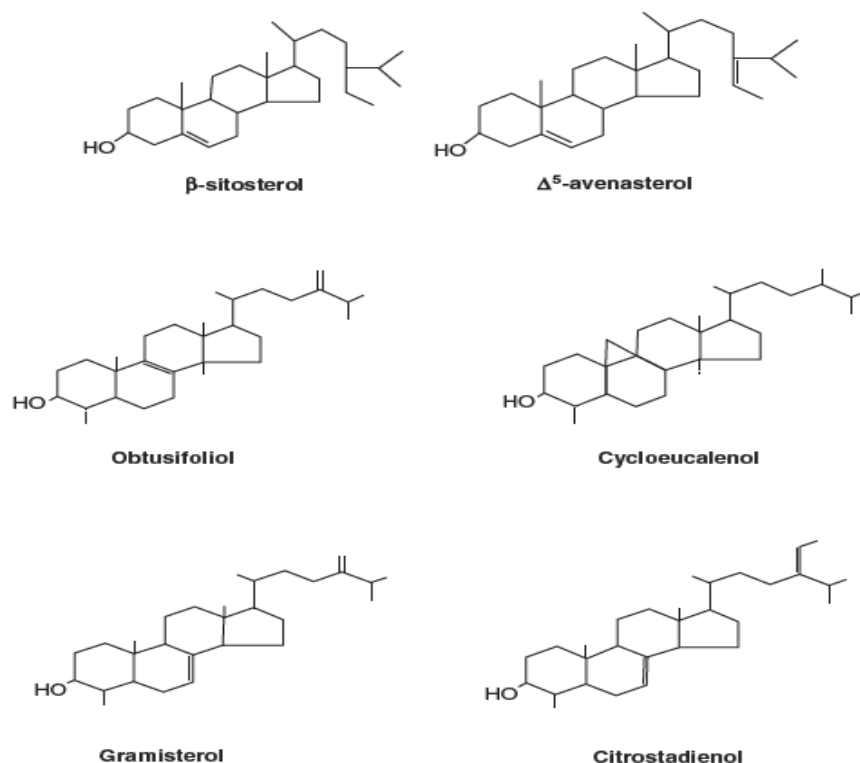


**Εικόνα 1.6** Δομή χλωροφύλλης α και β

Τα κύρια καροτενοειδή που υπάρχουν στο ελαιολάδο είναι το λυκοπένιο και το β-καροτένιο (Εικ. 1.7). Η παρουσία καροτενοειδών στο ελαιολάδο συνδέεται στενά με αυτή των πράσινων χρωστικών και επηρεάζεται από τους ίδιους παράγοντες.



mg/kg έως 4.939 mg/kg. Η ποσότητα των στερολών σε ένα έλαιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης ποιότητας και προέλευσης. Η μείωση του επιπέδου των στερολών κατά την αποθήκευση έχει σχέση με την αύξηση του αριθμού υπεροξειδίων (Ramírez-Tortosa et al., 2006).



**Εικόνα 1.9** Δομή κυριότερων στερολών στο ελαιόλαδο

#### 1.4.2.3.3 Τοκοφερόλες

Έρευνες σχετικά με την παρουσία και τα επίπεδα των τοκοφερολών σε παρθένα ελαιόλαδα έχουν δείξει ότι το α-ομόλογο αποτελεί το 90% της συνολικής περιεκτικότητας σε τοκοφερόλες. Η α-τοκοφερόλη βρίσκεται στην ελεύθερη μορφή. Τα επίπεδά της εξαρτώνται από την ποικιλία και τους τεχνολογικούς παράγοντες. Οι ορθές πρακτικές παραγωγής ελαιολάδου και τα προγράμματα έλεγχου ποιότητας που εφαρμόζονται στην Ευρωπαϊκή Ένωση για όλα τα βρώσιμα ελαιόλαδα δεν μειώνουν τα επίπεδα τοκοφερολών (Boskou et al., 2006).

Η ποσότητες της α-τοκοφερόλης κυμαίνονται από 54-365 mg/kg. Ενώ το ομόλογο της β-τοκοφερόλης (~10 mg/kg), της δ-τοκοφερόλης (~10 mg/kg) και της γ-τοκοφερόλης (~20 mg/kg) βρίσκονται σε χαμηλότερες ποσότητες. Η συγκέντρωση της τοκοφερόλης φαίνεται να μειώνεται στους ώριμους καρπούς. Αντίθετα τα

στοιχεία για την επίδραση του συστήματος εξαγωγής ποικίλλουν. Κατά την υδρογόνωση η απώλεια της τοκοφερόλης επιταχύνεται (Boskou et al., 2006).

#### 1.4.2.3.4 Αλειφατικές και αρωματικές αλκοόλες

Οι αλειφατικές και αρωματικές αλκοόλες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο βρίσκονται σε ελεύθερη και σε εστεροποιημένη μορφή. Οι σημαντικότερες είναι οι λιπαρές αλκοόλες και οι διτερπενικές αλκοόλες. Οι αλκανόλες και οι αλκενόλες με λιγότερα από δέκα άτομα άνθρακα στο μόριο τους και ορισμένες αρωματικές αλκοόλες (βενζυλική αλκοόλη και 2-φαινυλαιθανόλη), είναι συστατικά του πτητικού κλάσματος ελαιολάδου και είναι παρόντα με ελεύθερη και με εστεροποιημένη μορφή (Reiter and Lorbeer, 2001).

##### I. Λιπαρές αλκοόλες

Αυτή η κατηγορία δευτερευόντων συστατικών αποτελείται από γραμμικές κορεσμένες αλκοόλες με περισσότερα από 16 άτομα άνθρακα που υπάρχουν σε ελεύθερη και εστεροποιημένη μορφή. Οι κύριες λιπαρές αλκοόλες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο είναι η εικοσιδυονόλη, η τετρακοσανόλη, η εξακοσανόλη, και οκτακοσανόλη (Boskou et al., 2006).

Τα επίπεδα των ολικών λιπαρών αλκοολών στο παρθένο ελαιόλαδο συνήθως δεν υπερβαίνουν τα 250 mg/kg. Η τετρακοσανόλη και η εξακοσανόλη βρέθηκαν να υπάρχουν σε υψηλότερα επίπεδα από τις άλλες λιπαρές αλκοόλες. Η περιεκτικότητα σε λιπαρές αλκοόλες επηρεάζεται από την ποικιλία, το έτος συγκομιδής, την ωριμότητα των φρούτων και τον τρόπο επεξεργασίας (Boskou et al., 2006).

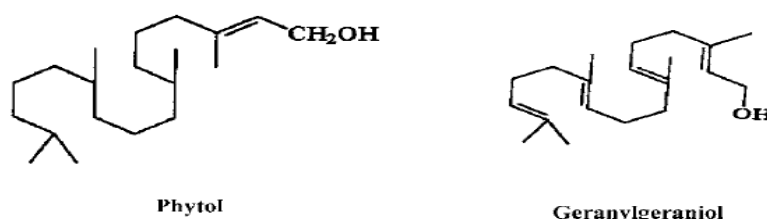
##### II. Κηροί

Οι εστέρες των λιπαρών αλκοολών με λιπαρά οξέα (κηροί) είναι σημαντικά συστατικά του ελαιολάδου επειδή μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κριτήριο για τη διαφοροποίηση διαφόρων τύπων ελαιολάδου. Οι κύριοι κηροί που ανιχνεύονται στο ελαιόλαδο είναι οι εστέρες ελαϊκού οξέος ή παλμιτικού οξέος με 36, 38, 40, 42, 44 και 46 άτομα άνθρακα. Υπάρχουν κηροί που περιέχουν μέχρι και 58 άτομα άνθρακα, έτσι λόγω του υψηλού μοριακού τους βάρους παρουσιάζουν σημείο τήξης υψηλότερο από 70°C. Οι κηροί βρίσκονται στον φλοιό της ελιάς και δρουν προστατευτικά, έναντι εντομολογικών προσβολών και της απώλειας υγρασίας από τον καρπό. Βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα πυρηνέλαια και στα ελαιόλαδα λαμπάντε (Ramírez-Tortosa et al., 2006).

Τα παρθένα ελαιόλαδα περιέχουν κηρούς σε επίπεδα χαμηλότερα από 150 mg / kg, ενώ στα εξευγενισμένα ελαιόλαδα η περιεκτικότητα σε κηρούς είναι μεγαλύτερη από 2.000 mg/kg. Η διαφορά αυτή χρησιμοποιείται επισήμως για τη διάκριση μεταξύ ελαιολάδου και εκχυλισμένου ελαιολάδου με διαλύτη. Η περιεκτικότητα σε κηρούς και η σύνθεσή τους επηρεάζονται από την καλλιέργεια, το έτος και την επεξεργασία (Boskou et al., 2006).

### III. Διτερπενικές αλκοόλες

Η φυτόλη και η γερανυλγερανιόλη είναι δύο ακυκλικά διτερπενοειδή (Εικ. 1.10) που περιέχονται στο κλάσμα των αλειφατικών αλκοολών του ελαιολάδου σε ελεύθερη και σε εστεροποιημένη μορφή (Boskou et al., 2006). Η φυτόλη, η οποία πιθανώς προέρχεται από τη χλωροφύλλη, έχει βρεθεί σε παρθένα ελαιόλαδα σε επίπεδα που κυμαίνονται από 25 έως 595 mg/kg (Aparicio and Luna, 2002).



**Εικόνα 1.10** Δομή της φυτόλης και της γερανυλγερανιόλης

Η γερανυλγερανιόλη αναφέρεται ότι υπάρχει στο παρθένο ελαιόλαδο σε επίπεδα χαμηλότερα από 50 mg/kg (Ranalli et al., 2000). Τα επίπεδά της χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση νοθείας στο παρθένο ελαιόλαδο. Οι εστέρες που εντοπίστηκαν στο κλάσμα των κηρών του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου είναι του δεκαοκτενικού, του εικοσανικού (αραχιδικού), εικοσιδουονικού (βεγενικού) και εικοσιτεσσερανικού (λιγνοκερικού) (Reiter and Lorbeer, 2001).

#### 1.4.2.3.5 Μη γλυκεριδικό εστέρες

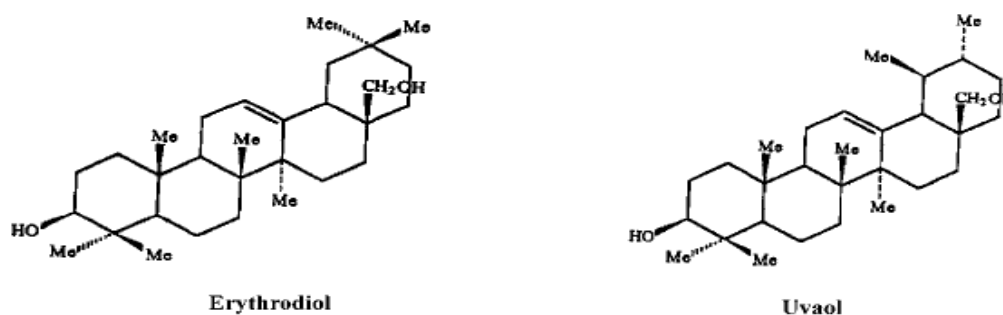
Τα περισσότερα από τα λιπαρά οξέα του ελαιολάδου είναι εστεροποιημένα με γλυκερόλη. Ωστόσο, μικρές ποσότητες αυτών των λιπαρών οξέων εστεροποιούνται με διαφορετικές αλκοολικές ενώσεις, όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη και ορισμένες αλκοόλες μακράς αλυσίδας. Επίσης τα λιπαρά οξέα σχηματίζουν εστέρες με στερόλες, όπως η β-σιτοστερόλη, η στιγμαστερόλη, η καμπεστερόλη και με τριτερπενικές αλκοόλες, όπως η τρι-κυκλο-αρτενόλη και η 24-μεθυλο-κυκλοαρτενόλη. Η συνολική περιεκτικότητα των μη γλυκεριδικών εστέρων στο



ελαιόλαδο κυμαίνεται στα 100-250 mg/kg (Ramírez-Tortosa et al., 2006).

#### 1.4.2.3.6 Τριτερπενικές αλκοόλες

Οι σημαντικότερες τριτερπενικές αλκοόλες του ελαιολάδου είναι δύο διυδροξυ-τερπένια, η ερυθροδιόλη και η ουβαόλη (Εικ. 1.11).



Εικόνα 1.11 Δομή της ερυθροδιόλης και της ουβαόλης

Η περιεκτικότητα των τριτερπενικών αλκοολών στο ελαιόλαδο κυμαίνεται στα 350-1.500 mg/kg. Η σύσταση και η συγκέντρωσή τους επηρεάζονται από την ποικιλία της ελιάς, το έτος συγκομιδής και την επεξεργασία του ελαιοκάρπου (Boskou et al., 2006).

#### 1.4.2.3.7 Πτητικές ενώσεις και ενώσεις αρώματος

Το ελαιόλαδο διαθέτει μια μοναδική θέση μεταξύ των φυτικών ελαίων λόγω του τρόπου εξαγωγής του και της παρουσίας πτητικών και μη πτητικών ενώσεων αρώματος.

Τα πιο σημαντικά συστατικά του αρώματος του ελαιολάδου είναι οι C6 αλδεΐδες και οι αλκοόλες που σχηματίζονται στους καρπούς από πολυακόρεστα λιπαρά οξέα κατά τη σύνθλιψη, στο πρώτο βήμα της επεξεργασίας. Ο φυτικός ιστός διασπάται και ξεκινά μια ακολουθία αντιδράσεων που καταλύονται από το ένζυμο λιποξυγενάση. Τα υδρουπεροξειδία που σχηματίζονται με οξείδωση πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (C18:2 και C18:3) αποσυντίθεται από μια συγκεκριμένη λύση, δίδοντας αλδεΐδες έξι ή εννέα ατόμων άνθρακα και C12 ή C9 οξο-οξέα. Οι σχηματιζόμενες αλδεΐδες μετασχηματίζονται στις αντίστοιχες αλκοόλες με αναγωγικά ένζυμα ή σε εξυλεστέρες

με ειδικές τρανσφεράσες. Οι σημαντικότερες κατηγορίες πτητικών είναι υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, αλδεΐδες, εστέρες, φαινόλες, παράγωγα φαινόλης, οξυγονωμένα τερπένια και παράγωγα φουρανίου.(Boskou, 2011).

Οι ενώσεις που συμβάλλουν κυρίως στη χαρακτηριστική οσμή της ελιάς στο λάδι είναι οι εξής:

- άρωμα πράσινου: (Z) -3-εξενάλη, εξάνιο, (E) -2-εξενάλη, (E) -3-εξεν-1-όλη
- φρουτώδες άρωμα: οξικός εξυλεστέρας, οξικός (Z) -3-εξενυλεστέρας, 2-μεθυλοπροπανικός εστέρας, 2-μεθυλοβουτανικός εστέρας (E) -2-δεκαενάλη, (E) -2-οκτενάλη, (Z) -3-εννεανάλη, (E)-2-δεκανάλη
- άρωμα γρασιδιού: εξανάλη, (Z) -3-εξεν-1-όλη
- άρωμα σαπουνιού: εννεανάλη, οκτανάλη
- άρωμα τηγανισμένου: 2,4-δεκαδιενάλη
- γλυκό άρωμα: φαινυλο αιθανόλη, φαινυλοακεταλδεΐδη, οξικός εξυλεστέρας
- στυπτικό-πικρό άρωμα: (E)-2-εξεν-1-όλη, (E)-2-εξενάλη

Σύμφωνα με τους Morales και Aparicio (2005), οι κύριοι συντελεστές της φρουτώδους γεύσης από τους καρπούς της ελιάς σε προχωρημένα στάδια ωρίμανσης είναι ο βουτανικός αιθυλεστέρας και επίσης το προπανικό και το βουτανικό οξύ.

## **1.5 Ποιοτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου**

### **Οξύτητα**

Η οξύτητα του ελαιολάδου οφείλεται στην παρουσία των ελευθέρων λιπαρών οξέων και εκφράζεται σε αριθμούς ή βαθμούς οξύτητας ή % ελαϊκό οξύ. Αιτία της οξύτητας είναι η λιπολυτική δράση της λιπάσης, ενός ενζύμου που προέρχεται από τον καρπό της ελιάς, επί των γλυκεριδίων και παράγει ελεύθερα λιπαρά οξέα. Υψηλή οξύτητα σημαίνει ότι το ελαιόλαδο έχει ταλαιπωρηθεί από ασθένειες του καρπού της ελιάς, υδρολύσεις ή οξειδώσεις.

### **Αριθμός υπεροξειδίων**

Ο αριθμός υπεροξειδίων είναι δείκτης του αρχικού σταδίου τάγγισης. Το οξειδωτικό τάγγισμα επιτυγχάνεται από το φως, τη θερμοκρασία και την υγρασία. Οφείλεται στην πρόσληψη O<sub>2</sub> από τις ακόρεστες λιπαρές ύλες και τον σχηματισμό υπεροξειδίων. Όταν η συγκέντρωση των υπεροξειδίων φτάσει ένα όριο, γίνονται πολύπλοκες χημικές μεταβολές στη λιπαρή ύλη και σχηματίζονται πτητικά προϊόντα

υπεύθυνα για το άρωμα και τη γεύση του ταγγίσματος. Ο αριθμός των υπεροξειδίων είναι ασφαλές κριτήριο του βαθμού αλλοίωσης της λιπαρής ύλης.

### **Συντελεστές απόσβεσης K**

Οι συντελεστές απόσβεσης  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  και ΔK παίζουν καθοριστικό ρόλο για τον έλεγχο της ποιότητας του ελαιολάδου. Ο προσδιορισμός αυτών των σταθερών δείχνει τη νοθεία του ελαιολάδου με ραφινρισμένο ελαιόλαδο ή σπορέλαια τα οποία έχουν υποβληθεί στη διαδικασία του ραφινρισματος και την κατάσταση οξείδωσης του ελαιολάδου.

#### **$K_{232}$**

Η σταθερά  $K_{232}$  αυξάνεται όταν ο καρπός της ελιάς (ελαιόκαρπος) αποθηκεύεται για πολλές ημέρες μέχρι να φτάσει στο ελαιοτριβείο ώστε να γίνει η έκθλιψη του καρπού. Επίσης ο συγκεκριμένος συντελεστής αποδεικνύει ότι το ελαιόλαδο έχει αποθηκευτεί σε ακατάλληλες συνθήκες, πράγμα που σημαίνει ότι το ελαιόλαδο δεν έχει προστατευτεί από το φως, το οξυγόνο και τη θερμοκρασία. Έτσι η καθαριότητα του χώρου αποθήκευσης και το υλικό αποθήκευσης συμβάλουν στο να μην αυξηθεί αυτή η σταθερά.

Η απορρόφηση στα 232 nm οφείλεται στην παρουσία συζυγών διενίων, που σχηματίζονται σε μία ενδιάμεση κατάσταση οξείδωσης και στα υδροϋπεροξειδία του αρχικού σταδίου οξείδωσης του ελαιολάδου. Στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο ο δείκτης  $K_{232}$  κυμαίνεται από 1,5-2,5 (Boskou et al., 2006).

#### **$K_{270}$**

Η τιμή απορρόφησης του συντελεστή  $K_{270}$  εξαρτάται από το πόσο φρέσκο είναι το ελαιόλαδο και κατά πόσο γνήσιο είναι (νοθεία). Τα ελαιόλαδα ετών ή τα ελαιόλαδα που περιέχουν μείγματα από παλιά ελαιόλαδα παρουσιάζουν αυξημένες τιμές  $K_{270}$ . Η τιμή  $K_{270}$  αυξάνεται επίσης και από την έκθεση στο ηλιακό φως και στις υψηλές θερμοκρασίες. Ο συντελεστής  $K_{270}$  οφείλεται στην παρουσία συζυγών τριενίων που παράγονται κατά τη βιομηχανική επεξεργασία του ελαιολάδου καθώς και στην παρουσία καρβονυλικών ομάδων (κετόνες, αλδεΐδες). Στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο ο δείκτης  $K_{270}$  κυμαίνεται από 0,15 έως 0,22 και στο εξευγενισμένο ελαιόλαδο έχει ανώτατο όριο την τιμή 1,10 (Maggio et al., 2011).

#### **ΔK**

Ο συντελεστής ΔΚ είναι κριτήριο διάκρισης ενός κακής ποιότητας ελαιολάδου από ένα ελαιόλαδο το οποίο έχει νοθευτεί με κάποιο άλλο ραφιναρισμένο έλαιο. Στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο ο συντελεστής ΔΚ έχει ανώτατο όριο την τιμή 0,01 και στο εξευγενισμένο ελαιόλαδο 0,16.

### **Τιμή της π-ανισιδίνης**

Το κετονικό τάγγισμα των λιπαρών υλών μπορεί να προσδιοριστεί με τον υπολογισμό της τιμής της π-ανισιδίνης που αντιδρά με τα κετονικά προϊόντα ταγγίσματος.

Η π-ανισιδίνη αντιδρά με πτητικές και μη πτητικές αλδεΐδες που είναι προϊόντα της αποικοδόμησης των δεσμευμένων λιπαρών οξέων στις τριακυλο-γλυκερόλες. Η αντίδραση έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό των βάσεων Schiff οι οποίες έχουν κίτρινο χρώμα και εμφανίζουν μέγιστο απορρόφησης στα 350 nm (Warner and Eskin, 1995). Κατά τη θέρμανση του ελαιολάδου σε υψηλή θερμοκρασία αυξάνεται ο αριθμός της π-ανισιδίνης. Η αύξηση αυτή έχει συσχετιστεί κατά κύριο λόγο με τον σχηματισμό δευτερογενών προϊόντων οξειδωσης (Kamal-Eldin and Pokorny, 2005, Warner and Eskin, 1995).

## Κεφάλαιο 2

---

### 2.1 Σησαμέλαιο

Το σησαμέλαιο είναι το λάδι που περιέχεται σχεδόν εξ' ολοκλήρου στον σπόρο του σησαμιού και όχι στον φλοιό του. Αποτελείται στο μεγαλύτερο μέρος του (περίπου 85%) από μονοακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, σε ίσες περίπου ποσότητες, ενώ από τη φύση του δεν περιέχει χοληστερόλη ή trans-ακόρεστα λιπαρά ([www.sesame.gr](http://www.sesame.gr)).

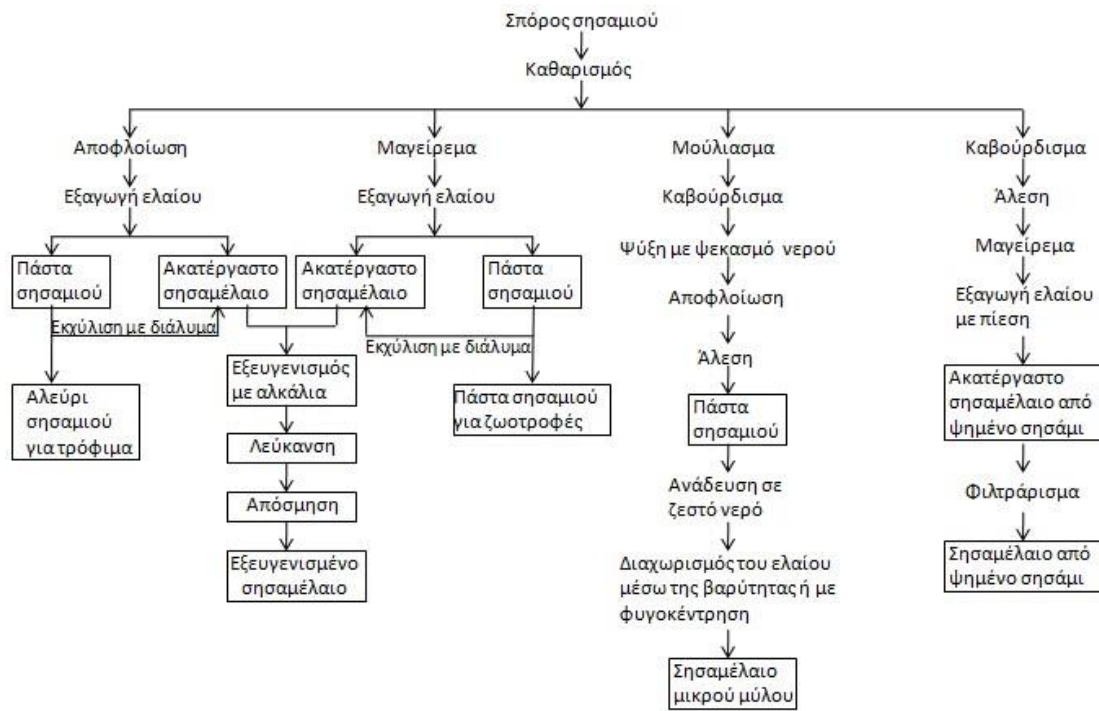
Η παράλληλη δράση των ακόρεστων λιπαρών οξέων του σησαμελαίου, των τοκοφερολών και της σησαμίνης (μιας λιγνάνης που περιέχεται μόνο στο σησάμι), βοηθούν τον οργανισμό να μειώνει τα επίπεδα χοληστερόλης στο αίμα. Το σησαμέλαιο είναι επίσης πλούσια πηγή βιταμινών και ιδιαίτερα βιταμίνης E, η οποία τα τελευταία χρόνια λέγεται ότι προσφέρει στον ανθρώπινο οργανισμό σπουδαία αντιγηραντική προστασία, μέσω της αντιοξειδωτικής της δράσης ([www.sesame.gr](http://www.sesame.gr)).

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα του σησαμελαίου είναι ότι αντιστέκεται περισσότερο από οποιοδήποτε άλλο φυτικό λάδι στην οξείδωση και σε κάθε είδους αλλοίωση. Η ιδιότητά του αυτή είναι γνωστή από την αρχαιότητα. Μάλιστα, οι αρχαίοι Έλληνες προσέθεταν σησαμέλαιο ως «συντηρητικό» σε άλλα έλαια για να τα προστατέψουν από την οξείδωση κατά τη φύλαξη ή τη μεταφορά τους. Η εξήγηση γιατί το σησαμέλαιο δεν ταγγίζει εύκολα δόθηκε μόλις πρόσφατα, καθώς ανακαλύφθηκε ότι περιέχει αρκετές ουσίες με ισχυρή αντιοξειδωτική δράση. Η τακτική, έτσι, κατανάλωσή του καταπολεμά τις ελεύθερες ρίζες και ενισχύει τη θωράκιση του οργανισμού ενάντια στην αρτηριοσκλήρυνση, τον καρκίνο και πολλές άλλες εκφυλιστικές ασθένειες ([www.sesame.gr](http://www.sesame.gr)).

### 2.2 Τρόποι παραγωγής σησαμελαίου

Η επεξεργασία του σπόρου του σησαμιού για να παραχθεί το σησαμέλαιο ποικίλλει από περιοχή σε περιοχή. Οι μεγάλες διαφορές είναι:

- 1) αν αφαιρείται η επικάλυψη σπόρου και
- 2) αν ο σπόρος είναι ψημένος



**Εικόνα 2.1** Διάγραμμα ροής της επεξεργασίας τριών βασικών τύπων σησαμελαίου (Hwang, 2005).

Η Εικόνα 2.1 δείχνει το διάγραμμα ροής της επεξεργασίας τριών βασικών τύπων σησαμελαίου που παράγονται παγκοσμίως, δηλαδή

- 1) το εξευγενισμένο σησαμέλαιο, το οποίο παράγεται από άψητο σπόρο σησαμιού είτε με την επικάλυψη του σπόρου είτε χωρίς την επικάλυψη του σπόρου
- 2) σησαμέλαιο, το οποίο παράγεται από ψημένους σπόρους σησαμιού και
- 3) μικρού μύλου σησαμέλαιο, το οποίο παράγεται από ψημένους σπόρους σησαμιού. (Hwang, 2005).

Το εξευγενισμένο σησαμέλαιο είναι ο πιο κοινός τύπος σησαμελαίου που καταναλώνεται σε όλο τον κόσμο εκτός από τις χώρες της Ανατολής. Οι σπόροι του σησαμιού καθαρίζονται και μαγειρεύονται πριν από την εξαγωγή του ελαίου. Το ακατέργαστο σησαμέλαιο εξευγενίζεται με αλκάλια και υπόκεινται σε λεύκανση και απόσμιση για να ληφθεί το εξευγενισμένο σησαμέλαιο. Η πάστα του σησαμιού που απομένει μετά από την παραλαβή λαδιού μπορεί να περιέχει 18-22% υπολειμματικού ελαίου. Συχνά εκχυλίζεται με διαλύτη ή πιέζεται ξανά για να ληφθεί το υπολειπόμενο έλαιο. Η πάστα του σησαμιού στη συνέχεια μπορεί να μεταποιηθεί σε αλεύρι σησαμιού για τρόφιμα εάν χρησιμοποιείται αποφλοιωμένος σπόρος σησαμιού (Hwang, 2005).

Το σησαμέλαιο από καβουρδισμένο σησάμι έχει μια έντονη χαρακτηριστική γεύση ψημένου σπόρου σησαμιού. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1, οι σπόροι του σησαμιού ψήνονται πριν από την εξαγωγή του ελαίου. Μετά το ψήσιμο το σησάμι αλέθεται, μαγειρεύεται και πιέζεται για να ληφθεί το ακατέργαστο ψημένο σησαμέλαιο. Το ακατέργαστο έλαιο διηθείται χωρίς περαιτέρω καθαρισμό (Hwang, 2005).

Το σησαμέλαιο μικρού μύλου έχει μια ελαφριά γεύση από καβουρδισμένο σησάμι και έχει ανοιχτό καφέ χρώμα. Το διάγραμμα ροής επεξεργασίας του σησαμελαίου μικρού μύλου παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.1. Οι σπόροι του σουσαμιού καθαρίζονται και μουλιάζονται σε νερό για περίπου μία ώρα έτσι ώστε η περιεκτικότητα του σπόρου του σησαμιού σε νερό να φτάσει 35%. Στη συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία ψησίματος. Οι ψημένοι σπόροι του σησαμιού ψύχονται με ψεκάσμο νερού. Πριν από το άλεσμα των ψημένων σπόρων του σησαμιού στην πέτρα άλεσης, η επικάλυψη των σπόρων αφαιρείται με εμφύσηση αέρα ή με κοσκίνισμα (Hwang, 2005).

Η διαδικασία άλεσης είναι σημαντική για το διαχωρισμό του ελαίου από την πάστα του σησαμιού. Μετά το άλεσμα, προστίθεται ζεστό νερό στο σησάμι και αναδύεται αργά. Το σησαμέλαιο ανέρχεται αργά στην επιφάνεια λόγω της βαρύτητας όταν η προσθήκη νερού ολοκληρώνεται και η πάστα αφήνεται για 1 ώρα (Hwang, 2005).

### **2.2.1. Αποφλοιώση**

Γενικά, οι σπόροι σησαμιού υποβάλλονται σε επεξεργασία χωρίς την αφαίρεση του φλοιού τους. Ο φλοιός των σπόρων περιέχει οξαλικό οξύ, το οποίο είναι ανεπιθύμητο, και μη εύπεπτες ίνες που μπορεί να μειώσουν τη θρεπτική αξία του ελαίου. Η παρουσία του φλοιού δίνει επίσης ένα σκούρο χρώμα και μια πικρή γεύση. Το σησαμέλαιο που παρασκευάζεται από αποφλοιωμένους σπόρους σησαμιού δεν είναι πικρό, είναι ανοιχτόχρωμο, χαμηλής περιεκτικότητας σε φυτικές ίνες και πλούσιο σε πρωτεΐνες, ωστόσο είναι λιγότερο σταθερό στην οξείδωση από αυτό που εξάγεται από ολόκληρους σπόρους. Η παρουσία φυσικών αντιοξειδωτικών όπως η γ-τοκοφερόλη, η σησαμίνη και η σησαμολίνη στην επικάλυψη του σπόρου συνεισφέρουν στην οξειδωτική σταθερότητα σησαμελαίου (Hwang, 2005).

## **2.2.2. Ψήσιμο**

Στις χώρες της Ανατολής, όπως η Κίνα, η Ιαπωνία και η Κορέα, το σησάμι συχνά ψήνεται πριν από την εξαγωγή του ελαίου. Το ψήσιμο είναι σημαντικό για την ανάπτυξη του επιθυμητού χρώματος και γεύσης στο σησαμέλαιο και ενισχύει την οξειδωτική σταθερότητα του ελαίου. Οι συνθήκες ψησίματος μπορούν να επηρεάσουν την εμφάνιση και σύσταση σησαμελαίου (Hwang, 2005).

### **2.2.2.1. Επίδραση του ψησίματος στην αντιοξειδωτική δράση**

Το σησαμέλαιο που παράγεται από καβουρδισμένο σησάμι αναφέρθηκε ότι είχε μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση από αυτό που παράγεται από μη καβουρδισμένο καθαρισμένο σησάμι (Hwang, 2005).

Οι Yen & Shyu (1989) διαπίστωσαν ότι τα σησαμέλαια που παρασκευάστηκαν από καβουρδισμένο σησάμι με διαφορετικές θερμοκρασίες ψησίματος (μεταξύ 180°C και 210°C) παρουσίασαν διαφορές στην οξειδωτική τους σταθερότητα. Η οξειδωτική σταθερότητα φαίνεται να αυξάνεται με τη θερμοκρασία ψησίματος. Το σησαμέλαιο που παρασκευάστηκε από καβουρδισμένο σπόρο στους 200°C παρουσιάζει την καλύτερη σταθερότητα (Hwang, 2005).

## **2.3 Σύσταση σησαμελαίου**

### **2.3.1 Λιπαρά οξέα**

Το σαπωνοποιήσιμο κλάσμα του σησαμελαίου αποτελείται κυρίως από γλυκερίδια (95-99%) που δρουν ως μέσο διασποράς για ένα ευρύ φάσμα λιπόφιλων και αμφίφιλων δευτερογενών μεταβολιτών, σχηματίζοντας το ασαπωνοποίητο κλάσμα. Το σησαμέλαιο αποτελείται από τριγλυκερίδια (95%), διγλυκερίδια (2,6%), ελεύθερα λιπαρά οξέα (0,1%) και άλλα λιπίδια, συμπεριλαμβανομένων των φωσφολιπιδίων και του ασαπωνοποίητου κλάσματος (2,3%) (Kamal-Eldin, 2010).

Το σησαμέλαιο έχει λιγότερο από 20% κορεσμένα λιπαρά οξέα, κυρίως παλμιτικό (7,9%) και στεατικό (4,9%) οξέα. Το ελαϊκό οξύ και το λινελαϊκό οξύ αποτελούν περισσότερο από το 80% των συνολικών λιπαρών οξέων στο σησαμέλαιο. Εκτός από τα τέσσερα κύρια λιπαρά οξέα, υπάρχουν χαμηλά ποσοστά (λιγότερο από 1%) άλλων λιπαρών οξέων. Η σύσταση λιπαρών οξέων ποικίλλει ανάλογα με το είδος σπόρου σησαμιού. Τα είδη με υψηλή περιεκτικότητα σε ελαϊκό και λινελαϊκό οξύ επιλέγονται συχνά για καλλιέργεια (Hwang, 2005).

Στα περισσότερα φυτικά έλαια, το μεγαλύτερο μέρος του μη σαπωνοποιήσιμου κλάσματος περιέχει φυτοστερόλες. Το σησαμέλαιο αποτελεί εξαίρεση, αφού οι λιγνάνες είναι τα κύρια συστατικά του (Kamal-Eldin, 2010).



**Πίνακας 2.1:** Σύσταση σησαμελαίου σε λιπαρά οξέα (Κώδικας Τροφίμων και ποτών, Εδώδιμα λίπη και Έλαια, Κεφ. VIII , Άρθρο 73 Παράρτημα II Έκδοση 24 (2018))

Λιπαρά οξέα					
Ακόρεστα		Περιεκτικότητα (%)	Κορεσμένα		Περιεκτικότητα (%)
Παλμιτελαϊκό	16:1	< 0,5	Μυριστικό	14:0	≤0,5
Ελαϊκό	18:1	35,0 - 50,0	Παλμιτικό	16:0	7,0-12,0
Λινελαϊκό (ω-6)	18:2	15,0 - 50,0	Στεατικό	18:0	3,5-6,0
Λινολενικό (ω-3)	18:3	< 1,0	Αραχιδικό	20:0	< 1,0
Γαδελαιϊκό ή εικοσενικό	20:1	< 0,5	Βεχενικό	22:0	< 0,5

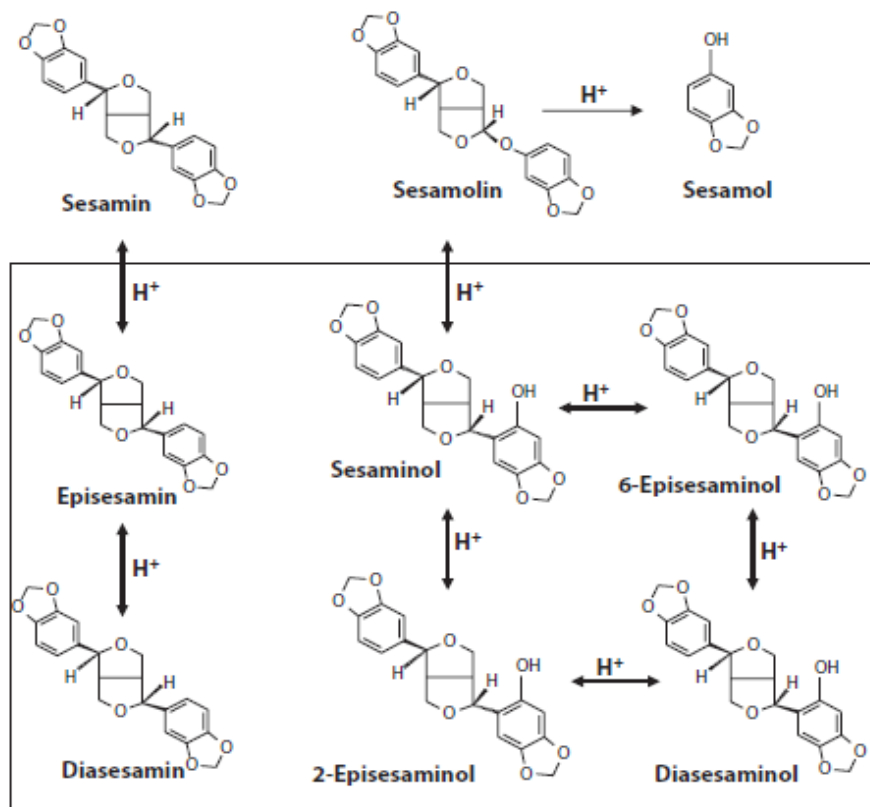
Το επιστημονικό ενδιαφέρον για το ασαπωνοποίητο κλάσμα του σησαμελαίου προέρχεται από διάφορες εκδοχές:

- (i) οι λιγνάνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες της αυθεντικότητας του ελαίου, της βοτανικής του προέλευσης και του βαθμού επεξεργασίας που προκαλεί απώλειες και μετασχηματισμούς,
- (ii) πολλά από αυτά τα συστατικά, κυρίως τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες, είναι σημαντικά αντιοξειδωτικά που είναι υπεύθυνα για τη σταθερότητα του ελαίου και
- (iii) οι λιγνάνες αναγνωρίζετε ότι έχουν ενδιαφέρουσες φυσιολογικές βιοδραστικές δραστηριότητες όσον αφορά την αναστολή χρόνιων ασθενειών, ενώ οι φυτοστερόλες εκτιμώνται επίσης ως παράγοντες χοληστερίνης (Kamal-Eldin, 2010).

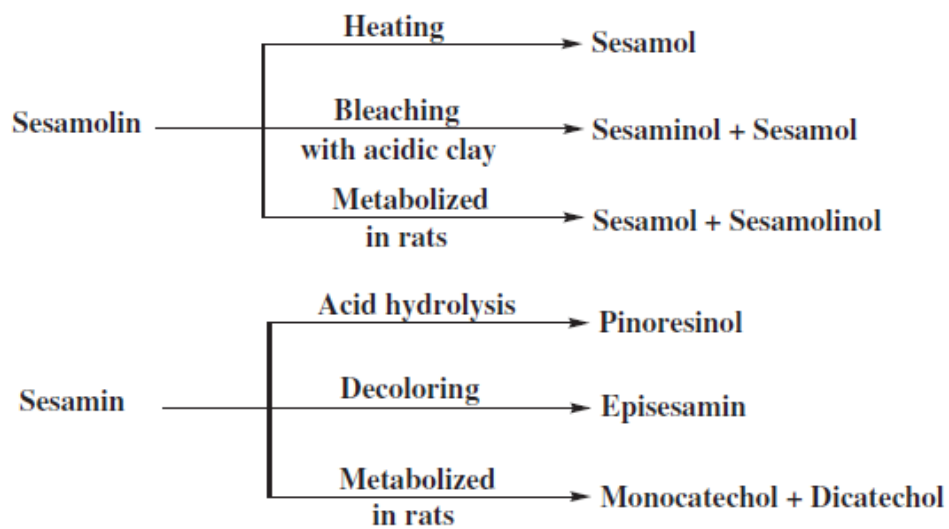
### 2.3.2 Λιγνάνες

Οι λιγνάνες που ανιχνεύονται στο σησαμέλαιο είναι κυρίως η σησαμίνη, η σησαμολίνη και η σησαμόλη. Οι γλυκοζίτες των λιγνανών που υπάρχουν στους σπόρους σησαμιού δεν υπάρχουν στο σησαμέλαιο. Η περιεκτικότητα των λιγνανών κυμαίνεται μεταξύ 6,5 και 17,3 g/kg στο λάδι (Wu, 2007, Hemalatha and Ghafoorunissa, 2004). Η σησαμίνη κυμαίνεται από 0,7 έως 8,85 g/kg σησαμελαίου και η σησαμολίνη από 0,2 έως 4,8 g/kg σησαμελαίου (Feng and Gu, 2004, Tashiro et al., 1990). Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις τους ποικίλουν σημαντικά μεταξύ σησαμελαίων από διαφορετικές περιοχές (Rangkadilok et al., 2010).

Η σησαμολίνη είναι θερμικά ασταθής. Υπό διαφορετικές συνθήκες θέρμανσης, μπορεί να μετατραπεί σε σησαμόλη και άλλα προϊόντα. Οι μετασχηματισμοί των λιγνανών κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής του ελαίου (Park, et al., 2010, Nakai et al., 2003) παρουσιάζονται στις Εικόνες 2.2 και 2.3.



**Εικόνα 2.2** Μετασχηματισμοί της σησαμίνης και της σησαμολίνης κατά το ραφινάρισμα του σησαμελαίου (Kamal-Eldin, 2010).



**Εικόνα 2.3** Μετασχηματισμοί της σησαμίνης και της σησαμολίνης κατά την επεξεργασία του σησαμελαίου (Wan et al., 2015).

Έτσι η σησαμολίνη είναι μια πρόδρομη ένωση των φυσικών αντιοξειδωτικών, σησαμόλης και της σησαμινόλης στους σπόρους του σησαμιού. Κατά τη διαδικασία της λεύκανσης, η σησαμόλη μετατρέπεται επίσης σε σησαμινόλη (Wan et al., 2015).

### **Σησαμίνη**

Η σησαμίνη έχει υπάρξει αντικείμενο για πολλές μελέτες για τις διάφορες δράσεις της όπως την καταστολή της σύνθεσης λιπαρών οξέων στο ήπαρ και τη ρύθμιση των λιπιδίων στο αίμα (Umeda-Sawada et al., 2001, Ide et al., 2001, Guo et al., 2009) την προστασία του ήπατος (Wang and Song, 2006), μείωση του οξειδωτικού στρες (Lei et al., 2012) κλπ. Οι Sun et al. (2005) ανέφεραν ότι η σησαμίνη βοηθά στην προστασία του σησαμελαίου από την οξείδωση.

### **Σησαμόλη**

Η σησαμόλη έχει ισχυρή αντιοξειδωτική δράση και θεωρείται πολύ αποτελεσματικό αντιοξειδωτικό στο σησαμέλαιο που προέρχεται από ψημένο σησάμι. Το περιεχόμενο της σησαμόλης (36 mg/kg) στο σησαμέλαιο που προέρχεται από ψημένο σησάμι (Kim and Choe, 2005) ήταν πολύ υψηλότερο από εκείνο (<7mg/kg) που προέρχεται από ωμό σησάμι. (Fukuda et al., 1986 a, Dachtler et al., 2003, Fukuda et al., 1986 b). Γενικά είναι γνωστό ότι η υδρόλυση της σησαμολίνης κατά τη θέρμανση οδηγεί στην παραγωγή της σησαμόλης, η οποία είναι πιθανόν ο κύριος λόγος για την υψηλή οξειδωτική σταθερότητα του σησαμελαίου που προέρχεται από ψημένους σπόρους σησαμιού (Wan et al., 2015).

### **Σησαμινόλη**

Η σησαμινόλη, είναι μια δευτερεύουσα λιγνάνη η οποία περιέχεται στο σησαμέλαιο και προκύπτει από την οξείδωση της σησαμολίνης κατά τη διάρκεια της λεύκανσης του σησαμελαίου με τη χρήση οξέων (Fukuda et al., 1986 a) του ψησίματος των σπόρων του σησαμιού (Yoshida and Takagi, 1997) και του τηγανίσματος (Fukuda et al., 1986 b). Το μη ραφινρισμένο σησαμέλαιο από ψημένο σησάμι περιέχει 2-4 g/kg σησαμολίνης, 0,05-0,1 g/kg σησαμόλη και μια μικρή ποσότητα σησαμινόλης. Αντίθετα, περιέχονται 0.8-1 g/kg σησαμινόλης και μικρές ποσότητες σησαμολίνης και σησαμόλης σε ραφινρισμένο σησαμέλαιο από ωμό σησάμι (Tang and Meng, 1999). Αυτό δείχνει ότι η ευνοϊκή οξειδωτική σταθερότητα του ραφινρισμένου σησαμελαίου από ωμό σουσάμι μπορεί να οφείλεται στην ισχυρή αντιοξειδωτική ιδιότητα της σησαμινόλης.

## **Σησαμολινόλη**

Η σησαμολινόλη έχει χαμηλή περιεκτικότητα στο σησαμέλαιο και μπορεί να σχηματιστεί από την σησαμολίνη κατά την παραγωγή του ελαίου. Η περιεκτικότητα της σησαμολινόλης σε σπόρους σησαμιού κυμαίνεται από μη ανιχνεύσιμη έως 1,24 g/kg (Moazzami and Kamal-Eldin, 2006).

### **2.3.3 Στερόλες**

Οι φυτικές στερόλες ή οι φυτοστερόλες σχετίζονται δομικά με τη χοληστερόλη. Ποσοτικά, οι στερόλες κυμαίνονται στα ίδια ποσοστά με τις λιγνάνες ως συστατικά του ασαπωνοποίητου κλάσματος. Περίπου 65-80% των ολικών στερολών υπάρχουν σε ελεύθερη μορφή και 20-35% σε εστεροποιημένη ενώ οι μονομεθυλο- και διμεθυλο-στερόλες υπάρχουν κυρίως σε εστεροποιημένη (Kamal-Eldin, 2010).

Οι κυριότερες μονομεθυλοστερόλες είναι η γραμιστερόλη, η κυκλοεκαλεντερόλη και η κιτροσταδιενόλη, ενώ οι κύριες διμέθυλο στερόλες είναι α-αμυρίνη, β-αμυρίνη, κυκλοταρτανόλη και 24-μεθυλενο κυκλοατανόλη. Οι αναλογίες των στερολών όπως και των λιγνανών εξαρτώνται από την ποικιλία του σησαμιού (Kamal-Eldin, 2010).

### **2.3.4 Τοκοφερόλες**

Το σησαμέλαιο περιέχει 440-550 mg/kg ολικές τοκοφερόλες, εκ των οποίων το 95,5-99% είναι γ-τοκοφερόλη, 3,1% δ-τοκοφερόλη και <0,5% β-τοκοφερόλη και α-τοκοφερόλη. Το συνολικό επίπεδο τοκοφερόλης στο σησαμέλαιο είναι γενικά χαμηλό σε σύγκριση με άλλα φυτικά έλαια (Kamal-Eldin, 2010).

### **2.3.5 Ενώσεις αρώματος**

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των σπόρων και των ελαίων του σησαμιού σχετίζεται με την ιδιαίτερη γεύση του. Οι ακατέργαστοι σπόροι σησαμιού χαρακτηρίζονται από μια ευχάριστη οσμή με κύριο συστατικό το οξικό οξύ, (E)-οκιμένιο και 2-μεθυλοβουτανόλη, ενώ τα πινένια, το μυρκένιο, διάφοροι υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, αλδεΐδες και κετόνες υπάρχουν σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα. Τα κύρια συστατικά του αρώματος των φρυγμένων σπόρων σησαμιού είναι οι πυραζίνες και οι ενώσεις που περιέχουν θείο (σουλφίδια, θειαζόλια, θειοφένια και θειόλες). Οι υδρογονάνθρακες, οι αλκοόλες, οι αλδεΐδες, οι κετόνες, τα οξέα, τα φουράνια, οι φαινόλες, οι λακτόνες, οι πυρόλες, οι πυριδίνες και τα οξαζόλια συνεισφέρουν επίσης και στη γεύση. Οι χαρακτηριστικές ενώσεις γεύσης για το σησαμέλαιο το οποίο δεν έχει προέλθει από καβουρδισμένο σησάμι είναι τα πινένια, το μυρκένιο και το σαβινένιο και εκείνες για το σησαμέλαιο το οποίο έχει προέλθει

από καβουρδισμένο σησάμι ήταν το φουρφαρικό οξύ, το οκτανικό οξύ και το (E) -2-οκτένιο (Kamal-Eldin, 2010).

### **2.3.6 Χρωστικές**

Οι πράσινες χρωστικές του ακατέργαστου σησαμελαίου αναλύθηκαν φασματοφωτομετρικά και βρέθηκε να περιέχουν χλωροφύλλη Α (85 mg/kg ελαίου), χλωροφύλλη Β (206 mg/kg ελαίου), φαιοφυτίνη Α (566 mg/kg ελαίου) και φαιοφυτίνη Β (132 mg/kg ελαίου). Το β-καροτένιο αντιπροσώπευε το 13% των συνολικών καροτενοειδών ενώ από τα διυδροξυκαροτενοειδή, κυρίως η λουτεΐνη (68%) και η ζεαξανθίνη (19%) ήταν τα κυριότερα (Kamal-Eldin, 2010).

### **2.3.7 Συστατικά που συμβάλουν στη σταθερότητά του**

Το σησαμέλαιο λέγεται ότι έχει μεγάλη οξειδωτική σταθερότητα σε σύγκριση με άλλα φυτικά έλαια, τόσο σε θερμοκρασίες αποθήκευσης όσο και κατά το τηγάνισμα. Τα δευτερεύοντα συστατικά του σησαμελαίου, το μη σαπωνοποιήσιμο κλάσμα του δηλαδή, παίζουν σημαντικό ρόλο στη σταθερότητα του σησαμελαίου και στην αντοχή του στην οξείδωση (Kamal-Eldin, 2010).

Η σησαμόλη (3,4-μεθυλενοδιοξυφαινόλη), που ανιχνεύεται σε πολύ μικρές ποσότητες στο ακατέργαστο σησαμέλαιο, έχει γίνει αποδεκτή ως ο κύριος αντιοξειδωτικός παράγοντας υπεύθυνος για τη σταθερότητα του ελαίου σε συνδυασμό με τη γ-τοκοφερόλη (Kamal-Eldin, 2010).

# Κεφάλαιο 3

## Αρωματικά φυτά

---

### 3.1 Δεντρολίβανο

#### Ιστορική αναδρομή

Το όνομα "*Rosemary*" προέρχεται από τη λατινική λέξη "*rosmarinus*", που σημαίνει «δροσιά θάλασσας». Οι αρχαίοι Έλληνες το ονόμαζαν "*antos*", που σημαίνει «το λουλούδι της τελειότητας» ή "*Libanotis*" λόγω της οσμής του θυμιάματος που έχει. Λέγεται ότι κατά τη διάρκεια του Μεσαίωνα, έκαιγαν φύλλα και κλαδιά δεντρολίβανου για να διώξουν τα κακά πνεύματα και να απολυμάνουν το περιβάλλον. Στην Ουγγαρία, τα στολίδια από δεντρολίβανο χρησιμοποιούνταν ως σύμβολο της αγάπης, της οικειότητας και της φιλελευθερίας. Στην αρχαία Ελλάδα, το δεντρολίβανο αναγνωριζόταν για την ικανότητά του να ενισχύσει τον εγκέφαλο και τη μνήμη. Οι Έλληνες φοιτητές έπλεκαν δεντρολίβανο στα μαλλιά τους για να τους βοηθήσει με τις εξετάσεις τους (Charles, 2013 a).

Το δεντρολίβανο (*Rosmarinus officinalis* L.), της οικογένειας *Lamiaceae*, είναι ένα πυκνό, αειθαλές, ανθεκτικό, πολυετές αρωματικό βότανο ύψους 90-200 cm με μικρά (2-4 cm) μυτερά, κολλώδη φύλλα (Εικόνα 3.1).



**Εικόνα 3.1** Δεντρολίβανο

Τα φύλλα, οι ανθοφόρες κορυφές και τα κλαδιά αποφέρουν αιθέρια έλαια και ελαιορητίνες που χρησιμοποιούνται στην παραδοσιακή ιατρική, τη σύγχρονη ιατρική, την αρωματοθεραπεία, καθώς και στις βιομηχανίες αρωμάτων. Έχει επίσης εντομοαπωθητικές ιδιότητες και χρησιμοποιείται σε ντουλάπες για την προστασία των ενδυμάτων και ως εντομοκτόνο σε οπωρώνες (Sasikumar, 2004).

#### 3.1.1 Γεύση και άρωμα

Το δεντρολίβανο έχει γλυκό και φρέσκο άρωμα και θυμίζει ελαφρώς ευκάλυπτο και καμφορά. Η γεύση είναι κάπως πιπεράτη και πικάντικη με πικρή επίγευση (Charles, 2013 a).

### **3.1.2 Χημική σύσταση**

Οι κυριότερες ενώσεις αρώματος του ελαίου του δεντρολίβανου είναι: η 1,8-σινεόλη (30–40%), καμφορά (15–25%), βορνεόλη (16–20%), οξικός εστέρας της βορνεόλης (>7%), α-πινένιο (25%) όπως και β-πινένιο, λιναλοόλη, καμφένιο, μισσένιο, α-φελλανδρένη, α-τερπινένιο, λεμονένιο, *p*-κιμένιο, τερπινολένιο, θυμένιο, κοπαλένιο, 4-τερπινόλη, α-τερπινεόλη, καριοφυλλένιο, μεθυλο-καβικόλη, θυμόλη και άλλα. (Sasikumar, 2004)

Επίσης στα φύλλα υπάρχουν φαινολικά οξέα (ροσμαρινικό οξύ), πικρά διτερπένια (καρνοσόλη, καρνοσικό οξύ, ροσμανόλη), τριτερπένια (ολεανικό και ουρσολικό οξύ), τριτερπενικές αλκοόλες (α-αμυρίνη, β-αμυρίνη, βετουλίνη), καθώς και διάφορα φλαβονοειδή και οι γλυκοζίτες τους (διοσμετίνη, λουτεολίνη, γενγκουανίνη). (Charles, 2013, a )

### **3.1.3 Χρήσεις**

#### **3.1.3.1 Επεξεργασία τροφίμων**

Το δεντρολίβανο είναι ένα βότανο με ένα ευρύ φάσμα χρήσεων στην επεξεργασία τροφίμων. Στην Ευρώπη και στις ΗΠΑ, το δεντρολίβανο είναι εμπορικά διαθέσιμο και χρησιμοποιείται ως αντιοξειδωτικό (Yanishlieva-Maslarova and Heinonen, 2001). Οι κύριες αντιοξειδωτικές ενώσεις στο δεντρολίβανο είναι το καρνοσικό οξύ, το 12-μεθοξυκαρνοσικό οξύ και η καρνοσόλη, καθώς και αντιοξειδωτικά διτερπένια όπως η επιμυσαρρινόλη, η ισοσοσμανόλη, η ροσμαριδιφαινόλη, η ροσμαριχινόνη και το ροσμαρινικό οξύ (Sasikumar, 2004).

Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες του δεντρολίβανου αποδίδονται στην ικανότητά του να δεσμεύει τις ρίζες υπεροξειδίου και να μειώνει την οξείδωση των λιπιδίων. Τα εκχυλίσματα και το αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σταθεροποίηση των λιπών και προϊόντων κρέατος που έχουν υποστεί ζύμωση (Sasikumar, 2004).

#### **3.1.3.2 Άλλες χρήσεις**

Το δεντρολίβανο χρησιμοποιείται στην ιατρική ως αντικαταθλιπτικό, αντιμικροβιακό, αντιφλεγμονώδες, αντικαρκινικό και αντιρρευματικό (αλοιφή από δεντρολίβανο). Στην παραδοσιακή ιατρική, οι βοτανολόγοι συστήνουν το έλαιο του δεντρολίβανου ενάντια στις πνευμονικές παθήσεις, στην επούλωση πληγών, ως αντιδιαβητικό, διουρητικό και αντικαταθλιπτικό. Ολόκληρο το φυτό, με τη μορφή αφεψήματος, ή εκχυλίσματος σε αιθανόλη (για εξωτερική εφαρμογή) και αιθέριου

ελαίου, χρησιμοποιείται από τους ντόπιους του Μεξικού και της Κεντρικής Αμερικής έναντι των πεπτικών διαταραχών, της κολίτιδας, της λευκοπενίας, των αναπνευστικών παθήσεων, των κιρσών, των καρδιακών πόνων, των φλεγμονών και της ζάλης (Sasikumar, 2004)

### Αντικαρκινική δράση

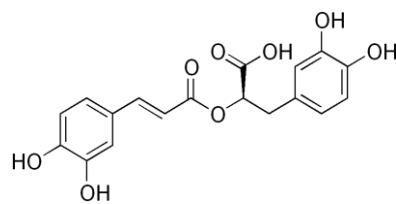
Το δεντρολίβανο αποκτά σημαντική δράση στη θεραπεία του καρκίνου. Οι κυριότερες αντικαρκινικές ενώσεις που εντοπίστηκαν από δεντρολίβανο είναι καρνοσόλη, καρνοσικό οξύ, ουρσολικό οξύ, βεβουλιτικό οξύ, ροσμαριδιφένιο και ροσεανόλη (Jones, 2002).

#### 3.1.4 Αντιοξειδωτική δράση

Εκχυλίσματα βοτάνων της οικογένειας Lamiaceae, όπως το δεντρολίβανο χρησιμοποιούνται συχνά σε έρευνες ως φυσικά αντιοξειδωτικά. Το δεντρολίβανο εμφανίζει υψηλή αντιοξειδωτική δράση τόσο το φυτό όσο και το εκχύλισμα και ως εκ τούτου έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορα τρόφιμα (Charles, 2013) Τα εκχυλίσματα εξανίου από τα φύλλα του δενδρολίβανου (*Rosmarinus officinalis* L) περιέχουν πέντε αποτελεσματικά αντιοξειδωτικά: την καρνοσόλη, καρνοσικό οξύ, την ροσμανόλη, την ισοροσμανόλη και ροσμαρι-διφαινόλη (Valenzuela et al., 2003, Charles, 2013).

Έχει αναφερθεί ότι και άλλα αντιοξειδωτικά διτερπένια όπως επιροσμανόλη και ισοροσμανόλη, ροσμαριδιφαινόλη και ροσμαρικιννώνη ότι συμβάλλουν στην αντιοξειδωτική δράση των εκχυλισμάτων δενδρολίβανου. Κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και της εκχύλισης του δενδρολίβανου, το καρνοσικό οξύ μετατρέπεται μερικώς είτε σε καρνοσόλη είτε σε άλλα διτερπένια όπως η ροσμανόλη (Yanishlieva-Maslarova and Heinonen, 2001).

Το ροσμαρινικό οξύ αναφέρθηκε ως ο δεύτερος πιο συχνά εμφανιζόμενος εστέρας καφεϊκού οξέος, μετά από γλωρογενικό οξύ και έχει αντιοξειδωτική δράση ισοδύναμη με εκείνη του καφεϊκού οξέος (Yanishlieva-Maslarova and Heinonen, 2001).



Εικόνα 3.2 Ροσμαρινικό οξύ



## 3.2 Εστραγκόν



Εικόνα 3.3 Εστραγκόν

*dracunculus*, σημαίνει «μικρός δράκος» στα λατινικά, το οποίο άλλαξε σε *herbeaudragon* στα γαλλικά και σε *dragoncello* στα ιταλικά.

Το σύγχρονο όνομα πιθανώς προέρχεται από ένα συνδυασμό των γαλλικών και αραβικών ονομάτων του. Μερικοί πιστεύουν ότι το εστραγκόν πήρε το όνομά του λόγω της υποτιθέμενης ικανότητάς του να θεραπεύει τα δαγκώματα δηλητηριωδών ερπετών, ενώ άλλοι πιστεύουν ότι το φυτό ονομάστηκε έτσι εξαιτίας των σπειροειδών του ριζών (Charles, 2013 b)

Πρόκειται για ένα πολυετές βότανο ύψους 1,2 m με στενά, λεία, λαμπερά φύλλα με βαθύ πράσινο χρώμα.

### 3.2.1 Γεύση και άρωμα

Το εστραγκόν έχει άρωμα γλυκό, γλυκάνισου ή γλυκόριζας με έντονο άρωμα (Charles, 2013 b).

### 3.2.2 Χημική σύσταση

Το αιθέριο έλαιο του βοτάνου περιέχει (0,25-1%), κουμαρίνες, φλαβονοειδή (ρουτίνη, κερκετίνη), καροτενοειδή, στερόλες, τανίνες, πρωτεΐνες και φαινολοκαρβονικά οξέα. Οι ενεργοί δευτερογενείς μεταβολίτες είναι αιθέρια έλαια (0.15-3.1%), κουμαρίνες (> 1%), φλαβονοειδή και φαινολοκαρβονικά οξέα (Obolskiy et al., 2011). Το κύριο συστατικό στο αιθέριο έλαιο του εστραγκόν είναι η εστραγκόλη (μεθυλοχαβικόλη) (70-80%).

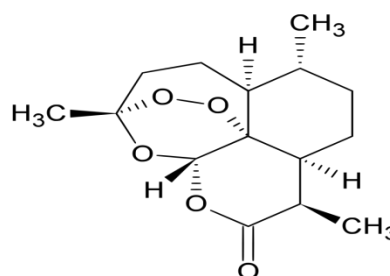
### 3.2.2 Χρήσεις

Το εστραγκόν χρησιμοποιείται κυρίως σε ξύδι, μουστάρδα, τουρσιά, αλκοολούχα και μη αλκοολούχα ποτά, σαλάτες, ψάρια, κρέας και προϊόντα με βάση το κρέας, κοτόπουλο, κατεψυγμένα γαλακτοκομικά επιδόρπια και μαγιονέζα. Είναι το ιδιαίτερο συστατικό της παγκοσμίου φήμης μουστάρδας Ντιζόν από τη Γαλλία. Το έλαιο του χρησιμοποιείται ευρέως σε αρώματα και κολόνιες, αρτοσκευάσματα, μίγματα σούπας και σάλτσες για σαλάτα (Charles, 2013 b).

## Φαρμακευτικές χρήσεις και λειτουργικές ιδιότητες

Παραδοσιακά, έχει χρησιμοποιηθεί ως διουρητικό, υπνωτικό, για τη βελτίωση της πέψης και τη θεραπεία των όγκων. Το εστραγκόν έχει πιθανόν αντιφλεγμονώδεις, ηπατοπροστατευτικές και αντιυπεργλυκαιμικές επιδράσεις. Τα φυτά του είδους *Artemisia* είναι σημαντικά φαρμακευτικά φυτά και έχουν χρησιμοποιηθεί από καιρό στα κινεζικά παραδοσιακά φάρμακα (TCM) για τη θεραπεία μικροβιακών λοιμώξεων, για φλεγμονώδεις νόσους, διάρροια, γαστρικό έλκος, την ελονοσία, την ηπατίτιδα, τον καρκίνο και τις κυκλοφορικές διαταραχές. Αρκετές φυτοχημικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στα φυτά του γένους *Artemisia* ανίχνευσαν την παρουσία κουμαρινών, γλυκοζιτών, στερολών, πολυακετυλενίων, μονοτερπενίων, τριτερπενίων, βελονοειδών πολυσακχαριτών και αιθέριων ελαίων (Charles, 2013 b).

Η αρτεμισινίνη, ένα σημαντικό συστατικό των ειδών *Artemisia*, είναι σήμερα το πιο αποτελεσματικό μέσο για τη θεραπεία και τη μείωση του ποσοστού μετάδοσης της ελονοσίας. Η αρτεμισινίνη έχει επίσης αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματική έναντι άλλων παρασίτων όπως η λεϊσμανίαση, το σχιστόσωμα, το τοξόπλασμα και το τρυπανόσωμα, έχει αντιική δράση και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κλασική θεραπεία της ηπατίτιδας Β και κάποια είδη καρκίνων, συμπεριλαμβανομένου του καρκίνου του μαστού, της λευχαιμίας, του παχέος εντέρου και του πνεύμονα. Επιπλέον, η αρτεμισινίνη είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην αντιμετώπιση καρκίνων ανθεκτικών σε φάρμακα (Charles, 2013 b).



Εικόνα 3.4 Αρτεμισινίνη

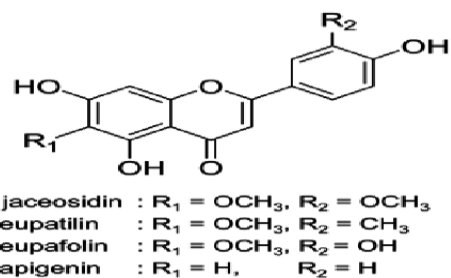
### 3.2.3 Αντιοξειδωτικές ιδιότητες

Τα εκχυλίσματα οξικού αιθυλεστέρα και διχλωρομεθανίου του εστραγκόν είχαν υψηλή περιεκτικότητα σε φαινόλες και δραστικές ρίζες. Το φυτό μετά την απόσταξη του ελαίου είχε μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις καθώς και μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση και δέσμευση ελευθέρων ριζών (Parejo et al., 2002).

Το αιθέριο έλαιο του εστραγκόν έχει ισχυρή αντιμυκητιακή δράση στην ανάπτυξη παθογόνων μυκήτων. Έχει επίσης αντιβακτηριδιακές δράσεις και αντιοξειδωτικές δράσεις δέσμευσης ελευθέρων ριζών DPPH (Kordali et al., 2005). Το

αιθέριο έλαιο του εστραγκόν αναστέλλει την ανάπτυξη βακτηριδίων, ζυμομυκήτων και δερματοφύτων (Lopes-Lutz et al., 2008).

Οι φλαβόνες ευπατιλίνη και σατοσιδίνη που βρέθηκαν στο γένος *Artemisia* έχουν δείξει ότι παρουσιάζουν αντιαλλεργικές, αντινεοπλασματικές, αντιφλεγμονώδεις και αντιοξειδωτικές δραστηριότητες (Ji et al., 2010).



**Εικόνα 3.5** Σατοσιδίνη, ευπατιλίνη, ευπαφολίνη, απιγενίνη

Τα φαινολικά οξέα, οι φλαβόνες, οι φλανόνες και οι φλαβονόλες που υπάρχουν στα εκχυλίσματα του εστραγκόν έδειξαν ισχυρή αντιοξειδωτική δράση και η ολική περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις συσχετίστηκε με την αντιοξειδωτική ικανότητα που μετρήθηκε με την ανάλυση DPPH (Miron et al., 2011).

# Κεφάλαιο 4

## Οξείδωση ελαίων

---

### 4.1 Οξείδωση λιπαρών οξέων

Οι αλκυλικές αλυσίδες των λιπαρών οξέων είναι ευαίσθητες σε οξείδωση τόσο στους διπλούς δεσμούς όσο και σε γειτονικούς δεσμούς των αλλυλικών ανθράκων. Η δράση των ελευθέρων ριζών και της φωτοοξείδωσης στους αλλυλικούς άνθρακες είναι υπεύθυνη για την αλλοίωση των ακόρεστων ελαίων και λιπών, με αποτέλεσμα το άρωμα ταγγισμένου και τη μειωμένη διατροφική αξία.

### 4.2 Μηχανισμοί οξείδωσης των λιπιδίων

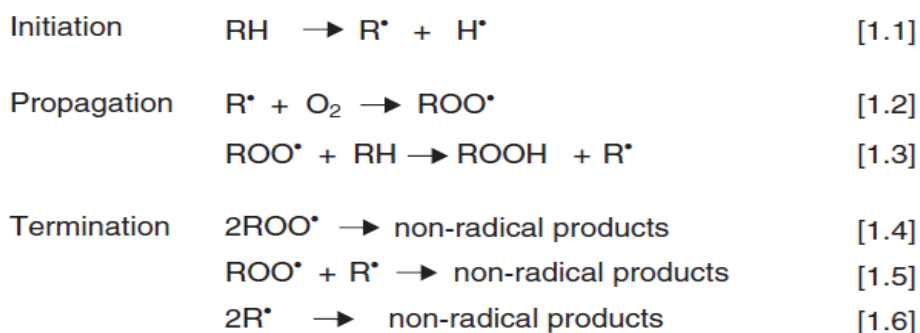
#### 4.2.1 Αυτοοξείδωση

Η αυτοοξείδωση των λιπιδίων λαμβάνει χώρα μέσω αλυσιδωτών αντιδράσεων ελεύθερων ριζών ακολουθώντας ένα μηχανισμό που αποτελείται από τρία στάδια: έναρξη, διάδοση και τερματισμό (Εικ. 4.1).

Στο στάδιο έναρξης, σχηματίζεται ρίζα αλκυλίου με αφαίρεση ρίζας υδρογόνου από αλλυλική θέση, αντίδραση [1.1].

Στο στάδιο της διάδοσης, η ρίζα αλκυλίου αντιδρά με οξυγόνο σε ρυθμούς που ελέγχονται με διάχυση για να σχηματίσουν ρίζες υπεροξυλίου, αντίδραση [1.2] που με τη σειρά τους αντιδρούν με νέα μόρια λιπιδίων που δημιουργούν υδροϋπεροξειδία ως κύρια προϊόντα οξείδωσης και νέες ρίζες αλκυλίου που διαδίδουν η αλυσίδα αντίδρασης, η αντίδραση [1.3].

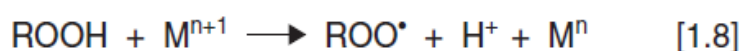
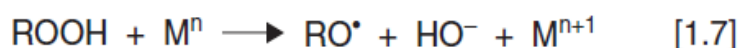
Τέλος, στο στάδιο τερματισμού, οι ρίζες αντιδρούν μεταξύ τους για να δώσουν σχετικά σταθερά μη ριζικά είδη, αντιδράσεις [1.4] - [1.6] (Frankel, 2005).



**Εικόνα 4.1.** Μηχανισμός αυτοοξείδωσης των λιπών (Velasco et al., 2010).

Ο μηχανισμός της έναρξης έχει αποτελέσει αντικείμενο συζήτησης για πολλά χρόνια. Η αντίδραση [1.1] είναι η πιο αποδεκτή αντίδραση έναρξης. Ωστόσο, η ρίζα

υδρογόνου δεν απελευθερώνεται αυθόρμητα από το μόριο του λιπιδίου, αλλά απορροφάται από τους εκκινητές. Τα υδροϋπεροξειδία και τα ιχνοστοιχεία βαρέων μετάλλων, φαίνεται να παίζουν σημαντικό ρόλο στη δημιουργία ριζών και να δρουν ως εκκινητές. Οι μικρές περιεκτικότητες των υδροϋπεροξειδίων, που παράγονται κυρίως με ενζυμική οξείδωση ή με φωτοοξείδωση, αποσυντίθενται σε ρίζες μέσω μεταλλικής κατάλυσης σύμφωνα με τις αντιδράσεις [1.7] και [1.8] (Εικόνα 4.2), και αυτές θεωρούνται ότι εμπλέκονται στις πρώτες αντιδράσεις κατά την αφαίρεση του υδρογόνου (Frankel, 2005).



**Εικόνα 4.2.** Αποσύνθεση των υδροϋπεροξειδίων καταλύομενη από μέταλλα (Velasco et al., 2010)

Μετά τον σχηματισμό των πρώτων ριζών, τα τρία στάδια της οξείδωσης συμβαίνουν ταυτόχρονα, αλλά με ποικίλους ρυθμούς που αλλάζουν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Τα υδροϋπεροξειδία σχηματίζονται και αποσυντίθενται ταυτόχρονα, αλλά κατά τα πρώτα στάδια της διαδικασίας οξείδωσης και μέχρι το τέλος της περιόδου επαγωγής ο ρυθμός σχηματισμού είναι πολύ μεγαλύτερος και συνεπώς παρατηρείται συνολική αύξηση της συγκέντρωσης υδροϋπεροξειδίων. Όταν τα υδροπεροξειδία συσσωρεύονται σε σχετικά υψηλά επίπεδα, η αποσύνθεσή τους γίνεται ταχύτερη από τον σχηματισμό τους και ο συνολικός ρυθμός οξείδωσης αυξάνεται εκθετικά. Με την παραγωγή ριζών επιταχύνουν τη διαδικασία και έτσι τα υδροϋπεροξειδία δρουν ως καταλύτες οξείδωσης (Velasco et al., 2010).

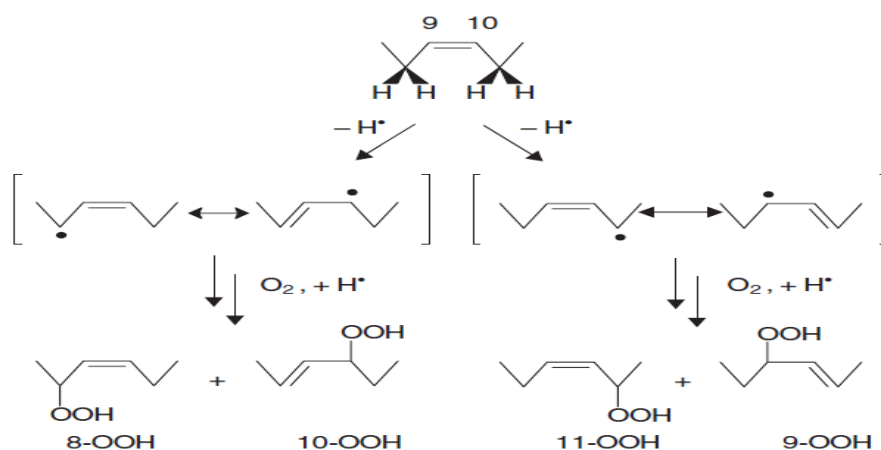
Στο τέλος της περιόδου επαγωγής, τα προϊόντα της δευτερογενούς οξείδωσης αυξάνονται, αρχίζει ο πολυμερισμός, λαμβάνει χώρα η πλήρης εξάντληση των αντιοξειδωτικών που απαντώνται στη φύση και μπορεί να ανιχνευθεί τάγγιση (Márquez-Ruiz και Dobarganes, 2005).

Από πρακτική άποψη, οι αντιδράσεις [1.4] - [1.6] συνήθως δεν εμφανίζονται σε σημαντικό βαθμό στα τρόφιμα, επειδή η τάγγιση μπορεί να ανιχνευθεί πολύ νωρίτερα. Μόνο σε έλαια που υπόκεινται σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως εκείνα που χρησιμοποιούνται στο τηγάνισμα, η συγκέντρωση των ριζών είναι τόσο υψηλή ώστε να κυριαρχούν οι αντιδράσεις τερματισμού (Velasco et al., 2010).

#### 4.2.1.1 Σχηματισμός των υδροϋπεροξειδίων

Η ρίζα αλκυλίου ή ψευδοαλλυλική ρίζα που παράγεται μετά από την απόσπαση του υδρογόνου από ένα μονοακόρεστο λιπαρό οξύ σταθεροποιείται με συντονισμό μεταξύ τριών ατόμων άνθρακα. Ως αποτέλεσμα, οι προσβολές του οξυγόνου σε κάθε άκρο των αλλυλικών τύπων παράγουν ένα μείγμα αλλυλικών 1- και 3-υδροϋπεροξειδίων (Velasco et al., 2010).

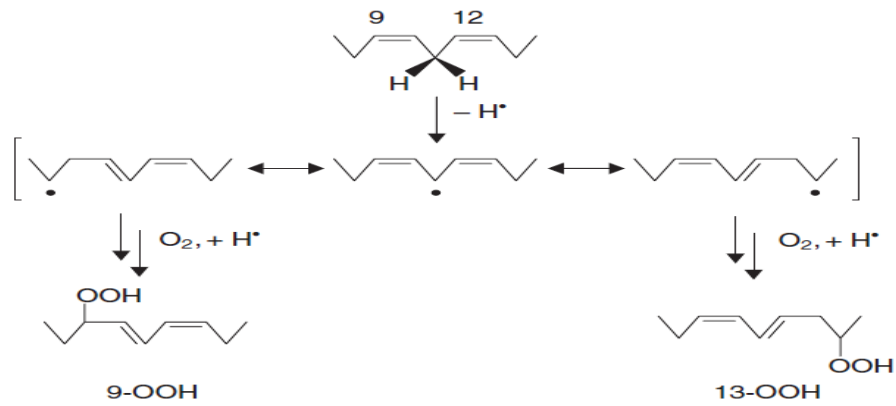
Στη περίπτωση του ελαϊκού οξέος, λαμβάνει χώρα απόσπαση υδρογόνου από τον αλλυλικό άνθρακα-8 και τον άνθρακα-11 και δίνει δύο δευτεροταγείς αλλυλικές ρίζες τριών ατόμων άνθρακα. Η αντίδραση με το οξυγόνο παράγει ένα μίγμα τεσσάρων αλλυλικών υδροϋπεροξειδίων που περιέχουν τις υδροϋπεροξυ-ομάδες επί των ανθράκων 8, 9, 10 και 11 (Εικόνα 4.3) (Velasco et al., 2010).



**Εικόνα 4.3.** Σχηματισμός των υδροϋπεροξειδίων από το ελαϊκό οξύ (Velasco et al., 2010).

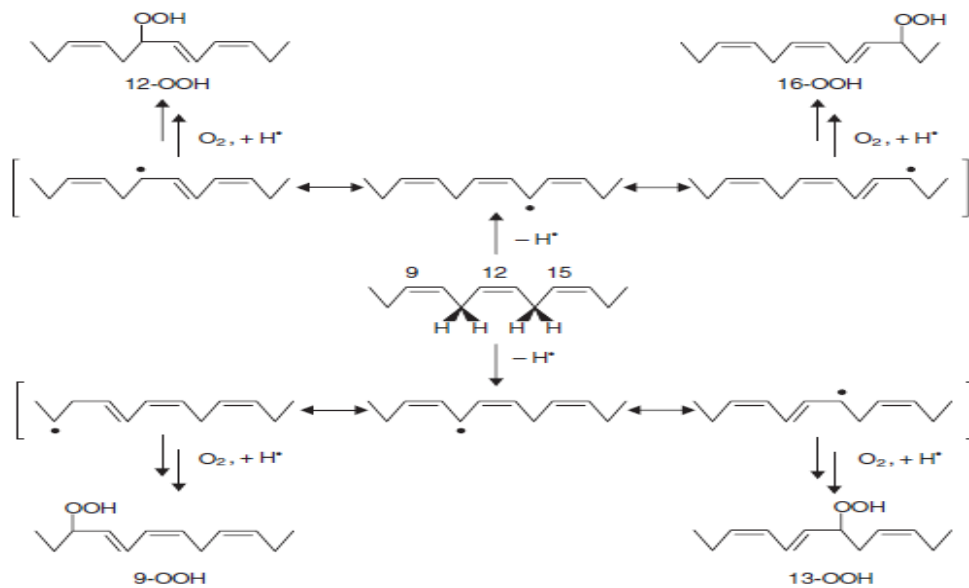
Στα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, τα οποία έχουν δύο ή περισσότερους διπλούς δεσμούς διαχωρισμένους από μία ομάδα μεθυλενίου, ευνοείται περισσότερο η απόσπαση υδρογόνου επειδή οι ομάδες μεθυλενίου είναι διπλά ενεργοποιημένες από τους δύο γειτονικούς διπλούς δεσμούς (Velasco et al., 2010).

Έτσι, στο λινελαϊκό οξύ η αφαίρεση υδρογόνου λαμβάνει χώρα στη θέση άνθρακα-11 δημιουργώντας μια υβριδική ρίζα πενταδιενυλίου, η οποία σταθεροποιείται αποτελεσματικά με συντονισμό και αντιδρά με οξυγόνο στις θέσεις άνθρακα-9 και άνθρακα-13 για να παράγει ένα μίγμα από δύο συζυγή διένια 9- και 13-υδροϋπεροξειδίων (Εικόνα 4.4) (Velasco et al., 2010).



**Εικόνα 4.4.** Σχηματισμός των υδροϋπεροξειδίων από το λινελαϊκό οξύ (Velasco et al., 2010).

Στο λινολενικό οξύ, με τρεις διπλούς δεσμούς, υπάρχουν δύο δι-αλλυλικές ομάδες μεθυλενίου που δρουν ανεξάρτητα και δεν ενεργοποιούνται μεταξύ τους. Έτσι, σχηματίζονται δύο υδροϋπεροξειδία από κάθε δομή 1,4-πενταδιενίου, δηλαδή, από την μία πλευρά, τα 9- και 13-υδροϋπεροξειδία και, και από την άλλη, τα 12- και 16-υδροϋπεροξειδία (Εικόνα 4.5) (Velasco et al., 2010).



**Εικόνα 4.5.** Σχηματισμός των υδροϋποροξειδίων από το λινολεϊνικό οξύ (Velasco et al., 2010).

#### 4.2.1.2 Πτητικές και ενώσεις αρώματος που παράγονται κατά τη διάρκεια της οξείδωσης των ελαίων

Σύνθετα μίγματα πτητικών προϊόντων, όπως αλδεΐδες, κετόνες, αλκοόλες, αλκάνια και αλκένια, εμφανίζονται κατά τη διάρκεια της οξείδωσης λιπαρών. Η

εξανάλη και το πεντάνιο είναι πτητικές ενώσεις που παράγονται από την οξείδωση του λινελαϊκού οξέος ή άλλων πολυακόρεστων λιπαρών οξέων της οικογένειας n-6, ενώ προπανάλη, 2-εξανάλη και 2,4-επταδιενάλη σχηματίζονται από λινολεϊνικό οξύ (Frankel, 2005).

Οι πιο σημαντικές ενώσεις γεύσης που παράγονται κατά την οξείδωση των λιπαρών οξέων είναι οι αλδεΐδες. Τα προϊόντα που σχηματίζονται από αυτές τις αντιδράσεις διάσπασης εξαρτώνται από τα λιπαρά οξέα, τα υδροϋπεροξειδίου που σχηματίζονται και τη σταθερότητα των προϊόντων αποσύνθεσης. Η θερμοκρασία, ο χρόνος θέρμανσης και ο βαθμός αυτοοξείδωσης επηρεάζουν τη θερμική οξείδωση (Chi-Tang and Shahidi, 2005).

Ορισμένες πτητικές αλδεΐδες που σχηματίζονται από την αυτοοξείδωση ακόρεστων λιπαρών οξέων παρατίθενται στον Πίνακα 4.1. Η εξανάλη χρησιμοποιείται εδώ και καιρό ως δείκτης οξείδωσης των τροφίμων. Ορισμένες αλδεΐδες, ιδιαίτερα οι ακόρεστες αλδεΐδες, είναι πολύ έντονες ενώσεις γεύσης (Chi-Tang and Shahidi, 2005).

Η εξανάλη και η 2,4-δεκαδιενάλη είναι τα κύρια προϊόντα οξείδωσης του λινελαϊκού. Η αυτοοξείδωση του λινελαϊκού παράγει 9- και 13-υδροϋπεροξειδία λινελαϊκού. Η διάσπαση του 13-υδροϋπεροξειδίου θα οδηγήσει σε εξανάλη και η διάσπαση του 9-υδροϋπεροξειδίου θα οδηγήσει σε 2,4-δεκαδιενάλη. Η 2,4-δεκαδιενάλη είναι γνωστό ότι είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που συμβάλλουν στη γεύση των τροφών που έχουν υποστεί βαθύ τηγάνισμα (Chi-Tang and Shahidi, 2005).

**Πίνακας 4.1.** Πτητικές αλδεΐδες που σχηματίζονται από την αυτοοξείδωση ακόρεστων λιπαρών οξέων (Chi-Tang and Shahidi, 2005)

<b>Λιπαρά οξέα</b>	<b>Μονοϋδροϋπεροξειδία</b>	<b>Σχηματιζόμενες αλδεΐδες</b>
<b>Ελαϊκό οξύ</b>	8-OOH	2- Ενδεκανάλη , Δεκανάλη
	9-OOH	2-Δεκενάλη, Εννεανάλη
	10-OOH	Εννεανάλη
	11-OOH	Οκτανάλη
<b>Λινελαϊκό οξύ</b>	9-OOH	2,4-Δεκαδιενάλη, 3-Εννεαενάλη
	13-OOH	Εξανάλη
<b>Λινολενικό οξύ</b>	9-OOH	2,4,7-Δεκατριενάλη, 3,6-Εννεαδιενάλη
	12-OOH	2,4-Επταδιενάλη, 3-Εξενάλη
	13-OOH	3-Εξενάλη
	16-OOH	Προπανάλη



#### **4.2.2 Ενζυμική οξείδωση**

Η οξείδωση μπορεί να καταλυθεί από ένζυμα σε μη επεξεργασμένα τρόφιμα ή επεξεργασμένα τρόφιμα υπό ήπιες συνθήκες, επειδή τα ένζυμα συνήθως χάνουν τη δράση τους μετά τη θερμική κατεργασία. Οι λιποξυγενάσες καταλύουν την οξείδωση των ελεύθερων πολυακόρεστων λιπαρών οξέων τα οποία απελευθερώνονται από τα γλυκερίδια με τη δράση των λιπολυτικών ενζύμων. Επομένως, το πρώτο βήμα που εμπλέκεται στην ενζυμική οξείδωση είναι η λιπολυτική αποικοδόμηση. Τα προϊόντα οξείδωσης είναι τα ίδια υδροϋπεροξειδία που παράγονται στην διαδικασία αυτοοξείδωσης (Robinson et al., 1995).

#### **4.2.3 Φωτο-οξείδωση**

Τα υδροϋπεροξειδία μπορούν επίσης να σχηματιστούν με διαφορετικούς μηχανισμούς παρουσία φωτός και φωτοευαίσθητων ενώσεων, όπως είναι οι διάφορες χρωστικές που υπάρχουν στα τρόφιμα, και κυρίως χλωροφύλλες, αιμοπρωτεΐνες και ριβοφλαβίνες (Velasco et al., 2010).

Οι φωτοευαίσθητες ενώσεις ενεργοποιούνται με την απορρόφηση του φωτός και μπορούν να ενεργήσουν με δύο τρόπους. Τα ενεργοποιημένα είδη μπορούν να λειτουργήσουν ως ελεύθερη ρίζα εκκίνηση μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων σε λιπίδια για να σχηματίσουν ρίζες που αντιδρούν με οξυγόνο με τον ίδιο τρόπο όπως στη διαδικασία αυτοοξειδώσεως (Velasco et al., 2010).

Ο δεύτερος μηχανισμός με τον οποίο ενεργούν οι φωτοευαίσθητοποιητές περιλαμβάνει την παραγωγή ελεύθερης ρίζας οξυγόνου με μεταφορά ενέργειας. Το μονήρες οξυγόνο αντιδρά άμεσα με τα ακόρεστα λιπίδια (Velasco et al., 2010).

#### **4.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα οξείδωσης των λιπιδίων**

Η οξείδωση των λιπιδίων είναι μια διαδικασία που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Στις περισσότερες περιπτώσεις είναι δύσκολο να αξιολογηθεί η επίδραση ενός συγκεκριμένου παράγοντα στη συνολική διαδικασία της οξείδωσης επειδή πολλοί δρουν ταυτόχρονα.

Γενικά, οι κύριοι παράγοντες μπορούν να διαχωριστούν σε εξωτερικούς παράγοντες, όπως π.χ. η συγκέντρωση οξυγόνου, η θερμοκρασία, το φως κ.α. και εγγενείς παράγοντες, όπως η λιπιδική σύσταση, ο βαθμός ακορεστότητας, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα ιχνοστοιχεία, τα αντιοξειδωτικά, κ.λπ. και τα φυσικά χαρακτηριστικά του τροφίμου (Velasco et al., 2010).

# **Πειραματικό μέρος**

## Κεφάλαιο 5

### Υλικά και Μέθοδοι

---

#### 5.1. Δείγματα ελαίων και φυτά με αντιοξειδωτική δράση

Για την παρούσα μεταπτυχιακή έρευνα χρησιμοποιήθηκε ελαιόλαδο 2 διαφορετικών τύπων (εξαιρετικό παρθένο και εξευγενισμένο), σησαμέλαιο και ως ενισχυτικά της αντιοξειδωτικής τους δράσης χρησιμοποιήθηκε εστραγκόν και δεντρολίβανο σε αποξηραμένη μορφή.

- **Εμπλουτισμός των ελαίων με αρωματικά φυτά**

Για τον εμπλουτισμό των ελαίων με αντιοξειδωτικά λήφθηκαν 500 mL ελαίου και προστέθηκαν σε αυτό 25 g από το κάθε αρωματικό φυτό. Στην συνέχεια το έλαιο μαζί με το φυτό θερμάνθηκε στους 50°C υπό ανάδευση για 3 ώρες ώστε να εκχυλιστούν οι αντιοξειδωτικές ενώσεις από τα φυτά στα έλαια.

- **Δοκιμές θερμικής σταθερότητας**

Για τις δοκιμές θερμικής σταθερότητας τα αρωματισμένα και μη έλαια θερμάνθηκαν στους 180°C για 10, 20 και 40 λεπτά. Οι αναλύσεις που περιγράφονται παρακάτω έγιναν πριν (χρόνος 0) και μετά τη θέρμανση των ελαίων στους αντίστοιχους χρόνους.

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν παρατίθενται στον Πίνακα 5.1.

**Πίνακας 5.1.** Δείγματα προς ανάλυση

<b>ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ</b>		
<b>Ελαιόλαδο εξευγενισμένο</b>		
Ελαιόλαδο εξευγενισμένο	Ελαιόλαδο + δεντρολίβανο	Ελαιόλαδο + εστραγκόν
Θέρμανση στους 180°C για 10 min	Θέρμανση στους 180°C για 10 min	Θέρμανση στους 180°C για 10 min
Θέρμανση στους 180°C για 20 min	Θέρμανση στους 180°C για 20 min	Θέρμανση στους 180°C για 20 min
Θέρμανση στους 180°C για 40 min	Θέρμανση στους 180°C για 40 min	Θέρμανση στους 180°C για 40 min
<b>Ελαιόλαδο εξαιρετικό παρθένο</b>		
Ελαιόλαδο εξαιρετικό παρθένο	Ελαιόλαδο εξαιρετικό παρθένο + δεντρολίβανο	Ελαιόλαδο εξαιρετικό παρθένο + εστραγκόν
Θέρμανση στους 180°C για 10 min	Θέρμανση στους 180°C για 10 min	Θέρμανση στους 180°C για 10 min
Θέρμανση στους 180°C για 20 min	Θέρμανση στους 180°C για 20 min	Θέρμανση στους 180°C για 20 min
Θέρμανση στους 180°C για 40 min	Θέρμανση στους 180°C για 40 min	Θέρμανση στους 180°C για 40 min
<b>Σησαμέλαιο</b>		
Σησαμέλαιο	Σησαμέλαιο + δεντρολίβανο)	Σησαμέλαιο + εστραγκόν
Θέρμανση στους 180°C για 10 min	Θέρμανση στους 180°C για 10 min	Θέρμανση στους 180°C για 10 min
Θέρμανση στους 180°C για 20 min	Θέρμανση στους 180°C για 20 min	Θέρμανση στους 180°C για 20 min
Θέρμανση στους 180°C για 40 min	Θέρμανση στους 180°C για 40 min	Θέρμανση στους 180°C για 40 min

## 5.2 Αντιδραστήρια

Για κάθε μια από τις αναλύσεις που έγιναν στο ελαιόλαδο και στο σησαμέλαιο, αναφέρονται τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν.

### 1. Προσδιορισμός οξύτητας.

- Αιθανόλη [M=46.07 g/mol, pro analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
- Διαιθυλαιθέρας [M=74.12 g/mol, pro analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
- Υδροξείδιο του νατρίου [M=40.00 g/mol, pellets for analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
- Δείκτης φαινολοφθαλεΐνη (1% σε 95% αιθανόλη).

### 2. Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων.

- Χλωροφόρμιο [M=119.38 g/mol, pro analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
- Οξικό οξύ [M= 60.05 g/mol, glacial 100%], Merck KGaA (Γερμανία),
- Ιωδιούχο κάλιο [M= 166.00 g/mol, for analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
- Θειοθειικό νάτριο [M= 158.11 g/mol, anhydrous for analysis] Merck KGaA (Γερμανία),

- Δείκτης άμυλο (1% υδατικό διάλυμα).
- 3. Προσδιορισμός ειδικών συντελεστών απορρόφησης.**
    - Ισοοκτάνιο (φασματοσκοπικά καθαρό) [M= 114.23 g/mol, Uvasol for spectroscopy], Merck KGaA (Γερμανία).
  - 4. Προσδιορισμός ολικού φαινολικού περιεχομένου.**
    - Εξάνιο [M= 86.18 g/mol, for analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
    - Μεθανόλη [M= 32.04 g/mol, pro analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
    - Folin-Ciocalteu's phenol reagent, Merck KGaA (Γερμανία),
    - Ανθρακικό νάτριο, [M= 105.99 g/mol, anhydrous for analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
    - Γαλλικό οξύ, [M= 170.12 g/mol, anhydrous for synthesis], Merck KGaA (Γερμανία),
  - 5. Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής δράσης DPPH**
    - Μεθανόλη [M= 32.04 g/mol, pro analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
    - DPPH 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl [M= 394.32 g/mol], Sigma Aldrich, (USA)
  - 6. Προσδιορισμός της τιμής πάρα-Ανισιδίνης**
    - Ισοοκτάνιο (φασματοσκοπικά καθαρό) [M= 114.23 g/mol, Uvasol for spectroscopy], Merck KGaA (Γερμανία).
    - Οξικό οξύ [M= 60.05 g/mol, glacial 100%], Merck KGaA (Γερμανία),
    - P-Anisidine [M=123.15 g/mol], Sigma Aldrich, (USA)
  - 7. Προσδιορισμός χλωροφυλλών και καροτινοειδών**
    - Κυκλοεξάνιο [M= 84.16 g/mol for spectroscopy Uvasol.] Merck KGaA (Γερμανία)
  - 8. Προσδιορισμός του προφίλ λιπαρών οξέων.**
    - Μεθανόλη [M= 32.04 g/mol, pro analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
    - Υδροξείδιο του καλίου [M= 56.11 g/mol], Merck KGaA (Γερμανία),
    - Επτάνιο, [M= 100.21 g/mol, for analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
    - Πρότυπο διάλυμα μεθυλεστέρων FAME, Sigma Aldrich, (USA).

### 5.3 Όργανα και συσκευές

#### 5.3.1. Φασματοφωτόμετρο UV-Vis (υπεριώδες – ορατό)

Ο προσδιορισμός των ειδικών συντελεστών απορρόφησης, του ολικού φαινολικού περιεχομένου της αντιοξειδωτικής δράσης, των χρωστικών και της τιμής της π- ανισιδίνης έγινε σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού (UV-Vis), τύπου Lambda 25, της εταιρίας Perkin Elmer. Η καταγραφή και συλλογή των αποτελεσμάτων έγινε σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, μέσω του προγράμματος UV WinLab (version 5.2.0).

### 5.3.2. Αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID)

Για τον προσδιορισμό του προφίλ λιπαρών οξέων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας μοντέλο 6890N, της εταιρίας Agilent. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν Supelcowax-10, (poly-ethyleneglycol phase, 30m×0.32mm×0.5μm). Η καταγραφή και επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, μέσω του προγράμματος Agilent Chemstation B.02.01.244 (Germany).

## 5.4 Πειραματικές Μέθοδοι

### 5.4.1. Προσδιορισμός της οξύτητας

Ο προσδιορισμός της οξύτητας, δηλαδή των ελεύθερων λιπαρών οξέων που περιέχονται στο ελαιόλαδο εκφρασμένων σε ποσοστό ελαϊκού οξέος, έγινε σύμφωνα την επίσημη μέθοδο του Κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ.2568/1991.

#### Πορεία

Ζυγίστηκαν 10 g ελαιολάδου και διαλύθηκαν σε 50 mL μείγματος διαιθυλεθέρα –αιθανόλη 95% [με αναλογία 1:1 (V/V)]. Στη συνέχεια ακολούθησε ογκομέτρηση με υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) (0,1 N) παρουσία δείκτη φαινολοφθαλεΐνης.

#### Έκφραση των αποτελεσμάτων

Ο υπολογισμός της οξύτητας έγινε με τη βοήθεια του παρακάτω τύπου και εκφράζεται σε g ελαϊκού οξέος ανά 100 g ελαιολάδου.

$$\text{Οξύτητα} = \frac{V \times c \times M}{10 \times m}$$

όπου:

**V** : ο όγκος σε ml, του διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου

**c** : η ακριβής συγκέντρωση σε mol/L, του διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου

**M** : το γραμμομοριακό βάρος σε g/mol, του ελαϊκού οξέος (=282)

**m** : το βάρος σε g του δείγματος ελαιολάδου

Τα δείγματα αναλύθηκαν εις τριπλούν και λήφθηκε ο μέσος όρος.

### 5.4.2. Προσδιορισμός ειδικών συντελεστών απορρόφησης $K_{232}$ , $K_{270}$ .

Ο προσδιορισμός των ειδικών συντελεστών απορρόφησης  $K_{232}$  και  $K_{270}$ , αποσκοπεί στον έλεγχο της ποιότητας του ελαιολάδου. Η απορρόφηση στα 232 nm οφείλεται στη παρουσία συζυγιακών συστημάτων διενίων, ενώ στα 270 nm οφείλεται

στη παρουσία συζυγιακών συστημάτων τριενίων. Πιο συγκεκριμένα, μέγιστο απορρόφησης σε μήκος κύματος 232 nm εμφανίζουν τα πρωτογενή προϊόντα της οξείδωσης των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (συζυγή υδροϋπεροξειδία). Σε μήκος κύματος 270 nm απορροφούν ορισμένα προϊόντα της διάσπασης των υδροϋπεροξειδίων (2,4-δισακόρεστες αλδεΐδες, β-δικετόνες, 3,5-δισακόρεστες μεθυλοκετόνες) και τα συζυγή τριένια, τα οποία σχηματίζονται κατά τον εξευγενισμό του ελαιολάδου λόγω της αφυδάτωσης. Οι απορροφήσεις αυτές εκφράζονται ως ειδικές αποσβέσεις  $E_{1\text{cm}} 1\%$  (η απόσβεση διαλύματος 1% του λίπους στον ορισμένο διαλύτη, σε πάχος 1 cm) συμβατικά παριστάμενες με  $K$  (συντελεστής απόσβεσης).

Σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο του Κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ.2568/1991 η φασματοφωτομετρική ανάλυση του ελαιολάδου στο υπεριώδες εκτός από τον προσδιορισμό των ειδικών συντελεστών απορρόφησης ( $K_\lambda$ ), καθορίζει και τον προσδιορισμό της σχέσης  $\Delta K$ .

### Πορεία

Σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL ζυγίστηκαν 0,1 g δείγματος, συμπληρώθηκε ο όγκος έως τη χαραγή με ισοοκτάνιο και ομογενοποιήθηκε. Το διάλυμα  $\Delta 1$  που προκύπτει, πρέπει να είναι εντελώς διαυγές. Στη συνέχεια, 2 mL από το  $\Delta 1$  μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL, συμπληρώθηκε ο όγκος έως τη χαραγή με ισοοκτάνιο και ομογενοποιήθηκε. Το διάλυμα που προέκυψε ήταν το  $\Delta 2$ . Μία κυψελίδα χαλαζία (ορθογώνια κυψελίδα οπτικού μήκους 1cm με κάλυμμα) γεμίστηκε με το  $\Delta 1$  και μετρήθηκε η απορρόφηση στο μήκος κύματος 270 nm λαμβάνοντας το ισοοκτάνιο ως αναφορά. Αντίστοιχα, στο  $\Delta 2$  μετράται η απορρόφηση στο μήκος κύματος 232 nm.

Για τον προσδιορισμό της σχέσης  $\Delta K$ , μετρήθηκαν οι απορροφήσεις του  $\Delta 1$  στα μήκη κύματος 266 nm και 274 nm και ο ειδικός συντελεστής απορρόφησης  $\Delta K$  υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση :

$$\Delta K = K_{270} - \frac{K_{266} + K_{270}}{2}$$

Τα δείγματα αναλύθηκαν εις τριπλούν και λήφθηκε ο μέσος όρος.

### **5.4.3. Χρωστικές**

Σύμφωνα με την μέθοδο των Minguez-Mosqueraetal (1991), οι χλωροφύλλες και τα καροτενοειδή υπολογίζονται με βάση το φάσμα απορρόφησης των συνολικών χρωστικών που εκχυλίζονται στο κυκλοεξάνιο. Το μέγιστο απορρόφησης στα 670 nm

οφείλεται στο κλάσμα των χλωροφυλλών που έχει ως κύριο συστατικό την φαιοφυτίνη α, ενώ το μέγιστο απορρόφησης στα 470 nm οφείλεται στο κλάσμα των καροτενοειδών με σημαντικότερη χρωστική ουσία τη λουτεΐνη.

### Πορεία

Ζυγίστηκαν με ακρίβεια 3 g δείγματος σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL, συμπληρώθηκε ο όγκος με κυκλοεξάνιο έως τη χαραγή και ομογενοποιήθηκε. Γεμίστηκε μία κυψελίδα χαλαζία (ορθογώνια κυψελίδα οπτικού μήκους 1 cm με κάλυμμα) με το διάλυμα και στη συνέχεια μετρήθηκαν οι απορροφήσεις στα μήκη κύματος 670 nm και 470 nm λαμβάνοντας το κυκλοεξάνιο ως αναφορά.

### Έκφραση των αποτελεσμάτων

Για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας του ελαιολάδου σε χλωροφύλλη και καροτενοειδή, χρησιμοποιούνται ειδικοί συντελεστές απόσβεσης ( $E_0$ ). Για τη φαιοφυτίνη α, ως κύριο συστατικό του κλάσματος των χλωροφυλλών, ισχύει  $E_0=613$  και για τη λουτεΐνη, ως κύριο συστατικό του κλάσματος των καροτενοειδών, ισχύει  $E_0=2000$  (Haddada et al, 2007).

$$\text{Χλωροφύλλη} \left( \frac{\text{mg φαιοφυτίνης } \alpha}{\text{kg ελαιόλαδου}} \right) = \frac{A_{670} \times 10^6}{613 \times 100 \times d}$$

$$\text{Καροτενοειδή} \left( \frac{\text{mg λουτεΐνης}}{\text{kg ελαιόλαδου}} \right) = \frac{A_{470} \times 10^6}{2000 \times 100 \times d}$$

όπου:

$A_\lambda$  : απορρόφηση σε μήκος κύματος  $\lambda$

$d$  : πάχος της κυψελίδας (1 cm)

Τα δείγματα αναλύθηκαν εις τριπλούν και λήφθηκε ο μέσος όρος .

#### **5.4.4. Αριθμός υπεροξειδίων**

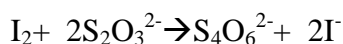
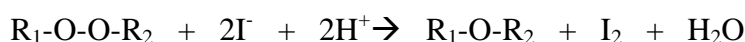
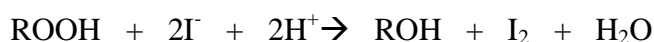
Ο αριθμός των υπεροξειδίων είναι ένας δείκτης για τα αρχικά στάδια της οξειδωτικής αλλαγής και αντιπροσωπεύει τη συνολική περιεκτικότητα σε υδροϋπεροξειδία αποτελώντας έναν από τους πιο κοινούς δείκτες ποιότητας των λιπών και των ελαίων κατά την παραγωγή και την αποθήκευση (Antolovich et al., 2002, Riuz et al., 2001). Ο προσδιορισμός του αριθμού υπεροξειδίων έγινε σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο του Κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ.2568/1991.



### Πορεία

Ζυγίστηκε μια ποσότητα ελαίου (0,3-2g) με ακρίβεια  $\pm 0,01$  g σε φιάλη με εσμιρισμένο πώμα, στην οποία προστέθηκε 10 mL χλωροφορμίου, 15 mL οξικού οξέος και 1mL κεκορεσμένου διαλύματος ιωδιούχου καλίου. Η φιάλη πωματίστηκε αμέσως, ανακινήθηκε και αφέθηκε στο σκοτάδι επί 5 λεπτά. Στη συνέχεια προστέθηκε στο μίγμα 75mL νερού και λίγες σταγόνες δείκτη αμύλου.

Το ιώδιο που ελευθερώθηκε ογκομετρήθηκε με διάλυμα  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,002 N). Συγχρόνως έγινε λευκός προσδιορισμός. Οι αντιδράσεις κατά τον προσδιορισμό είναι οι ακόλουθες:



### Έκφραση αποτελεσμάτων

Ο αριθμός υπεροξειδίων (A.Y) υπολογίζεται από την σχέση:

$$A.Y. = \frac{1000 \times \alpha \times N}{\beta} \text{ meq } O_2/kg$$

όπου :

$\alpha$ = ο αριθμός των mL διαλύματος  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  που καταναλώθηκαν στην ογκομέτρηση

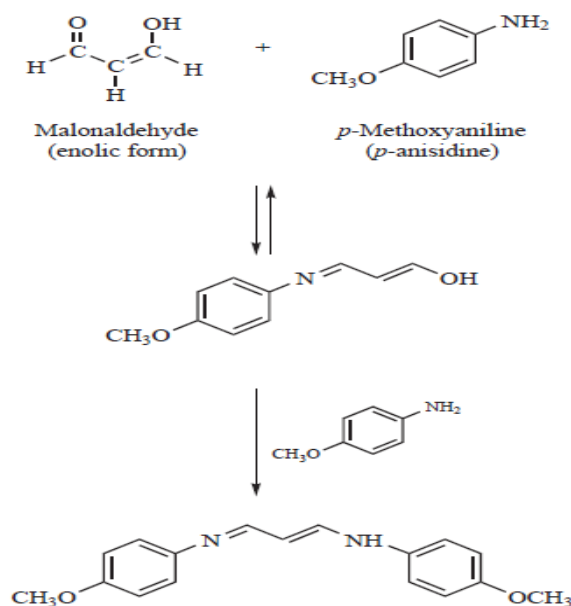
$N$ = η κανονικότητα του διαλύματος  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,002 N)

$\beta$ = το βάρος του δείγματος σε g

Τα δείγματα αναλύθηκαν εις τριπλούν και λήφθηκε ο μέσος όρος .

### **5.4.5. Τιμή της π-Ανισιδίνης**

Η τιμή της π-Ανισιδίνης (p-AnV) μετράει το περιεχόμενο των αλδεϋδών (κυρίως 2-αλκενάλες και 2,4-αλκαδιενάλες) που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης των υδροϋπεροξειδίων. Βασίζεται στην αντίδραση χρώματος της p-μεθοξυανιλίνης (ανισιδίνη) και των αλδεϋδικών ενώσεων (Doleschall et al., 2002). Η αντίδραση της π-ανισιδίνης με αλδεϋδες υπό όξινες συνθήκες παρέχει κιτρινωπά προϊόντα που απορροφούν στα 350 nm (Εικόνα 5.1) (Shahidi and Wanasundara, 2002, Gordon, 2001). Μετρείται η απορρόφηση και μετατρέπεται σε τιμή π-ανισιδίνης.



**Εικόνα 5.1** Πιθανή αντίδραση της π-ανισιδίνης και της μηλονική διαλδεύδης

Αυτή η δοκιμή είναι πιο ευαίσθητη σε ακόρεστες αλδεύδες παρά σε κορεσμένες επειδή τα έγχρωμα προϊόντα από ακόρεστες αλδεύδες απορροφούν πιο έντονα σε αυτό το μήκος κύματος (Gordon, 2001).

### Πορεία

Σύμφωνα με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της τιμής της π-Ανισιδίνης (Dijkstra, 2016) ζυγίστηκαν 0,5-4 g ελαίου σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL και συμπληρώθηκε με ισοοκτάνιο μέχρι τη χαραγή (fat-solution- Ea). Αρχικά μετρήθηκε η απορρόφηση του fat-solution- Ea σε κυψελίδα χαλαζία και το ισοοκτάνιο ως αναφορά (τυφλό α). Στη συνέχεια σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα (tube A) μεταφέρθηκαν 5mL από το fat-solution και προστέθηκε 1 mL π-Ανισιδίνης 0,25% w/v (Eb). Σε ένα δεύτερο δοκιμαστικό σωλήνα (tube B) μεταφέρθηκαν 5 mL ισοοκτανίου και προστέθηκε 1 mL π-Ανισιδίνης 0,25% w/v (τυφλό β, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά για τα δείγματα με την προσθήκη της π-Ανισιδίνης (Eb)). Τα δείγματα σκεπάστηκαν, αναδεύτηκαν και παρέμειναν στο σκοτάδι για 10 λεπτά. Η απορρόφηση μετρήθηκε στα 350 nm μετά τα 10 λεπτά.

### Έκφραση αποτελεσμάτων

Η τιμή της πάρα - Ανισιδίνης υπολογίζεται από την σχέση:

$$\text{Anisidine value} = \frac{25(1.2 \times E_b - E_a)}{W}$$

Ea= απορρόφηση fat solution

Eb= απορρόφηση fat solution+ ανισιδίνη

W=το βάρος του δείγματος

Τα δείγματα αναλύθηκαν εις τριπλούν και λήφθηκε ο μέσος όρος .

### **5.4.6. Τιμή Totox**

Η τιμή Totox είναι ένα μέτρο της ολικής οξείδωσης συμπεριλαμβανομένων των πρωτογενών και των δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης. Είναι ένας συνδυασμός του αριθμού υπεροξειδίων και της π-ανισιδίνης σύμφωνα με τον τύπο:

$$\text{Totox value} = 2PV + p - AnV$$

PV= τιμή αριθμού υπεροξειδίων

p-AnV=τιμή της π-Ανισιδίνης

Κατά τη διάρκεια της οξείδωσης των λιπιδίων, παρατηρείται συχνά ότι ο αριθμός των υπεροξειδίων αρχίζει να αυξάνεται, κατόπιν μειώνεται καθώς τα υδροϋπεροξειδία αποσυντίθενται. Ο αριθμός των υπεροξειδίων και η τιμή της π-ανισιδίνης αντικατοπτρίζουν το επίπεδο οξείδωσης στα αρχικά και στα τελικά στάδια της αντίδρασης οξείδωσης, αντίστοιχα. Η τιμή του Totox μετρά τα υδροϋπεροξειδία και τα προϊόντα διάσπασής τους και παρέχει μια καλύτερη εκτίμηση της προοδευτικής οξείδωσης των λιπών και των ελαίων (Stauffer, 1996).

### **5.4.7 Προσδιορισμός ολικού φαινολικού περιεχομένου (TPC)**

Η δοκιμασία Folin-Ciocalteu (F-C) είναι η πιο δημοφιλής μέθοδος για τον προσδιορισμό του ολικού φαινολικού περιεχομένου. Αυτή η μέθοδος μετρά την αλλαγή χρώματος του αντιδραστηρίου F-C από κίτρινο σε σκούρο μπλε παρουσία αντιοξειδωτικών και η απορρόφηση μετράται με φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος από 720 έως 765 nm. Το γαλλικό οξύ είναι το κοινώς χρησιμοποιούμενο

πρότυπο TPC και τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mg γαλλικού οξέος ανά κιλό δείγματος (Singleton et al., 1999).

### Πορεία

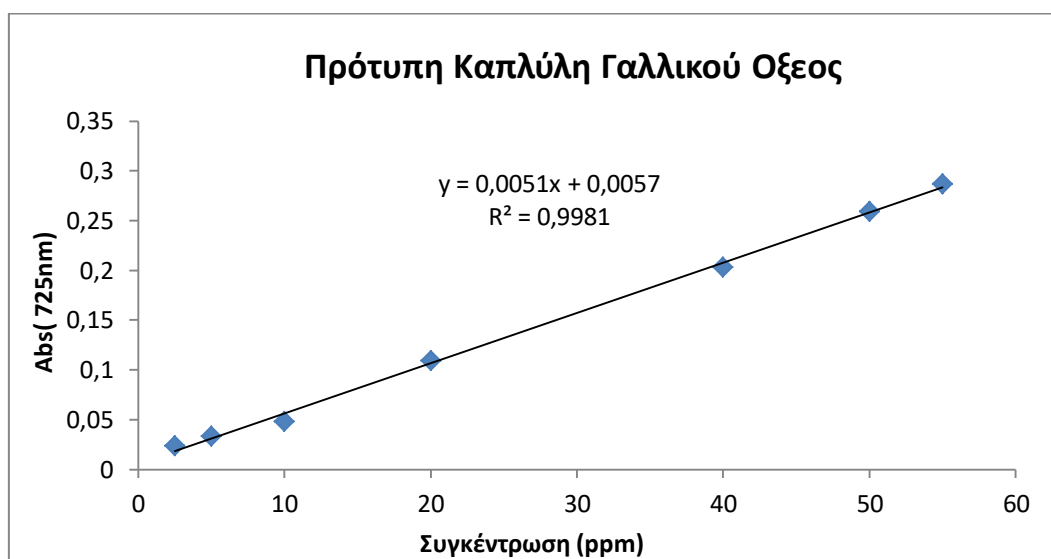
Ο προσδιορισμός των ολικών φαινολικών συστατικών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο των Kosma et al. (2015), έπειτα από μερικές τροποποιήσεις. Ζυγίστηκαν 2,5 g δείγματος ελαιολάδου και αναμίχθηκαν με 5 mL εξανίου και 3 mL διαλύματος MeOH/H<sub>2</sub>O (60:40 v/v). Κατόπιν ισχυρής ανάδευσης για 2 λεπτά έγινε φυγοκέντριση στις 4000 στροφές για 10 λεπτά. Συλλέχθηκε η μεθανολική στιβάδα και επαναλήφθηκε η εκχύλιση. Μεθανολικό εκχύλισμα όγκου ίσου με 0,2 mL αραιώθηκε με απεσταγμένο νερό έως τα 2,5 mL και ακολούθησε προσθήκη 0,25 mL Folin-Ciocalteu. Μετά από 3 λεπτά προστέθηκαν 0,5 mL υδατικού Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20%w/v) και ακολούθησε αραιώση με απεσταγμένο νερό μέχρι τα 5 mL. Τα δείγματα παρέμειναν για 2 ώρες σε σκοτεινό μέρος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετρήθηκε η απορρόφηση του διαλύματος έναντι τυφλού στα 725nm.

Η ίδια διαδικασία εφαρμόστηκε και στα δείγματα του σησαμελαίου μόνο που αντί για διάλυμα μεθανόλης / νερού (60/40v/v) χρησιμοποιήθηκε 100% μεθανόλη.

### Έκφραση αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως ισοδύναμα γαλλικού οξέος (mg/kg ελαιολάδου) με βάση μία καμπύλη αναφοράς που κατασκευάστηκε για τα εύρη συγκεντρώσεων από 2,5 έως 55 mg/kg.

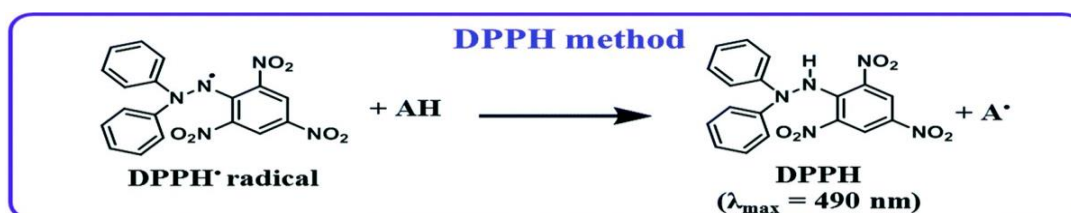
Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η καμπύλη αναφοράς του γαλλικού οξέος.



Τα δείγματα αναλύθηκαν εις τριπλούν και λήφθηκε ο μέσος όρος .

#### 5.4.8. Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής δράσης DPPH

Πρόκειται για μια φασματοφωτομετρική ανάλυση βασισμένη στη δέσμευση ελευθέρων ριζών DPPH (DPPH<sup>•</sup>). Είναι μια δοκιμασία αποχρωματισμού που μετρά την ικανότητα του αντιοξειδωτικού (AH) να αντιδρά άμεσα με ρίζες DPPH καταγράφοντας τη μείωση της απορρόφησης στα 517 nm λόγω της αντίδρασής της με αντιοξειδωτικά (Brand-Williams et al., 1995). Το DPPH είναι μια σταθερή ελεύθερη ρίζα που έχει μέγιστο απορρόφηση στα 517 nm. Όταν υπάρχει ένα υπόστρωμα το οποίο είναι δότης πρωτονίων, όπως ένα αντιοξειδωτικό, οι ρίζες δεσμεύονται και η απορρόφηση μειώνεται.



Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου έναντι των άλλων προσδιορισμών είναι η ευρεία συμβατότητα με υδατικούς και πολικούς και μη πολικούς οργανικούς διαλύτες (Cheng et al., 2006) που της επιτρέπουν να αξιολογήσει τόσο τις υδρόφιλες όσο και τις λιπόφιλες αντιοξειδωτικές ενώσεις υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες χωρίς τη χρήση σταθεροποιητικών παραγόντων.

#### Πορεία

Ο προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής δράσης με DPPH πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο των Lafka et al. (2011), έπειτα από μερικές τροποποιήσεις. Ζυγίστηκαν 2,5 g δείγματος ελαίου και αναμίχθηκαν με 5 mL εξανίου και 3 mL δ/τος MeOH/H<sub>2</sub>O (60:40v/v). Κατόπιν ισχυρής ανάδευσης για 2 λεπτά έγινε φυγοκέντρωση στις 4000 στροφές για 10 λεπτά. Συλλέχθηκε η μεθανολική στιβάδα και επαναλήφθηκε η εκχύλιση. Μεθανολικό εκχύλισμα όγκου ίσου με 0,1 mL προστέθηκε απευθείας σε κυψελίδα και προστέθηκε 2,9 mL μεθανολικού διαλύματος DPPH 0,06 mM. Τα δείγματα παρέμειναν για 30 min σε σκοτεινό μέρος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετρήθηκε η απορρόφηση του διαλύματος έναντι τυφλού (μεθανολικού διαλύματος DPPH) στα 517 nm.

Η ίδια διαδικασία εφαρμόστηκε και στα δείγματα του σησαμελαίου μόνο που αντί για διάλυμα μεθανόλης/νερού (60/40v/v) χρησιμοποιείται 100% μεθανόλη.

#### Έκφραση αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως % αντιοξειδωτική δράση σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\% \text{ Αντιοξειδωτική δράση} = \frac{Abs_0 - Abs_s}{Abs_0} \times 100\%$$

$Abs_0$ =απορρόφηση μεθανολικού διαλύματος DPPH (τυφλού)

$Abs_s$ =απορρόφηση δείγματος

Τα δείγματα αναλύθηκαν εις τριπλούν και λήφθηκε ο μέσος όρος

#### **5.4.9. Προσδιορισμός του προφίλ λιπαρών οξέων με GC-FID**

##### Πορεία

Οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο ψυχρής σαπωνοποίησης που περιγράφεται στον Κανονισμό της ΕΚ αριθμ. 2568/91. Σε δοκιμαστικό σωλήνα ζυγίστηκαν 0,1 g ελαιολάδου στο οποίο προστέθηκαν 2 mL επτανίου και 0,2 mL μεθανολικού διαλύματος KOH συγκέντρωσης 2 N. Ακολούθησε ανάδευση για 30 sec και μετά αφέθηκα σε ηρεμία να διαχωριστούν οι φάσεις. Λήφθηκε η άνω φάση η οποία περάστηκε από φίλτρο PTFE 0,20 μm. Μετά το φιλτράρισμα το δείγμα εισήχθη στον αέριο χρωματογράφο.

Ο εισαγωγέας τέθηκε σε λειτουργία split (20:1) σε θερμοκρασία 250°C, ενώ ο ανιχνευτής λειτούργησε στους 250°C. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα ήταν το ακόλουθο: 180°C παραμονή για 2 λεπτά, ακολούθησε θέρμανση στους 260°C με ρυθμό 3°C/min και διατήρηση στους 260°C για 2 λεπτά. Η ροή του φέροντος αερίου (He) ήταν 1.5 mL/min. Χρησιμοποιήθηκε όγκος έγχυσης 1 μl.

Ταυτοποιήθηκαν έξι λιπαρά οξέα, το παλμιτικό (C16:0), το παλμιτελαϊκό (C16:1), το στεατικό (C18:0), το ελαϊκό (C18:1), λινελαϊκό (C18:2), λινολενικό (C18:3), σύμφωνα με τους χρόνους κατακράτησής τους, χρησιμοποιώντας πρότυπο μίγμα μεθυλεστέρων. Η συγκέντρωση των λιπαρών οξέων εκφράστηκε ως % με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$\% \text{ λιπαρού οξέος} = \frac{\text{εμβαδόν κορυφής λιπαρού οξέος}}{\text{άθροισμα εμβαδών κορυφών λιπαρών οξέων}} \times 100$$

Επίσης υπολογίστηκε ο λόγος του συνόλου των εμβαδών των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων προς το σύνολο των εμβαδών των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων και ο λόγος του εμβαδού του παλμιτικού οξέος προς το εμβαδό του λινελαϊκού οξέος. Ένας υψηλός λόγος μονοακόρεστων λιπαρών οξέων προς πολυακόρεστα λιπαρά οξέα μας δείχνει ότι προστατεύεται το λάδι από την οξειδωση, ενώ ο λόγος του εμβαδού του παλμιτικού προς το λινελαϊκό δείχνει την οξειδωτική σταθερότητα του ελαίου (Procida, 2009).

#### **5.4.10 Στατιστική ανάλυση**

Οι τιμές των αποτελεσμάτων υποβλήθηκαν σε στατιστική ανάλυση διακύμανσης (one way ANOVA) για τη σύγκριση των μέσω όρων των τιμών των παραμέτρων που διαπιστώθηκε. Βάσει του ελέγχου διακύμανσης (two way ANOVA) διαπιστώθηκε αν η τιμή  $p$  είναι μικρότερη ή μεγαλύτερη του 0,05.

Στην περίπτωση που  $p > 0,05$  ισχύει η μηδενική υπόθεση, δηλαδή οι μέσοι όροι είναι όλοι ίσοι μεταξύ τους και κατά συνέπεια δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Αντίθετα, στην περίπτωση που  $p < 0,05$  ισχύει η εναλλακτική υπόθεση, δηλαδή οι μέσοι όροι για τον συγκεκριμένο παράγοντα δεν είναι όλοι ίσοι μεταξύ τους και κατά συνέπεια υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

# Αποτελέσματα - Συζήτηση



## Κεφάλαιο 6

### Αποτελέσματα – Συζήτηση

#### 6.1. Προσδιορισμός των ελευθέρων λιπαρών οξέων (ογκομετρούμενη οξύτητα)

Στον **πίνακα 6.1** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης της οξύτητας των δειγμάτων του εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δεντρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.1.** Τιμές οξύτητας (% ελαιικό οξύ) των δειγμάτων ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

Οξύτητα (% ελαιικό οξύ)			
Χρόνος θέρμανσης (min)	Ελαιόλαδο		
	Χωρίς πρόσθετο	Δεντρολίβανο	Εστραγκόν
0	0,48 <sup>a,B</sup> ±0,00	0,49 <sup>a,A</sup> ±0,02	0,46 <sup>a,A</sup> ±0,02
10	0,45 <sup>a,A</sup> ±0,00	0,44 <sup>a,A</sup> ±0,01	0,51 <sup>b,B</sup> ±0,01
20	0,43 <sup>a,A</sup> ±0,00	0,44 <sup>a,A</sup> ±0,04	0,51 <sup>a,A,B</sup> ±0,00
40	0,44 <sup>a,A</sup> ±0,01	0,56 <sup>a,A</sup> ±0,06	0,54 <sup>a,B</sup> ±0,00

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Οι τιμές της οξύτητας στα δείγματα του ελαιολάδου με πρόσθετο και χωρίς κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα για δεδομένο χρόνο θέρμανσης ( $p > 0,05$ ), εκτός από την περίπτωση του ελαιολάδου στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν το οποίο εμφανίζει μεγαλύτερη τιμή οξύτητας ( $p < 0,05$ ) μετά τα 10 λεπτά θέρμανσης.

Όπως φαίνεται επίσης στον **Πίνακα 6.1** στα δείγματα του εξευγενισμένου ελαιόλαδου στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο η τιμή οξύτητας μειώνεται ( $p < 0,05$ ) καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης. Σε αυτά στα οποία έχει προστεθεί δεντρολίβανο η τιμή της οξύτητας παραμένει σχετικά σταθερή ( $p > 0,05$ ) καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης. Ενώ αντίθετα στα δείγματα του ελαιολάδου στα οποία έχει προστεθεί εστραγκόν η τιμή της οξύτητας εμφανίζει στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης. Οι τιμές

βρίσκονται εντός των ορίων που θεσπίζει ο Κώδικας Τροφίμων και Ποτών για το ελαιόλαδο (ελεύθερη οξύτητα  $\leq 1,5\%$  ελαϊκό οξύ).

Στον **πίνακα 6.2** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης της οξύτητας των δειγμάτων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.2.** Τιμές οξύτητας (% ελαϊκό οξύ) των δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

<b>Οξύτητα (% ελαϊκό οξύ)</b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Ελαιόλαδο εξαιρετικό παρθένο</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	0,55±0,07 <sup>a,A</sup>	0,60±0,02 <sup>a,A</sup>	0,60±0,00 <sup>a,A</sup>
10	0,59±0,01 <sup>a,A</sup>	0,58±0,01 <sup>a,A</sup>	0,60±0,01 <sup>a,A</sup>
20	0,58±0,01 <sup>a,A</sup>	0,60±0,03 <sup>a,A</sup>	0,60±0,00 <sup>a,A</sup>
40	0,59±0,01 <sup>a,A</sup>	0,60±0,01 <sup>a,A</sup>	0,59±0,01 <sup>a,A</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Όπως φαίνεται στον παραπάνω **Πίνακα 6.2** η τιμή της οξύτητας του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου με πρόσθετο και χωρίς κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα ( $p > 0,05$ ) για όλους τους χρόνους θέρμανσης. Επίσης δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p > 0,05$ ) στις τιμές της οξύτητας καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης τόσο για το δείγμα του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο όσο και σε αυτά στα οποία έχει προστεθεί δεντρολίβανο και εστραγκόν. Οι τιμές βρίσκονται εντός των ορίων που θεσπίζει ο Κώδικας Τροφίμων και Ποτών για το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο (% ελεύθερη οξύτητα  $\leq 1,0$ ).

Στον **πίνακα 6.3** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης της οξύτητας των δειγμάτων του σησαμελαίου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν) πριν τη θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.3.** Τιμές οξύτητας (% ελαιικό οξύ) των δειγμάτων σησαμελαίου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

<b>Οξύτητα (% ελαιικό οξύ)</b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Σησαμέλαιο</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	0,27±0,02 <sup>a,A</sup>	0,30±0,01 <sup>a,b,A</sup>	0,37±0,03 <sup>b,A</sup>
10	0,52±0,00 <sup>a,B</sup>	0,55±0,00 <sup>b,B</sup>	0,57±0,00 <sup>b,B</sup>
20	0,51±0,00 <sup>a,B</sup>	0,55±0,01 <sup>a,B</sup>	0,54±0,01 <sup>a,B</sup>
40	0,51±0,01 <sup>a,B</sup>	0,53±0,02 <sup>a,B</sup>	0,55±0,01 <sup>a,B</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Στον χρόνο 0 (χωρίς θέρμανση) στο δείγμα σησαμελαίου με την προσθήκη εστραγκόν παρατηρήθηκε υψηλότερη τιμή οξύτητας ( $p < 0,05$ ). Στα 10 λεπτά θέρμανσης τα δείγματα με την προσθήκη αρωματικών φυτών είχαν υψηλότερη οξύτητα ( $p < 0,05$ ) σε σύγκριση με το μη θερμασμένο σησαμέλαιο. Στα 20 και 40 λεπτά θέρμανσης δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων με και χωρίς την προσθήκη αρωματικών φυτών. Συναρτήσει του χρόνου θέρμανσης παρατηρείται αύξηση ( $p < 0,05$ ) της τιμής οξύτητας και στις τρεις περιπτώσεις του σησαμελαίου (με πρόσθετα και χωρίς) μετά τα 10 λεπτά θέρμανσης.

Η αύξηση της ελεύθερης οξύτητας πιθανώς οφείλεται στη δράση του λιπολυτικού ενζύμου λιπάση. Η λιπάση δρα λιπολυτικά στα τριγλυκερίδια με αποτέλεσμα την παραγωγή ελεύθερων λιπαρών οξέων τα οποία είναι υπεύθυνα για την ελεύθερη οξύτητα. Επίσης με τη δράση του ενζύμου λιπάση παράγονται διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια. Η ελεύθερη οξύτητα μπορεί ακόμα να αυξηθεί λόγω της χημικής υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων κατά τη διάρκεια της θέρμανσης (Santos et al., 2013).

Οι Ayadi et al. (2009) πρόσθεσαν στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο επιλεγμένα αρωματικά φυτά από την Τυνησία. Μελέτησαν την αντιοξειδωτική δράση που προσφέρουν αυτά τα φυτά και πόσο βοηθούν στη θερμική σταθερότητα του ελαιολάδου, θερμαίνοντάς το στους 130°C για 7 ώρες. Με την προσθήκη του δεντρολίβανου στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο διαπίστωσαν ότι η ελεύθερη οξύτητα αυξήθηκε (από 0,42% (χωρίς δεντρολίβανο) σε 0,57% (με δεντρολίβανο)) ενώ δεν αναφέρει πως μεταβάλλεται η οξύτητα καθώς αυξάνεται ο χρόνος

θέρμανσης. Στην παρούσα έρευνα οι τιμές της οξύτητας για το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο κυμάνθηκαν σε υψηλότερα επίπεδα (από 0,55% (χωρίς δεντρολίβανο) έως 0,60% (με δεντρολίβανο)) με την αύξηση στην τιμή της οξύτητας μετά τον εμπλουτισμό με δεντρολίβανο να είναι στατιστικά μη σημαντική.

Σε μια παρόμοια έρευνα οι Taleb et al. (2016) πρόσθεσαν στο ελαιόλαδο δεντρολίβανο αλλά δεν το θέρμαναν. Τη μια ομάδα δειγμάτων την αποθήκευσαν στο σκοτάδι και την άλλη στο φως για 45 ημέρες. Συμπεράναν ότι η τιμή της ελεύθερης οξύτητας είναι υψηλότερη στο ελαιόλαδο στο οποίο δεν έχει προστεθεί πρόσθετο (δεντρολίβανο) τόσο σε αυτά τα δείγματα που ήταν αποθηκευμένα στο φως όσο και σε αυτά που ήταν αποθηκευμένα στο σκοτάδι. Άρα το δεντρολίβανο θα μπορούσαμε να πούμε πως δρα προστατευτικά στην φωτοξείδωση. Στην παρούσα έρευνα δεν εντοπίστηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις διακυμάνσεις της ελεύθερης οξύτητας των εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων πριν και μετά τη θέρμανση τόσο σε αυτά με πρόσθετο όσο και χωρίς.

Οι Kasimoglu et al. (2018) πρόσθεσαν δεντρολίβανο σαν αρωματικό στο ελαιόλαδο και το αποθήκευσαν στους 60°C για 28 ημέρες ώστε να ελέγξουν την οξειδωτική του σταθερότητα. Η ελεύθερη οξύτητα μετά την προσθήκη του δεντρολίβανου μειώνεται και εμφανίζει χαμηλότερες τιμές σε σύγκριση με αυτά χωρίς το πρόσθετο μετά την αποθήκευση. Αντίθετα στην παρούσα έρευνα η παρατηρήθηκε μικρή αύξηση στην οξύτητα χωρίς να υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά.

Οι Gambacorta et al. (2006) πρόσθεσαν εκχύλισμα δεντρολίβανου το οποίο είχε παρασκευαστεί με την προσθήκη 1kg δεντρολίβανου σε 5L ελαιόλαδου και αποθηκεύτηκε για 2 μήνες στο σκοτάδι σε θερμοκρασία δωματίου έτσι ώστε να γίνει η εκχύλιση. Στη συνέχεια αυτό το εκχύλισμα προστέθηκε στο ελαιόλαδο σε διάφορες συγκεντρώσεις. Τόσο το ελαιόλαδο χωρίς το πρόσθετο όσο και αυτό με το δεντρολίβανο αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία δωματίου σε σκοτεινό μέρος για 7 μήνες ώστε να διαπιστωθεί η αντιοξειδωτική δράση του δεντρολίβανου. Αρχικά μετά την προσθήκη του δεντρολίβανου η τιμή της ελεύθερης οξύτητας αυξήθηκε και μετά τον 1 μήνα αποθήκευσης δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές. Οι τιμές κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με την παρούσα έρευνα.

Οι Ambrosewicz-Walacik & Tańska (2015) πρόσθεσαν 1% αποξηραμένο εστραγκόν και αποθήκευσαν το ελαιόλαδο στους 4±2°C και στους 20±2°C για 60 ημέρες σε σκοτεινό μέρος. Η τιμή της ελεύθερης οξύτητας του ελαιολάδου στο οποίο

είχε προστεθεί εστραγκόν ήταν υψηλότερη μετά την αποθήκευση σε σχέση με αυτό χωρίς το πρόσθετο μετά την αποθήκευση το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας.

Οι Ghosh et al. (2014) θέρμαναν το σησαμέλαιο χωρίς κάποιο πρόσθετο στο φούρνο μικροκυμάτων σε υψηλή (800 W), μέτρια (650 W) και χαμηλή (500W) ισχύ για 5, 10, 15 και 20 λεπτά. Το σησαμέλαιο έφτασε στη θερμοκρασία των 180°C όταν θερμάνθηκε για 15 λεπτά σε μέτρια ισχύ και για 5 λεπτά σε υψηλή ισχύ. Η τιμή της οξύτητας στο χρόνο 0 ήταν 0,25 % σε ελαϊκό οξύ το οποίο είναι σύμφωνο με την παρούσα έρευνα. Μετά τα 15 λεπτά θέρμανσης σε μέτρια ισχύ η τιμή της οξύτητας ήταν 0,24% ελαϊκό οξύ, ενώ μετά τα 5 λεπτά σε υψηλή ισχύ τιμή της οξύτητας ήταν 0,27% ελαϊκό οξύ. Στην παρούσα έρευνα η τιμή της οξύτητας μετά τα 10 λεπτά θέρμανσης στους 180°C ήταν (0,52% ελαϊκό οξύ) σχεδόν διπλάσια από την αρχική. Αυτή η διαφορά ίσως να οφείλεται στο ότι η θερμοκρασία των 180°C στην παρούσα έρευνα ήταν η αρχική θερμοκρασία από την οποία άρχισε να μετρά ο χρόνος θέρμανσης.

Οι Gharby et al. (2015) σύγκριναν σησαμέλαιο από την περιοχή του Μαρόκου με αυτό από άλλες περιοχές του κόσμου όπως Σουδάν, Κονγκό και Νιγηρία. Διαπίστωσαν ότι η τιμή της οξύτητας στο σησαμέλαιο από την περιοχή του Μαρόκου ήταν  $0,92 \pm 0,2\%$ , του Σουδάν ήταν  $0,49 \pm 0,1\%$ , του Κονγκό ήταν  $1,8 \pm 0,1\%$  και της Νιγηρίας ήταν  $0,90 \pm 0,4\%$ . Οι παραπάνω τιμές αναφέρονται σε σησαμέλαιο το οποίο δεν έχει υποστεί καμιά επεξεργασία και απέχουν από τις τιμές της οξύτητας της παρούσας έρευνας στο χρόνο 0. Επίσης και μεταξύ τους παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις το οποίο μπορεί να οφείλεται στη διαφορετική ποικιλία σησαμιού.

Σε μια παρόμοια έρευνα ο Musa (1999) πρόσθεσε δεντρολίβανο σε σησαμέλαιο και ελαιόλαδο αλλά υπολόγισε μόνο των αριθμό υπεροξειδίων. Μέχρι στιγμής δεν υπάρχουν βιβλιογραφικά δεδομένα για την προσθήκη εστραγκόν στο σησαμέλαιο.

## **6.2. Προσδιορισμός του αριθμού υπεροξειδίων**

Στον **πίνακα 6.4** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης του αριθμού υπεροξειδίων των δειγμάτων του εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δεντρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.4.** Τιμές του αριθμού υπεροξειδίων (meq O<sub>2</sub>/kg) των δειγμάτων εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών πριν τη θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

<b>Αριθμός Υπεροξειδίων (meq O<sub>2</sub>/kg)</b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Ελαιόλαδο (εξευγενισμένο)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	8,10±0,03 <sup>b,A</sup>	6,90±0,41 <sup>ab,A</sup>	6,27±0,39 <sup>a,A</sup>
10	10,42±0,12 <sup>a,B</sup>	11,80±0,15 <sup>b,B</sup>	10,90±0,28 <sup>a,B</sup>
20	11,44±0,09 <sup>a,B</sup>	12,42±0,69 <sup>a,B</sup>	15,01±0,16 <sup>b,C</sup>
40	16,12±0,99 <sup>a,C</sup>	23,73±0,63 <sup>b,C</sup>	27,82±0,19 <sup>c,D</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (p<0,05) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (p<0,05) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Πριν τη θέρμανση (χρόνος 0min) υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (p<0,05) μεταξύ του ελαιολάδου χωρίς πρόσθετο και σε αυτά με πρόσθετα με το πρώτο να εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή αριθμού υπεροξειδίων (8,10±0,03 meq O<sub>2</sub>/kg). Παρατηρείται ότι τόσο στο ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο όσο και σε αυτό με τα πρόσθετα η τιμή του αριθμού υπεροξειδίων αυξάνεται (p<0,05) συναρτήσει του χρόνου θέρμανσης. Στα 20 και στα 40 λεπτά θέρμανσης το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν εμφανίζει τη μεγαλύτερη (p<0,05) τιμή αριθμού υπεροξειδίων (15,01 ±0,16meq O<sub>2</sub>/kg και 27,8 ±0,19meq O<sub>2</sub>/kg αντίστοιχα).

Στον **πίνακα 6.5** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης του αριθμού υπεροξειδίων των δειγμάτων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δεντρολίβανου και εστραγκόν) και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

Στην περίπτωση του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο και στην περίπτωση του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο η τιμή του αριθμού υπεροξειδίων παραμένει σχετικά σταθερή συναρτήσει του χρόνου μέχρι τα 20 λεπτά θέρμανσης (p>0,05) ενώ μετά τα 40 λεπτά θέρμανσης παρατηρείται αύξηση (p<0,05). Στην περίπτωση του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν η τιμή αυξάνεται (p<0,05) μετά τα 10 λεπτά θέρμανσης εμφανίζοντας τις μεγαλύτερες τιμές αριθμού υπεροξειδίων.

**Πίνακας 6.5.** Τιμές του αριθμού υπεροξειδίων (meq O<sub>2</sub>/kg) των δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών πριν τη θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

<b>Αριθμός Υπεροξειδίων (meq O<sub>2</sub>/kg)</b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Ελαιόλαδο εξαιρετικό παρθένο</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	13,11±0,41 <sup>a,A</sup>	12,37±0,95 <sup>a,A</sup>	14,20±0,14 <sup>a,A</sup>
10	12,21±0,21 <sup>b,A</sup>	12,175±0,39 <sup>a,A</sup>	16,09±0,01 <sup>b,B</sup>
20	13,29±0,06 <sup>a,A</sup>	14,03±0,61 <sup>a,A</sup>	19,20±0,28 <sup>b,C</sup>
40	20,65±0,64 <sup>a,B</sup>	24,25±0,35 <sup>b,B</sup>	32,55±0,35 <sup>c,D</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (p<0,05) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (p<0,05) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Στον **πίνακα 6.6** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης του αριθμού υπεροξειδίων των δειγμάτων του σησαμελαίου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δεντρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.6.** Τιμές του αριθμού υπεροξειδίων (meq O<sub>2</sub>/kg) των δειγμάτων σησαμελαίου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών πριν τη θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

<b>Αριθμός Υπεροξειδίων (meq O<sub>2</sub>/kg)</b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Σησαμέλαιο</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	2,88±0,40 <sup>a,A</sup>	3,60±0,33 <sup>a,A</sup>	6,21±0,00 <sup>b,A</sup>
10	5,78±0,14 <sup>a,B</sup>	4,78±0,23 <sup>a,A,B</sup>	7,07±0,94 <sup>a,A,B</sup>
20	9,85±0,48 <sup>b,C</sup>	5,10±0,36 <sup>a,B</sup>	6,41±0,30 <sup>a,A</sup>
40	14,32±0,77 <sup>b,D</sup>	8,68±0,30 <sup>a,C</sup>	8,99±0,09 <sup>a,B</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (p<0,05) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (p<0,05) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Όπως φαίνεται στον **Πίνακα 6.6.** και στις 3 περιπτώσεις του σησαμελαίου (με πρόσθετο και χωρίς) οι τιμές του αριθμού υπεροξειδίων αυξάνονται συναρτήσει του χρόνου θέρμανσης. Πιο συγκεκριμένα το σησαμέλαιο χωρίς πρόσθετο εμφάνισε τις υψηλότερες τιμές αριθμού υπεροξειδίων (p<0,05) με την αύξηση του χρόνου

θέρμανσης. Αρχικά (πριν τη θέρμανση) το δείγμα με το εστραγκόν έδωσε μεγαλύτερο αριθμό υπεροξειδίων ( $p < 0,05$ ) σε σύγκριση με τα άλλα δείγματα και ίσως να οφείλεται στα εκχυλιζόμενα συστατικά του εστραγκόν. Μετά τα 20 λεπτά θέρμανσης το σησαμέλαιο χωρίς πρόσθετο είχε τις υψηλότερες τιμές αριθμού υπεροξειδίων ενώ οι τιμές του αριθμού υπεροξειδίων στο δείγμα σησαμελαίου με τα αρωματικά φυτά δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους κατά τη θέρμανσή τους ( $p > 0,05$ ).

Οι τιμές του αριθμού υπεροξειδίων που ανιχνεύτηκαν από τους Ayadi et al. (2009) κυμαίνονται στα 5 meq  $O_2/kg$  στο χρόνο 0 για το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο. Μετά τον εμπλουτισμό με δεντρολίβανο στο χρόνο 0 προκύπτει μείωση του αριθμού υπεροξειδίων όπως και στην παρούσα έρευνα. Επίσης αναφέρουν ότι το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο ξεπερνά το όριο των 20 meq  $O_2/kg$  μετά από 4 ώρες θέρμανσης στους  $130^\circ C$  χωρίς πρόσθετο και μετά από 4,5 ώρες θέρμανσης αυτό στο οποίο είχε προστεθεί δεντρολίβανο. Στην παρούσα έρευνα το όριο των 20 meq  $O_2/kg$  για το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο ξεπεράστηκε μετά τα 40 λεπτά θέρμανσης με τα ελαιόλαδα στα οποία είχε προστεθεί δεντρολίβανο και εστραγκόν να εμφανίζει την υψηλότερη τιμή. Το όριο των 15 meq  $O_2/kg$  για το ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο ξεπεράστηκε μετά τα 40 λεπτά ενώ για το ελαιόλαδο με εστραγκόν μετά τα 20 λεπτά. Οι διαφορές αυτές μπορεί να οφείλονται στην ποικιλία του ελαιολάδου και των βοτάνων, στον τρόπο εμπλουτισμού και στον τρόπο θέρμανσης των δειγμάτων.

Τα αποτελέσματα της παρούσης έρευνας ταυτίζονται ως ένα βαθμό με αυτά των Taleb et al. (2016). Ως αρχική τιμή του αριθμού υπεροξειδίων ανίχνευσαν τα 15,00 meq  $O_2/kg$  στον χρόνο 0 για ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο. Μετά από 45 ημέρες έκθεσης σε φως η τιμή μεταβλήθηκε σε 26,85 meq  $O_2/kg$  ενώ σε αυτό στο οποίο είχε προστεθεί δεντρολίβανο η τιμή κυμαινόταν στα 21,37 meq  $O_2/kg$  μετά την έκθεση στο φως. Οι διαφορές μπορεί να οφείλονται στο διαφορετικό τρόπο επεξεργασίας των δειγμάτων και στην ποιότητα του ελαιολάδου.

Στην έρευνα των Kasimoglu et al. (2018) διαπιστώθηκε, όπως και στην παρούσα έρευνα, ότι μετά τον εμπλουτισμό του ελαιολάδου οι τιμές του αριθμού υπεροξειδίων μειώνονται. Ενώ ξεπερνούν το όριο μετά τις 14 μέρες αποθήκευσης. Αρχικά ο αριθμός υπεροξειδίων κυμαίνεται στα 8,6 meq  $O_2/L$  ενώ μετά των εμπλουτισμό κυμαίνεται από 4,02 έως 8,20 meq  $O_2/L$  ανάλογα με την ενεργότητα του νερού. Οι τιμές αυτές κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα από την παρούσα έρευνα σε σχέση



τόσο με το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο όσο και με το εξευγενισμένο με πρόσθετο και χωρίς.

Μετά τον εμπλουτισμό του ελαιόλαδου με δεντρολίβανο οι Gambacorta et al. (2006) συμπέραναν ότι η τιμή του αριθμού υπεροξειδίων αυξήθηκε στο χρόνο 0 από 7,6 meq O<sub>2</sub>/kg σε 15 meq O<sub>2</sub>/kg. Το όριο των 20 meq O<sub>2</sub>/kg το ξεπέρασαν μετά τους 4 μήνες αποθήκευσης τόσο αυτά με πρόσθετο όσο και αυτά χωρίς πρόσθετο. Μετά το τέλος της αποθήκευσης διαπίστωσαν ότι οι τιμές του αριθμού υπεροξειδίων ήταν μικρότερες από αυτό χωρίς πρόσθετο. Η παραπάνω αρχική τιμή ήταν μικρότερη από αυτή που υπολογίστηκε στην παρούσα έρευνα ενώ μετά τον εμπλουτισμό ήταν μεγαλύτερη.

Σύμφωνα με τις Ambrosewicz-Walacik & Tańska (2015) το ελαιόλαδο στο οποίο είχε προστεθεί εστραγκόν εμφανίζει υψηλότερο αριθμό υπεροξειδίων από αυτό στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο μετά την αποθήκευση όπως και στην παρούσα έρευνα. Αυτό το αποδίδουν στο ότι το εστραγκόν περιέχει μια πτητική ένωση, την μεθυλο-ευγενόλη, της οποίας η συγκέντρωση προσδιορίζει τις αντιοξειδωτικές ικανότητες του εστραγκόν.

Ο Musa (1999) πρόσθεσε εκχύλισμα από δεντρολίβανο χρησιμοποιώντας ως διαλύτη χλωροφόρμιο και μεθανόλη σε ελαιόλαδο και σησαμέλαιο. Στη συνέχεια αποθήκευσε τα δείγματα για 24 ημέρες στους 55°C. Οι αρχικές τιμές αριθμού υπεροξειδίων ήταν 15 meq O<sub>2</sub>/kg για το ελαιόλαδο και 18,1 meq O<sub>2</sub>/kg για το σησαμέλαιο. Ήταν υψηλότερες από αυτές που υπολογίστηκαν στην παρούσα έρευνα και επίσης το σησαμέλαιο εμφάνιζε χαμηλότερο αριθμό υπεροξειδίων σε σχέση με το ελαιόλαδο σε αντίθεση με τον Musa (1999). Μετά τις 4 ημέρες θέρμανσης οι τιμές αυξήθηκαν σε 25,0 meq O<sub>2</sub>/kg για το ελαιόλαδο και 51,7 meq O<sub>2</sub>/kg για το σησαμέλαιο ενώ αυτά στα οποία είχαν προσθέσει τα εκχυλίσματα από τα πρόσθετα παρουσίασαν χαμηλότερη τιμή. Μετά τις 8 ημέρες αποθήκευσης τα δείγματα του ελαιόλαδου στα οποία έχει προστεθεί εκχύλισμα προσθέτου είχαν μεγαλύτερο αριθμό υπεροξειδίων από το δείγμα μάρτυρα όπως και στην παρούσα έρευνα. Δεν συμβαίνει το ίδιο για το σησαμέλαιο.

Οι τιμές του αριθμού υπεροξειδίων που ανιχνεύτηκαν από τους Abou-Gharbia et al. (2000) σε σησαμέλαιο που προερχόταν από ωμό σησάμι χωρίς πρόσθετο κυμαινόταν από 0,46 έως 1,49 meq O<sub>2</sub>/kg σησαμελαίου. Αυτές οι είναι μικρότερες από αυτή που ανιχνεύθηκε στην παρούσα έρευνα (2,88 meq O<sub>2</sub>/kg). Επίσης ο Ghosh et al. (2014) στα 15 λεπτά θέρμανσης στα 650 W και στα 5 λεπτά θέρμανσης στα 800

W όπου το σησαμέλαιο φτάνει στους 180°C οι τιμές του αριθμού υπεροξειδίων είναι 5,1 meq O<sub>2</sub>/kg και 4,58 meq O<sub>2</sub>/kg σησαμελαίου αντίστοιχα. Ενώ στον χρόνο 0 ο αριθμός υπεροξειδίων ήταν 3,57 meq O<sub>2</sub>/kg σησαμελαίου. Οι παραπάνω τιμές συμφωνούν με την παρούσα έρευνα κατά τη θέρμανση του σησαμελαίου σε αρχικό στάδιο. Τέλος οι Gharby et al. (2015) υπολόγισαν αριθμό υπεροξειδίων 2,7 meq O<sub>2</sub>/kg (Μαρόκο), 6,9 meq O<sub>2</sub>/kg (Σουδάν), 0,06 meq O<sub>2</sub>/kg (Κονγκό), 3,95 meq O<sub>2</sub>/kg (Νιγηρία). Επίσης αυτές οι τιμές είναι αρκετά κοντά με αυτές της παρούσης έρευνας.

### 6.3 Προσδιορισμός σταθερών K<sub>232</sub>, K<sub>270</sub>, ΔK

Στον πίνακα 6.7 δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης των σταθερών K<sub>232</sub>, K<sub>270</sub> και ΔK των δειγμάτων του εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς και την προσθήκη αρωματικών φυτών (δεντρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.7.** Τιμές των σταθερών K<sub>232</sub>, K<sub>270</sub> και ΔK των δειγμάτων εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς προσθήκη αρωματικών φυτών πριν τη θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

Ελαιολάδο (εξευγενισμένο)			
K <sub>232</sub>			
Χρόνος θέρμανσης (min)	Χωρίς πρόσθετο	Δεντρολίβανο	Εστραγκόν
0	3,74±1,34 <sup>a,A</sup>	2,63±0,06 <sup>a,A</sup>	1,83±0,97 <sup>a,A</sup>
10	2,92±0,53 <sup>a,A</sup>	3,47±0,25 <sup>a,B</sup>	3,34±0,49 <sup>a,A,B</sup>
20	2,97±0,16 <sup>a,A</sup>	3,92±0,30 <sup>a,B</sup>	3,22±0,37 <sup>a,A,B</sup>
40	3,99±0,48 <sup>a,A</sup>	5,09±0,05 <sup>a,C</sup>	4,59 ±0,34 <sup>a,B</sup>
K <sub>270</sub>			
Χρόνος θέρμανσης (min)	Χωρίς πρόσθετο	Δεντρολίβανο	Εστραγκόν
0	0,87±0,41 <sup>a,A</sup>	0,62±0,02 <sup>a,A</sup>	0,69±0,11 <sup>a,A</sup>
10	1,05±0,03 <sup>a,A</sup>	1,02±0,04 <sup>a,B</sup>	0,96±0,03 <sup>a,B</sup>
20	1,12±0,04 <sup>a,A</sup>	1,05±0,02 <sup>a,B</sup>	1,17±0,02 <sup>a,B,C</sup>
40	1,30±0,07 <sup>a,A</sup>	1,28±0,02 <sup>a,C</sup>	1,28±0,02 <sup>a,C</sup>
ΔK			
Χρόνος θέρμανσης (min)	Χωρίς πρόσθετο	Δεντρολίβανο	Εστραγκόν
0	0,03±0,02 <sup>a,A</sup>	0,02±0,01 <sup>a,A</sup>	0,02±0,00 <sup>a,A</sup>
10	0,07±0,00 <sup>a,A,B</sup>	0,07±0,01 <sup>a,B</sup>	0,07±0,01 <sup>a,B</sup>
20	0,08±0,00 <sup>a,A,B</sup>	0,06±0,02 <sup>a,A,B</sup>	0,09±0,01 <sup>a,B</sup>
40	0,09±0,00 <sup>a,B</sup>	0,06±0,01 <sup>a,A,B</sup>	0,07±0,01 <sup>a,B</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (p<0,05) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (p<0,05) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Για δεδομένο χρόνο 0, 10, 20 και 40 λεπτών θέρμανσης δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων εξευγενισμένου ελαιολάδου καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης για τις τιμές του  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  και  $\Delta K$ .

Στην περίπτωση του εξευγενισμένου ελαιολάδου στο οποίο δεν έχει γίνει η προσθήκη κάποιου προσθέτου οι σταθερές  $K_{232}$  και  $K_{270}$  παραμένουν σταθερές συναρτήσει του χρόνου ενώ για τη σταθερά  $\Delta K$  παρατηρείται μια αύξηση ( $p < 0,05$ ). Επίσης τόσο για το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο όσο και για αυτό στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν οι τιμές των σταθερών  $K_{232}$ ,  $K_{270}$ ,  $\Delta K$  αυξάνονται ( $p < 0,05$ ) όσο αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης.

Η τιμή της σταθεράς  $K_{270}$  ξεπερνά το όριο του  $\leq 1,00$  που θεσπίζει ο κώδικας τροφίμων και ποτών μετά τα 10 λεπτά θέρμανσης για τα δείγματα του ελαιόλαδου χωρίς πρόσθετο και με δεντρολίβανο ενώ για αυτό με εστραγκόν το ξεπερνά μετά τα 20 λεπτά θέρμανσης. Το όριο για τη σταθερά  $\Delta K$  είναι  $\leq 0,13$  το οποίο δεν ξεπεράστηκε για κανένα δείγμα ακόμα και μετά τα 40 λεπτά θέρμανσης. Τέλος το όριο για την σταθερά  $K_{232}$  είναι  $\leq 3,3$  και παρατηρείται ότι στο εξευγενισμένο ελαιόλαδο η σταθερά  $K_{232}$  είναι πάνω από το όριο, ενώ τα δείγματα με πρόσθετο δεντρολίβανο και εστραγκόν ξεπερνούν το όριο μετά τα 10 λεπτά θέρμανσης.

Στον **πίνακα 6.8**, δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης των σταθερών  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  και  $\Delta K$  των δειγμάτων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

Για δεδομένο χρόνο 0, 10, 20 και 40 λεπτά θέρμανσης η σταθερά  $K_{232}$  κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα και στις 3 περιπτώσεις του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου ενώ οι τιμές των σταθερών  $K_{270}$  και  $\Delta K$  δεν εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μέχρι και τα 20 λεπτά θέρμανσης. Στα 40 λεπτά θέρμανσης οι σταθερές  $K_{270}$  και  $\Delta K$  εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές με το ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο να έχει τη μεγαλύτερη τιμή και το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν να έχει τη μικρότερη.

**Πίνακας 6.8.** Τιμές των σταθερών  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  και  $\Delta K$  των δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιόλαδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών πριν τη θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

<b>Ελαιόλαδο εξαιρετικό παρθένο</b>			
<b><math>K_{232}</math></b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	1,99±0,03 <sup>a,A</sup>	1,99±0,08 <sup>a,A</sup>	1,89±0,01 <sup>a,A</sup>
10	1,83±0,05 <sup>a,A</sup>	1,97±0,10 <sup>a,A</sup>	1,99±0,27 <sup>a,A</sup>
20	2,23±0,15 <sup>a,A</sup>	2,05±0,18 <sup>a,A</sup>	2,13±0,10 <sup>a,A,B</sup>
40	2,25±0,35 <sup>a,A</sup>	2,63±0,11 <sup>a,B</sup>	2,73 ±0,18 <sup>a,B</sup>
<b><math>K_{270}</math></b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	0,19±0,02 <sup>a,A</sup>	0,22±0,02 <sup>a,A</sup>	0,22±0,01 <sup>a,A</sup>
10	0,76±0,06 <sup>a,B</sup>	0,73±0,02 <sup>a,B</sup>	0,71±0,01 <sup>a,B</sup>
20	0,94±0,05 <sup>a,C</sup>	0,92±0,03 <sup>a,C</sup>	0,89±0,02 <sup>a,C</sup>
40	1,13±0,01 <sup>b,D</sup>	1,13±0,02 <sup>a,b,D</sup>	0,98±0,05 <sup>a,C</sup>
<b><math>\Delta K</math></b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	-0,01±0,01 <sup>a,A</sup>	0,00±0,01 <sup>a,A</sup>	-0,01±0,01 <sup>a,A</sup>
10	0,03±0,00 <sup>a,B</sup>	0,04±0,01 <sup>a,A,B</sup>	0,02±0,01 <sup>a,A,B</sup>
20	0,05±0,01 <sup>a,B</sup>	0,05±0,01 <sup>a,B</sup>	0,03±0,01 <sup>a,A,B</sup>
40	0,08±0,00 <sup>b,C</sup>	0,07±0,00 <sup>a,b,B</sup>	0,05±0,01 <sup>a,B</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Κατά την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων κρατώντας σταθερή την παράμετρο του προσθέτου για τη σταθερά  $K_{232}$  το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο στο οποίο δεν έχει γίνει η προσθήκη κάποιου προσθέτου δεν παρουσιάζει στατιστικά σημαντικές διαφορές καθώς θερμαίνεται. Ενώ για τις σταθερές  $K_{270}$  και  $\Delta K$  παρατηρείται σημαντικά στατιστική διαφορά καθώς θερμαίνεται το ελαιόλαδο με τις τιμές της να αυξάνονται. Επίσης τόσο για το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο και εστραγκόν οι τιμές των σταθερών  $K_{232}$ ,  $K_{270}$ ,  $\Delta K$  αυξάνονται ( $p < 0,05$ ) όσο αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης.

Η ανώτερη τιμή που έχει θεσπιστεί από τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών για την σταθερά  $K_{232}$  είναι  $\leq 2,5$ . Το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο βρίσκεται μέσα στο όριο ακόμα και μετά τα 40 λεπτά θέρμανσης. Αντίθετα τα δείγματα του εξαιρετικού παρθένου ελαιόλαδου στα οποία έχει προστεθεί δεντρολίβανο και εστραγκόν

ξεπερνούν το όριο μετά τα 20 λεπτά θέρμανσης. Η ανώτερη τιμή για την σταθερά  $K_{270}$  είναι  $\leq 0,20$ . Η τιμή του  $K_{270}$  για τα δείγματα στα οποία είχε προστεθεί δεντρολίβανο και εστραγκόν ήταν από την αρχή (πριν από τη θέρμανση) πάνω από το όριο. Ενώ το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο ξεπέρασε το όριο μετά τα 10 λεπτά θέρμανσης. Τέλος το όριο για τη σταθερά  $\Delta K$  ήταν  $\leq 0,01$  το οποίο ξεπεράστηκε για όλα τα δείγματα μετά τα 10 λεπτά θέρμανσης.

Στον **πίνακα 6.9** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης των σταθερών  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  και  $\Delta K$  των δειγμάτων του σησαμελαίου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.9.** Τιμές των σταθερών  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  και  $\Delta K$  των σησαμελαίου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών πριν τη θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

<b>Σησαμέλαιο</b>			
<b><math>K_{232}</math></b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	3,98±2,06 <sup>a,A</sup>	2,35±0,54 <sup>a,A</sup>	1,91±0,94 <sup>a,A</sup>
10	4,75±0,93 <sup>a,A</sup>	4,14±0,33 <sup>a,A,B</sup>	3,89±0,27 <sup>a,A,B</sup>
20	5,93±0,10 <sup>b,A</sup>	4,24±0,15 <sup>a,A,B</sup>	4,54±0,28 <sup>a,B</sup>
40	6,54±0,17 <sup>a,A</sup>	5,61±0,85 <sup>a,B</sup>	4,43±0,16 <sup>a,B</sup>
<b><math>K_{270}</math></b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	0,90±0,01 <sup>a,A</sup>	1,32±0,39 <sup>a,A</sup>	1,18±0,06 <sup>a,A</sup>
10	1,24±0,08 <sup>a,B</sup>	1,30±0,05 <sup>a,A</sup>	1,28±0,14 <sup>a,B</sup>
20	1,47±0,13 <sup>a,B</sup>	1,39±0,02 <sup>a,A</sup>	1,42±0,02 <sup>a,A,B</sup>
40	2,04±0,06 <sup>c,C</sup>	1,82±0,01 <sup>b,A</sup>	1,65±0,01 <sup>a,B</sup>
<b><math>\Delta K</math></b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	-0,05±0,02 <sup>a,A</sup>	-0,03±0,00 <sup>a,A</sup>	-0,03 ±0,02 <sup>a,A</sup>
10	-0,03±0,00 <sup>a,A,B</sup>	0,03±0,03 <sup>a,A,B</sup>	-0,02±0,01 <sup>a,A</sup>
20	-0,01±0,03 <sup>a,A,B</sup>	0,01±0,00 <sup>a,A,B</sup>	-0,01±0,00 <sup>a,A</sup>
40	0,04±0,00 <sup>b,B</sup>	0,05±0,00 <sup>b,B</sup>	-0,01±0,01 <sup>a,A</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Κατά τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων κρατώντας σταθερή την παράμετρο του χρόνου δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων του σησαμελαίου καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης για τις τιμές του  $K_{232}$ . Οι τιμές των σταθερών  $K_{270}$  και  $\Delta K$  δεν εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μέχρι και τα 20 λεπτά θέρμανσης. Στα 40 λεπτά θέρμανσης το  $K_{270}$  και  $\Delta K$  εμφανίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές με το σησαμέλαιο χωρίς πρόσθετο να έχει την μεγαλύτερη ( $p < 0,05$ ) τιμή.

Στο σησαμέλαιο στο οποίο δεν έχει γίνει η προσθήκη κάποιου πρόσθετου η τιμή της σταθεράς  $K_{232}$  δεν παρουσιάζει στατιστικά σημαντικές διαφορές καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης. Ενώ οι τιμές των σταθερών  $K_{270}$  και  $\Delta K$  αυξάνονται ( $p < 0,05$ ). Στο σησαμέλαιο στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο δεν παρατηρείται σημαντικά στατιστική διαφορά στις τιμές του  $K_{270}$  καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης. Ενώ οι τιμές των σταθερών  $K_{232}$  και  $\Delta K$  αυξάνονται ( $p < 0,05$ ) κατά την θέρμανση του σησαμελαίου. Ακόμα στο σησαμέλαιο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν δεν παρατηρείται σημαντικά στατιστική διαφορά στις τιμές του  $\Delta K$  καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης. Ενώ οι τιμές των σταθερών  $K_{232}$  και  $K_{270}$  αυξάνονται ( $p < 0,05$ ) κατά την θέρμανση του σησαμελαίου.

Οι τιμές των σταθερών  $K_{232}$  και  $K_{270}$  για τα δείγματα του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου, με πρόσθετο και χωρίς πρόσθετο, πριν την θέρμανση κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με τις τιμές που προσδιορίστηκαν από τους Ayadi et al. (2009). Μετά τη μία ώρα θέρμανσης στους  $130^{\circ}\text{C}$  οι Ayadi et al. (2009) παρατήρησαν ότι οι τιμές της σταθεράς  $K_{232}$  αυξήθηκαν απότομα σε 2,3 και 2,9 για το ελαιόλαδο με δεντρολίβανο και για το ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο αντίστοιχα. Απότομη αύξηση μετά την μια ώρα θέρμανσης προέκυψε και για τη σταθερά  $K_{270}$  σε 0,24 και 0,22 για το ελαιόλαδο με δεντρολίβανο και για το ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο αντίστοιχα. Στην ίδια έρευνα η τιμές των σταθερών  $K_{232}$  και  $K_{270}$  αυξήθηκε απότομα μετά τη μία ώρα θέρμανσης στους  $130^{\circ}\text{C}$  σε 2,3 και 2,9 για το ελαιόλαδο με δεντρολίβανο και για το ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο αντίστοιχα. Οι τιμές της παρούσας έρευνας για την σταθερά  $K_{232}$  έρχονται σε συμφωνία με τις παραπάνω τιμές, ενώ οι τιμές  $K_{270}$  κυμαίνονται σε υψηλότερα επίπεδα από αυτές.

Οι τιμές των σταθερών  $K_{270}$ , και  $\Delta K$  στην παρούσα έρευνα έρχονται σε συμφωνία με τους Taleb et al. (2016) ενώ η σταθερά  $K_{232}$  κυμαίνεται σε υψηλότερα επίπεδα για τα δείγματα του ελαιολάδου χωρίς θέρμανση. Μετά τη δοκιμασία οξειδωσης στην οποία υποβλήθηκαν τα δείγματα στην παραπάνω έρευνα οι τιμές δεν

υπήρχαν σημαντικές διαφορές ανάμεσα σε αυτά με πρόσθετο και σε αυτά χωρίς πρόσθετο. Ακόμα σε συμφωνία έρχεται και με την έρευνα των Kasimoglu et al. (2017) όπου οι σταθερές  $K_{232}$  και  $K_{270}$  κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα για το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο και αυξάνονται καθώς αυξάνεται ο χρόνος αποθήκευσης.

Οι Gambacorta et al. (2006) σε μια παρόμοια έρευνα ανίχνευσαν χαμηλότερες τιμές στις σταθερές  $K_{270}$  και  $K_{232}$  πριν την αποθήκευση των δειγμάτων. Ενώ ακόμα και μετά τους 7 μήνες αποθήκευσης οι τιμές των σταθερών, τόσο στα δείγματα με πρόσθετο όσο και σε αυτά χωρίς πρόσθετο, δεν έχουν ξεπεράσει το ανώτατο όριο. Επίσης οι Ambrosewicz-Walacik και Tańska (2015) προσδιόρισαν υψηλότερες τιμές για την σταθερά  $K_{232}$  και χαμηλότερες τιμές για την σταθερά  $K_{270}$  από αυτές που προσδιορίστηκαν στην παρούσα έρευνα τόσο πριν όσο και μετά τις 60 ημέρες αποθήκευσης σε εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο. Τέλος οι Gharby et al. (2015) προσδιόρισαν χαμηλότερες τιμές από αυτές που προσδιορίστηκαν στην παρούσα έρευνα για το σησαμέλαιο το οποίο δεν έχει υποστεί καμία επεξεργασία.

#### 6.4. Προσδιορισμός της τιμής της π-ανισιδίνης

Στον **πίνακα 6.10** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης της τιμής της π-ανισιδίνης των δειγμάτων του εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.10.** Τιμές της π-ανισιδίνης των δειγμάτων εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

<b>p-aV</b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Ελαιόλαδο (εξευγενισμένο)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	5,93±0,48 <sup>a,A</sup>	5,99±0,36 <sup>a,A</sup>	5,33±0,10 <sup>a,A</sup>
10	21,85±0,41 <sup>a,B</sup>	22,06±0,90 <sup>a,B</sup>	19,58±0,72 <sup>a,B</sup>
20	26,06±0,69 <sup>ab,C</sup>	23,85±1,07 <sup>a,B</sup>	28,61±0,42 <sup>b,C</sup>
40	31,76±0,55 <sup>a,D</sup>	38,46±2,25 <sup>a,b,C</sup>	46,83±3,19 <sup>b,D</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Για δεδομένο χρόνο 0 και 10 λεπτών θέρμανσης οι τιμές της π-ανισιδίνης του εξευγενισμένου ελαιολάδου στο οποίο δεν έχει προστεθεί κανένα πρόσθετο και σε αυτά στα οποία έχει προστεθεί δεντρολίβανο και εστραγκόν κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα. Στα 20 λεπτά θέρμανσης το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο εμφανίζει τη μικρότερη ( $p<0,05$ ) τιμή της π-ανισιδίνης ( $23,85\pm 1,07$ ) ενώ το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν εμφανίζει τη μεγαλύτερη ( $p<0,05$ ) ( $28,61\pm 0,42$ ). Στα 40 λεπτά θέρμανσης το ελαιόλαδο στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο εμφανίζει την μικρότερη ( $p<0,05$ ) τιμή π-ανισιδίνης ( $31,76\pm 0,55$ ) και το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν την μεγαλύτερη ( $p<0,05$ ) ( $46,83\pm 3,19$ ). Κατά την θέρμανση του εξευγενισμένου ελαιολάδου και στις τρεις περιπτώσεις (με πρόσθετο και χωρίς) η τιμή της π-ανισιδίνης αυξάνεται όσο αυξάνεται ( $p<0,05$ ) ο χρόνος θέρμανσης.

Στον **πίνακα 6.11** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης της τιμής της πάρα-ανισιδίνης των δειγμάτων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.11.** Τιμές της π-ανισιδίνης των δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

<b>p-aV</b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Ελαιόλαδο εξαιρετικό παρθένο</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	$5,72\pm 0,51^{a,A}$	$5,06\pm 0,18^{a,A}$	$4,60\pm 0,49^{a,A}$
10	$23,52\pm 0,51^{b,B}$	$20,27\pm 0,73^{a,B}$	$22,39\pm 0,19^{a,b,B}$
20	$26,95\pm 0,52^{a,C}$	$25,31\pm 1,19^{a,C}$	$27,66\pm 0,27^{a,C}$
40	$35,45\pm 0,28^{a,D}$	$37,05\pm 0,78^{a,b,D}$	$38,06\pm 0,36^{b,D}$

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p<0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p<0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Για δεδομένο χρόνο 0 και 20 λεπτών δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις τιμές της π-ανισιδίνης του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου στο οποίο δεν έχει προστεθεί κανένα πρόσθετο και σε αυτά στα οποία έχει προστεθεί δεντρολίβανο και εστραγκόν. Στα 10 λεπτά θέρμανσης το ελαιόλαδο στο οποίο έχει



προσθεθεί δεντρολίβανο εμφανίζει τη μικρότερη ( $p < 0,05$ ) τιμή της π-ανισιδίνης ( $20,27 \pm 0,73$ ) ενώ το ελαιόλαδο στο οποίο δεν έχει προσθεθεί κάποιο πρόσθετο εμφανίζει τη μεγαλύτερη ( $p < 0,05$ ) τιμή ( $23,5 \pm 0,51$ ). Στα 40 λεπτά θέρμανσης με το ελαιόλαδο στο οποίο δεν έχει προσθεθεί κάποιο πρόσθετο να εμφανίζει τη μικρότερη ( $p < 0,05$ ) τιμή π-ανισιδίνης ( $35,45 \pm 0,28$ ) και το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προσθεθεί εστραγκόν τη μεγαλύτερη ( $p < 0,05$ ) ( $38,06 \pm 0,36$ ). Η τιμή της π-ανισιδίνης συναρτήσει του χρόνου αυξάνεται ( $p < 0,05$ ) όσο αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης και στις τρεις περιπτώσεις του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου όπως και στη περίπτωση του εξευγενισμένου ελαιολάδου.

Στο **πίνακα 6.12** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης της τιμής της παρά-ανισιδίνης των δειγμάτων του σησαμελαίου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.12.** Τιμές της π-ανισιδίνης των δειγμάτων σησαμελαίου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

<b>p-aV</b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Σησαμέλαιο</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	$0,17 \pm 0,06$ <sup>a,A</sup>	$0,56 \pm 0,20$ <sup>a,A</sup>	$0,59 \pm 0,19$ <sup>a,A</sup>
10	$12,72 \pm 0,35$ <sup>a,B</sup>	$11,12 \pm 0,60$ <sup>a,B</sup>	$16,97 \pm 0,02$ <sup>b,B</sup>
20	$21,86 \pm 0,02$ <sup>b,C</sup>	$16,01 \pm 0,69$ <sup>a,C</sup>	$20,88 \pm 0,28$ <sup>b,C</sup>
40	$52,57 \pm 0,34$ <sup>b,D</sup>	$28,99 \pm 0,73$ <sup>a,D</sup>	$30,02 \pm 0,46$ <sup>a,D</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Στον χρόνο 0 όπου δεν έχουν υποστεί καμία επεξεργασία θέρμανσης δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις τιμές της π-ανισιδίνης ανάμεσα στο σησαμέλαιο στο οποίο δεν έχει προσθεθεί κανένα πρόσθετο και σε αυτά στα οποία έχει προσθεθεί δεντρολίβανο και εστραγκόν. Ενώ στα 10, 20 και 40 λεπτά θέρμανσης το σησαμέλαιο στο οποίο έχει προσθεθεί δεντρολίβανο εμφανίζει τη μικρότερη ( $p < 0,05$ ) τιμή π-ανισιδίνης. Η τιμή της π-ανισιδίνης συναρτήσει του χρόνου

αυξάνεται ( $p < 0,05$ ) και στις τρεις περιπτώσεις όσο αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης, όπως και στην περίπτωση του εξευγενισμένου και του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου.

Οι αρχικές τιμές της π-ανισιδίνης πριν τη θέρμανση για το εξευγενισμένο ελαιόλαδο και για το εξαιρετικού παρθένο ελαιόλαδο (με πρόσθετα και χωρίς) συμφωνούν με τις τιμές που προσδιορίστηκαν από τους Kasimoglu et al. (2018). Οι Kasimoglu et al. (2018) αποθήκευσαν τα δείγματα του ελαιολάδου για 28 ημέρες στους 60 °C. Έδειξαν ότι ο αριθμός της π-ανισιδίνης αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος αποθήκευσης. Μετά το πέρας των 28 ημερών κυμαίνεται στο  $8,00 \pm 1,68$ . Η τόσο μεγάλη διαφορά του αποτελέσματος με την παρούσα έρευνα μπορεί να οφείλεται στο ότι οι Kasimoglu et al. (2018) εφάρμοσαν ηπιότερες συνθήκες οξείδωσης. Ακόμα οι τιμές της π-ανισιδίνης που ανιχνεύτηκαν από τους Ambrosewicz-Walacik και Tańska (2015) στον χρόνο 0 και μετά τις 20 μέρες αποθήκευσης των δειγμάτων ήταν χαμηλότερες από αυτές που ανιχνεύτηκαν στην παρούσα έρευνα.

Οι Abou-Gharbia et al. (2000) προσδιόρισαν την τιμή της π-ανισιδίνης για το σησαμέλαιο στον χρόνο 0 από  $1,06 \pm 0,09$  έως  $1,12 \pm 0,08$  ανάλογα με την περιοχή προέλευσης του σησαμιού. Οι παραπάνω τιμές είναι υψηλότερες από αυτές που προσδιορίστηκαν στην παρούσα έρευνα για τον χρόνο 0. Μετά την αποθήκευση στους 65°C για 35 μέρες οι τιμές της π-ανισιδίνης κυμάνθηκαν από  $9,73 \pm 0,29$  έως  $9,49 \pm 0,38$ . Ακόμα η αρχική τιμή της π-ανισιδίνης που προσδιορίστηκε από τους Ghosh et al. (2014) ήταν  $0,67 \pm 0,01$  και είναι σύμφωνη με τις τιμές που προσδιορίστηκαν στην παρούσα έρευνα. Μετά από 15 λεπτά θέρμανσης στον φούρνο μικροκυμάτων στη μεσαία ένταση η τιμή της π-ανισιδίνης αυξήθηκε σε  $10,37 \pm 0,22$  ενώ μετά από 5 λεπτά θέρμανσης στον φούρνο μικροκυμάτων στην υψηλή ένταση αυξήθηκε σε  $4,25 \pm 0,10$ . Οι παραπάνω τιμές ήταν χαμηλότερες από αυτές που προσδιορίστηκαν στην παρούσα έρευνα.

## 6.5 Προσδιορισμός της τιμής Totox

Στον πίνακα 6.13 δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης της τιμής Totox των δειγμάτων του εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

Για δεδομένο χρόνο 0 και 10 λεπτών θέρμανσης το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν εμφανίζει τη μικρότερη ( $p < 0,05$ ) τιμή Totox ( $17,88 \pm 0,87$  και  $41,52 \pm 1,28$  αντίστοιχα), ενώ στα 20 και στα 40 λεπτά θέρμανσης εμφανίζει τη μεγαλύτερη ( $p < 0,05$ ) τιμή Totox ( $58,64 \pm 0,74$  και  $102,48 \pm 2,80$  αντίστοιχα). Μετά την προσθήκη του δεντρολίβανου και του εστραγκόν η τιμή Totox μειώνεται λόγω των αντιοξειδωτικών των προσθέτων (Kasimoglu et al., 2018).

**Πίνακας 6.13.** Τιμές Totox των δειγμάτων εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

Τιμή Totox			
Χρόνος θέρμανσης (min)	Ελαιόλαδο (εξευγενισμένο)		
	Χωρίς πρόσθετο	Δεντρολίβανο	Εστραγκόν
0	$22,09 \pm 0,54$ <sup>b,A</sup>	$19,90 \pm 0,46$ <sup>a,b,A</sup>	$17,88 \pm 0,87$ <sup>a,A</sup>
10	$42,69 \pm 0,17$ <sup>b,B</sup>	$45,67 \pm 1,20$ <sup>a,b,B</sup>	$41,52 \pm 1,28$ <sup>a,B</sup>
20	$48,94 \pm 0,87$ <sup>a,B</sup>	$48,69 \pm 0,31$ <sup>a,B</sup>	$58,64 \pm 0,74$ <sup>b,C</sup>
40	$63,99 \pm 3,09$ <sup>a,C</sup>	$85,93 \pm 3,51$ <sup>b,C</sup>	$102,48 \pm 2,80$ <sup>c,D</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Η τιμή Totox συναρτήσκει του χρόνου τείνει να αυξάνεται ( $p < 0,05$ ) και στις τρεις περιπτώσεις καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης μόνο που στην περίπτωση του εξευγενισμένου ελαιολάδου στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο και αυτού στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης από τα 10 στα 20 λεπτά.

Στον **πίνακα 6.14**, δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης της τιμής Totox των δειγμάτων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δεντρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

Για δεδομένο χρόνο 0 όπου το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο με πρόσθετο και χωρίς δεν έχει υποστεί καμία επεξεργασία θέρμανσης, δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις τιμές Totox. Στα 10 λεπτά θέρμανσης το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο εμφανίζει την μικρότερη ( $p < 0,05$ ) τιμή Totox ( $44,62 \pm 0,05$ ) ενώ το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν εμφανίζει την μεγαλύτερη ( $p < 0,05$ ) τιμή ( $54,57 \pm 0,22$ ). Στα 20 λεπτά θέρμανσης οι τιμές Totox του

εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο και αυτού στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα. Ενώ το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν εμφανίζει τη μεγαλύτερη ( $p < 0,05$ ) τιμή Totox ( $66,06 \pm 0,83$ ). Σημαντικά στατιστικές διαφορές υπάρχουν επίσης και στα 40 λεπτά θέρμανσης των ελαιολάδων με το ελαιόλαδο στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο να εμφανίζει τη μικρότερη ( $p < 0,05$ ) τιμή Totox ( $76,75 \pm 1,55$ ) και το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν τη μεγαλύτερη ( $p < 0,05$ ) τιμή ( $103,16 \pm 0,34$ ).

**Πίνακας 6.14.** Τιμές Totox των δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

Τιμή Totox			
Χρόνος θέρμανσης (min)	Ελαιόλαδο εξαιρετικό παρθένο		
	Χωρίς πρόσθετο	Δεντρολίβανο	Εστραγκόν
0	$31,94 \pm 0,31$ <sup>a,A</sup>	$29,80 \pm 2,08$ <sup>a,A</sup>	$33,00 \pm 0,21$ <sup>a,A</sup>
10	$47,94 \pm 0,94$ <sup>b,B</sup>	$44,62 \pm 0,05$ <sup>a,B</sup>	$54,57 \pm 0,22$ <sup>c,B</sup>
20	$53,53 \pm 0,63$ <sup>a,C</sup>	$53,37 \pm 0,03$ <sup>a,C</sup>	$66,06 \pm 0,83$ <sup>b,C</sup>
40	$76,75 \pm 1,55$ <sup>a,D</sup>	$85,55 \pm 1,49$ <sup>b,D</sup>	$103,16 \pm 0,34$ <sup>c,D</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Η τιμή Totox συναρτήσει του χρόνου τείνει να αυξάνεται ( $p < 0,05$ ) καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης και στις τρεις περιπτώσεις όπως και στην περίπτωση του εξευγενισμένου ελαιολάδου.

Στον **πίνακα 6.15** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης της τιμής Totox των δειγμάτων του σησαμελαίου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δεντρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.15.** Τιμές Totox των δειγμάτων σησαμελαίου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

Τιμή Totox			
Χρόνος θέρμανσης (min)	Σησαμέλαιο		
	Χωρίς πρόσθετο	Δεντρολίβανο	Εστραγκόν
0	5,03±0,86 <sup>a,A</sup>	7,76±0,85 <sup>a,A</sup>	13,14±0,19 <sup>b,A</sup>
10	24,29±0,64 <sup>a,B</sup>	20,67±1,06 <sup>a,B</sup>	31,10±1,86 <sup>b,B</sup>
20	41,57±0,94 <sup>c,C</sup>	26,21±1,42 <sup>a,C</sup>	33,69±0,89 <sup>b,B</sup>
40	81,20±1,20 <sup>b,D</sup>	46,36±1,33 <sup>a,D</sup>	47,99±0,28 <sup>a,C</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Για δεδομένο χρόνο 0 και 10 λεπτών θέρμανσης η τιμή Totox κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα για το σησαμέλαιο στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο και για αυτό στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο, ενώ το σησαμέλαιο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν έχει τη μεγαλύτερη ( $p < 0,05$ ) τιμή Totox (13,14±0,19 και 31,10±1,86 αντίστοιχα). Στα 20 λεπτά θέρμανσης το σησαμέλαιο στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο να εμφανίζει τη μικρότερη ( $p < 0,05$ ) τιμή Totox (26,21±1,42) ενώ το σησαμέλαιο στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο να εμφανίζει την μεγαλύτερη ( $p < 0,05$ ) τιμή (41,57±0,94). Στον χρόνο των 40 λεπτών θέρμανσης το σησαμέλαιο στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο εμφανίζει την μεγαλύτερη ( $p < 0,05$ ) τιμή Totox (81,20±1,20) ενώ στο σησαμέλαιο στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο και σε αυτό που έχει προστεθεί εστραγκόν οι τιμές Totox κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα.

Η τιμή Totox συναρτήσει του χρόνου τείνει να αυξάνεται ( $p < 0,05$ ) καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης στην περίπτωση του σησαμελαίου στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο και σε αυτό στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο όπως και στην περίπτωση των ελαιολάδων. Στην περίπτωση του σησαμελαίου στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν η τιμή Totox δεν εμφανίζει στατιστικά σημαντικές διαφορές στα 10 και στα 20 λεπτά θέρμανσης.

Οι Kasimoglu et al. (2018) προσδιόρισαν την τιμή Totox  $24.21 \pm 0.96$  στο ελαιόλαδο χωρίς κάποιο πρόσθετο και από  $13,52 \pm 0,65$  έως  $22,97 \pm 0,88$  στο ελαιόλαδο στο οποίο είχε προστεθεί δεντρολίβανο. Οι παραπάνω τιμές κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με αυτές τις παρούσες έρευνες. Οι Kasimoglu et al. (2018) παρατήρησαν επίσης ότι καθώς αυξάνεται ο χρόνος αποθήκευσης των δειγμάτων οι τιμές Totox αυξάνονται και στη συνέχεια μειώνονται ξανά. Αντίθετα στην παρούσα έρευνα μέχρι το τέλος της θέρμανσης η τιμή Totox συνεχίζει να αυξάνεται.

## 6.6. Μέτρηση ολικού φαινολικού περιεχομένου

Στον πίνακα 6.16 δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης της τιμής του ολικού φαινολικού περιεχομένου των δειγμάτων του εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δεντρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.16.** Τιμές ολικού φαινολικού περιεχομένου των δειγμάτων εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

Ολικά φαινολικά (mg γαλλικού οξέος/ kg ελαιολάδου)			
Χρόνος θέρμανσης (min)	Ελαιολάδο (εξευγενισμένο)		
	Χωρίς πρόσθετο	Δεντρολίβανο	Εστραγκόν
0	10,32±1,53 <sup>a,A</sup>	12,44±0,11 <sup>a,B</sup>	9,97±1,46 <sup>a,B</sup>
10	9,33±0,92 <sup>a,A</sup>	10,70±0,59 <sup>a,AB</sup>	7,81±0,52 <sup>a,AB</sup>
20	8,48±2,06 <sup>a,A</sup>	10,15±2,28 <sup>a,AB</sup>	7,42±1,19 <sup>a,AB</sup>
40	7,59±1,12 <sup>a,A</sup>	6,50±0,85 <sup>a,A</sup>	5,37±0,86 <sup>a,A</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Για δεδομένο χρόνο 0, 10, 20 και 40 λεπτών θέρμανσης παρατηρείται ότι δεν υπάρχουν σημαντικά στατιστικές διαφορές στις τιμές των ολικών φαινολικών συστατικών ανάμεσα στα δείγματα του εξευγενισμένου ελαιολάδου με πρόσθετο και χωρίς. Έτσι συμπεραίνεται ότι στον χρόνο 0 όπου έχει γίνει ο εμπλουτισμός του ελαιολάδου με τα πρόσθετα δεν αυξάνεται το φαινολικό περιεχόμενο σε τέτοιο βαθμό ώστε η διαφορά αυτή να είναι σημαντική.

Συναρτήσει του χρόνου οι συγκεντρώσεις των ολικών φαινολικών για το ελαιολάδο στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο παραμένουν σχετικά σταθερές καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης. Ενώ στην περίπτωση των εξευγενισμένων ελαιολαδων στα οποία έχει προστεθεί δεντρολίβανο και εστραγκόν η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών μειώνεται ( $p < 0,05$ ) από τον χρόνο 0 στα 10 λεπτά και από τα 10 έως τα 20 λεπτά θέρμανσης παραμένει σταθερή και μειώνεται ( $p < 0,05$ ) ξανά μετά τα 40 λεπτά θέρμανσης.

Στον **πίνακα 6.17** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης της τιμής του ολικού φαινολικού περιεχομένου των δειγμάτων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.17.** Τιμές ολικού φαινολικού περιεχομένου των δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

<b>Ολικά φαινολικά (mg γαλλικού οξέος/ kg ελαιολάδου)</b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Ελαιόλαδο εξαιρετικό παρθένο</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	31,13±3,32 <sup>a,B</sup>	29,86±1,24 <sup>a,C</sup>	31,64±7,49 <sup>a,B</sup>
10	15,88±1,13 <sup>a,A</sup>	20,64±3,76 <sup>a,B</sup>	17,39±0,21 <sup>a,A,B</sup>
20	14,75±0,66 <sup>a,A</sup>	17,48±1,27 <sup>a,A,B</sup>	18,01±0,52 <sup>a,A,B</sup>
40	9,00±1,36 <sup>a,A</sup>	11,28±0,79 <sup>a,A</sup>	12,16±0,48 <sup>a,A</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Για δεδομένο χρόνο 0, 10, 20 και 40 λεπτών θέρμανσης παρατηρείται ότι δεν υπάρχουν σημαντικά στατιστικές διαφορές στις τιμές των ολικών φαινολικών συστατικών ανάμεσα στα δείγματα του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου με πρόσθετο και χωρίς. Έτσι συμπεραίνεται ότι στον χρόνο 0 όπου έχει γίνει ο εμπλουτισμός του ελαιολάδου με τα πρόσθετα δεν αυξάνεται το φαινολικό περιεχόμενο σε τέτοιο βαθμό ώστε η διαφορά αυτή να είναι σημαντική.

Η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών συναρτήσε του χρόνου στην περίπτωση του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο υποδιπλασιάζεται ( $p < 0,05$ ) μετά τη θέρμανση των 10 λεπτών (από 31,13±3,32 mg γαλλικού οξέος/ kg ελαιολάδου σε 15,88±1,13mg γαλλικού οξέος/ kg ελαιολάδου) και παραμένει στα ίδια επίπεδα μετά τη θέρμανση των 20 λεπτών και των 40 λεπτών.

Κατά τη θέρμανση του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο η συγκέντρωση του ολικού φαινολικού περιεχομένου μειώνεται ( $p < 0,05$ ) σταδιακά καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης. Τέλος, κατά τη

θέρμανση του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν το ολικό φαινολικό περιεχόμενο μειώνεται ( $p < 0,05$ ) μετά τα 10 λεπτά θέρμανσης όπου και παραμένει σταθερό και μετά τα 20 λεπτά ενώ μετά τα 40 λεπτά θέρμανσης μειώνεται ( $p < 0,05$ ) ξανά.

Στον **πίνακα 6.18** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης της τιμής του ολικού φαινολικού περιεχομένου των δειγμάτων του σησαμελαίου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δεντρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.18.** Τιμές ολικού φαινολικού περιεχομένου των δειγμάτων σησαμελαίου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

Ολικά φαινολικά (mg γαλλικού οξέος/ kg ελαιολάδου)			
Χρόνος θέρμανσης (min)	Σησαμέλαιο		
	Χωρίς πρόσθετο	Δεντρολίβανο	Εστραγκόν
0	11,89±0,78 <sup>a,A</sup>	13,45±1,23 <sup>a,A</sup>	14,42±0,23 <sup>a,B</sup>
10	7,64±1,19 <sup>a,A</sup>	11,41±2,53 <sup>a,A</sup>	12,61±1,23 <sup>a,B</sup>
20	7,12±1,64 <sup>a,A</sup>	15,28±0,96 <sup>b,A</sup>	7,33±0,64 <sup>a,A</sup>
40	7,46±3,20 <sup>a,A</sup>	13,56±3,54 <sup>a,A</sup>	7,60±0,42 <sup>a,A</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Για δεδομένο χρόνο 0, 10 και 40 λεπτών θέρμανσης η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα τόσο στην περίπτωση του σησαμελαίου στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο όσο και σε αυτό στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο και εστραγκόν. Στον χρόνο των 20 λεπτών θέρμανσης παρατηρείται ότι στο σησαμέλαιο στο οποίο έχει προστεθεί ως πρόσθετο το δεντρολίβανο έχει τη μεγαλύτερη ( $p < 0,05$ ) τιμή ολικών φαινολικών ( $15,28 \pm 0,96$  mg/kg). Έτσι συμπεραίνεται ότι στον χρόνο 0 όπου έχει γίνει ο εμπλουτισμός του σησαμελαίου με τα πρόσθετα δεν αυξάνεται το φαινολικό περιεχόμενο σε τέτοιο βαθμό ώστε η διαφορά αυτή να είναι σημαντική ενώ στα 20 λεπτά θέρμανσης αυτή η διαφορά είναι εμφανής.



Δεν υπάρχουν σημαντικά στατιστικές διαφορές στις συγκεντρώσεις των ολικών φαινολικών κατά τη θέρμανση του σησαμελαίου στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο και του σησαμελαίου στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο παρόλα αυτά οι τιμές και στις δύο περιπτώσεις μειώνεται όσο μειώνεται ο χρόνος θέρμανσης. Ενώ κατά τη θέρμανση του σησαμελαίου στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν παρατηρείται μια απότομη μείωση ( $p < 0,05$ ) μετά τα 10 λεπτά θέρμανσης και μετά τα 20 και τα 40 λεπτά θέρμανσης τα ολικά φαινολικά μένουν σταθερά στο ίδιο επίπεδο.

Η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων του ελαιολάδου είναι ενδεικτική της ποιότητάς του, για τον λόγο αυτό όπως είναι αναμενόμενο παρατηρείται μεγάλη διαφορά ανάμεσα στις αρχικές συγκεντρώσεις των φαινολικών του εξαιρετικά παρθένου και του ελαιολάδου (Servili, 2002). Στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο η αρχική συγκέντρωση ήταν ίση με 31,130 mg/kg ελαιολάδου, ενώ στο ελαιόλαδο η αρχική συγκέντρωση ήταν περίπου 10,320 mg/kg ελαιολάδου, καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό των φαινολικών του ενώσεων έχει παρασυρθεί με το νερό κατά τη διαδικασία του εξευγενισμού (Jaber et al., 2014).

Οι Ayadi et al. (2009) προσδιόρισαν τη συγκέντρωση των ολικών φαινολικών συστατικών σε ελαιόλαδο στο οποίο είχε προστεθεί δεντρολίβανο πριν και μετά τη θέρμανση στους 130°C για 6 ώρες. Η αρχική συγκέντρωση των ολικών φαινολικών συστατικών τόσο για το ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο όσο και για αυτό με το δεντρολίβανο ήταν  $\approx 200$ mg γαλλικού οξέος/kg ενώ μετά τη θέρμανση μειώθηκε απότομα σε  $\approx 100$ mg γαλλικού οξέος/kg. Παρόλο που και στην παρούσα έρευνα οι τιμές των ολικών φαινολικών για το ελαιόλαδο με πρόσθετο και χωρίς κυμαίνονταν στα ίδια επίπεδα, πριν και μετά τη θέρμανση οι συγκεντρώσεις ήταν πολύ χαμηλότερες από αυτές που προσδιορίστηκαν από τους Ayadi et al. (2009).

Οι Taleb et al. (2016) μετά την αποθήκευση του ελαιολάδου με δεντρολίβανο και χωρίς, σε σκοτεινό και σε φωτεινό μέρος συμπέραναν ότι η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών ήταν υψηλότερη στο ελαιόλαδο με δεντρολίβανο το οποίο είχε αποθηκευτεί στο σκοτάδι από αυτό χωρίς πρόσθετο το οποίο είχε αποθηκευτεί στις ίδιες συνθήκες. Οι Procida et al. (2009) προσδιόρισαν τα ολικά φαινολικά συστατικά σε 15 δείγματα παρθένου ελαιολάδου χωρίς πρόσθετο και χωρίς θέρμανση. Οι συγκεντρώσεις των ολικών φαινολικών που προσδιόρισαν κυμαίνονταν από 266,6 έως 803,5 mg γαλλικού οξέος/kg ελαίου. Οι Khemakhem et al. (2015) πρόσθεσαν στο ελαιόλαδο φλούδες γλυκολέμονο και πορτοκάλι σε ποσοστά 1, 3 και 5 % και τα αποθήκευσαν στους 60°C για 40 μέρες. Η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών

συστατικών στο ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο ήταν 271 mg γαλλικού οξέος/kg ελαίου ενώ μετά την προσθήκη των προσθέτων κυμαινόταν από 370,6 έως 641,6 mg/kg. Μετά τις 40 ημέρες στους 60°C η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών στα δείγματα με το πρόσθετο μειώθηκε και κυμαινόταν στα ίδια ποσοστά με το ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο μετά τη θέρμανση. Οι παραπάνω τιμές είναι πολύ υψηλότερες από αυτές που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη.

Οι Boritiya και Madhujith (2013) προσδιόρισαν φασματομετρικά τη συγκέντρωση των ολικών φαινολικών συστατικών στο σησαμέλαιο και η τιμή της ήταν  $26.00 \pm 0.14$  mg γαλλικού οξέος/kg σησαμελαίου. Ακόμα οι Rizki et al. (2016) έψησαν τους σπόρους του σησαμιού στους 150°C για 6 ώρες και στη συνέχεια εξήγαγαν το σησαμέλαιο με την μέθοδο Soxhlet. Κατά τη διάρκεια των 6 ωρών θέρμανσης λαμβανόταν δείγμα προς ανάλυση κάθε 30 λεπτά. Παρατήρησαν ότι η αρχική συγκέντρωση των ολικών φαινολικών στο σησαμέλαιο το οποίο είχε προέλθει από ωμούς σπόρους σησαμιού 86,7mg/kg και μέχρι τα 120 λεπτά θέρμανσης αυξανόταν. Επίσης οι συγκεντρώσεις των ολικών φαινολικών για το σησαμέλαιο στην παρούσα έρευνα ήταν πολύ χαμηλότερες και κυμαίνονταν από  $7,12 \pm 1,64$  έως  $11,89 \pm 0,78$  mg γαλλικού οξέος/ kg σησαμελαίου. Οι Xuan et al. (2018) ανέλυσαν την αντιοξειδωτική και αντιμικροβιακή δράση σε 14 φυτικά έλαια που πωλούνται σε σούπερ μάρκετ στην Ιαπωνία. Η τιμή των ολικών φαινολικών συστατικών που προσδιορίστηκε για το σησαμέλαιο ήταν  $10,46 \pm 0,50$ mg γαλλικού οξέος/kg σησαμελαίου. Τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας έρχονται σε συμφωνία με αυτά των Xuan et al. (2018).

## 6.7 Μέτρηση αντιοξειδωτικής δράσης

Στον **πίνακα 6.19** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης της αντιοξειδωτικής δράσης των δειγμάτων του εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.19.** Τιμές αντιοξειδωτικής δράσης των δειγμάτων εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

% Δέσμευση της ελεύθερης ρίζας του DPPH			
Χρόνος θέρμανσης (min)	Ελαιόλαδο (εξευγενισμένο)		
	Χωρίς πρόσθετο	Δεντρολίβανο	Εστραγκόν
0	5,17±0,24 <sup>a,B</sup>	6,29±0,01 <sup>b,C</sup>	5,71±0,29 <sup>ab,A</sup>
10	4,84±0,05 <sup>a,B</sup>	5,92±0,37 <sup>a,BC</sup>	5,02±0,61 <sup>a,A</sup>
20	4,19±0,06 <sup>a,A</sup>	4,55±0,57 <sup>a,AB</sup>	4,08±0,79 <sup>a,A</sup>
40	3,98±0,14 <sup>a,A</sup>	3,45±0,07 <sup>a,A</sup>	3,44±0,73 <sup>a,A</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Για δεδομένο χρόνο 10, 20, 40 λεπτών θέρμανσης τα ποσοστά της δέσμευσης του DPPH κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα και στις τρεις περιπτώσεις του εξευγενισμένου ελαιολάδου (με πρόσθετο και χωρίς). Στον χρόνο 0 το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο ως πρόσθετο φαίνεται να έχει την υψηλότερη ( $p < 0,05$ ) τιμή αντιοξειδωτικής δράσης (6,29±0,01%) από τα άλλα δύο. Κατά τη θέρμανση του εξευγενισμένου ελαιολάδου στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο και αυτού στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης το ποσοστό της αντιοξειδωτικής δράσης του ελαιολάδου μειώνεται ( $p < 0,05$ ). Ενώ κατά τη θέρμανση του εξευγενισμένου ελαιολάδου στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν η μείωση της αντιοξειδωτικής δράσης δεν είναι αξιοσημείωτη.

Στον **πίνακα 6.20** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης της αντιοξειδωτικής δράσης των δειγμάτων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.20.** Τιμές αντιοξειδωτικής δράσης των δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

% Δέσμευση της ελεύθερης ρίζας του DPPH			
Χρόνος θέρμανσης (min)	Ελαιόλαδο εξαιρετικό παρθένο		
	Χωρίς πρόσθετο	Δεντρολίβανο	Εστραγκόν
0	10,44 ± 1,70 <sup>a,B</sup>	10,77 ± 0,14 <sup>a,B</sup>	10,75 ± 0,10 <sup>a,C</sup>
10	6,95 ± 1,14 <sup>a,A,B</sup>	7,85 ± 1,19 <sup>a,A,B</sup>	6,65 ± 0,16 <sup>a,B</sup>
20	6,19 ± 1,60 <sup>a,A,B</sup>	7,04 ± 1,60 <sup>a,A,B</sup>	6,15 ± 0,09 <sup>a,B</sup>
40	4,53 ± 0,67 <sup>a,A</sup>	5,22 ± 0,50 <sup>a,A</sup>	4,45 ± 0,06 <sup>a,A</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Για δεδομένο χρόνο 0, 10, 20 και 40 λεπτών θέρμανσης δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα δείγματα του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου. Ενώ καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης των δειγμάτων τα ποσοστά της αντιοξειδωτικής δράσης μειώνονται ( $p < 0,05$ ) τόσο στην περίπτωση του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο όσο και στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο και εστραγκόν.

Στον **πίνακα 6.21** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης της αντιοξειδωτικής δράσης των δειγμάτων του σησαμελαίου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δεντρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.21.** Τιμές αντιοξειδωτικής δράσης των δειγμάτων σησαμελαίου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

% Δέσμευση της ελεύθερης ρίζας του DPPH			
Χρόνος θέρμανσης (min)	Σησαμέλαιο		
	Χωρίς πρόσθετο	Δεντρολίβανο	Εστραγκόν
0	7,49 ± 0,51 <sup>a,A</sup>	12,83 ± 0,82 <sup>b,A</sup>	9,00 ± 0,16 <sup>a,A</sup>
10	14,86 ± 4,72 <sup>a,A</sup>	17,56 ± 3,16 <sup>a,A</sup>	13,08 ± 1,08 <sup>a,A</sup>
20	13,85 ± 2,95 <sup>a,b,A</sup>	17,78 ± 2,96 <sup>b,A</sup>	6,25 ± 1,24 <sup>a,A</sup>
40	11,59 ± 2,11 <sup>a,A</sup>	15,59 ± 1,94 <sup>a,A</sup>	8,18 ± 3,41 <sup>a,A</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Για δεδομένο χρόνο 10 και 40 λεπτών θέρμανσης δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα δείγματα του σησαμελαίου. Στον χρόνο 0 όπου τα

δείγματα δεν έχουν υποστεί καμία επεξεργασία θέρμανσης και στον χρόνο των 20 λεπτών θέρμανσης το σησαμέλαιο στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο εμφανίζει τη μεγαλύτερη ( $p < 0,05$ ) τιμή αντιοξειδωτικής δράσης ( $12,83 \pm 0,82$  % και  $17,78 \pm 2,96$  αντίστοιχα). Κατά τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων κρατώντας σταθερή την παράμετρο του προσθέτου δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης ανάμεσα στα δείγματα του σησαμελαίου τόσο σε αυτά που έχει προστεθεί δεντρολίβανο και εστραγκόν όσο και σε αυτό που δεν έχει.

Οι Ben Rached et al. (2014) προσδιόρισαν την % δέσμευση της ρίζας του DPPH σε ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο και σε ελαιόλαδο στο οποίο είχε προστεθεί έλαιο δεντρολίβανου σε ποσοστό 0,005%, 0,01% και 0,02%. Το ποσοστό δέσμευσης της ρίζας του DPPH κυμαινόταν από  $63,33 \pm 1,2$  % (ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο) έως  $72 \pm 0,44$  % (ελαιόλαδο με έλαιο δεντρολίβανου σε ποσοστό 0,02%) πολύ υψηλότερο από αυτό που προσδιορίστηκε στην παρούσα έρευνα.

Στην έρευνα των Khemakhem et al. (2015) το % ποσοστό της δέσμευσης της ρίζας του DPPH σε ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο ήταν 42,7% ενώ μετά την προσθήκη των προσθέτων κυμαινόταν από 55,2% έως 98,57%. Επίσης πολύ υψηλότερα ποσοστά από αυτά που προσδιορίστηκαν στην παρούσα έρευνα.

Οι Rizki et al. (2016) παρατήρησαν ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των φαινολικών μέχρι τα 120 min θέρμανσης αυξάνεται και το ποσοστό της αντιοξειδωτικής δράσης του σησαμελαίου. Στην παρούσα έρευνα αυξάνεται η αντιοξειδωτική δράση του σησαμελαίου μέχρι τα 20 λεπτά θέρμανσης ενώ αντίθετα η συγκέντρωση των φαινολικών δεν αυξάνεται.

## 6.8. Μέτρηση χρωστικών

Στον **πίνακα 6.22** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης της συγκέντρωσης των χλωροφυλλών και των καροτινοειδών των δειγμάτων του εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.22.** Τιμές της συγκέντρωσης των χλωροφυλλών και των καροτινοειδών των δειγμάτων εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

<b>Ελαιόλαδο εξευγενισμένο</b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Χλωροφύλλες(mg φαιοφυτίνης α/kg ελαιολάδου )</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	2,74±0,27 <sup>a,A</sup>	2,95±0,08 <sup>a,A</sup>	3,05±0,39 <sup>a,A</sup>
10	2,16±0,41 <sup>a,A</sup>	2,34±0,27 <sup>a,A</sup>	3,30±0,10 <sup>a,A</sup>
20	2,08±0,11 <sup>a,A</sup>	2,22±0,67 <sup>a,A</sup>	2,48±0,75 <sup>a,A</sup>
40	1,81±0,49 <sup>a,A</sup>	2,04±0,20 <sup>a,A</sup>	2,23±0,27 <sup>a,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Καροτινοειδή(mg λουτεΐνης/kg ελαιολάδου)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	0,77±0,01 <sup>a,A</sup>	1,15±0,11 <sup>a,B</sup>	0,80±0,04 <sup>a,A</sup>
10	0,52±0,10 <sup>a,A</sup>	0,68±0,09 <sup>a,A,B</sup>	0,80±0,01 <sup>a,A</sup>
20	0,41±0,16 <sup>a,A</sup>	0,61±0,19 <sup>a,A</sup>	0,58±0,16 <sup>a,A</sup>
40	0,51±0,09 <sup>a,A</sup>	0,57±0,06 <sup>a,A</sup>	0,56±0,07 <sup>a,A</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Για δεδομένο χρόνο 0, 10, 20, 40 λεπτών θέρμανσης δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις συγκεντρώσεις των χλωροφυλλών και των καροτενοειδών. Παρόλο που δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε χλωροφύλλες έχει το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί ως πρόσθετο το εστραγκόν ενώ τη μεγαλύτερη ποσότητα σε καροτινοειδή την έχει το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο.

Καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης δεν υπάρχουν σημαντικά στατιστικές διαφορές στις συγκεντρώσεις των χλωροφυλλών τόσο στο ελαιόλαδο στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο όσο και σε αυτά στα οποία έχει προστεθεί δεντρολίβανο και εστραγκόν. Η συγκέντρωση των καροτενοειδών στο ελαιόλαδο στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο και σε αυτό στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν παραμένει σχετικά σταθερή καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης του ελαιολάδου. Αντίθετα στην περίπτωση του εξευγενισμένου ελαιολάδου στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο η συγκέντρωση των καροτενοειδών μειώνονται ( $p < 0,05$ ) όσο αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης.

Στο **πίνακα 6.23** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης της συγκέντρωσης των χλωροφυλλών και των καροτινοειδών των δειγμάτων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δεντρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.23.** Τιμές της συγκέντρωσης των χλωροφυλλών και των καροτινοειδών των δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

<b>Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο</b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Χλωροφύλλες(mg φαιοφυτίνης α/ kg ελαιολάδου )</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	6,22±0,03 <sup>a,C</sup>	6,23 <sup>a,C</sup> ±0,07	7,44 <sup>b,C</sup> ±0,05
10	4,21±0,10 <sup>a,B</sup>	5,30 <sup>b,BC</sup> ±0,21	5,70 <sup>b,B</sup> ±0,21
20	3,96±0,15 <sup>a,B</sup>	4,82 <sup>ab,B</sup> ±0,39	5,12 <sup>b,B</sup> ±0,07
40	3,12±0,04 <sup>a,A</sup>	3,78 <sup>ab,A</sup> ±0,16	4,28 <sup>b,A</sup> ±0,25
<b>Χρόνος θέρμανσης(min)</b>	<b>Καροτινοειδή(mg λουτεΐνης /kg ελαιολάδου)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	2,82±0,02 <sup>a,D</sup>	2,95 <sup>ab,D</sup> ±0,02	3,06 <sup>b,D</sup> ±0,09
10	1,46±0,02 <sup>a,C</sup>	2,04 <sup>c,C</sup> ±0,02	1,67 <sup>b,C</sup> ±0,02
20	1,18±0,04 <sup>a,B</sup>	1,63 <sup>b,B</sup> ±0,06	1,20 <sup>a,B</sup> ±0,06
40	0,65±0,00 <sup>a,A</sup>	0,74 <sup>a,A</sup> ±0,06	0,60 <sup>a,A</sup> ±0,13

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Για δεδομένο χρόνο 0, 10, 20 και 40 λεπτών θέρμανσης το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν εμφανίζει την υψηλότερη ( $p < 0,05$ ) συγκέντρωση χλωροφυλλών. Η μεγαλύτερη τιμή καροτινοειδών στο χρόνο 0 εμφανίζεται στο ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν, ενώ στους χρόνους 10, 20 και 40 λεπτών εμφανίζεται στο ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο.

Οι συγκεντρώσεις των χλωροφυλλών και των καροτινοειδών συναρτήσει του χρόνου θέρμανσης μειώνονται όσο αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης τόσο στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο όσο και σε αυτά στα οποία έχει προστεθεί δεντρολίβανο και εστραγκόν.

Στο **πίνακα 6.24** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης της συγκέντρωσης των χλωροφυλλών και των καροτινοειδών των δειγμάτων του σησαμελαίου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δεντρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.24.** Τιμές της συγκέντρωσης των χλωροφυλλών και των καροτινοειδών των δειγμάτων του σησαμελαίου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

<b>Σησαμέλαιο</b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Χλωροφύλλες(mg φαιοφυτίνης α/ kg ελαιολάδου )</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	0,74±0,38 <sup>a,A</sup>	0,90±0,04 <sup>a,A</sup>	1,58±0,22 <sup>a,A</sup>
10	0,90±0,11 <sup>a,A</sup>	1,28±0,04 <sup>a,A</sup>	0,87±0,49 <sup>a,A</sup>
20	0,80±0,27 <sup>a,A</sup>	0,92±0,40 <sup>a,A</sup>	0,57±0,11 <sup>a,A</sup>
40	0,52±0,08 <sup>a,A</sup>	0,50±0,29 <sup>a,A</sup>	0,75±0,15 <sup>a,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης(min)</b>	<b>Καροτινοειδή (mg λουτεΐνης /kg ελαιολάδου)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	0,64±0,14 <sup>a,A</sup>	0,61±0,03 <sup>a,A</sup>	0,66±0,03 <sup>a,A</sup>
10	0,73±0,12 <sup>a,b,A</sup>	0,96±0,01 <sup>b,B</sup>	0,57±0,04 <sup>a,A</sup>
20	0,82±0,04 <sup>b,A</sup>	0,89±0,07 <sup>b,B</sup>	0,52±0,03 <sup>a,A</sup>
40	0,72±0,06 <sup>a,b,A</sup>	0,86±0,05 <sup>a,A</sup>	0,47±0,11 <sup>a,A</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Για δεδομένο χρόνο θέρμανσης 0, 10, 20 και 40 οι συγκεντρώσεις των χλωροφυλλών κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα και στις τρεις περιπτώσεις του σησαμελαίου με πρόσθετο και χωρίς. Αντίθετα στην περίπτωση των καροτινοειδών το σησαμέλαιο στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση για δεδομένο χρόνο 10, 20 και 40 λεπτών θέρμανσης.

Η συγκέντρωση των χλωροφυλλών συναρτήσεως του χρόνου παραμένει σχετικά σταθερή καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης τόσο στο σησαμέλαιο στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο όσο και σε αυτά στα οποία έχει προστεθεί δεντρολίβανο και εστραγκόν. Η συγκέντρωση των καροτινοειδών στο σησαμέλαιο στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο και σε αυτό στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν παραμένει επίσης σχετικά σταθερή καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης ενώ στην περίπτωση του σησαμελαίου στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο η



συγκέντρωση των καροτενοειδών αυξάνεται κατά την αύξηση του χρόνου θέρμανσης.

Οι συγκεντρώσεις τόσο των χλωροφυλλών όσο και των καροτενοειδών κυμαίνονται σε υψηλότερα επίπεδα από αυτές που προσδιορίστηκαν από τους Kasimoglu et al. (2018) στα αρχικά δείγματα με δεντρολίβανο και χωρίς πριν την διαδικασία της αποθήκευσης. Όπως και στην παρούσα έρευνα παρατηρήθηκε μείωση των συγκεντρώσεων μετά την αποθήκευση των δειγμάτων. Ακόμα οι συγκεντρώσεις των χλωροφυλλών που προσδιορίστηκαν από τους Ayadi et al. (2009) για δείγματα ελαιολάδου πριν και μετά την αποθήκευση με πρόσθετο και χωρίς κυμαίνονταν σε χαμηλότερα επίπεδα, ενώ οι συγκεντρώσεις των καροτενοειδών σε υψηλότερα από αυτές που προσδιορίστηκαν στην παρούσα έρευνα. Και σε αυτή την έρευνα παρατηρήθηκε μείωση των συγκεντρώσεων μετά την αποθήκευση.

Σε μια παρόμοια έρευνα των Benmoussa et al. (2016) οι συγκεντρώσεις των χλωροφυλλών για δείγματα ελαιολάδου κυμαίνονταν σε χαμηλότερα επίπεδα, ενώ οι συγκεντρώσεις των καροτενοειδών στα ίδια επίπεδα με αυτές που προσδιορίστηκαν στην παρούσα έρευνα.

Οι Rizki et al. (2016) έψησαν τους σπόρους του σησαμιού στους 150°C για 6 ώρες και στη συνέχεια εξήγαγαν το σησαμέλαιο με την μέθοδο soxhlet. Κατά τη διάρκεια των 6 ωρών θέρμανσης λαμβανόταν δείγμα προς ανάλυση κάθε 30 λεπτά. Για τη συγκέντρωση των χλωροφυλλών παρατήρησαν ότι μετά τα 120 λεπτά ψησίματος του σησαμιού άρχισε να μειώνεται (0,16 μg/g) ενώ μέχρι τα 90 λεπτά αυξανόταν (από 0,17 μg/g για το ωμό σε 0,19 μg/g μετά τα 90 λεπτά). Στην παρούσα έρευνα τα επίπεδα των χλωροφυλλών είναι υψηλότερα από την παραπάνω έρευνα η μείωση αρχίζει μετά τα 10 λεπτά θέρμανσης. Για τη συγκέντρωση των καροτενοειδών παρατήρησαν ότι αυξάνεται επίσης καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης μέχρι τα 150 min (από 2,75 μg/g για το ωμό σε 3,525 μg/g) και μετά τα 180 min αρχίζει να μειώνεται. Στην παρούσα έρευνα η συγκέντρωση των καροτενοειδών αρχικά αυξάνεται και στη συνέχεια μειώνεται μετά τα 20 λεπτά θέρμανσης.

## **6.9. Προσδιορισμός των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων**

Στον **πίνακα 6.25** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης του επί τις εκατό ποσοστού των κύριων λιπαρών οξέων των δειγμάτων του εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν)

χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

Για δεδομένο χρόνο θέρμανσης 0, 20 και 40 λεπτών δεν υπάρχουν σημαντικά στατιστικές διαφορές στα ποσοστά του παλμιτικού οξέος ανάμεσα τρεις περιπτώσεις εξευγενισμένου ελαιολάδου στους χρόνους. Στα 10 λεπτά θέρμανσης το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο εμφανίζει μεγαλύτερο ( $p < 0,05$ ) ποσοστό παλμιτικού οξέος σε σχέση με αυτό στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν και με αυτό στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο.

Όσον αφορά τα ποσοστά του παλμιτελαϊκού οξέος δεν υπάρχουν σημαντικά στατιστικές διαφορές στους χρόνους 0, 10, 20 και 40 λεπτών ανάμεσα στα δείγματα του εξευγενισμένου ελαιολάδου με πρόσθετο και χωρίς.

Στα ποσοστά του στεατικού οξέος δεν υπάρχουν σημαντικά στατιστικές διαφορές στους χρόνους των 0, 10 και 40 λεπτών. Στα 20 λεπτά θέρμανσης το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν εμφανίζει το μεγαλύτερο ( $p < 0,05$ ) ποσοστό στεατικού οξέος ενώ το μικρότερο ( $p < 0,05$ ) εμφανίζεται στο ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο.

Στα ποσοστά του ελαϊκού οξέος δεν υπάρχουν σημαντικά στατιστικές διαφορές στους χρόνους των 0, 10 και 20 λεπτών. Στα 40 λεπτά θέρμανσης το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν εμφανίζει το μεγαλύτερο ( $p < 0,05$ ) ποσοστό ελαϊκού οξέος ενώ το μικρότερο ( $p < 0,05$ ) εμφανίζεται στο ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο.

Στον χρόνο 0 μεγαλύτερο ποσοστό λινελαϊκού εμφανίζει το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν ενώ μικρότερο ( $p < 0,05$ ) ποσοστό εμφανίζει το ελαιόλαδο στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο. Στον χρόνο των 10 λεπτών θέρμανσης το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν έχει το μικρότερο ( $p < 0,05$ ) ποσοστό λινελαϊκού οξέος όπου έχει παραμείνει σχεδόν σταθερό, ενώ το ελαιόλαδο στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο και αυτό στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο εμφανίζουν μεγαλύτερο ( $p < 0,05$ ) ποσοστό λινελαϊκού οξέος. Στον χρόνο των 20 λεπτών δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές στα ποσοστά του λινελαϊκού οξέος μεταξύ των ελαιολάδων με πρόσθετο και χωρίς. Στον χρόνο των 40 λεπτών θέρμανσης το μεγαλύτερο ( $p < 0,05$ ) ποσοστό λινελαϊκού οξέος ανευρίσκεται στο ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο.

Στα ποσοστά του λινολεϊνικού οξέος δεν υπάρχουν σημαντικά στατιστικές διαφορές στους χρόνους των 10, 20 και 40 λεπτών. Στον χρόνο 0 το ελαιόλαδο στο

οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν εμφανίζει το μικρότερο ποσοστό λινολεϊνικού οξέος ενώ το μεγαλύτερο ( $p < 0,05$ ) εμφανίζεται στο ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο.

**Πίνακας 6.25.** Τιμές του επί τις εκατό ποσοστού των κύριων λιπαρών οξέων των δειγμάτων εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

<b>Ελαιόλαδο εξευγενισμένο</b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Παλμιτικό οξύ(C16:0)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	11,91±0,06 <sup>a,B</sup>	11,91±0,05 <sup>a,A</sup>	12,02±0,23 <sup>a,A</sup>
10	10,50±0,07 <sup>a,A</sup>	12,08±0,16 <sup>b,A,B</sup>	12,78±0,54 <sup>b,A</sup>
20	12,13±0,07 <sup>a,A,B</sup>	12,32±0,04 <sup>a,B</sup>	12,08±0,13 <sup>a,A</sup>
40	12,29±0,14 <sup>a,C</sup>	12,28±0,09 <sup>a,C</sup>	12,07±0,12 <sup>a,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Παλμιτελαϊκό οξύ(C16:1)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	0,83±0,01 <sup>a,A</sup>	0,82±0,01 <sup>a,A</sup>	0,83±0,02 <sup>a,A</sup>
10	0,88±0,01 <sup>a,A</sup>	0,81±0,02 <sup>a,A</sup>	0,88±0,11 <sup>a,A</sup>
20	0,86±0,02 <sup>a,A</sup>	0,82±0,01 <sup>a,A</sup>	0,82±0,01 <sup>a,A</sup>
40	0,83±0,01 <sup>a,A</sup>	0,82±0,00 <sup>a,A</sup>	0,82±0,02 <sup>a,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Στεατικό οξύ(C18:0)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	2,59±0,02 <sup>a,B</sup>	2,52±0,00 <sup>a,C</sup>	2,49±0,04 <sup>a,A</sup>
10	2,26±0,01 <sup>a,A,B</sup>	2,33±0,02 <sup>a,A</sup>	2,08±0,46 <sup>a,A</sup>
20	2,28±0,01 <sup>a,A,B</sup>	2,35±0,02 <sup>a,b,A,B</sup>	2,41±0,04 <sup>b,A</sup>
40	2,22±0,17 <sup>a,A</sup>	2,42±0,03 <sup>a,B</sup>	2,44±0,02 <sup>a,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Ελαιϊκό οξύ(C18:01)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	74,89 ±0,12 <sup>a,B</sup>	74,85±0,08 <sup>a,B</sup>	74,64±0,21 <sup>a,A</sup>
10	74,39 ±0,17 <sup>a,A,B</sup>	73,05±0,45 <sup>a,A</sup>	74,20±0,75 <sup>a,A</sup>
20	73,70 ±0,53 <sup>a,A,B</sup>	73,77±0,47 <sup>a,A,B</sup>	74,62±0,12 <sup>a,A</sup>
40	73,40 ±0,16 <sup>a,A</sup>	74,46±0,05 <sup>b,B</sup>	74,91±0,01 <sup>c,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Λινελαϊκό οξύ(C18:02)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	9,04±0,02 <sup>a,A</sup>	9,22±0,02 <sup>b,A</sup>	9,38±0,00 <sup>c,A</sup>
10	11,22±0,02 <sup>b,C</sup>	10,86±0,22 <sup>b,B</sup>	9,46±0,14 <sup>a,A</sup>
20	10,44±0,35 <sup>a,B</sup>	10,19±0,45 <sup>a,A,B</sup>	9,44±0,34 <sup>a,A</sup>
40	10,64±0,03 <sup>b,B,C</sup>	9,47±0,17 <sup>a,A</sup>	9,20±0,12 <sup>a,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Λινολεϊνικό οξύ(C18:03)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	0,73±0,01 <sup>c,A</sup>	0,67±0,00 <sup>b,A</sup>	0,64±0,01 <sup>a,B</sup>
10	0,75±0,12 <sup>a,A</sup>	0,87±0,06 <sup>a,B</sup>	0,60±0,00 <sup>a,A,B</sup>
20	0,59±0,09 <sup>a,A</sup>	0,55±0,01 <sup>a,A</sup>	0,62±0,03 <sup>a,B</sup>
40	0,62±0,11 <sup>a,A</sup>	0,55±0,01 <sup>a,A</sup>	0,56±0,03 <sup>a,A</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

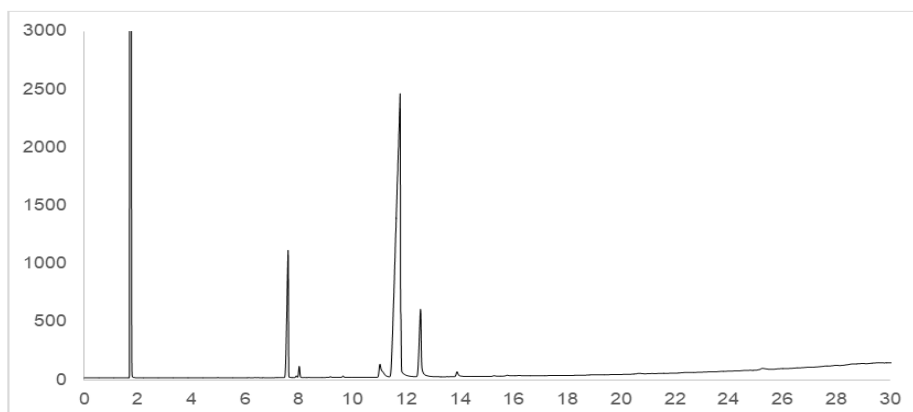
<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Κατά τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων κρατώντας σταθερή την παράμετρο του προσθέτου καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης για το ελαιόλαδο στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο το ποσοστό του παλμιτικού και του λινελαϊκού οξέος αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης. Το ποσοστό του παλμιτελαϊκού και του λινολενικού οξέος παραμένει σταθερό καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης. Το ποσοστό του στεατικού και του ελαϊκού και οξέος μειώνεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης.

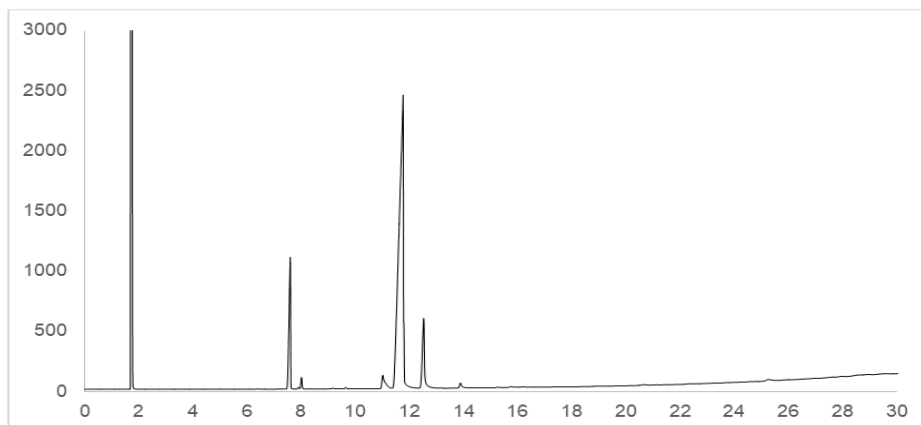
Όσον αφορά το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο το ποσοστό του παλμιτικού οξέος αυξάνεται ( $p < 0,05$ ) καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης. Το ποσοστό του παλμιτελαϊκού οξέος παραμένει σταθερό καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης. Το ποσοστό του στεατικού και του ελαϊκού οξέος αρχικά στα 10 λεπτά θέρμανσης μειώνεται ( $p < 0,05$ ) και στη συνέχεια αυξάνεται ( $p < 0,05$ ). Το ποσοστό του και του λινολεϊνικού οξέος αρχικά στα 10 λεπτά θέρμανσης αυξάνεται ( $p < 0,05$ ) και στη συνέχεια μειώνεται.

Τέλος όσον αφορά το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν το ποσοστό του παλμιτικού, του παλμιτελαϊκού, στεατικού, ελαϊκού και του λινελαϊκού οξέος παραμένει σταθερό καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης. Ενώ το ποσοστό του λινολεϊνικού οξέος μειώνεται ( $p < 0,05$ ) καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης.

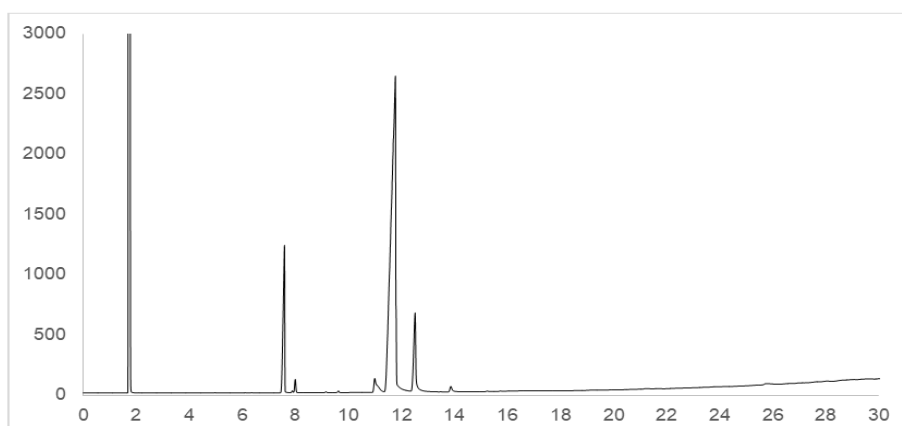
Παρακάτω παρατίθενται τα χρωματογραφήματα της ανάλυσης των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων δειγμάτων του εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης 40 min (εικόνες 6.1-6.6). Οι κορυφές που εμφανίζονται κατά αύξοντα χρόνο είναι το παλμιτικό οξύ, το παλμιτελαϊκό οξύ, το στεατικό οξύ, το ελαϊκό οξύ, το λινελαϊκό και το λινολενικό οξύ.



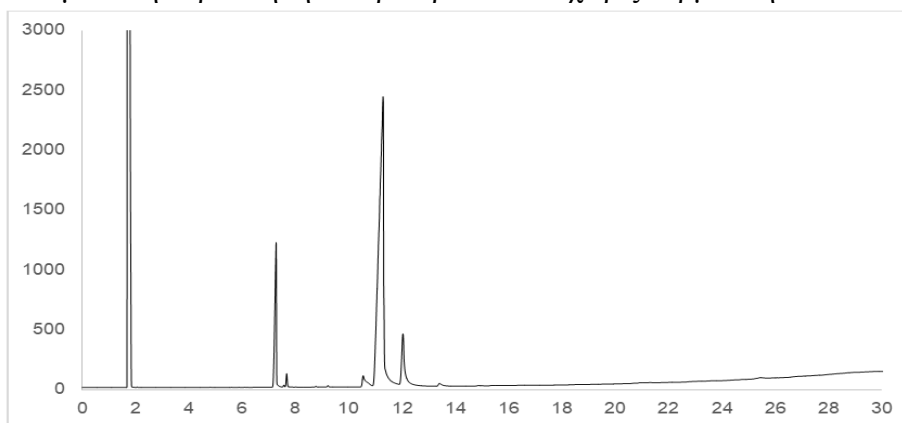
**Εικόνα 6.1.** Χρωματογράφημα(GC-FID) λιπαρών οξέων του εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς προσθετό και χωρίς θέρμανση.



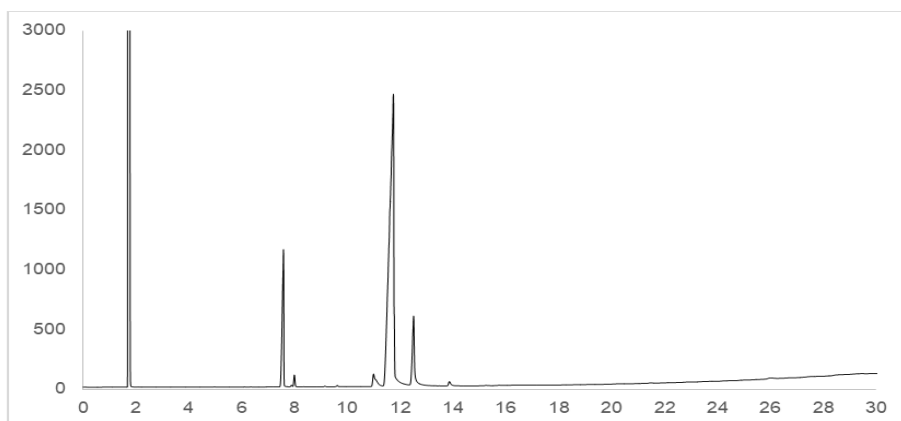
**Εικόνα 6.2.** Χρωματογράφημα(GC-FID) λιπαρών οξέων του εξευγενισμένου ελαιολάδου χωρίς προσθετό μετά από 40 λεπτά θέρμανσης.



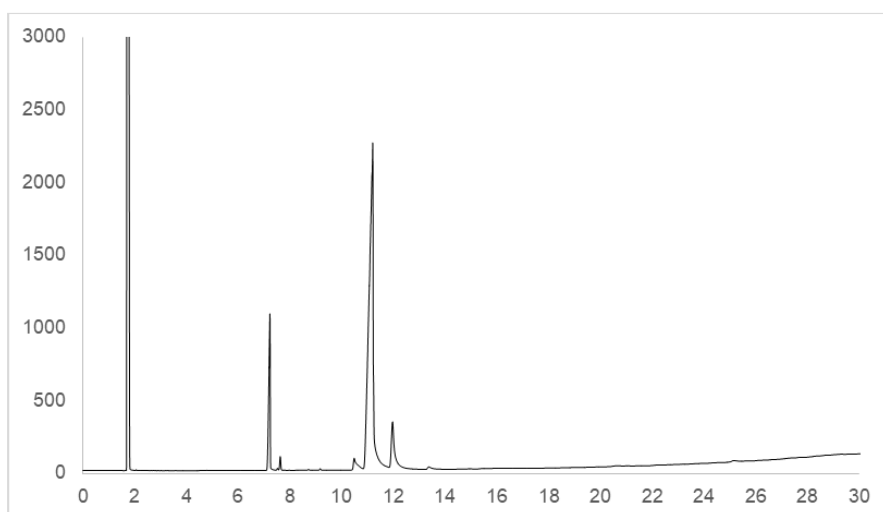
**Εικόνα 6.3.** Χρωματογράφημα(GC-FID) λιπαρών οξέων του εξευγενισμένου ελαιολάδου μετά την προσθήκη δεντρολίβανου και χωρίς θέρμανση.



**Εικόνα 6.4.** Χρωματογράφημα (GC-FID)λιπαρών οξέων του εξευγενισμένου ελαιολάδου μετά την προσθήκη δεντρολίβανου μετά από 40 λεπτά θέρμανσης.



**Εικόνα 6.5.** Χρωματογράφημα(GC-FID) λιπαρών οξέων του εξυγενισμένου ελαιολάδου μετά την προσθήκη εστραγκόν και χωρίς θέρμανση.



**Εικόνα 6.6.** Χρωματογράφημα(GC-FID) λιπαρών οξέων του εξυγενισμένου ελαιολάδου μετά την προσθήκη εστραγκόν μετά από 40 λεπτά θέρμανσης.

Στον **πίνακα 6.26** δίνεται ο λόγος των εμβαδών του παλμιτικού προς λινελαϊκού οξέος και του λόγου του αθροίσματος των μονοακόρεστων προς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα των δειγμάτων του εξυγενισμένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

**Πίνακας 6.26.** Τιμές του λόγου των εμβαδών του παλμιτικού προς λινελαϊκού οξέος και το άθροισμα των μονοακόρεστων προς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα των δειγμάτων του εξυγενισμένου ελαιολάδου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

<b>Ελαιόλαδο εξευγενισμένο</b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Παλμιτικό οξύ/ Λινελαϊκό οξύ</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	1,32±0,00 <sup>a,C</sup>	1,29±0,00 <sup>a,B</sup>	1,28±0,02 <sup>a,A</sup>
10	0,94±0,01 <sup>a,A</sup>	1,11±0,01 <sup>a,A</sup>	1,35±0,08 <sup>b,A</sup>
20	1,16±0,03 <sup>a,B</sup>	1,21±0,05 <sup>a,A,B</sup>	1,28±0,06 <sup>a,A</sup>
40	1,16±0,02 <sup>a,B</sup>	1,30±0,03 <sup>b,B</sup>	1,31±0,03 <sup>b,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Μονοακόρεστα/ Πολυακόρεστα</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	1,28±0,03 <sup>a,A</sup>	7,65±0,02 <sup>b,B</sup>	7,53±0,02 <sup>a,A</sup>
10	1,35±0,07 <sup>b,A</sup>	6,30±0,19 <sup>a,A</sup>	7,47±0,02 <sup>b,A</sup>
20	1,28±0,32 <sup>a,A</sup>	6,95±0,32 <sup>a,A,B</sup>	7,50±0,24 <sup>a,A</sup>
40	1,31±0,10 <sup>b,A</sup>	7,51±0,13 <sup>b,B</sup>	7,75±0,12 <sup>b,A</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Για δεδομένο χρόνο θέρμανσης 0 και 20 λεπτών ο λόγος των εμβαδών του παλμιτικού οξέος προς το λινελαϊκό οξύ παραμένει σχετικά σταθερός ανάμεσα στο ελαιόλαδο με πρόσθετο και χωρίς. Στα 10 και στα 40 λεπτά θέρμανσης το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν να εμφανίζει τη μεγαλύτερη ( $p < 0,05$ ) τιμή του λόγου.

Ο λόγος των μονοακόρεστων προς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα για δεδομένο χρόνο θέρμανσης 0 στο ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο δεν έχει στατιστικά σημαντική διαφορά με το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν και οι τιμές κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα. Ενώ το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν εμφανίζει την μικρότερη ( $p < 0,05$ ) τιμή. Στα 10 λεπτά το ελαιόλαδο στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν εμφανίζει τη μεγαλύτερη ( $p < 0,05$ ) τιμή λόγου μονοακόρεστων προς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα. Στον χρόνο των 20 λεπτών οι τιμές του λόγου των λιπαρών οξέων κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα και στις τρεις περιπτώσεις ελαιολάδου. Ενώ στον χρόνο των 40 λεπτών το ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο εμφανίζει τη μικρότερη ( $p < 0,05$ ) τιμή του λόγου.

Ο λόγος των εμβαδών του παλμιτικού οξέος προς το λινελαϊκό οξύ συναρτήσει του χρόνου αρχικά μειώνεται ( $p < 0,05$ ) και στη συνέχεια αυξάνεται ( $p < 0,05$ ) ξανά στην περίπτωση του εξευγενισμένου ελαιολάδου στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο και σε αυτό στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο. Σε αυτό στο οποίο έχει

προστεθεί εστραγκόν ο λόγος των λιπαρών παραμένει σταθερός καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης. Σταθερός παραμένει και ο λόγος των μονοακόρεστων προς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης στην περίπτωση του εξευγενισμένου ελαιολάδου στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο και σε αυτό στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν. Ενώ στην περίπτωση του εξευγενισμένου ελαιολάδου στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο η τιμή του λόγου μειώνεται ( $p < 0,05$ ) και στην αυξάνεται ( $p < 0,05$ ) εκ νέου.

Στο **πίνακα 6.27** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης του επί τις εκατό ποσοστού των κύριων λιπαρών οξέων των δειγμάτων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

Για δεδομένο χρόνο θέρμανσης 0, 10, 20 και 40 λεπτά τα ποσοστά του παλμιτικού, στεατικού, λινελαϊκού, παλμιτελαϊκού και του λινολεϊνικού οξέος κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα ανάμεσα στα δείγματα του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου με πρόσθετο και χωρίς. Στην περίπτωση του ελαϊκού οξέος στον χρόνο 0 το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο εμφανίζει το μεγαλύτερο ( $p < 0,05$ ) ποσοστό.

Με σταθερή την παράμετρο του προσθέτου στην περίπτωση του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο τα ποσοστά του παλμιτικού, του στεατικού, του λινελαϊκού και του λινολεϊνικού οξέος κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης, ενώ το ποσοστό του ελαϊκού οξέος αυξάνεται ( $p < 0,05$ ). Στην περίπτωση του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο τα ποσοστά του παλμιτικού, του στεατικού, του ελαϊκού, του λινελαϊκού και του λινολεϊνικού οξέος κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης, ενώ το ποσοστό του παλμιτελαϊκού οξέος αυξάνεται ( $p < 0,05$ ) μετά τα 20 λεπτά. Τέλος, στην περίπτωση του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου στο οποίο έχει προστεθεί εστραγκόν τα ποσοστά όλων των λιπαρών οξέων κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης.

**Πίνακας 6.27.** Τιμές του επί τις εκατό ποσοστού των κύριων λιπαρών οξέων των δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

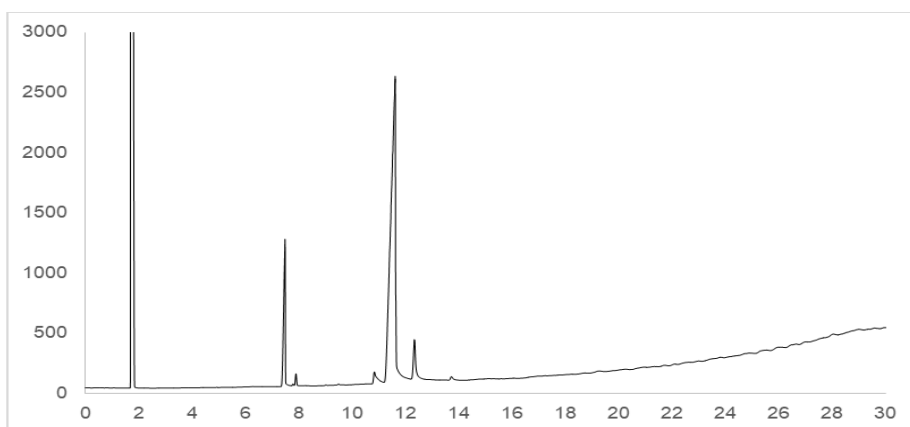


<b>Ελαιόλαδο εξαιρετικό παρθένο</b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Παλμιτικό οξύ (C16:0)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	14,11±1,64 <sup>a,A</sup>	12,03±0,04 <sup>a,A</sup>	12,14±0,00 <sup>a,A</sup>
10	12,05±0,18 <sup>a,A</sup>	10,35±1,28 <sup>a,A</sup>	11,98±0,20 <sup>a,A</sup>
20	12,12±0,25 <sup>a,A</sup>	11,31±0,74 <sup>a,A</sup>	12,11±0,16 <sup>a,A</sup>
40	12,68±0,23 <sup>a,A</sup>	12,69±0,35 <sup>a,A</sup>	12,58±0,84 <sup>a,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Παλμιτελαϊκό οξύ (C16:1)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	0,79±0,01 <sup>a,C</sup>	0,77±0,00 <sup>a,A</sup>	0,78±0,00 <sup>a,A</sup>
10	0,78±0,02 <sup>a,A,B</sup>	0,80±0,04 <sup>a,A</sup>	0,78±0,02 <sup>a,A</sup>
20	0,77±0,02 <sup>a,A</sup>	0,78±0,00 <sup>a,A</sup>	0,77±0,02 <sup>a,A</sup>
40	0,88±0,04 <sup>a,B</sup>	0,89±0,01 <sup>a,B</sup>	0,78±0,03 <sup>a,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Στεατικό οξύ (C18:0)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	2,99±0,23 <sup>a,A</sup>	2,45±0,02 <sup>a,A</sup>	2,44±0,00 <sup>a,A</sup>
10	2,40±0,01 <sup>a,A</sup>	2,26±0,16 <sup>a,A</sup>	2,22±0,18 <sup>a,A</sup>
20	2,43±0,00 <sup>a,A</sup>	2,28±0,15 <sup>a,A</sup>	2,23±0,19 <sup>a,A</sup>
40	2,69±0,50 <sup>a,A</sup>	3,05±0,37 <sup>a,A</sup>	2,07±0,44 <sup>a,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Ελαιϊκό οξύ (C18:01)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	74,24±1,14 <sup>a,A</sup>	77,51±0,17 <sup>b,A</sup>	77,56±0,02 <sup>b,A</sup>
10	77,43±0,20 <sup>a,B</sup>	78,75±0,99 <sup>a,A</sup>	76,63±1,55 <sup>a,A</sup>
20	77,40±0,22 <sup>a,B</sup>	76,81±1,08 <sup>a,A</sup>	76,45±1,43 <sup>a,A</sup>
40	77,15±0,60 <sup>a,B</sup>	76,28±0,17 <sup>a,A</sup>	76,64±1,39 <sup>a,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Λινελαϊκό οξύ (C18:02)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	6,83±0,32 <sup>a,A</sup>	6,61±0,23 <sup>a,A</sup>	6,42±0,02 <sup>a,A</sup>
10	6,72±0,03 <sup>a,A</sup>	7,26±0,50 <sup>a,A</sup>	7,71±1,46 <sup>a,A</sup>
20	6,63±0,03 <sup>a,A</sup>	8,04±1,76 <sup>a,A</sup>	7,85±1,45 <sup>a,A</sup>
40	6,06±0,33 <sup>a,A</sup>	6,45±0,76 <sup>a,A</sup>	7,29±0,88 <sup>a,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Λινολεϊνικό οξύ (C18:03)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	0,54±0,06 <sup>a,A</sup>	0,62±0,00 <sup>a,A</sup>	0,65±0,01 <sup>a,A</sup>
10	0,63±0,01 <sup>a,A</sup>	0,59±0,09 <sup>a,A</sup>	0,69±0,09 <sup>a,A</sup>
20	0,65±0,03 <sup>a,A</sup>	0,79±0,22 <sup>a,A</sup>	0,59±0,00 <sup>a,A</sup>
40	0,54±0,04 <sup>a,A</sup>	0,64±0,14 <sup>a,A</sup>	0,63±0,08 <sup>a,A</sup>

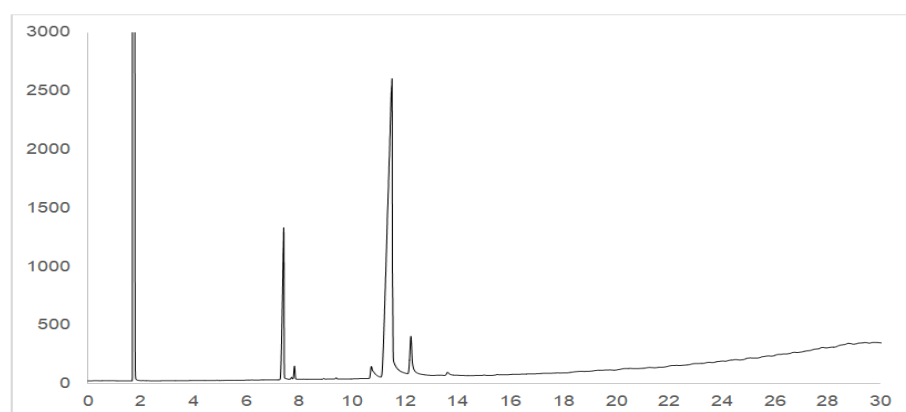
<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

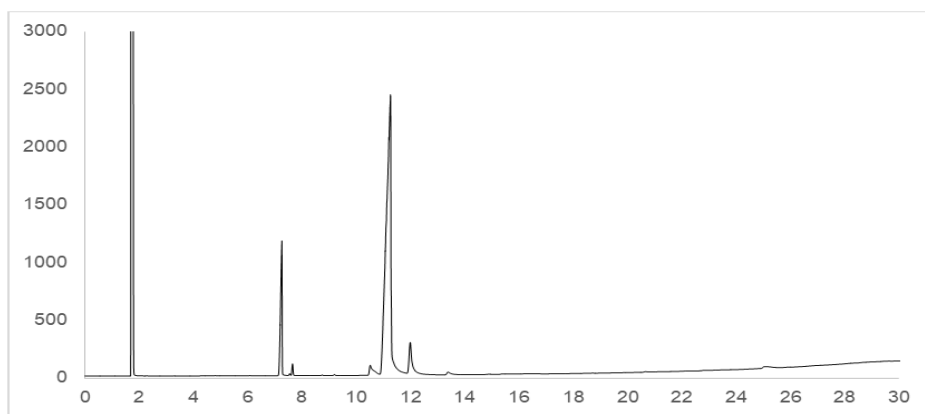
Παρακάτω παρατίθενται τα χρωματογραφήματα της ανάλυσης των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων δειγμάτων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης 40 min (Εικόνες 6.7-6.12). Οι κορυφές που εμφανίζονται κατά αύξοντα χρόνο είναι το παλμιτικό οξύ, το παλμιτελαϊκό οξύ, το στεατικό οξύ, το ελαιϊκό οξύ, το λινελαϊκό και το λινολενικό οξύ.



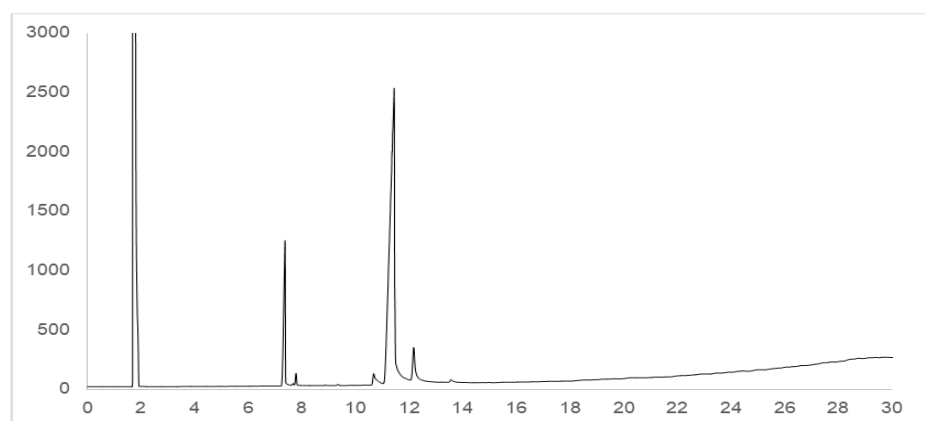
**Εικόνα 6.7.** Χρωματογράφημα(GC-FID) λιπαρών οξέων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς προσθετό και χωρίς θέρμανση.



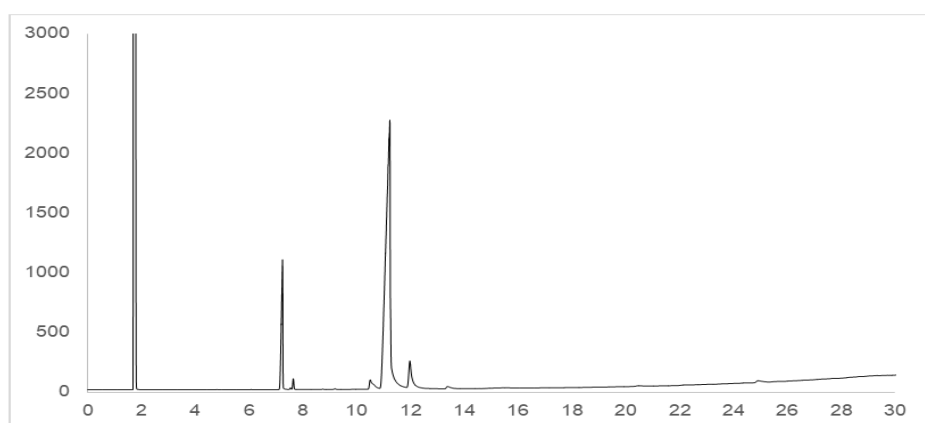
**Εικόνα 6.8.** Χρωματογράφημα (GC-FID) λιπαρών οξέων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς προσθετό μετά από 40 λεπτά θέρμανση.



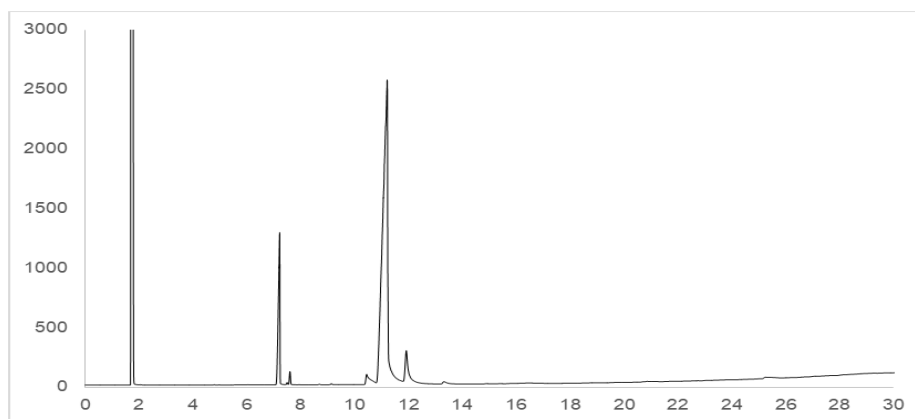
**Εικόνα 6.9.** Χρωματογράφημα (GC-FID) λιπαρών οξέων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου μετά την προσθήκη δεντρολίβανου και χωρίς θέρμανση.



**Εικόνα 6.10.** Χρωματογράφημα (GC-FID) λιπαρών οξέων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου με την προσθήκη δεντρολίβανου μετά τα 40 λεπτά θέρμανσης.



**Εικόνα 6.11.** Χρωματογράφημα (GC-FID) λιπαρών οξέων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου μετά την προσθήκη εστραγκόν και χωρίς θέρμανση.



**Εικόνα 6.12.** Χρωματογράφημα(GC-FID) λιπαρών οξέων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου με την προσθήκη εστραγκόν μετά τα 40 λεπτά θέρμανσης.

Στον **πίνακα 6.28** δίνεται ο λόγος των εμβαδών του παλμιτικού προς λινελαϊκού οξέος και του λόγου του αθροίσματος των μονοακόρεστων προς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα των δειγμάτων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

Οι λόγοι των εμβαδών του παλμιτικού προς το λινελαϊκό οξύ και των μονοακόρεστων προς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα παραμένουν σχετικά σταθεροί για δεδομένο χρόνο θέρμανσης. Επίσης δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές στις τιμές του λόγου των εμβαδών του παλμιτικού προς του λινελαϊκού οξέος τόσο στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο τόσο σε αυτά που έχει προστεθεί δεντρολίβανο και εστραγκόν καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης των δειγμάτων. Οι τιμές του λόγου των μονοακόρεστων προς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα στην περίπτωση του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο αυξάνονται ( $p < 0,05$ ) καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης ενώ στις περιπτώσεις του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου που έχει προστεθεί δεντρολίβανο και εστραγκόν οι τιμές του λόγου κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα.

**Πίνακας 6.28.** Τιμές του λόγου των εμβαδών του παλμιτικού προς λινελαϊκού οξέος και το άθροισμα των μονοακόρεστων προς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα των δειγμάτων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

<b>Ελαιόλαδο εξαιρετικό παρθένο</b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Παλμιτικό οξύ/ Λινελαϊκό οξύ</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	2,07 <sup>a,A</sup> ±0,34 <sup>a,A</sup>	1,82 <sup>a,A</sup> ±0,07 <sup>a,A</sup>	1,89 <sup>a,A</sup> ±0,01 <sup>a,A</sup>
10	1,79 <sup>a,A</sup> ±0,02 <sup>a,A</sup>	1,44 <sup>a,A</sup> ±0,28 <sup>a,A</sup>	1,58 <sup>a,A</sup> ±0,27 <sup>a,A</sup>
20	1,83 <sup>a,A</sup> ±0,05 <sup>a,A</sup>	1,45 <sup>a,A</sup> ±0,41 <sup>a,A</sup>	1,57 <sup>a,A</sup> ±0,27 <sup>a,A</sup>
40	2,10 <sup>a,A</sup> ±0,15 <sup>a,A</sup>	1,98 <sup>a,A</sup> ±0,29 <sup>a,A</sup>	1,73 <sup>a,A</sup> ±0,10 <sup>a,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Μονοακόρεστα/ Πολυακόρεστα</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	10,24±0,21 <sup>a,A</sup>	10,83±0,38 <sup>a,A</sup>	11,07±0,02 <sup>a,A</sup>
10	10,64±0,06 <sup>a,A,B</sup>	10,15±0,40 <sup>a,A</sup>	9,40±1,92 <sup>a,A</sup>
20	10,74±0,06 <sup>a,A,B</sup>	9,02±2,13 <sup>a,A</sup>	9,30±1,76 <sup>a,A</sup>
40	11,84±0,61 <sup>a,B</sup>	10,97±1,42 <sup>a,A</sup>	9,85±1,37 <sup>a,A</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Στον **πίνακα 6.29** δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης του επί τις εκατό ποσοστού των κύριων λιπαρών οξέων των δειγμάτων του σησαμελαίου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

Τα ποσοστά των μεθυλεστέρων του παλμιτικού, στεατικού, λινολεϊνικού και παλμιτελαϊκού οξέος παραμένουν σχετικά σταθερά και στις τρεις περιπτώσεις του σησαμελαίου για δεδομένο χρόνο θέρμανσης. Αντίθετα στα 0 και στα 20 λεπτά θέρμανσης το σησαμέλαιο στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο εμφανίζει το υψηλότερο ποσοστό λινελαϊκού οξέος.

Όσον αφορά τις διακυμάνσεις που παρατηρούνται με την πάροδο του χρόνου το ποσοστό του παλμιτικού, παλμιτελαϊκού, στεατικού, ελαϊκού και λινολεϊνικού οξέος παραμένει σταθερό καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης και στις 3 περιπτώσεις του σησαμελαίου. Ενώ το ποσοστό του λινελαϊκού οξέος στην περίπτωση του σησαμελαίου στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο μειώνεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης.

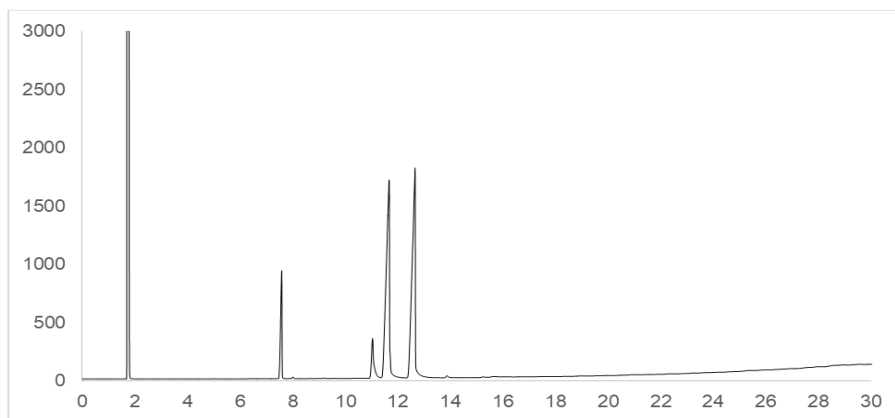
**Πίνακας 6.29.** Τιμές του επί τις εκατό ποσοστού των κύριων λιπαρών οξέων των δειγμάτων σησαμέλαιου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

<b>Σησαμέλαιο</b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Παλμιτικό οξύ (C16:0)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	9,45±0,04 <sup>a,A</sup>	9,61±0,04 <sup>a,A</sup>	9,50±0,04 <sup>a,A</sup>
10	9,59±0,21 <sup>a,A</sup>	9,70±0,37 <sup>a,A</sup>	9,47±0,47 <sup>a,A</sup>
20	9,73±0,08 <sup>a,A</sup>	9,68±0,29 <sup>a,A</sup>	9,61±0,26 <sup>a,A</sup>
40	9,71±0,33 <sup>a,A</sup>	9,63±0,47 <sup>a,A</sup>	9,56±0,24 <sup>a,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Παλμιτελαϊκό οξύ (C16:1)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	0,13±0,00 <sup>a,A</sup>	0,13±0,00 <sup>a,A</sup>	0,13±0,00 <sup>a,A</sup>
10	0,13±0,01 <sup>a,A</sup>	0,14±0,01 <sup>a,A</sup>	0,13±0,01 <sup>a,A</sup>
20	0,13±0,00 <sup>a,A</sup>	0,13±0,01 <sup>a,A</sup>	0,13±0,00 <sup>a,A</sup>
40	0,14±0,02 <sup>a,A</sup>	0,13±0,01 <sup>a,A</sup>	0,14±0,02 <sup>a,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Στεατικό οξύ (C18:0)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	6,00±0,04 <sup>a,A</sup>	5,89±0,01 <sup>a,A</sup>	5,89±0,02 <sup>a,A</sup>
10	5,93±0,47 <sup>a,A</sup>	5,77±0,32 <sup>a,A</sup>	5,72±0,13 <sup>a,A</sup>
20	5,94±0,37 <sup>a,A</sup>	5,85±0,51 <sup>a,A</sup>	5,64±0,24 <sup>a,A</sup>
40	5,92±0,42 <sup>a,A</sup>	5,74±0,27 <sup>a,A</sup>	5,72±0,23 <sup>a,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Ελαιϊκό οξύ (C18:01)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	41,57±0,03 <sup>a,A</sup>	41,71±0,08 <sup>a,A</sup>	41,54±0,03 <sup>a,A</sup>
10	42,06±0,22 <sup>a,A</sup>	42,03±0,17 <sup>a,A</sup>	41,83±0,16 <sup>a,A</sup>
20	41,99±0,17 <sup>a,A</sup>	41,89±0,07 <sup>a,A</sup>	41,82±0,01 <sup>a,A</sup>
40	42,18±0,13 <sup>a,A</sup>	42,13±0,04 <sup>a,A</sup>	41,68±0,39 <sup>a,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Λινελαϊκό οξύ (C18:02)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	42,55±0,02 <sup>b,B</sup>	42,31±0,05 <sup>a,A</sup>	42,60±0,02 <sup>b,A</sup>
10	41,96±0,03 <sup>a,A</sup>	42,05±0,24 <sup>a,A</sup>	42,53±0,17 <sup>a,A</sup>
20	41,89±0,10 <sup>a,A</sup>	42,10±0,12 <sup>a,b,A</sup>	42,49±0,04 <sup>b,A</sup>
40	41,75±0,19 <sup>a,A</sup>	42,05±0,18 <sup>a,A</sup>	42,59±0,31 <sup>a,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Λινολεϊνικό οξύ (C18:03)</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	0,30±0,01 <sup>a,A</sup>	0,35±0,01 <sup>a,A</sup>	0,34±0,01 <sup>a,A</sup>
10	0,33±0,01 <sup>a,A</sup>	0,31±0,01 <sup>a,A</sup>	0,32±0,00 <sup>a,A</sup>
20	0,32±0,01 <sup>a,A</sup>	0,34±0,02 <sup>a,A</sup>	0,30±0,00 <sup>a,A</sup>
40	0,31±0,01 <sup>a,A</sup>	0,32±0,01 <sup>a,A</sup>	0,32±0,05 <sup>a,A</sup>

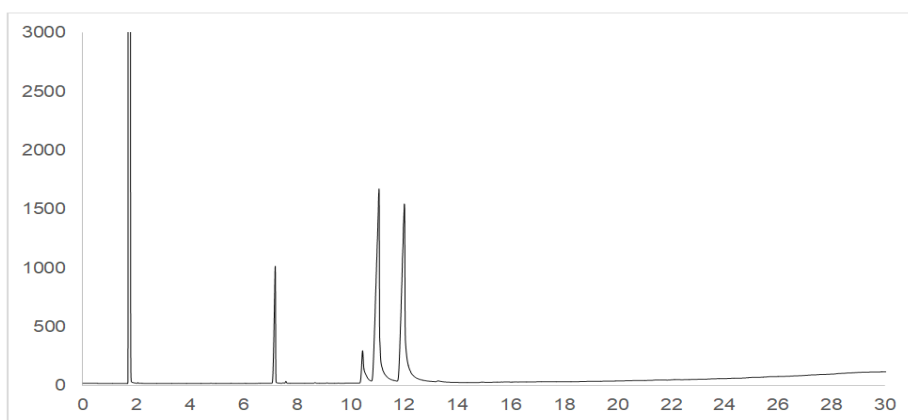
<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

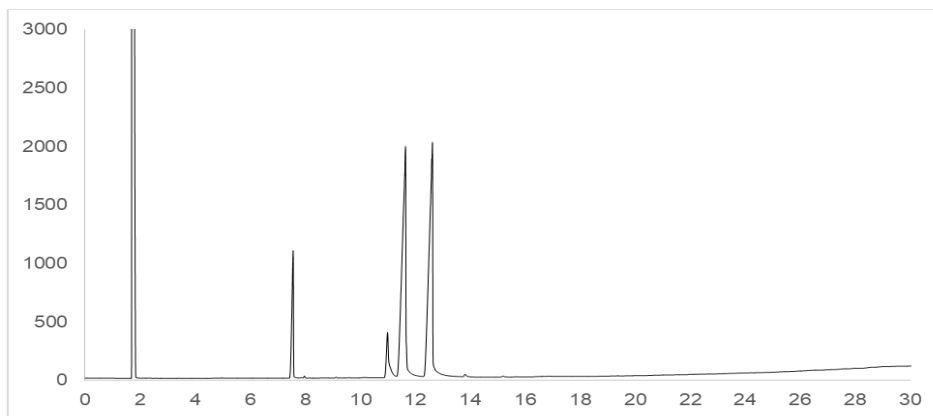
Παρακάτω παρατίθενται τα χρωματογραφήματα της ανάλυσης των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων δειγμάτων του σησαμελαίου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δενδρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης 40 min (εικόνες 6.13-6.17). Οι κορυφές που εμφανίζονται κατά αύξων χρόνο είναι το παλμιτικό οξύ, το παλμιτελαϊκό οξύ, το στεατικό οξύ, το ελαϊκό οξύ, το λινελαϊκό και το λινολεϊνικό οξύ.



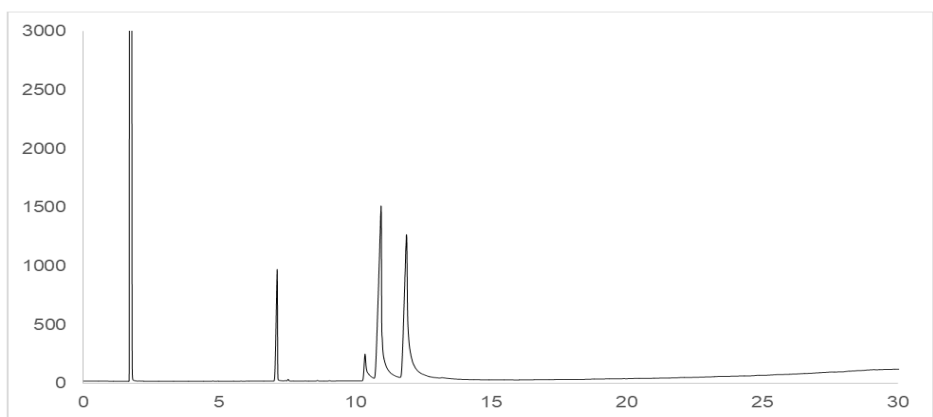
**Εικόνα 6.13.** Χρωματογράφημα (GC-FID) λιπαρών οξέων του σησαμελαίου χωρίς προσθετό και χωρίς θέρμανση.



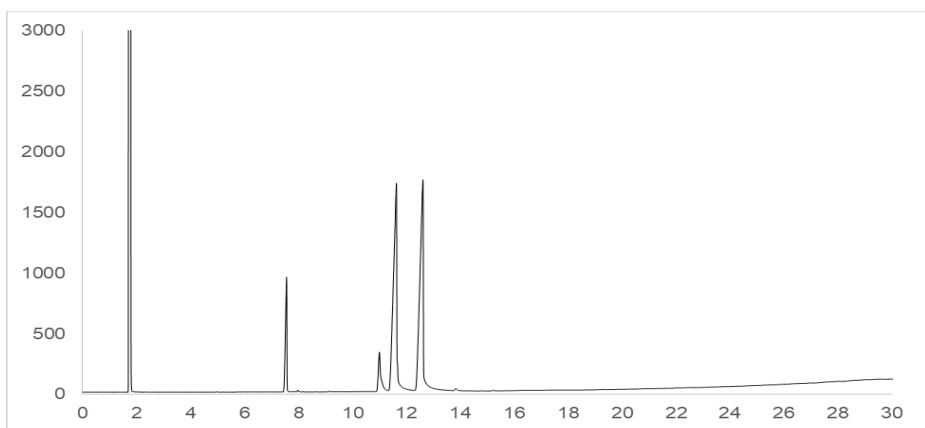
**Εικόνα 6.14.** Χρωματογράφημα (GC-FID) λιπαρών οξέων του σησαμελαίου χωρίς προσθετό μετά από 40 λεπτά θέρμανσης.



**Εικόνα 6.15.** Χρωματογράφημα (GC-FID) λιπαρών οξέων του σησαμελαίου μετά την προσθήκη δεντρολίβανου, χωρίς θέρμανση.

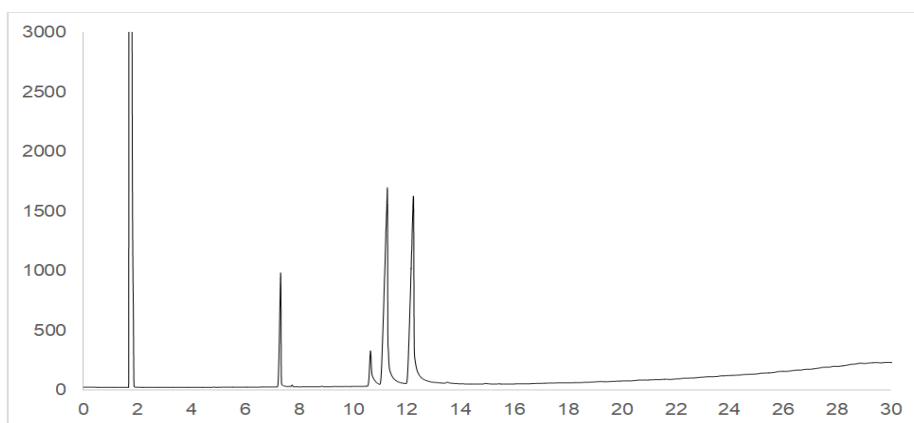


**Εικόνα 6.16.** Χρωματογράφημα (GC-FID) λιπαρών οξέων του σησαμελαίου μετά την προσθήκη δεντρολίβανου, μετά τα 40 λεπτά θέρμανσης.



**Εικόνα 6.17.** Χρωματογράφημα (GC-FID) λιπαρών οξέων του σησαμελαίου μετά την προσθήκη εστραγκόν, χωρίς θέρμανση.





**Εικόνα 6.17.** Χρωματογράφημα (GC-FID) λιπαρών οξέων του σησαμελαίου μετά την προσθήκη εστραγκόν, μετά τα 40 λεπτά θέρμανσης.

Στον **πίνακα 6.30** δίνεται ο λόγος των εμβαδών του παλμιτικού προς λινελαϊκού οξέος και του λόγου του άθροίσματος των μονοακόρεστων προς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα των δειγμάτων του σησαμελαίου χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών (δεντρολίβανου και εστραγκόν) χωρίς θέρμανση και των αντίστοιχων δειγμάτων κατόπιν θέρμανσης για 10, 20 και 40 min.

Για δεδομένο χρόνο 0 το σησαμέλαιο στο οποίο έχει προστεθεί ως πρόσθετο δεντρολίβανο εμφανίζει τον υψηλότερο λόγο παλμιτικού προς λινελαϊκό οξύ ενώ στους άλλους χρόνους δεν παρατηρείται κάποια διαφορά. Επίσης δεν παρατηρείται διακύμανση στις τιμές του λόγου καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης των δειγμάτων.

Ο λόγος των μονοακόρεστων προς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα δεν εμφανίζει στατιστικά σημαντική διαφορά για δεδομένο χρόνο 10 και 40 λεπτών θέρμανσης. Ενώ στον χρόνο 0 το σησαμέλαιο στο οποίο έχει προστεθεί δεντρολίβανο εμφανίζει τον υψηλότερο λόγο και στον χρόνο των 20 λεπτών το σησαμέλαιο στο οποίο δεν έχει προστεθεί κάποιο πρόσθετο εμφανίζει τον υψηλότερο λόγο.

**Πίνακας 6.30.** Τιμές του λόγου των εμβαδών του παλμιτικού προς λινελαϊκού οξέος και το άθροισμα των μονοακόρεστων προς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα των δειγμάτων του σησαμελαίου χωρίς θέρμανση, χωρίς και με την προσθήκη αρωματικών φυτών και των αντίστοιχων δειγμάτων κατά τη θερμική τους επεξεργασία.

<b>Σησαμέλαιο</b>			
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Παλμιτικό οξύ/ Λινελαϊκό οξύ</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	0,22±0,00 <sup>a,A</sup>	0,23±0,00 <sup>b,A</sup>	0,22±0,00 <sup>a,A</sup>
10	0,23±0,00 <sup>a,A</sup>	0,23±0,01 <sup>a,A</sup>	0,22±0,01 <sup>a,A</sup>
20	0,23±0,00 <sup>a,A</sup>	0,23±0,01 <sup>a,A</sup>	0,23±0,00 <sup>a,A</sup>
40	0,24±0,01 <sup>a,A</sup>	0,23±0,01 <sup>a,A</sup>	0,22±0,00 <sup>a,A</sup>
<b>Χρόνος θέρμανσης (min)</b>	<b>Μονοακόρεστα/Πολυακόρεστα</b>		
	<b>Χωρίς πρόσθετο</b>	<b>Δεντρολίβανο</b>	<b>Εστραγκόν</b>
0	0,97±0,00 <sup>a,b,A</sup>	0,98±0,00 <sup>b,A</sup>	0,97±0,00 <sup>a,A</sup>
10	1,00±0,00 <sup>a,B</sup>	1,00±0,01 <sup>a,A</sup>	0,98±0,00 <sup>a,A</sup>
20	1,00±0,00 <sup>c,B</sup>	0,99±0,00 <sup>b,A</sup>	0,98±0,00 <sup>a,A</sup>
40	1,01±0,01 <sup>a,B</sup>	1,00±0,00 <sup>a,A</sup>	0,97±0,02 <sup>a,A</sup>

<sup>a,b</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετική επεξεργασία-ίδιος χρόνος).

<sup>A,B</sup> Διαφορετικοί εκθέτες στην ίδια στήλη δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ( $p < 0,05$ ) (διαφορετικός χρόνος θέρμανσης-ίδια επεξεργασία).

Τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας για το ελαιόλαδο συμφωνούν με αυτά των Ambrosewicz-Walacik και Tańska (2015), σε γενικές γραμμές τα ποσοστά των λιπαρών οξέων κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα το λινελαϊκό κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα και το στεατικό οξύ σε υψηλότερα από την παρούσα έρευνα. Επίσης συμφωνούν με τα ποσοστά των λιπαρών οξέων που προσδιορίστηκαν από τους Abd El-Moneim et al. (2009) οι οποίοι θέρμαναν εξαιρετικό παρθένο και ραφινρισμένο ελαιόλαδο σε συμβατικό φούρνο και φούρνο μικροκυμάτων. Οι Abd El-Moneim et al. (2009) προσδιόρισαν χαμηλότερο ποσοστό για το λινελαϊκό και το παλμιτικό οξύ. Οι Issaoui et al. (2011) πρόσθεσαν στο ελαιόλαδο εκχυλίσματα από θυμάρι και λεμόνι σε διάφορες συγκεντρώσεις και το θέρμαναν στους 100°C και 200°C για 4 ώρες. Οι παραπάνω ερευνητές προσδιόρισαν παρόμοια ποσοστά παλμιτικού, στεατικού και λινολενικού οξέος, χαμηλότερα ποσοστά παλμιτελαϊκού και ελαϊκού οξέος και υψηλότερα ποσοστά λινελαϊκού οξέος.

Οι Benmoussa et al. (2016) πραγματοποίησαν εμπλουτισμό του ελαιολάδου με δεντρολίβανο με δύο διαφορετικές μεθόδους. Στην πρώτη πρόσθεσαν το δεντρολίβανο στο ελαιόλαδο και το άφησαν για 12 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου για να γίνει ο εμπλουτισμός, στη δεύτερη μέθοδο πρόσθεσαν το δεντρολίβανο και το θέρμαναν για 10 λεπτά στο φούρνο μικροκυμάτων στα 400W έτσι ώστε να γίνει ο

εμπλουτισμός. Τα ποσοστά των λιπαρών οξέων που προσδιορίστηκαν από τους παραπάνω ερευνητές κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με την παρούσα έρευνα.

Τέλος τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας για τα ποσοστά των λιπαρών οξέων στο σησαμέλαιο συμφωνούν με τις έρευνες των Gharby et al. (2015) και Ghosh et al. (2014), ενώ οι Abou-Gharbia et al. (2000) προσδιόρισαν χαμηλότερα ποσοστά ελαϊκού οξέος και υψηλότερα ποσοστά λινελαϊκού οξέος από την παρούσα έρευνα.

## 6.11. Συμπεράσματα

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων που λήφθηκαν από τις αναλυτικές χημικές μεθόδους μπορούν να συνοψιστούν τα εξής συμπεράσματα:

- ✓ Οι τιμές της οξύτητας δεν μεταβάλλονται με την προσθήκη του δεντρολίβανου και του εστραγκόν τόσο για τα ελαιόλαδα όσο και για το σησαμέλαιο. Επίσης παραμένει σχετικά σταθερή όσο αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης στα ελαιόλαδα με πρόσθετο και χωρίς ενώ στο σησαμέλαιο αυξάνεται μετά την προσθήκη αρωματικών φυτών και μετά θέρμανση. Αυτό μπορεί να οφείλετε σε συστατικά που εκχυλίζονται από τα αρωματικά φυτά αλλά και σε ελεύθερα λιπαρά οξέα του σησαμέλαιου που μετράμε ως ελαϊκό οξύ.
- ✓ Ο αριθμός υπεροξειδίων αυξάνεται μετά την θέρμανση των ελαίων με πρόσθετο και χωρίς. Επίσης μετά την προσθήκη των βοτάνων στα ελαιόλαδα (πριν τη θέρμανση) ο αριθμός υπεροξειδίων μειώθηκε. Στην περίπτωση του σησαμελαίου τα δείγματα στα οποία είχαν προστεθεί τα βότανα εμφάνισαν χαμηλότερο αριθμό υπεροξειδίων κατά την διάρκεια της θέρμανσης. Αυτό μας δείχνει ότι τα αρωματικά φυτά δρουν προστατευτικά στην περίπτωση του σησαμελαίου κατά την θέρμανση.
- ✓ Οι σταθερές  $K_{232}$   $K_{270}$  και  $\Delta K$  παραμένουν σχετικά σταθερές για δεδομένο χρόνο θέρμανσης και στα τρία είδη ελαίων με πρόσθετο και χωρίς, με τα δείγματα στα οποία έχει προστεθεί δεντρολίβανο να εμφανίζουν ελαφρώς χαμηλότερες τιμές μέχρι τα 20 λεπτά θέρμανσης σε σύγκριση με αυτά χωρίς πρόσθετο. Αντίθετα αυξάνονται καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης και στις τρεις περιπτώσεις ελαίων. Παρόλο που οι τιμές  $K_{232}$   $K_{270}$  και  $\Delta K$  δεν χαρακτηρίζουν το σησαμέλαιο προσδιορίστηκαν για να διαπιστωθεί αν τα αποτελέσματα που θα λάβουμε ακολουθούν την ίδια τάση με αυτά του ελαιολάδου.
- ✓ Οι τιμές της π-Ανισιδίνης αυξάνονται καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης. Το εξευγενισμένο ελαιόλαδο με δεντρολίβανο και το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο με δεντρολίβανο εμφάνισαν τάση για χαμηλότερες τιμές παρα-ανισιδίνης στα 20 λεπτά θέρμανσης από τα αντίστοιχα χωρίς πρόσθετο. Τα δείγματα του σησαμελαίου στα οποία είχε προστεθεί δεντρολίβανο και εστραγκόν εμφάνισαν χαμηλότερες τιμές πάρα-ανισιδίνης.
- ✓ Οι τιμές Totox αυξάνονται καθώς αυξανόταν ο χρόνος θέρμανσης και για τα τρία είδη ελαίου. Οι τιμές μεταβάλλονταν αντίστοιχα με τις τιμές της πάρα ανισιδίνης.

- ✓ Η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών δεν παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφορά αλλά τάση για αύξηση μετά την προσθήκη των βοτάνων και στα τρία είδη ελαίου. Μετά την θέρμανση η συγκέντρωσή τους μειώνεται με τα δείγματα στα οποία έχει προστεθεί δεντρολίβανο να εμφανίζουν τάση για υψηλότερη συγκέντρωση φαινολικών μέχρι τα 20 λεπτά θέρμανσης.
- ✓ Η αντιοξειδωτική δράση των ελαίων αυξάνεται μετά τον εμπλουτισμό τους με αρωματικά φυτά. Στους δύο τύπους του ελαιολάδου μειώνεται η αντιοξειδωτική τους δράση, τόσο σε αυτά χωρίς πρόσθετο όσο σε αυτά που έχει προστεθεί δεντρολίβανο και εστραγκόν με τα δείγματα στα οποία έχει προστεθεί δεντρολίβανο να εμφανίζουν το υψηλότερο ποσοστό μέχρι τα 20 λεπτά θέρμανσης. Στην περίπτωση του σησαμελαίου η τιμή της αντιοξειδωτικής δράσης αυξανόταν μέχρι τα 20 λεπτά θέρμανσης με το σησαμέλαιο στο οποίο είχε προστεθεί δεντρολίβανο να εμφανίζει την υψηλότερη τιμή. Αυτό μπορεί να οφείλετε στις μεταβολές που συμβαίνουν στις φαινολικές ενώσεις του σησαμελαίου καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.
- ✓ Μετά τον εμπλουτισμό των ελαίων με τα αρωματικά φυτά δεν παρατηρείτε στατιστικά σημαντική διαφορά αλλά υπάρχει μια τάση για αύξηση της συγκέντρωσης τόσο των χλωροφυλλών όσο και των καροτινοειδών. Καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης οι συγκεντρώσεις τους μειώνονται και στα τρία είδη ελαίων τόσο σε αυτά με πρόσθετο όσο και σε αυτά χωρίς . Τα δείγματα στα οποία είχαν προστεθεί τα αρωματικά φυτά εμφανίζουν υψηλότερη συγκέντρωση χλωροφυλλών και καροτινοειδών σε σύγκριση με τα δείγματα χωρίς πρόσθετο πριν και μετά την θέρμανση .
- ✓ Για το εξευγενισμένο ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο και για το εξευγενισμένο ελαιόλαδο με δεντρολίβανο υπάρχει μια αυξομείωση στα ποσοστά % του παλμιτικού, του στεατικού, του ελαϊκού και του λινελαϊκού οξέος καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης. Ο λόγος των εμβαδών των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων προς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα αυξάνεται μετά την προσθήκη του δεντρολίβανου και του εστραγκόν. Για το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο χωρίς πρόσθετο το ποσοστό του ελαϊκού οξέος και ο λόγος του συνόλου του εμβαδών των μονοακόρεστων προς των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος θέρμανσης. Στο σησαμέλαιο τόσο με πρόσθετο όσο χωρίς τα ποσοστά των λιπαρών οξέων δεν μεταβάλλονται καθώς αυξάνεται ο χρόνος.
- ✓ Γενικά παρατηρείται ότι το δεντρολίβανο φαίνεται να έχει καλύτερη προστατευτική δράση κατά της οξείδωσης, τουλάχιστον για τα πρώτα 20 λεπτά της

θέρμανσης.

Τα παραπάνω αρωματικά έλαια τα οποία παρασκευάστηκαν για τον σκοπό της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε στο μαγείρεμα είτε στη σαλάτα ώστε να προσδώσουν ένα διαφορετικό άρωμα και γεύση στο τρόφιμο. Ωστόσο η προσθήκη των αρωματικών φυτών με σκοπό την αύξηση της αντιοξειδωτικής δράσης και της θερμικής σταθερότητας του ελαιολάδου και του σησαμελαίου (ποσοστό συγκέντρωσης 5%) σε θερμοκρασίες τηγανίσματος, δεν ήταν αποτελεσματική. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στη συγκέντρωση αντιοξειδωτικών ενώσεων στα αρωματικά φυτά είτε στο ποσοστό της συγκέντρωσης των αρωματικών φυτών που προστέθηκαν στα έλαια, είτε τέλος στην υψηλή θερμοκρασία της θερμικής κατεργασίας.

## Βιβλιογραφία

---

- Abd El-Moneim M. E., Dostálová J., Pokorný J., Lukešová D., and Doležal M. (2009). "Oxidation of Olive Oils during Microwave and Conventional Heating for Fast Food Preparation", *Czech Journal of Food Sciences*, 27(special issue 1), S173-S177.
- Abou-Gharbia H. A., Shehata A. Adel Y, Shahidi F., (2000), Effect of processing on oxidative stability and lipid classes of sesame oil, *Food Research International*, 33, 331-340.
- Ait Taleb, S., Boutoial, K, Kzaiber, F., Oussama, A. (2016). Effect of Aromatization by Aromatic Plants on the Physicochemical, Sensorial and Oxidative Stability of Moroccan Virgin Olive Oil, *International Journal of Chemical, Material and Environmental Research*, 3(4), 73-77.
- Ambrosewicz-Walacik, M., and Małgorzata, T. (2015), Stability of flavored olive oils under different storage conditions, *Mitteilungen Klosterneuburg*, 65(6), 214-226.
- Antolovich, M., Prenzler, P. D., Patsalides, E., Mcdonald, S., and Robards, K. (2002). "Methods for testing antioxidant activity", *Analyst*, 127, 183–198.
- Aparicio, R., and Luna, G. (2002). "Characterization of Monovarietal Virgin Olive Oils", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 614-627.
- Ayadi, M. A, Grati-Kamoun, N., and Attia, H. (2009). "Physico-chemical change and heat stability of extra virgin olive oils flavoured by selected Tunisian aromatic plants", *Food and Chemical Toxicology*, 47, 2613–2619.
- Ben Rached, M., Abdallah, M., and Guerfel, M. (2014). "Compositional quality of Zalmati virgin olive oil: Effect of the aromatization process with rosemary essential oils (*Rosmarinus officinalis* L.)", *African Journal of Agricultural Research*, 44, 3276-3282.
- Benmoussa, H., Elfalleh, W., Farhat, A., Servili, M., Algabr, M., and Romdhane, M. (2016). "Impact of Microwave Assisted Infusion on the Quality and Volatile Composition of Olive Oil Aromatized with Rosemary Leaves", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 93, 921–928.
- Bopitiya, D., and Madhujith, T. (2013). "Antioxidant Activity and Total Phenolic Content of Sesame (*Sesamum indicum* L.) Seed Oil", *Tropical Agricultural Research*, 24 (3), 296 – 302.
- Boskou, D. (2011). "Olive Oil", Chapter 9. In: Frank D. Gunstone (ed), "Vegetable Oils in Food Technology Composition, Properties and Uses", 2<sup>nd</sup> Edition, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, pp. 243-271.
- Boskou D. (2006). Olive oil Chemistry and Technology, 2<sup>nd</sup> Edition. Boskou D. (ed), AOCS Press Champaign Illinois, pp. 13-17 & pp. 41-72
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., and Berset, C. (1995). "Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity". *Lebensm Wiss Technol*, 28, 25–30.

- Cheng, Z., Moore, J., and Yu, L. (2006). “A high-throughput relative DPPH radical scavenging capacity (RDSC) assay”, *J Sci Food Agric*, 54, 7429–7436.
- Dachtler, M., van de Put F.H.M., Stijn, F., Beindorff, C., Mand Fritsche, J. (2003). “On-line LC-NMR-MS characterization of sesame oil extracts and assessment of their antioxidant activity”, *Eur J Lipid Sci Technol*, 105, 488–496.
- Dijkstra, A. J. (2016). Vegetable Oils: Composition and Analysis. In *Encyclopedia of Food and Health* Caballero B, Finglas P, Toldrà F (Ed), Academic Press 357–364.
- Charles, D. J. (2013a). “Rosemary”, Chapter 48, In: *Antioxidant Properties of Spices, Herbs and Other Sources part 2*, Springer, New York, pp. 495-508.
- Charles, D. J. (2013b). “Tarragon”, Chapter 53, In: *Antioxidant Properties of Spices, Herbs and Other Sources part 2*, Springer, New York, pp. 545-552.
- Di Giovacchino, L. (2013). Technological Aspects, Chapter 3. In: *Handbook of Olive Oil, Analysis and Properties Second Edition*, Ramón Aparicio and John Harwood (eds), Springer, New York, pp 57-94.
- Doleschall, F., Kemeny, Z., Recseg, K., and Kovari, K. (2002). “A new analytical method to monitor lipid peroxidation during bleaching”, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 104, 14– 18.
- Feng, Z., and Gu, K. (2004). “Composition, structure and physiological function of lignans in sesame seed”, *China Oils Fats*, 29, 56–59.
- Frankel, E. (2005). *Lipid oxidation*, 2<sup>nd</sup> edition. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK.
- Fukuda Y., Nagata M., Osawa T., and Namiki M. (1986a). “Contribution of lignin analogues to antioxidative activity of refined unroasted sesame seed oil”, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63, 1027–1031.
- Fukuda Y., Nagata M., Osawa T., and Namiki M. (1986b). “Chemical aspects of the antioxidative activity of roasted sesame seed oil, and the effect of using the oil for frying”, *Agric Biol Chem*, 50, 857–862.
- Gambacorta, G., Faccia, M., Pati, S., Lamacchia, C., Baiano, A., and La Notte, E. (2007). “Changes in the chemical and sensorial profile of extra virgin olive oils flavored with herbs and spices during storage”, *Journal of Food Lipids*, 14, 202–215.
- Gharby, S., Harhar, H., Bouzoubaa, Z., Asdadi, A., El Yadini, A., & Charrouf, Z. (2017). “Chemical characterization and oxidative stability of seeds and oil of sesame grown in Morocco”. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 16(2), 105–111.
- Ghosh, J., Banejee, A., Gupta, S. S., Sengupta, A., and Ghosh, M. (2014). “Comparative Degradation Effects of Sesame and Soybean Oil during Heating using Microwave Irradiation”, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 73, 547-552.
- Gordon M. (2001). “Measuring antioxidant activity”, Chapter 4, In: *Antioxidants in Food: Practical Applications*, Edited by J. Pokorny, N. Yanishlieva, and M. Gordon,



Woodhead Publishing in Food Science, Technology and Nutrition, Cambridge, UK, pp. 71–84.

Yen, G., and Shyu, S. (1989). “Oxidative stability of sesame oil prepared from sesame seed with different roasting temperatures”, *Food Chemistry*, 31(3), 215-224.

Guo, L., Yang, J., and Kong, X. (2009). “Effects of sesamin on lipidemia and non-alcoholic steatohepatitis in hyperlipidemia rats”, *Chin J Exp TraditMed Formulae*, 15, 55–58.

Hemalatha, S., & Ghafoorunissa. (2004). Lignans and tocopherols in Indian sesame cultivars. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(5), 467-470.

Hwang, S. L. (2005). Sesame oil., In: Bailey's Industrial Fats and Oils. Vol. 2. Edible Oil and Fat Products: Edible Oils. Chapter 12 Edited by F. Shahidi Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, pp. 537-570.

Ide, T., Ashakumary, L., Takahashi, K., Kushihiro, M., Fukuda, N., and Sugano, M. (2001). “Sesamin, a sesame lignan, decreases fatty acid synthesis in rat liver accompanying the down-regulation of sterol regulatory element binding protein-1”, *BiochimBiophys Acta Mol Cell Biol Lipids*, 1534, 1–13.

Issaoui, M., Flamini, G., Hajajj, M., Ellouze, C., Pier, L., and Hammami, M. (2011). “Oxidative Evolution of Virgin and Flavored Olive Oils Under Thermo-oxidation Processes”, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88, 1339–1350.

Ji, H. Y., Kim, S. Y., Kim, D. K., Jeong, J. H., and Lee, H. S. (2010). “Effects of eupatilin and jaceosidin on cytochrome p450 enzyme activities in human liver microsomes”, *Molecules*, 15(9), 6466–6475.

Jones, C., (2002). Rosemary's whole plant properties counter cancer. Health and Nutrition Breakthrough 07/98.

Kamal-Eldin, A., and Pokorny, J. (2005). “*Analysis of Lipid Oxidation*”, American Oil Chemists' Society Press, Illinois.

Kamal-Eldin, A. (2010). “Chemical Studies on the Lignans and other Minor Constituent of Sesame Seed Oil”, Chapter 3. In *Sesame, The genus Sesamum.*, D. Bedigian (ed), CRC press, London, UK.

Kasimoglu, Z., Tontul, I., Soylu, A., Gulen, K., and Topuz, A. (2018). “The oxidative stability of flavoured virgin olive oil: the effect of the water activity of rosemary”, *Journal of Food Measurement and Characterization*, 12, 2080-2086.

Khemakhem, I., Yaiche, C., Ayadi, M. A., and Bouaziz, M. (2015). “Impact of Aromatization by Citrus limetta and Citrus sinensis Peels on Olive Oil Quality, Chemical Composition and Heat Stability”, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92, 701–708.

Kim, I., and Choe, E. (2005). “Effects of bleaching on the properties of roasted sesame oil”, *J Food Sci*, 70, 48–52.

- Kordali, S., Kotan, R., Mavi, A., Cakir, A., Ala, A., and Yildirim, A. (2005). "Determination of the chemical composition and antioxidant activity of the essential oil of *Artemisia dracunculus* and of the antifungal and antibacterial activities of Turkish *Artemisia absinthium*, *A. dracunculus*, *Artemisia santonicum*, and *Artemisia spicigera* essential oils", *J Agric Food Chem*, 53(24), 9452–9458.
- Kosma, I., Badeka, A., Vatavali, K., Kontakos, S. and Kontominas, M. (2015). "Differentiation of Greek extra virgin olive oils according to cultivar based on volatile compound analysis and fatty acid composition", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 118, 849–861.
- Lei, H., Han, J., Wang, Q., Guo, S., Sun, H., and Zhang, X. (2012) Effects of sesamin on streptozotocin (STZ)-induced NIT-1 pancreatic  $\beta$ -cell damage. *Int J Mol Sci*, 13, 16961–16970.
- Lopes-Lutz, D., Alviano, D. S., Alviano, C. S., & Kolodziejczyk, P. P. (2008). Screening of chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of *Artemisia* essential oils. *Phytochemistry*, 69(8), 1732–1738.
- Maggio, R. M., Valli, E., Bendini, A., Gómez-Caravaca, A. M., Toschi, T. G., & Cerretani, L. (2011). A spectroscopic and chemometric study of virgin olive oils subjected to thermal stress. *Food Chemistry*, 127(1), 216–221.
- Márquez-Ruiz, G. and Dobarganes, C. (2005). Analysis of non-volatile lipid oxidation compounds by high-performance size-exclusion chromatography. In Kamal- Eldin A. (ed), *Analysis of Lipid Oxidation*, Illinois, American Oil Chemists Society Press, 40–69.
- Minguez-Mosquera, M. I., Rejano-Navarro, L., Gandul-Rojas, B., Sanchez-Gomez, A., and Garrido-Fernandez, J. (1991). Color-Pigment Correlation in Virgin Olive Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68, 322-337.
- Miron, T. L., Plaza, M., Bahrim, G., Ibanez, E., and Herrero, M. (2011.) Chemical composition of bioactive pressurized extracts of Romanian aromatic plants. *Journal of Chromatography A*, 1218, 4918–4927
- Moazzami, A. A., and Kamal-Eldin, A. (2006). "Sesame seed is a rich source of dietary lignan"s *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83, 719–723.
- Morales M., and Aparicio R. (1999). "Effect of Extraction Conditions on Sensory Quality of Virgin Olive Oil", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76, 295-300.
- Musa, Ô. (1999). "Antioxidant activity of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) extracts on natural olive and sesame oils", *Grasas y Aceites*, 50(5), 355-358.
- Nakai, M., Harada, M., Nakahara, K., Akimoto, K., Shibata, H., Miki, W., & Kiso, Y. (2003). Novel Antioxidative Metabolites in Rat Liver with Ingested Sesamin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(6), 1666–1670

Obolskiy, D., Pischel, I., Feistel, B., Glotov, N., and Heinrich, M. (2011). *Artemisia dracunculus* L. (Tarragon): A Critical Review of Its Traditional Use, Chemical Composition, Pharmacology, and Safety, *J Agric Food Chem*, 59, 11367–11384

Parejo, I., Viladomat, F., Bastida, J., Rosas-Romero, A., Flerlage, N., Burillo, J., and Codina, C. (2002). Comparison between the radical scavenging activity and antioxidant activity of six distilled and nondistilled Mediterranean herbs and aromatic plants. *J Agric Food Chem*, 50(23), 6882–6890.

Park, S. H., Ryu, S. N., Bu, Y., Kim, H., Simon, J. E., and Kim, K. S. (2010). Antioxidant components as potential neuroprotective agents in sesame (*Sesamum indicum* L.). *Food Rev Int*, 26, 103–121.

Procida, G., Cichelli, A., Compagnone, D., Maggio, M. R., Cerretani, L., Michele, D. C. (2009). Influence of chemical composition of olive oil on the development of volatile compounds during frying, *European Food Research and Technology*, 230, 217–229.

Ramírez-Tortosa, M. C., Granados, S., and Quiles, J. L. (2006). Chemical Composition, Types and Characteristics of Olive Oil, Chapter 2 In: Quiles J.L., Ramírez-Tortosa M.C. and Yaqoob P. (eds), *Olive Oil and Health*, CABI digital library, pp. 45-62.

Ranalli, A., Modesti, G., Patumi, M., & Fontanazza, G. (2000). The compositional quality and sensory properties of virgin olive oil from a new olive cultivar — I-77. *Food Chemistry*, 69(1), 37–46.

Rangkadilok, N., Pholphana, N., Mahidol, C., Wongyai, W., Saengsooksree, K., Nookabkaew, S., Satayavivad, J. (2010). Variation of sesamin, sesamol and tocopherols in sesame (*Sesamum indicum* L.) seeds and oil products in Thailand. *Food Chemistry*, 122, 724–730.

Reiter B., Lorbeer E., (2001). “Analysis of the Wax Ester Fraction of Olive Oil and Sunflower Oil by Gas Chromatography and Gas Chromatography-mass Spectrometry”, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78, 881-888.

Riuz, A., Ayora-Canada, M. J., and Lendl, B. (2001). A rapid method for peroxide value determination in edible oils based on flow analysis with Fourier transform infrared spectroscopic detection, *Analyst*, 126, 242–246.

Rizki, H., Nabloussi, A., Kzaiber, F., Elharfi, M., Ennahli, S., Haddioui, A., and Hanine, H. (2016). Evaluation of the effects of processing parameters of roasting on the antioxidant activity and bioactive molecules of seeds oil of sesame (*Sesamum Indicum* L), *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 10(6), 84-92.

Sasikumar, B. (2004). Rosemary. Chapter 16. In *Handbook of herbs and spices*, Volume 2 K. V. Peter (ed). Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK.

Shahidi, F. and Wanasundara, U. N. (2002). Methods for Measuring Oxidative Rancidity in Fats and Oils, Part III, Chapter 14, *Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology*, C. C. Akoh and D. B. Min (eds), Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 465–487.

- Singleton, V. L., Orthoferm R., and Lamuela-Raventos, R. M. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods Enzymol*, 299, 152–179.
- Stauffer, E. C. (1996). Analytical Tests of Fats and Oils, In: *Fats & Oils*, Eagan Press, St. Paul, Minnesota, USA. pp. 15–27.
- Sun, M., Zhou, J., Wang, H., Li, X. and Shi, X. (2005). Studies on antioxidative activity of sesamin. *Food Ferment Ind*, 31, 41–42.
- Tang, C. and Meng, Y. (1999). Functional properties of sesame oil and its physiological function. *China Western Cereals Oils Technol*, 24, 18–20.
- Tashiro, T., Fukuda, Y., Osawa, T., and Namiki, M. (1990). “Oil and minor components of sesame (*Sesamum indicum*L.) strains”, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67(8), 508–511.
- Xuan, T., Gangqiang, G., Minh, T., Quy, T., & Khanh, T. (2018). “An Overview of Chemical Profiles, Antioxidant and Antimicrobial Activities of Commercial Vegetable Edible Oils Marketed in Japan”. *Foods*, 7(2), 21.
- Umeda-Sawada, R., Ogawa, M., Nakamura, M. and Igarashi, O. (2001). “Effect of sesamin on mitochondrial and peroxisomal  $\beta$ -oxidation of arachidonic and eicosapentaenoic acids in rat liver”, *Lipids*, 36, 483–489.
- Valenzuela, B. A., Sanhueza, J. and Nieto, S. (2003). “Natural antioxidants in functional foods: from food safety to health benefits”, *Grasas y Aceites*, 54(3), 295-303.
- Velasco, J., Dobarganes, C., and Márquez-Ruiz, G. (2010). “Oxidative rancidity in foods and food quality”, Chapter 1. In *Chemical deterioration and physical instability of food and beverages*, Leif H. Skibsted, Jens Risbo and Mogens L. Andersen (eds), Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK pp. 5-14.
- Wan Y., Li H., Fu, G., Chen, X., Chen, F., & Xie, M. (2015). The relationship of antioxidant components and antioxidant activity of sesame seed oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(13), 2571–2578.
- Wang, W. and Song, J. (2006). “Effects of artesunate on proliferation of HSCs”, *Pharmacol Clin Chin MaterMed*, 22, 27–31.
- Warner, K., Eskin, M., (1995). “Conjugated Diene, Anisidine Value, and Carbonyl Value Analyses”, Chapter 9. In: “Methods to Access Quality and Stability of Oils and Fat-Containing Foods”. Warner Kathleen and Eskin Michael (eds.), AOCS Publishing, New York, pp. 159-179.
- Wu, W. (2007). “The contents of lignans in commercial sesame oils of Taiwan and their changes during heating”, *Food Chemistry*, 104, 341–344.
- Yanishlieva-Maslarova, N. V., and Heinonen, I. M. (2001). “Rosemary and sage as antioxidants”, Chapter 23. In *Handbook of herbs and spices*, K. V. Peter (ed.), Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK.

Yoshida, H., and Takagi, S. (1997). "Effects of seed roasting temperature and time on the quality characteristics of sesame (*Sesamum indicum*) oil", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 75, 19–26.

### **Ελληνική Βιβλιογραφία**

Κανονισμός (ΕΟΚ), αριθ.2568/91 της Επιτροπής 11<sup>ης</sup> Ιουλίου 1991, σχετικά με τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών των ελαιολάδων και των πυρηνέλαιων καθώς και με τις μεθόδους προσδιορισμού. Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, L248, - EL - 11.10.2016 - 030.001.

ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1989/2003 ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ της 6ης Νοεμβρίου 2003 για τροποποίηση του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 2568/91 σχετικά με τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών των ελαιολάδων και των πυρηνελαίων καθώς και με τις μεθόδους προσδιορισμού. Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, L295.

Κώδικας Τροφίμων και ποτών, Εδώδιμα λίπη και Έλαια, Κεφ. VII, Άρθρο 73 Παράρτημα II Έκδοση 24 (2018).

Χατζιωάννου Θ. Μ. και Κουπάρη Μ. Α. (2010). Ενόργανη ανάλυση. Εκδόσεις Πανεπιστημίου Αθηνών.

### **Πηγές Internet**

<http://www.clacklinevalleyolives.com.au/varieties/chemical.html>

[www.sesame.gr](http://www.sesame.gr)