



Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας

Χημική και Βιομοριακή Ανάλυση

Διπλωματική Εργασία

Προσδιορισμός και μελέτη του πτητικού προφίλ φυτικών ελαίων

Δέσποινα Κολοβού

Επιβλέπων καθηγητής: Αναστάσιος Καμπόλης

Πάτρα, Ιούνιος 2024

© Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, 2017

Η παρούσα Εργασία καθώς και τα αποτελέσματα αυτής, αποτελούν συνιδιοκτησία του ΕΑΠ και του φοιτητή, ο καθένας από τους οποίους έχει το δικαίωμα ανεξάρτητης χρήσης, αναπαραγωγής και αναδιανομής τους (στο σύνολο ή τμηματικά) για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, σε κάθε περίπτωση αναφέροντας τον τίτλο και το συγγραφέα της Εργασίας καθώς και το όνομα του ΕΑΠ όπου εκπονήθηκε.



Προσδιορισμός και μελέτη του πτητικού προφίλ φυτικών ελαίων

Δέσποινα Κολοβού

Επιτροπή Επίβλεψης Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής:
Αναστάσιος Καμπόλης

Συν-Επιβλέπων Καθηγητής:
Ευάγγελος Μπουκέας

Πάτρα, Ιούνιος 2024

«Στην οικογένειά μου»

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνάται το πτητικό προφίλ πέντε φυτικών εδώδιμων ελαίων. Αναφέρονται τα κυριότερα πτητικά συστατικά που αποτελούν το προφίλ των ελαίων ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, έλαιο κανόλα (κραμβέλαιο), καλαμποκέλαιο (αραβοσιτέλαιο), σογιέλαιο και πώς αυτά επηρεάζονται από τις διάφορες συνθήκες που εκτίθεται το έλαιο κατά την αποθήκευσή του και χρήση του στη μαγειρική που υφίσταται οξειδωτικές αλλοιώσεις. Αναφέρονται οι τεχνικές φασματοσκοπία υπερύθρου, αέρια χρωματογραφία, φασματομετρία μάζας, καθώς και σύντομα οι τεχνικές πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και φασματοσκοπία απορρόφησης ορατού υπεριώδους. Αναφέρεται η συνέργεια των αναλυτικών τεχνικών όσον αφορά την εξασφάλιση της ποιότητας του ελαίου και καταδεικνύεται ακόμη η κοινωνικοοικονομική σημασία για τον έλεγχο του πτητικού προφίλ με επεκτάσεις στην αυθεντικότητα και ποιότητα του βρώσιμου ελαίου για την προστασία του καταναλωτή.

Λέξεις – Κλειδιά

φυτικό έλαιο, πτητικό προφίλ, πτητικά συστατικά, αναλυτικές τεχνικές

Abstract

In this thesis, the volatile profile of five vegetable edible oils is investigated. The main volatile components that make up the volatile profile of olive oil, sunflower oil, canola oil, corn oil, soybean oil are reported and how these are affected by the various conditions the oil is exposed to during storage and its use in cooking when they undergo oxidative destruction. The techniques of infrared spectroscopy, gas chromatography, mass spectrometry are mentioned, as well as briefly the techniques of nuclear magnetic resonance and ultraviolet-visible absorption spectroscopy. The synergy of analytical techniques in oil quality assurance is reported and the socio-economic importance of volatile profile control with extensions to edible oil authenticity and quality for consumer protection is also demonstrated.

Keywords

Vegetable oil, volatile profile, volatile components, analytical techniques

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	vi
Abstract	vii
Περιεχόμενα	viii
Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων	ix
Κατάλογος Πινάκων	xii
Συντομογραφίες & Ακρωνύμια.....	xiii
Εισαγωγή.....	1
1. Έλαια υπό μελέτη.....	3
1.1. Ελαιόλαδο	3
1.2. Ηλιέλαιο	5
1.3. Έλαιο κανόλα (κραμβέλαιο)	8
1.4. Καλαμποκέλαιο (αραβοσιτέλαιο)	10
1.5. Σογιέλαιο.....	12
1.6. Βιολογική σημασία των συστατικών πτητικού προφίλ	15
2. Αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του πτητικού προφίλ σε έλαια	17
2.1. Ομαδοποίηση των πτητικών συστατικών	17
2.2. Μεταβολή των πτητικών συστατικών σε διάφορες συνθήκες	17
2.3. Δονητική φασματοσκοπία.....	20
2.4. Τεχνικές χρωματογραφίας.....	26
2.5. Φασματομετρία μάζας.....	32
2.6. Άλλες τεχνικές.....	36
2.7. Φασματοσκοπία ορατού – υπεριώδους (UV – Vis).....	36
2.8. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).....	39
3. Συμπεράσματα – Συζήτηση	42
3.1. Οι κυριότερες τεχνικές στην ανάλυση του πτητικού προφίλ.....	42
3.2. Η σημασία στην αυθεντικότητα και ποιότητα του ελαίου.....	45
3.3. Προκλήσεις	49
Βιβλιογραφία.....	51

Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων

Εικόνα 1. Άνθη του φυτού ελαιοκράμβη από όπου παράγεται το λάδι κανόλα (κραμβέλαιο).....	9
Εικόνα 2. Ερουκικό οξύ.....	9
Εικόνα 3. Καρπός αραβοσίτου (καλαμπόκι) και το έλαιο που παράγεται.....	11
Εικόνα 4. Το φυτό σόγια (αριστερά), οι σπόροι του (μέση), και το τελικό έλαιο (δεξιά).....	12
Εικόνα 5. Συντακτικός τύπος της ακροεΐνης	20
Εικόνα 6. FT-IR φάσμα εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου πριν από θερμική κατεργασία. (Navarra et al., 2011)	21
Εικόνα 7. FT-IR φάσμα εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου (Mousa et al., 2022).	22
Εικόνα 8. FT-IR φάσμα φρέσκου (μπλε ίχνος) και οξειδωμένου (μαύρο ίχνος) ηλιελαίου. (Sadoudi et al., 2014)	23
Εικόνα 9. FT-IR φάσμα κραμβελαίου σε (a) θερμοκρασία δωματίου, (b) 60 °C, (c) σημείο βρασμού (d) μετά από το πρώτο τηγάνισμα, (e) μετά το τρίτο τηγάνισμα, (f) μετά το πέμπτο τηγάνισμα. (Naz & Saeed, 2018).....	24
Εικόνα 10. FT-IR φάσμα καλαμποκέλαιου (a) στους 35 °C, (b) στο σημείο βρασμού, (c) μετά το πρώτο τηγάνισμα, (d) στο τρίτο τηγάνισμα. (Zahir et al., 2017).....	25
Εικόνα 11. Φάσμα FT-IR σογιέλαιου κατά τη διάρκεια θέρμανσης στους 170 °C. (Ali et al., 2019).....	26
Εικόνα 12. Χρωματογραφήματα φρέσκου (I) και ακτινοβολημένου (II) ηλιελαίου μετά από μετρήσεις SHS-GC-FID. (Gromadzka & Wardencki, 2010).....	28
Εικόνα 13. Αεριοχρωματογράφημα σογιέλαιου οξειδωμένο στους 50 °C όπου αναφέρονται οι ενώσεις που ανιχνεύθηκαν. (Frankel, 1993)	29
Εικόνα 14. Συντακτικοί τύποι του λινελαϊκού οξέος και του ελαϊκού οξέος.	31
Εικόνα 15. Φάσμα μαζών με την τεχνική electrospray (ESI-MS) στην περιοχή θετικών ιόντων σε διάλυμα μεθανόλης/νερού για μερικά έλαια: (A) ελαιόλαδο, (B) σογιέλαιο, (C) καλαμποκέλαιο, (D) κραμβέλαιο, (E) ηλιέλαιο. (Catharino et al., 2005).....	34
Εικόνα 16. Σύγκριση φασμάτων μάζας HPPI-TOFMS για εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο (αριστερά), ηλιέλαιο (μέση), καλαμποκέλαιο (δεξιά). (Wang et al., 2023)	36

Εικόνα 17. Φάσμα απορρόφησης ηλιελαίου κατεργασμένου με όζον όπου φαίνονται οι κορυφές που απορροφούν οι υδραζόνες με κυριότερη την κορυφή 3 στα 338 nm. (Ledea et al., 2005).....	37
Εικόνα 18. Φάσμα απορρόφησης συμπυκνώματος ατμών σογιελαίου. A ₁ : σογιέλαιο πριν τη θερμική κατεργασία, A ₂ : 190 – 200 °C, A ₃ : 230 – 240 °C, A ₄ : 270 – 280 °C. (Zhu et al., 2001)	38
Εικόνα 19. Φάσμα ¹ H-NMR για ηλιέλαιο που έχει υποστεί θερμοοξειδωση για 6 ώρες σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο CDCl ₃ . Φαίνονται χαρακτηριστικά οι περιοχές 1: αλειφατικές κορεσμένες αλδεΐδες, 2: υδροξυ-ακόρεστες αλκενάλες, 3: 2,4-διενάλες, 4:2-αλκενάλες. (Sacchi et al., 2006).....	39
Εικόνα 20. Ποσοτική μελέτη της παραγωγής ολικών αλδεϋδών σε δείγματα φυτικών ελαίων που υπεβλήθησαν σε θέρμανση στους 180 °C με λήψη φασμάτων ¹ H-NMR. (Sacchi et al., 2006).....	40
Εικόνα 21. Ποσοτική μελέτη της παραγωγής αλδεϋδών από οξείδωση των τριών ελαίων. (a) 2,4-αλκαδιενάλες, (b) E-2-αλκενάλες, (c) αλειφατικές κορεσμένες αλδεΐδες, 4-υδροξυ-E-2-αλκενάλες μετά από θέρμανση στους 180 °C με λήψη φασμάτων ¹ H-NMR. (Sacchi et al., 2006).....	41
Εικόνα 22. Παγκόσμια κατανάλωση φυτικών ελαίων στη δεκαετία 2013 – 2024. Πηγή: https://www.statista.com/statistics/263937/vegetable-oils-global-consumption/	46
Εικόνα 23. Παγκόσμια παραγωγή σπορελαίων το διάστημα 2023/2024. Πηγή: https://www.statista.com/statistics/267271/worldwide-oilseed-production-since-2008/ ...	47
Εικόνα 24. Μηνιαία τιμή (διεθνής) για σπορέλαια το χρονικό διάστημα 2008 – 2024. Πηγή: Οργάνωση Τροφίμων και Γεωργίας του ΟΗΕ (FAO) https://www.fao.org/markets-and-trade/commodities/oilcrops/fao-price-indices-for-oilseeds-vegetable-oils-and-oilmeals/en/	48
Σχήμα 1. Συνοπτικά στάδια εξαγωγής ελαιολάδου από το δέντρο (αριστερά), στην έκθλιψη του καρπού (μέση), έως το τελικό παραγόμενο ελαιόλαδο (δεξιά).	3
Σχήμα 2. Συνοπτικά στάδια εξαγωγής ηλιελαίου από τον ηλιάνθο (αριστερά), στην ψυχρή έκθλιψη του καρπού (δεξιά), έως το τελικό παραγόμενο ηλιέλαιο.	6
Σχήμα 3. Οφέλη στον οργανισμό και την υγεία από την κατανάλωση ελαίων.	15
Σχήμα 4. Ισορροπία στα πτητικά συστατικά δείγματος για αέρια χρωματογραφία.	27

Σχήμα 5. Μηχανισμός παραγωγής προϊόντων οξείδωσης μέσω ριζών από τα αντίστοιχα υδροϋπεροξειδία για λιπαρά οξέα. (Choe & Min, 2006)	32
Σχήμα 6. Σχηματισμός υδραζόνης από την εννεανάλη.....	37

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Κυριότερες πτητικές ενώσεις στο ελαιόλαδο	5
Πίνακας 2. Κυριότερες πτητικές ενώσεις στο ηλιέλαιο	7
Πίνακας 3. Κυριότερες πτητικές ενώσεις στο κραμβέλαιο	9
Πίνακας 4. Σημείο καπνού των ελαίων της παρούσας εργασίας	11
Πίνακας 5. Κυριότερες πτητικές ενώσεις στο καλαμποκέλαιο	11
Πίνακας 6. Κυριότερες πτητικές ενώσεις στο σογιέλαιο	13
Πίνακας 7. Κυριότερα πτητικά ελαίων (συγκεντρώσεις σε ppm). (Snyder et al., 1985)....	30
Πίνακας 8. Πτητικά συστατικά σε έλαια κατόπιν οξείδωσης (Wang et al., 2023)	35
Πίνακας 9. Σύγκριση πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων των τεχνικών που αναπτύσσονται στην παρούσα διπλωματική εργασία	44

Συντομογραφίες & Ακρωνύμια

Ακολουθούν κάποια παραδείγματα:

GC	Gas chromatography
IR	InfraRed spectroscopy
FID	Flame Ionization Detector
FT	Fourier Transform
MS	Mass Spectrometry
TCD	Thermal Conductivity Detector
UV	Ultraviolet
HS	Headspace
SHS	Static Headspace
SPME	Solid Phase Microextraction
PDMS	Poly-dimethyl-siloxane
SD	Standard Deviation
ppm	parts per million
TOF	Time-of-flight
ESI	Electrospray Ionization
MALDI	Matrix-assisted laser desorption/ionization
UV-Vis	Ultraviolet – visible
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
HRMS	High-Resolution Mass Spectrometry
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quantification

Εισαγωγή

Τα φυτικά έλαια αποτελούν ένα σημαντικό συστατικό της ανθρώπινης διατροφής, αφού παρέχουν μια ποικιλία λιπαρών οξέων που είναι απαραίτητα για τον οργανισμό. Ακόμη, τα διάφορα πτητικά συστατικά των διαφορετικών ελαίων συνεισφέρουν στη συνολική γεύση και άρωμα των διατροφικών στοιχείων. Το πτητικό προφίλ κάθε φυτικού ελαίου επηρεάζει τις οργανοληπτικές ιδιότητές του (γεύση και οσμή), παίζοντας σημαντικό ρόλο στις προτιμήσεις των καταναλωτών και την ποιότητα του τροφίμου που το περιέχει. Ο προσδιορισμός συστατικών του πτητικού προφίλ που συνεισφέρουν σε αντιοξειδωτικές ιδιότητες ή σε πιθανές ευεργετικές ιδιότητες στην υγεία των καταναλωτών αποτελεί έναν σημαντικό ακόμη παράγοντα που επηρεάζει τις καταναλωτικές συνήθειες και την ποιότητα του προϊόντος που περιέχει τα έλαια.

Παρότι η σύσταση των λιπαρών οξέων στα διάφορα έλαια είναι καλά τεκμηριωμένη στη βιβλιογραφία, ο προσδιορισμός και η ταυτοποίηση του πτητικού προφίλ παραμένει ενεργό πεδίο έρευνας στη βιβλιογραφία. Η κατανόηση του πτητικού προφίλ διαφόρων ελαίων προσφέρει πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα του ελαίου, τη σταθερότητά του σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες, καθώς και τις διαδικασίες που επιδρούν καταστρεπτικά στο έλαιο (π.χ. οξείδωση). Ταυτόχρονα, το πτητικό προφίλ συνεισφέρει σημαντικά στην καταγραφή και διερεύνηση της αυθεντικότητας και ποιότητας κάθε ελαίου, σε σχέση με χαρακτηριστικά που αφορούν συγκεκριμένο τρόπο και τόπο εξαγωγής, προέλευση, και περαιτέρω επεξεργασία.

Τα πτητικά συστατικά που καθορίζουν ως σύνολο το πτητικό προφίλ ενός ελαίου είναι οργανικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους (<300 Da) τα οποία σε θερμοκρασία δωματίου εξατμίζονται λόγω υψηλής τάσης ατμών και φτάνουν στο οσφρητικό επιθήλιο και εάν προσδεθούν σε οσφρητικούς υποδοχείς, οδηγούν στην ανίχνευση χαρακτηριστικής οσμής από τον άνθρωπο (Angerosa, 2002; Kalua et al., 2007). Οι αισθήσεις όπως η όσφρηση και η γεύση παίζουν σημαντικό ρόλο στην κατανάλωση τροφίμων, με συνέπεια το πτητικό προφίλ ενός ελαίου να καθορίζει παράγοντες που επηρεάζουν τους καταναλωτές.

Τα έλαια είναι αναπόσπαστο κομμάτι μιας ισορροπημένης διατροφής, καθώς διαδραματίζουν ουσιώδη ρόλο τόσο στη γευστική εμπειρία αλλά και στον παράγοντα της

υγείας του καταναλωτή. Προσφέρουν τα απαραίτητα για τον οργανισμό λιπαρά οξέα που δε μπορεί να συνθέσει από μόνος του, τα οποία είναι απαραίτητα για ορμονικές λειτουργίες, την απορρόφηση διαφόρων βιταμινών, καθώς και την υγιή κυτταρική λειτουργία. Προσφέρουν ακόμη πληθώρα συστατικών που ανάμεσα σε άλλα οφέλη εμφανίζουν και αντικαρκινική, αντιοξειδωτική, αντιδιαβητική δράση. (Tian et al., 2023; Zhou et al., 2020) Διαφορετικά έλαια έχουν διαφορετική επίδραση τόσο γευστικά στο φαγητό κατά το μαγείρεμα, όσο και στη σωματική υγεία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα ω-3 λιπαρά οξέα που περιέχονται σε διαφορετικά είδη ελαίων και είναι ωφέλιμα για τον οργανισμό. Ταυτόχρονα, κατά το μαγείρεμα, λιποδιαλυτές ενώσεις από τα τρόφιμα και τα καρυκεύματα διαλύονται στο αντίστοιχο έλαιο για λόγους πολικότητας και έτσι μεταφέρεται γεύση και άρωμα, ενισχύοντας τις γευστικές ιδιότητες των τροφίμων.

Η ανάλυση του πτητικού προφίλ εδώδιμων ελαίων δεν σχετίζεται μόνο με τις αισθητικές επιρροές στην κατανάλωση φαγητού και τις ευεργετικές για την υγεία ιδιότητες. Αποτελεί ακόμη ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για τη διασφάλιση της ποιότητας και της αυθεντικότητας του ελαίου. Πιο συγκεκριμένα, κατά την εξαγωγή, την αποθήκευση, και την χρήση τους, τα έλαια υφίστανται διεργασίες αλλοίωσης που συνδέονται με αλλαγές στο πτητικό προφίλ. Για παράδειγμα, εμφανίζονται νέα πτητικά συστατικά όπως είναι οι αλδεΐδες που δίνουν δηκτική οσμή. Αυτά τα μονοπάτια αλλοίωσης των ελαίων αποτελούν δείκτη για τη σταθερότητα αλλά και την εξεύρεση των ιδανικών συνθηκών για την εξαγωγή, συντήρηση, κατανάλωση των ελαίων. Ταυτόχρονα, εισάγονται δείκτες ποιότητας που διασφαλίζουν την σταθερότητα και την παρακολούθηση του χρόνου ζωής (shelf life) του ελαίου, με απώτερο σκοπό τη διασφάλιση της υγείας του καταναλωτή. Τέλος, η ανάλυση του πτητικού προφίλ των ελαίων διασφαλίζει την αυθεντικότητα των ελαίων, δρώντας ως δακτυλικό αποτύπωμα, αφού οι διάφορες συνθήκες από την ανάπτυξη του καρπού έως και το ράφι σχετίζονται με την προέλευση και τη μοναδικότητα κάθε ελαίου, προστατεύοντας από νοθείες και παρατυπίες κατά τα διάφορα στάδια παραγωγής τους. (Nunes, 2014; Wen et al., 2023)

Στην παρούσα εργασία αναφέρεται το πτητικό προφίλ για πέντε εδώδιμα έλαια, τα σημαντικότερα συστατικά τους, καθώς και οι αναλυτικές μέθοδοι που αξιοποιούνται για τη διασφάλιση της ποιότητας και αυθεντικότητάς τους.

1. Έλαια υπό μελέτη

1.1. Ελαιόλαδο

Το ελαιόλαδο παράγεται από τους καρπούς του ελαιόδεντρου (*Olea europaea*) και χρησιμοποιείται στη μεσογειακή κουζίνα και διατροφή για πολλούς αιώνες. Παράγεται από την έκθλιψη των καρπών με διάφορους τρόπους, π.χ. ψυχρή έκθλιψη (Σχήμα 1), και βρίσκεται εφαρμογές πέρα από τη μαγειρική σε τομείς όπως τα καλλυντικά, η σαπωνοποιία, τα φαρμακευτικά σκευάσματα, κ.α. Η πολύ ευρεία χρήση του από τους μεσογειακούς λαούς που είναι και οι μεγαλύτεροι παραγωγοί παγκοσμίως (Ισπανία, Ελλάδα, Ιταλία, Τυνησία, Μαρόκο) έχει οδηγήσει στην εκτεταμένη μελέτη του όσον αφορά τα συστατικά του, τα οποία διαφέρουν ανάλογα με τον τρόπο εξαγωγής του, την προέλευση των καρπών που χρησιμοποιούνται (γεωγραφικοί παράγοντες), ή και τον χρόνο εξαγωγής του με βάση το στάδιο ωρίμανσης του καρπού.



Σχήμα 1. Συνοπτικά στάδια εξαγωγής ελαιολάδου από το δέντρο (αριστερά), στην έκθλιψη του καρπού (μέση), έως το τελικό παραγόμενο ελαιόλαδο (δεξιά).

Τα κύρια συστατικά του είναι λιπαρά οξέα, δηλαδή αλειφατικά καρβοξυλικά οξέα με μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες, RCOOH (R = άτομα άνθρακα > 10), όπως το ελαϊκό οξύ,

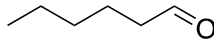
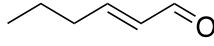
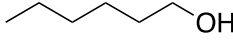
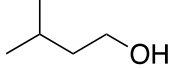
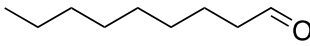
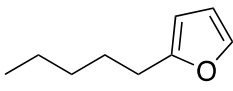
το λινολεϊκό οξύ, το παλμιτικό οξύ, και άλλα. Εδώ πρέπει να τονιστεί πως η περιεκτικότητα στα οξέα και κατά συνέπεια η οξύτητα του ελαιολάδου είναι παράγοντες που το κατατάσσουν σε διάφορες κατηγορίες, όπως είναι το παρθένο ελαιολάδο.

Όσον αφορά το παρθένο ελαιολάδο, τρεις πορείες είναι γνωστές για το σχηματισμό των πτητικών συστατικών (Al-Dabbas et al., 2023; Cecchi et al., 2021; Tomé-Rodríguez et al., 2021; Yan et al., 2020):

- Η πορεία της λιποξυγενάσης, που προκαλεί τη δημιουργία ενώσεων C5 και C6 που προσδίδουν φρουτώδες άρωμα.
- Η αυτο-οξείδωση και φωτο-οξείδωση των λιπαρών οξέων του παρθένου ελαιολάδου που λαμβάνει χώρα κατά την αποθήκευσή του, που οδηγεί σε πτητικά όπως η εννεανάλη και φουράνια και άλλα πτητικά με C1-C4 και C7.
- Μικροβιολογικές διεργασίες που οφείλονται σε ακατάλληλη αποθήκευση των καρπών πριν την έκθλιψη και κατά την αποθήκευση του ελαιολάδου χωρίς προστασία.

Το χαρακτηριστικό άρωμα του ελαιολάδου αποδίδεται στην παρουσία αλδεϋδών, αλκοολών, εστέρων, υδρογονανθράκων, κετονών, και φουρανίων στο πτητικό προφίλ, με κυριότερη παρουσία πτητικών ενώσεων με πέντε και έξι άτομα άνθρακα (C5, C6). Τα περισσότερα ελαιολάδα που απαντώνται στον ευρωπαϊκό χώρο περιέχουν αλκοολικό και αλδεϋδικό περιεχόμενο, με τις ενώσεις που συνοψίζονται παρακάτω (Πίνακας 1) (Kiritsakis, 1998).

Πίνακας 1. Κυριότερες πτητικές ενώσεις στο ελαιόλαδο

Συντακτικός τύπος πτητικού συστατικού	Σχετική μοριακή μάζα ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Ονομασία
	100,16	εξανάλη
	98,15	trans-2-εξανάλη
	102,18	1-εξανόλη
	88,15	3-μεθυλο-1-βουτανόλη
	142,24	εννεανάλη
	138,21	2-πεντυλο-φουράνιο

Όπως προαναφέρθηκε, η προέλευση του ελαιολάδου συνεισφέρει και στο πτητικό προφίλ του, όπως για παράδειγμα απαντάται σε ελαιόλαδο που προέρχεται από το Μαρόκκο και περιέχει πτητικούς αλκυλο-βουτυρικούς εστέρες (Reiners & Grosch, 1998).

1.2. Ηλιέλαιο

Το ηλιέλαιο παράγεται από τους σπόρους του ηλίανθου (*Helianthus annuus*) και χρησιμοποιείται στη μαγειρική αλλά και σε εφαρμογές κοσμητολογίας. Περιέχει κυρίως δύο λιπαρά οξέα, το λινελαϊκό οξύ που είναι πολυακόρεστο (δύο διπλοί δεσμοί C-C), και το ελαϊκό οξύ που είναι μονοακόρεστο, ενώ ταυτόχρονα περιέχει και σημαντικό ποσοστό τοκοφερολών (βιταμίνη E), φυτοστερολών, πολυφαινόλων, καθώς και καροτενοειδών. (Gotor & Rhazi, 2016) Εξάγεται σύμφωνα με τα συνοπτικά στάδια που φαίνονται στο Σχήμα 2.

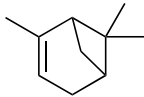
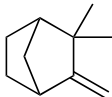
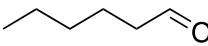
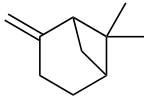
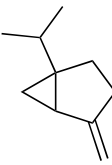
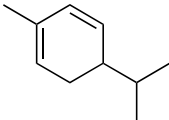
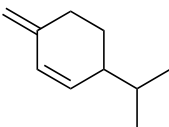
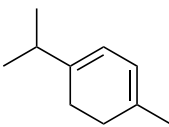
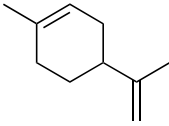
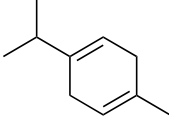
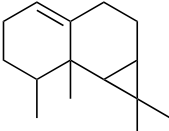


Σχήμα 2. Συνοπτικά στάδια εξαγωγής ηλιελαίου από τον ηλίανθο (αριστερά), στην ψυχρή έκθλιψη του καρπού (δεξιά), έως το τελικό παραγόμενο ηλιέλαιο.

Η μεγάλη σημασία του ηλιελαίου φαίνεται από το ότι αξιοποιείται σε πολύ μεγάλο βαθμό για τηγάνισμα λόγω των ιδιοτήτων του, ενώ αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η παγκόσμια παραγωγή του επηρεάστηκε από πρόσφατες γεωπολιτικές εξελίξεις στην Ευρώπη με αποτέλεσμα να παρουσιαστεί παγκόσμια έλλειψη λόγω της εμπλοκής των μεγαλύτερων παραγωγών χωρών. (Aliu et al., 2023)

Το πτητικό προφίλ του ηλιελαίου είναι μελετημένο εδώ και αρκετά χρόνια στη βιβλιογραφία (Etievant et al., 1984), με τα κυριότερα πτητικά συστατικά του να φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2):

Πίνακας 2. Κυριότερες πτητικές ενώσεις στο ηλιέλαιο

Συντακτικός τύπος πτητικού συστατικού	Σχετική μοριακή μάζα (g·mol ⁻¹)	Ονομασία
	136,24	α-πινένιο
	136,24	καμφένιο
	100,16	εξανάλη
	136,24	β-πινένιο
	136,24	σαμπινένιο
	136,24	α-φελλανδρένιο
	136,24	β-φελλανδρένιο
	136,24	α-τερπινένιο
	136,24	λεμονένιο
	136,24	γ-τερπινένιο
	204,36	καλαρένιο

άλλοι τερπενικοί
υδρονονάνθρακες,
αλκοόλες, αλδεΐδες

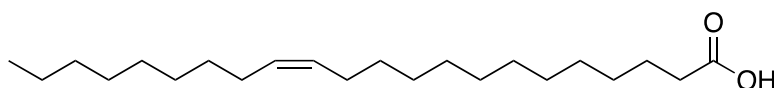
Εδώ θα πρέπει να τονίσουμε ότι ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής του ηλιελαίου (ψυχρή έκθλιψη ή εκχύλιση με οργανικό διαλύτη), αλλάζει και το πτητικό προφίλ, ενώ ταυτόχρονα οι διάφορες κατεργασίες που υφίστανται οι σπόροι του φυτού (π.χ. ήπια θερμική κατεργασία, mild roasting) επίσης επηρεάζουν τα διαφορετικά είδη ενώσεων που παρατηρούνται στο πτητικό προφίλ. Πιο συγκεκριμένα, διάφορα θρεπτικά μικροσυστατικά που έχουν σημαντικά οφέλη στην υγεία των καταναλωτών χάνονται σε διάφορα στάδια προθέρμανσης κατά τη διάρκεια του ραφινάρισματος. Τέτοια συστατικά είναι τοκοφερόλες και πολυφαινόλες που μπορεί να καταστραφούν σε διάφορα στάδια απο-αρωματοποίησης. (Keszler et al., 2000; Martinčič et al., 2008)

1.3. Έλαιο κανόλα (κραμβέλαιο)

Το έλαιο κανόλα παράγεται από φυτά του γένους *Brassica* (Εικόνα 1) που ανήκουν στην οικογένεια των κραμβοειδών (οικογένεια λάχανου), και πιο συγκεκριμένα από τους σπόρους του. Στο παρελθόν, το ενδιαφέρον για το συγκεκριμένο έλαιο ήταν σχετικά περιορισμένο, καθώς διάφορες ποικιλίες του φυτού έδιναν έλαιο με μεγάλη περιεκτικότητα σε ερουκικό οξύ (Εικόνα 2) το οποίο προκαλεί καρδιακά προβλήματα. (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM) et al., 2016) Μάλιστα, ενώ το ερουκικό οξύ μπορεί να περιέχεται ως και ~50% στο κραμβέλαιο, νέες ποικιλίες που έχουν αναπτυχθεί κατόπιν περιορισμών από την Ευρωπαϊκή Ένωση και τον Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων των Ηνωμένων Πολιτειών περιέχουν ελάχιστη ποσότητα ερουκικού οξέος (ανώτερο επιτρεπόμενο όριο 2%).



Εικόνα 1. Άνθη του φυτού ελαιοκράμβη από όπου παράγεται το λάδι κανόλα (κραμβέλαιο).

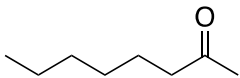
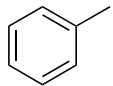

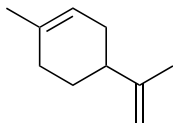
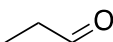
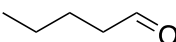
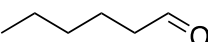
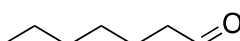
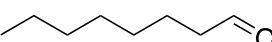
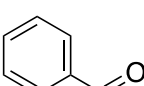
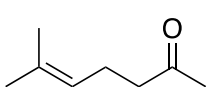


Εικόνα 2. Ερουκικό οξύ.

Όσον αφορά το πτητικό προφίλ, το κραμβέλαιο εμφανίζει μεγάλη ποικιλία ενώσεων. Τα κυριότερα συστατικά εμφανίζονται παρακάτω (Πίνακας 3) (Coughlan et al., 2023; Jia et al., 2020; Matheis & Granvogl, 2019; Petersen et al., 2012; Xu et al., 2017):

Πίνακας 3. Κυριότερες πτητικές ενώσεις στο κραμβέλαιο

Συντακτικός τύπος πτητικού συστατικού	Σχετική μοριακή μάζα (g·mol ⁻¹)	Ονομασία
	60,05	οξικό οξύ
	74,08	προπανικό οξύ
	116,16	εξανοϊκό οξύ
	88,15	1-πεντανόλη
	102,18	1-εξανόλη
	86,13	1-πεντεν-3-όλη

	128,22	2-οκτανόνη
	92,14	τολουόλιο
	62,13	διμεθυλο σουλφίδιο
	136,24	λεμονένιο
	58,08	προπανάλη
	86,12	πεντανάλη
	100,16	εξανάλη
	114,19	επτανάλη
	128,22	οκτανάλη
	106,12	βενζαλδεϋδη
	126,20	6-μεθυλο-5-επτεν-2-όνη

Η πληθώρα ενώσεων που απαντώνται στο πτητικό προφίλ ανήκουν σε διαφορετικές χαρακτηριστικές ομάδες και έτσι επηρεάζουν τις οργανοληπτικές – οσφρητικές ιδιότητες με διαφορετικό τρόπο. Για παράδειγμα, τα καρβοξυλικά οξέα δίνουν όξινη γεύση και δηκτική οσμή, οι αλδεϋδες δίνουν οσμή γρασιδιού, ενώ οι κετόνες δίνουν φρουτώδη αίσθηση. (Coughlan et al., 2023)

1.4. Καλαμποκέλαιο (αραβοσιτέλαιο)

Το καλαμποκέλαιο είναι πολύ σημαντικό έλαιο για το τηγάνισμα τροφίμων και παράγεται κυρίως μέσω εκχύλισης με διαλύτη από το καλαμπόκι (Εικόνα 3). Παράγεται από την έκθλιψη του καρπού, ενώ συνήθως υφίσταται διάφορες κατεργασίες προκειμένου να ραφινარიστεί.



Εικόνα 3. Καρπός αραβοσίτου (καλαμπόκι) και το έλαιο που παράγεται.

Ακόμη, το καλαμποκέλαιο εμφανίζει υψηλό σημείο καπνού (smoke point) σε σχέση με άλλα έλαια (Πίνακας 4) και έτσι έχει μεγάλη εμπορική σημασία για τη βιομηχανία τροφίμων και την εστίαση.

Πίνακας 4. Σημείο καπνού των ελαίων της παρούσας εργασίας

Έλαιο	Σημείο καπνού (°C)
ελαιόλαδο	193
ηλιέλαιο	227
κραμβέλαιο	204
καλαμποκέλαιο	232
σογιέλαιο	238

Όπως και στα άλλα έλαια που αναφέρθηκαν νωρίτερα, το πτητικό προφίλ του καλαμποκελαίου περιλαμβάνει πληθώρα ενώσεων (Kim et al., 2022) (Πίνακας 5):

Πίνακας 5. Κυριότερες πτητικές ενώσεις στο καλαμποκέλαιο

Συντακτικός τύπος πτητικού συστατικού	Σχετική μοριακή μάζα ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Ονομασία
	86,18	εξάνιο
	112,22	trans-2-οκτένιο
	112,17	trans-2-επτενάλη

<chem>CCCCCO</chem>	88,15	1-πεντανόλη
<chem>CCCCCC</chem>	100,21	επτάνιο
<chem>CCCCCC=O</chem>	114,19	επτανάλη

Λόγω της ευρέως διαδεδομένης χρήσης του ως έλαιο τηγανίσματος και του υψηλού σημείο καπνού του, το καλαμποκέλαιο υφίσταται διάφορες αλλοιωτικές διεργασίες σε υψηλή θερμοκρασία, με τα κύρια παραπροϊόντα που εμφανίζονται να είναι διάφορες αλδεϋδες. Γι' αυτό το λόγο, το πτητικό προφίλ του καλαμποκελαίου είναι καλά μελετημένο, όπως θα αναλυθεί και στη συνέχεια.

1.5. Σογιέλαιο

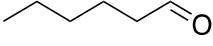
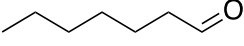
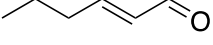
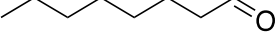
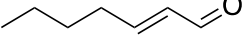
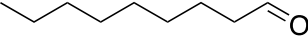
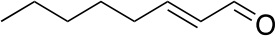
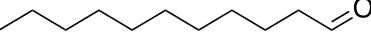
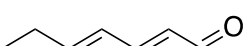
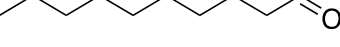
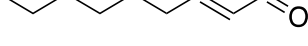
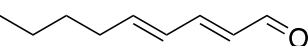
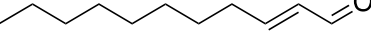
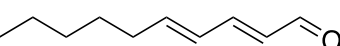
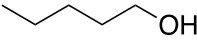
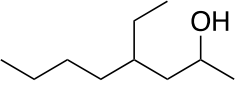
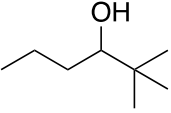
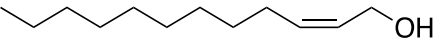
Το έλαιο που απομονώνεται από τον καρπό του ψυχανθές φυτού σόγια (Εικόνα 4, *Glycine max*) αποτελεί ένα ευρέως διαδεδομένο έλαιο που χρησιμοποιείται στη μαγειρική, ενώ ταυτόχρονα αποτελεί το δεύτερο κατά σειρά πιο καταναλισκόμενο έλαιο παγκοσμίως μετά το φοινικέλαιο. (Awogbemi et al., 2019)

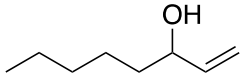
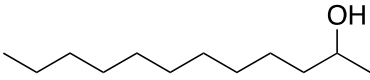
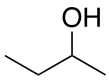
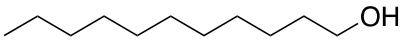
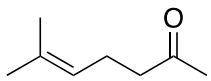
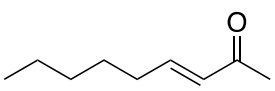
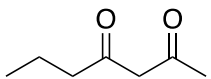
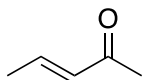
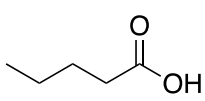
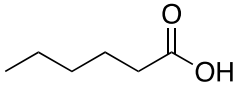
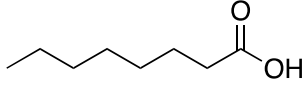
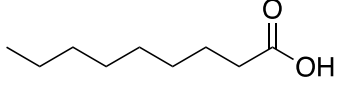
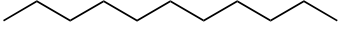

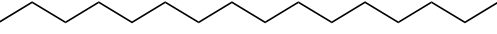
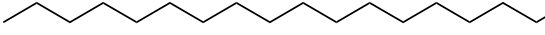
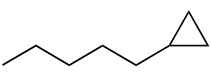
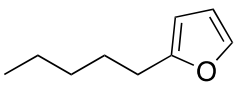


Εικόνα 4. Το φυτό σόγια (αριστερά), οι σπόροι του (μέση), και το τελικό έλαιο (δεξιά).

Το σογιέλαιο είναι πολύ διαδεδομένο λόγω της ευρείας καλλιέργειας της σόγιας και της υψηλής απόδοσης της καλλιέργειας αυτής, καθιστώντας την παραγωγή σογιελαίου συμφέρουσα από οικονομική άποψη. Έχοντας σχετικά ουδέτερη γεύση, είναι πολύ εύχρηστο στη μαγειρική, ενώ και αυτό περιέχει λιπαρά οξέα απαραίτητα για τον οργανισμό. Γι' αυτούς τους λόγους, η ανάλυση του πτητικού προφίλ του σογιελαίου είναι σημαντική για τη μελέτη των ιδιοτήτων του και των ορίων αντοχής του σε διάφορες συνθήκες κατά την αποθήκευση. Τα κυριότερα συστατικά του πτητικού προφίλ του σογιελαίου συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6) (Liu et al., 2020):

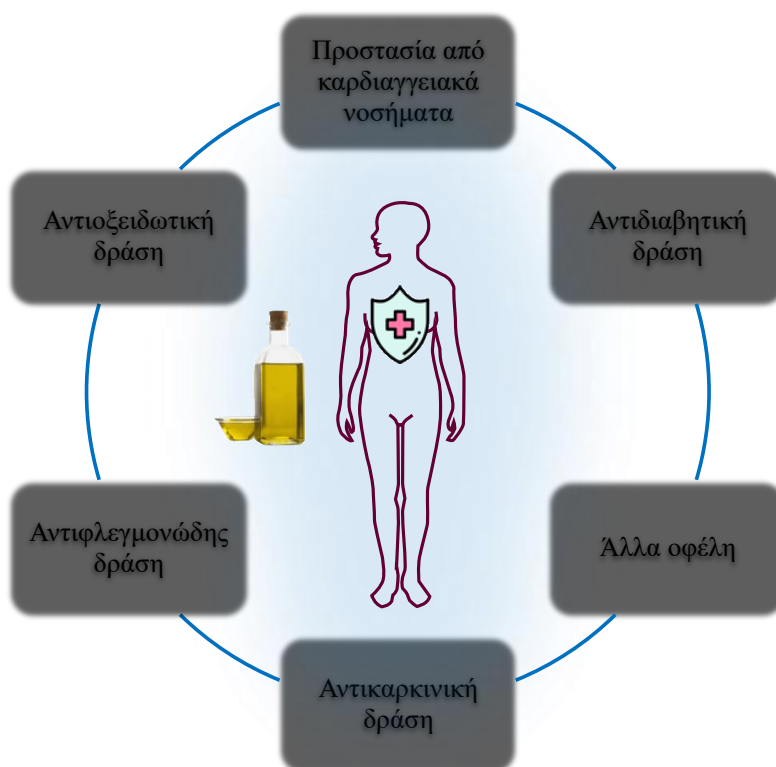
Πίνακας 6. Κυριότερες πτητικές ενώσεις στο σογιέλαιο

Συντακτικός τύπος πτητικού συστατικού	Σχετική μοριακή μάζα (g·mol ⁻¹)	Ονομασία
	100,16	εξανάλη
	114,19	επτανάλη
	98,15	trans-2-εξενάλη
	128,22	οκτανάλη
	112,17	trans-2-επτενάλη
	142,24	εννεανάλη
	126,20	trans-2-οκτενάλη
	170,30	ενδεκανάλη
	110,16	trans-2,4- επταδιενάλη
	156,27	δεκανάλη
	140,23	trans-2-εννεανάλη
	138,21	trans-2,4- εννεαδιενάλη
	168,28	trans-2-ενδεκενάλη
	152,24	trans-2,4- δεκαδιενάλη
	88,15	1-πεντανόλη
	158,29	4-αιθυλο-2- οκτανόλη
	130,23	2,2-διμεθυλο-3- εξανόλη
	184,32	cis-2-δωδεκενόλη

	128,22	1-οκτεν-3-όλη
	186,34	2-δωδεκανόλη
	74,12	2-βουτανόλη
	172,31	1-ενδεκανόλη
	126,20	6-μεθυλο-5-επτεν-2- όνη
	140,23	3-εννεαν-2-όνη
	128,17	2,4-επτανοδιόνη
	84,12	3-πεντεν-2-όνη
	102,13	πεντανοϊκό οξύ
	116,16	εξανοϊκό οξύ
	144,21	οκτανοϊκό οξύ
	158,24	εννεανοϊκό οξύ
	156,31	ενδεκάνιο
	198,39	δεκατετράνιο
	226,45	δεκαεξάνιο
	268,53	δεκαεννεάνιο
	112,22	πεντυλο- κυκλοπροπάνιο
	138,21	2-πεντυλο-φουράνιο

1.6. Βιολογική σημασία των συστατικών πτητικού προφίλ

Όπως προαναφέρθηκε, το πτητικό προφίλ κάθε ελαίου έχει μοναδικές ιδιότητες που αποτελούν το δακτυλικό του αποτύπωμα. Αν και το αποτέλεσμα του πτητικού προφίλ περιγράφεται με όρους όπως «άρωμα», «γεύση», «επίγευση», «νότες», τα επιμέρους πτητικά συστατικά διαθέτουν και άλλες ευεργετικές ιδιότητες. Η χημική ανάλυση διάφορων ελαίων έχει αποκαλύψει την παρουσία λιπαρών οξέων, φυτοστερολών, σκουαλενίου, καροτενοειδών, φαινολικών, καθώς και φωσφολιπιδίων. Εφόσον το κάθε έλαιο έχει μοναδικές ιδιότητες με βάση τα πτητικά αλλά και τα μη πτητικά συστατικά του, η ανάλυση του πτητικού προφίλ αποτελεί μέθοδο διασφάλισης της ποιότητας και της αυθεντικότητας του ελαίου ώστε να επιτυγχάνεται η διάθεση υψηλής ποιότητας προϊόντων στον καταναλωτή. Ακόμη, με βάση τις διατροφικές συνήθειες και ανάγκες κάθε καταναλωτικής ομάδας, έχοντας ταυτοποιήσει το πτητικό προφίλ διασφαλίζεται ισορροπημένη διατροφή υψηλής προστιθέμενης αξίας για τον καταναλωτή (Σχήμα 3). (Mannucci et al., 2023; Tian et al., 2023)



Σχήμα 3. Οφέλη στον οργανισμό και την υγεία από την κατανάλωση ελαίων.

Διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες που υφίστανται τα έλαια κατά την προετοιμασία φαγητού και ειδικότερα κατά το τηγάνισμα (deep frying) οδηγούν σε μεταβολή της σύστασης του πτητικού προφίλ. Τέτοιες διεργασίες είναι οξειδώσεις, υδρολύσεις, καθώς και πολυμερισμοί. Ταυτόχρονα όμως, συμβαίνουν και παράπλευρες αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό πτητικών και μη χημικών ενώσεων που αλλοιώνουν τις οργανοληπτικές και διατροφικές ιδιότητες του ελαίου, ενώ μπορεί και να το καθιστούν ακατάλληλο για κατανάλωση. (Choe & Min, 2007; Molina-Garcia et al., 2017; Q. Zhang et al., 2012) Την ίδια στιγμή επηρεάζεται ο χρόνος ζωής των ελαίων και σχηματίζονται μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες ενώσεις όπως είναι οι αλδεϋδες. Οι αλδεϋδες ενώ σε μικρές ποσότητες στο πτητικό προφίλ των ελαίων προσδίδουν ιδιαίτερες χαρακτηριστικές οσμές και γεύσεις, σε αυξημένες ποσότητες που εμφανίζονται κατά τη μεταβολή του πτητικού προφίλ, αποτελούν επικίνδυνους παράγοντες για την υγεία του ανθρώπου καθώς επιδρούν στον οργανισμό με μεταλλαξιογόνο τρόπο αντιδρώντας με αμινομάδες ($-NH_2$) των πρωτεϊνών. (Katragadda et al., 2010)

2. Αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του πτητικού προφίλ σε έλαια

2.1. Ομαδοποίηση των πτητικών συστατικών

Από την παράθεση των διαφόρων συστατικών χημικών ενώσεων του πτητικού προφίλ διαφόρων ελαίων που έγινε στο 1^ο κεφάλαιο της παρούσας διπλωματικής, εύκολα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι υπάρχουν αρκετές οργανικές ενώσεις που ανήκουν στις ίδιες ομόλογες σειρές. Με άλλα λόγια, σε όλα τα έλαια εμφανίζονται παρόμοιες χημικές ενώσεις, που διαθέτουν ίδιες χαρακτηριστικές ομάδες και προσδίδουν στο πτητικό προφίλ και κατά συνέπεια στο ίδιο το έλαιο τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του, όσον αφορά την αυθεντικότητα και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.

Παρατηρούμε λοιπόν χημικές ενώσεις που εμπίπτουν στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Υδρογονάνθρακες: κορεσμένους (αλκάνια, παραφίνες), ακόρεστους (αλκένια – ολεφίνες), αρωματικές ενώσεις (π.χ. τολουόλιο)
- Αλκοόλες
- Αλδεΐδες
- Κετόνες
- Τερπενοειδή και φουράνια
- Καρβοξυλικά οξέα

Από κάθε κατηγορία συναντούμε τόσο κορεσμένες, όσο και ακόρεστες ενώσεις, ενώ απαντώνται και ισομερείς ενώσεις που μπορεί να είναι ευθύγραμμες ή και διακλαδισμένες.

Παρότι η πολύ μεγάλη ποικιλία των ενώσεων μπορεί να υποδεικνύει εν πρώτοις ότι η πολυπλοκότητα του πτητικού προφίλ είναι ανασταλτικός παράγοντας για την εις βάθος μελέτη αυτού, στην πραγματικότητα όμως η αλματώδης εξέλιξη των αναλυτικών μεθόδων έχει συνεισφέρει σε τεράστιο βαθμό στην ανάλυση και πιστοποίηση των τροφών μέσω της ανάλυσης των διαφόρων πτητικών προφίλ, με απώτερο στόχο τη διασφάλιση και προστασία της υγείας των καταναλωτών. (Medina et al., 2019; Mota et al., 2021)

2.2. Μεταβολή των πτητικών συστατικών σε διάφορες συνθήκες

Όπως είναι αναμενόμενο, τα φυτικά έλαια που προορίζονται για χρήση στη μαγειρική υφίστανται διάφορα είδη αλλοιώσεων. Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα μας απασχολήσουν δύο είδη χημικών μεταβολών στα έλαια που με τη σειρά τους οδηγούν σε μεταβολή του πτητικού προφίλ του εκάστοτε ελαίου: η αλλοίωση που προκύπτει από την αποθήκευση του ελαίου ως την κατανάλωσή του, καθώς και η αλλοίωση που

υφίστανται τα έλαια κατά τη χρήση τους ως έλαια τηγανίσματος, δηλαδή η θερμική αλλοίωση λόγω υψηλών θερμοκρασιών.

Η απαίτηση των καταναλωτών στις σύγχρονες κοινωνίες για υγιεινά έλαια καθορίζει τρία επιθυμητά χαρακτηριστικά που πρέπει να διαθέτουν τα έλαια:

- Το έλαιο που αξιοποιείται για μαγειρική πρέπει να αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες και να εμφανίζει σταθερότητα ώστε να επαναχρησιμοποιείται για οικονομία.
- Το έλαιο θα πρέπει να εμφανίζει σταθερότητα στη θέρμανση ώστε οι τυχόν αλλαγές που παρουσιάζει να μην επηρεάζουν τις θρεπτικές και οργανοληπτικές ιδιότητες της τελικής τροφής.
- Το έλαιο θα πρέπει να μην παράγει τοξικά πτητικά παραπροϊόντα κατά τη χρήση του στη μαγειρική, μιας που σε κλειστούς χώρους οι πτητικές οργανικές ενώσεις αποτελούν σημαντικό παράγοντα ατμοσφαιρικής ρύπανσης και θέμα υγιεινής και ασφάλειας για εσωτερικούς χώρους.

Κατά την αποθήκευσή τους, τα έλαια είναι εκτεθειμένα σε δύο κύριους παράγοντες που επιφέρουν μεταβολές στη σύστασή τους: το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (αέρας) και το φως. Η παρατεταμένη επαφή με τους δύο αυτούς παράγοντες επηρεάζει το χρόνο ζωής του προϊόντος (shelf life), ενώ μπορεί να αποτελέσει παράγοντα κινδύνου ή να μην προσφέρει την ίδια διατροφική αξία με το αναλλοίωτο έλαιο. Η αυτοοξείδωση και η φωτοεπαγόμενη οξείδωση των βρώσιμων ελαίων που οφείλεται σε διαφορετικές ενεργές μορφές του οξυγόνου (απλής κατάστασης, singlet state, $^1\text{O}_2$ και τριπλής κατάστασης, triplet state, $^3\text{O}_2$) είναι οι δύο παράγοντες που επιφέρουν αλλοίωση στη γεύση και την εμφάνιση τοξικών ενώσεων. (Madhujith & Sivakanthan, 2018) Η αυτοοξείδωση των λιπιδίων περιλαμβάνει εν συντομία τρεις φάσεις: της έναρξης, της διάδοσης, και του τερματισμού, ενώ αφορά το σχηματισμό ριζών που προκύπτουν από απόσπαση ρίζας υδρογόνου ($\text{H}\cdot$) από ένα λιπίδιο. Στη συνέχεια, αυτή η ρίζα αντιδρά με άλλα μόρια και προκύπτουν υδροϋπεροξειδία της μορφής (λιπίδιο-OOH) και άλλες ρίζες που συνεχίζουν τις αντιδράσεις αλλοίωσης. Η φωτοοξείδωση αφορά τη δημιουργία οξυγόνου τριπλής κατάστασης μέσω κάποιου φωτοευαίσθητοποιητή που είναι παρών στο έλαιο, το οποίο ενεργό οξυγόνο στη συνέχεια οδηγεί σε φωτοχημικές αντιδράσεις που επιφέρουν περαιτέρω αλλοίωση. Για παράδειγμα, η συγκριτική μελέτη (Maszewska et al., 2018) ραφινρισμένων ελαίων ανάμεσα στα οποία και το καλαμποκέλαιο, συνέκρινε τη σταθερότητα κατά τον 1^ο και 12^ο μήνα αποθήκευσης

και παρατηρήθηκε μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας περίπου κατά 30% για τα έλαια υπό μελέτη στον 12^ο μήνα αποθήκευσης.

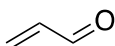
Περνώντας στη διαδικασία τηγανίσματος, τα έλαια υπό μελέτη χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως έλαια στη μαγειρική, οπότε είναι επιτακτική η ανάγκη για τη μελέτη των μονοπατιών αποικοδόμησης των ελαίων σε υψηλή θερμοκρασία που εφαρμόζεται στο τηγάνισμα ώστε να διασφαλιστεί η αυθεντικότητα και ποιότητά τους. Σε υψηλή θερμοκρασία επιταχύνονται οι διεργασίες οξείδωσης που λαμβάνουν χώρα με χαμηλότερη ταχύτητα σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ ευνοείται η διάσπαση των τριγλυκεριδίων και διάφορων πτητικών συστατικών του ελαίου, όπως εστέρες, αλκοόλες, αλδεΐδες που δίνουν στο έλαιο το χαρακτηριστικό άρωμα και γεύση. Ταυτόχρονα, μέσω αντιδράσεων τύπου Maillard και με την παρουσία σακχάρων στο έλαιο ακόμη και σε ίχνη, δημιουργούνται νέα πτητικά συστατικά που προσδίδουν διαφορετικές οργανοληπτικές ιδιότητες και μεταβάλλουν το πτητικό προφίλ. Τα νέα πτητικά ενδέχεται να προσδίδουν δυσάρεστες ιδιότητες, με τη χαρακτηριστική μυρωδιά και γεύση «καμένου». Εφόσον το θερμό έλαιο έρχεται και σε επαφή με τροφή που υφίσταται μαγείρεμα, διάφορα πτητικά συστατικά ενσωματώνονται στο έλαιο ή και αλληλεπιδρούν με αυτό. Πιο ειδικά, τα έλαια με υψηλές περιεκτικότητες σε ακόρεστα λιπαρά οξέα υφίστανται πιο εύκολα αντιδράσεις αποικοδόμησης λόγω της σχετικής χημικής δομής τους.

Μελέτη για διάφορα έλαια υπό θέρμανση στους 180 °C για τηγάνισμα πατάτας για 60 min (Multari et al., 2019), κατέδειξε ότι το σογιέλαιο παρουσίασε το υψηλότερο επίπεδο υπεροξειδίων στο τέλος της θερμικής κατεργασίας, ενώ ταυτόχρονα το ηλιέλαιο εμφάνισε σημαντική μείωση στα ολικά τερπένια – παρότι είχε το μεγαλύτερο ποσοστό αρχικά – και αξιοσημείωτη αύξηση στις ολικές αλδεΐδες.

Σε άλλη εργασία που αφορούσε τη διερεύνηση συσχέτισης σημείου καπνού (smoke point) και χημικών χαρακτηριστικών που σχετίζονται με τη σταθερότητα του ελαίου κατά τη θέρμανση (Guillaume et al., 2018), έγινε μελέτη ελαίων μεταξύ των οποίων και εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, όπου τα έλαια θερμάνθηκαν στους 240 °C και παρέμειναν στους 180 °C για 6 h. Αξιολογήθηκαν χαρακτηριστικά ποιότητας όπως σύσταση σε πολικά συστατικά και παραπροϊόντα οξείδωσης και απεδείχθη ότι το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο εμφάνισε τα χαμηλότερα επίπεδα προϊόντων αποικοδόμησης χάρη στη σύστασή του σε λιπαρά οξέα και αντιοξειδωτικό περιεχόμενο που του επέτρεψαν να μείνει σταθερό

υπό παρατεταμένη θέρμανση. Υπό τις συνθήκες μελέτης, δεν φάνηκε να υπάρχει ευθύς συσχετισμός σημείου καπνού – σταθερότητα υπό θέρμανση για το εκάστοτε έλαιο.

Είναι γνωστό και τεκμηριωμένο στη βιβλιογραφία ότι οι αλδεϋδες αποτελούν μία σημαντική κατηγορία ενώσεων που εμφανίζονται στο πτητικό προφίλ των ελαίων κατά τη θερμική κατεργασία του μαγειρέματος. (Katragadda et al., 2010) Οι αλδεϋδες αυτές με τη χαρακτηριστική ομάδα του καρβονυλίου (RCH=O , R: οργανική αλυσίδα) παρουσιάζουν έντονο ενδιαφέρον για μελέτη, διότι παρουσιάζουν μεταλλαξιογόνο και καρκινογόνο δράση, αφού μπορούν να αντιδράσουν με ελεύθερα αμινο- άκρα (R-NH_2) αμινοξέων του οργανισμού που βρίσκονται σε πρωτεΐνες, με κυριότερο εκπρόσωπο την ακρολεΐνη (Εικόνα 5). Υψηλά επίπεδα ατμών ακρολεΐνης προκύπτουν κατά το τηγάνισμα από πληθώρα ελαίων που χρησιμοποιούνται στη μαγειρική, οπότε η ανάγκη για προστασία του καταναλωτή καταδεικνύει τη σημασία της μελέτης του πτητικού προφίλ του ελαίου σε όλα τα στάδια, από την παραγωγή του με διάφορες μεθόδους, την αποθήκευση, ως και την κατανάλωση.



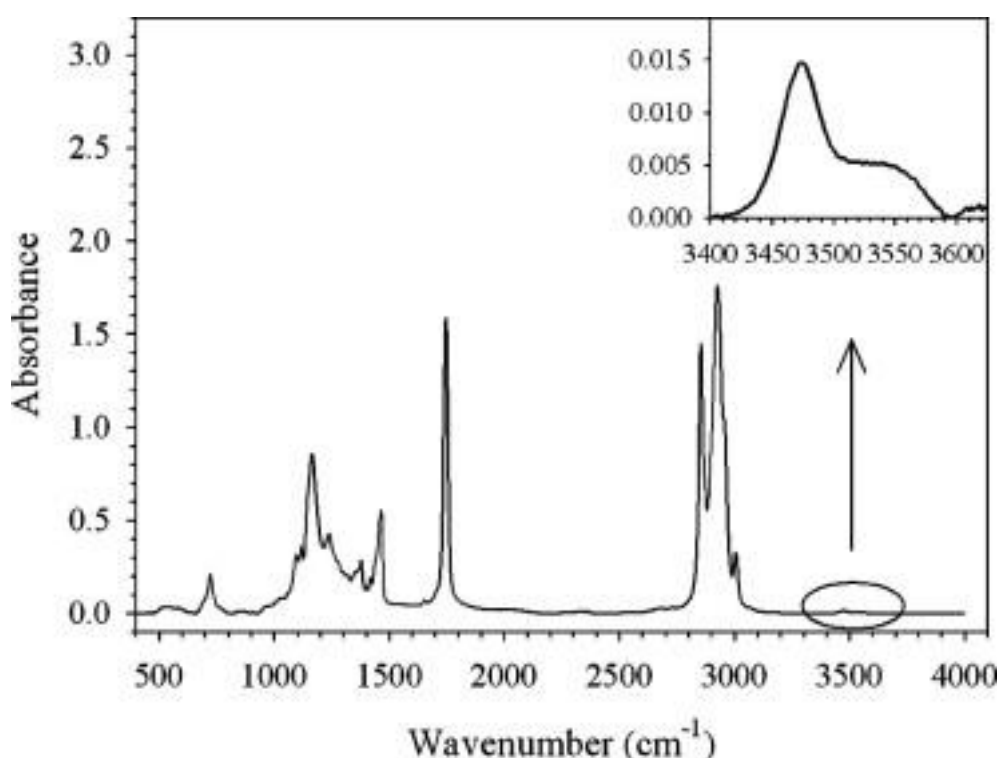
Εικόνα 5. Συντακτικός τύπος της ακρολεΐνης

2.3. Δονητική φασματοσκοπία

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR, InfraRed spectroscopy) καθώς και η εξέλιξή της μετά από μετασχηματισμούς Fourier στο σήμα (FT-IR) αποτελεί ένα από τα ισχυρά φασματοσκοπικά εργαλεία για την ανάλυση του πτητικού προφίλ των εδώδιμων ελαίων. Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στις δονητικές μεταπτώσεις μορίων που λαμβάνουν χώρα κατά τις δονήσεις, περιστροφές, εκτάσεις δεσμών και κάμψεις γωνιών που αφορούν κάθε μόριο. Το υπέρυθρο φάσμα, δε, χωρίζεται σε περιοχές που περιέχουν το «δακτυλικό αποτύπωμα» κάθε ένωσης. Με άλλα λόγια, οι χαρακτηριστικές ομάδες που φέρουν τα συστατικά του πτητικού προφίλ μπορούν να αναγνωριστούν ποιοτικά με χρήση της εν λόγω φασματοσκοπίας. (Rohman, 2017) Λόγω της πολυπλοκότητας των φασμάτων που λαμβάνονται από τα έλαια, αξιοποιούνται μέθοδοι χημειομετρίας η οποία περιλαμβάνει την εφαρμογή στατιστικής και μαθηματικών για να εξαχθούν οι σχετικές πληροφορίες από τα διαθέσιμα πειραματικά φασματοσκοπικά αποτελέσματα. (Vlachos et al., 2006) Η τεχνική αυτή παρουσιάζει τα πλεονεκτήματα του χαμηλού κόστους, της ταχύτητας λήψης μετρήσεων, της επαναληψιμότητας, και της ελάχιστης προεργασίας δειγμάτων και μη

χρήσης περαιτέρω διαλυτών και χημικών αντιδραστηρίων. Ωστόσο, παρουσιάζει δυσκολία στην ανάλυση των δεδομένων λόγω της παρουσίας αρκετών ενώσεων που περιπλέκει το φάσμα.

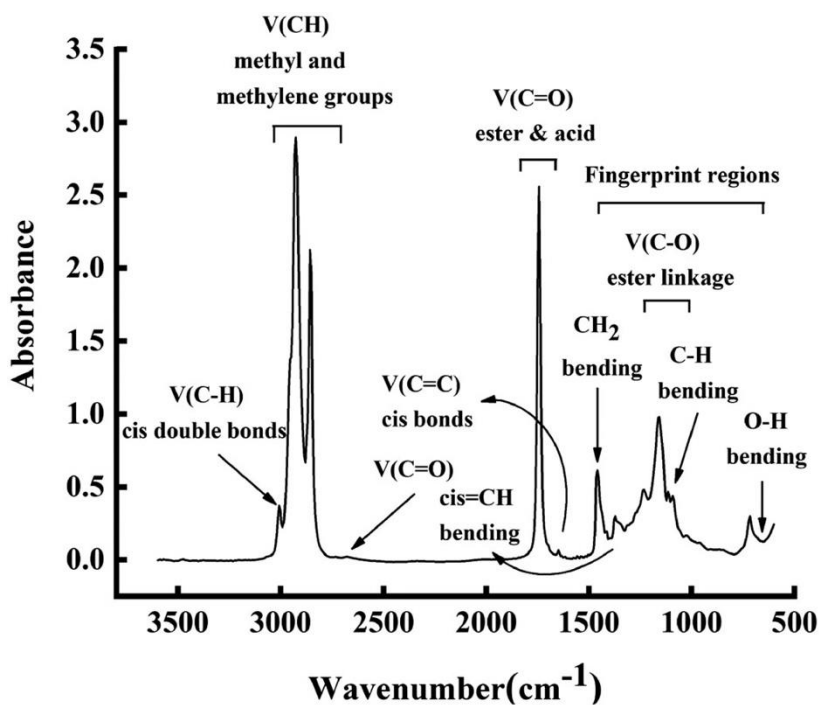
Το φάσμα FT-IR εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου παρατίθεται στη συνέχεια (Εικόνα 6) (Navarra et al., 2011). Σε άξονες απορρόφησης – κυματαριθμών παρατηρούνται δύο κύριες ενδιαφέρουσες περιοχές: $700 - 1500\text{ cm}^{-1}$ που αφορούν εκτάσεις διπλών δεσμών και $>2500\text{ cm}^{-1}$ που εμφανίζονται εκτάσεις δεσμών C – H και O – H των αλειφατικών ενώσεων και καρβοξυλικών οξέων.



Εικόνα 6. FT-IR φάσμα εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου πριν από θερμική κατεργασία. (Navarra et al., 2011)

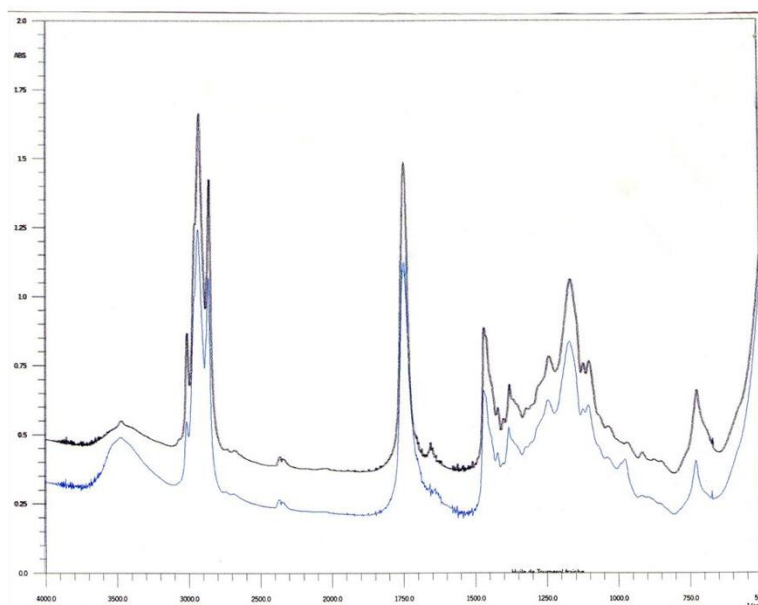
Κατά τη μελέτη του φάσματος υπό θέρμανση στους $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 35 ημέρες, παρατηρούνται ορισμένες φασματικές μεταβολές στις ταινίες στην περιοχή των 3550 cm^{-1} . Αυτές οι μεταβολές είναι ενδεικτικές για το σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων που αφορούν τα πρώτα στάδια της θερμικής αλλοίωσης και στη συνέχεια από περαιτέρω αντιδράσεις οδηγούν στο σχηματισμό προϊόντων οξείδωσης, όπως αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες.

Στην Εικόνα 7 παρατίθεται το FT-IR φάσμα εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου από τη βιβλιογραφία με αναγραφή των χαρακτηριστικών περιοχών του φάσματος.



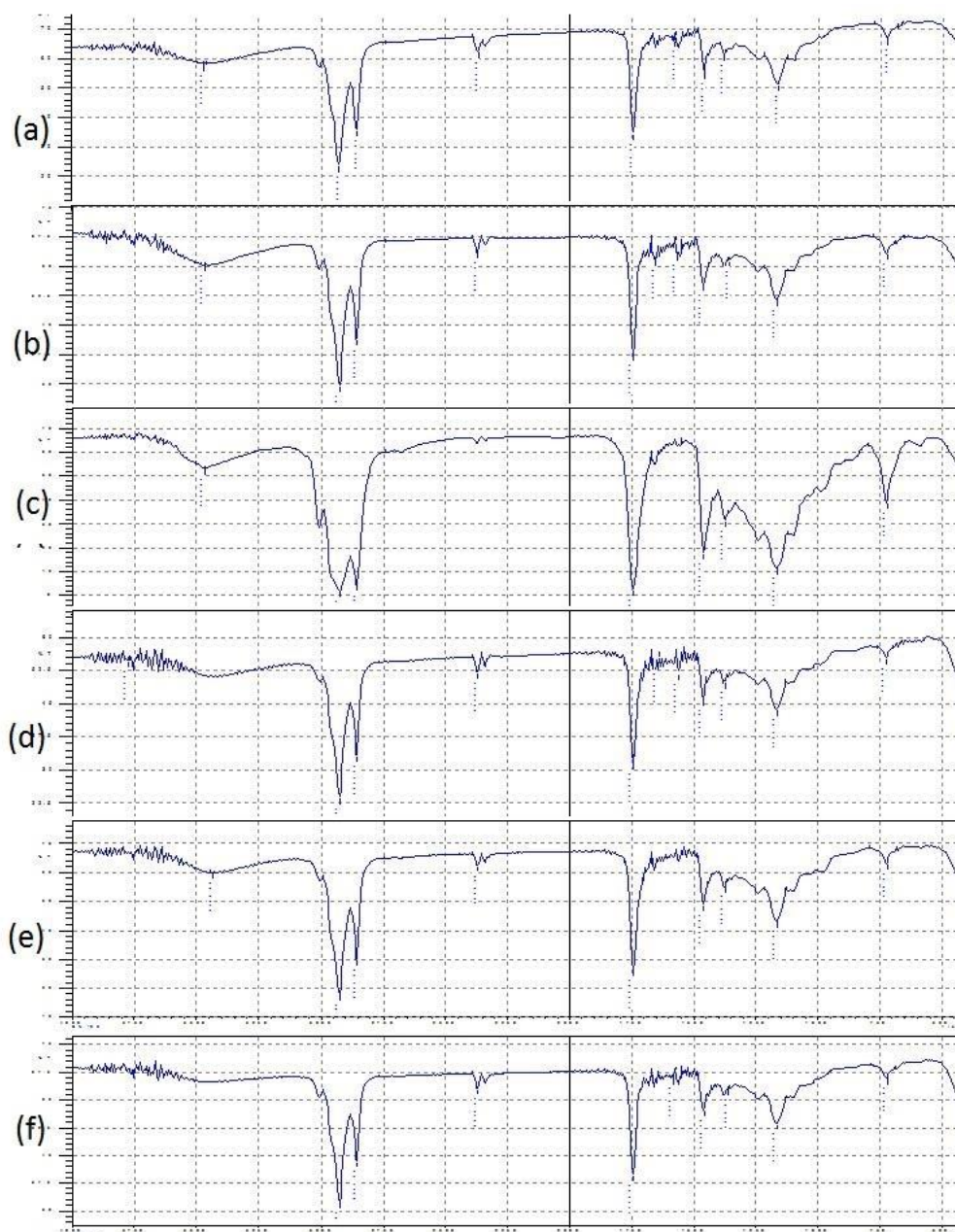
Εικόνα 7. FT-IR φάσμα εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου (Mousa et al., 2022).

Όσον αφορά το ηλιέλαιο, μελέτη του υπέρυθρου φάσματος (Sadoudi et al., 2014) (Εικόνα 8) δείχνει ότι με θέρμανση στους ~100 °C παρουσιάζεται αύξηση της έντασης στην περιοχή της έκτασης του δεσμού C=O των αλδεϋδών (1739 και 1724 cm⁻¹) και C=O των κετονών (1724 και 1709 cm⁻¹).



Εικόνα 8. FT-IR φάσμα φρέσκου (μπλε ίχνος) και οξειδωμένου (μαύρο ίχνος) ηλιελαίου. (Sadoudi et al., 2014)

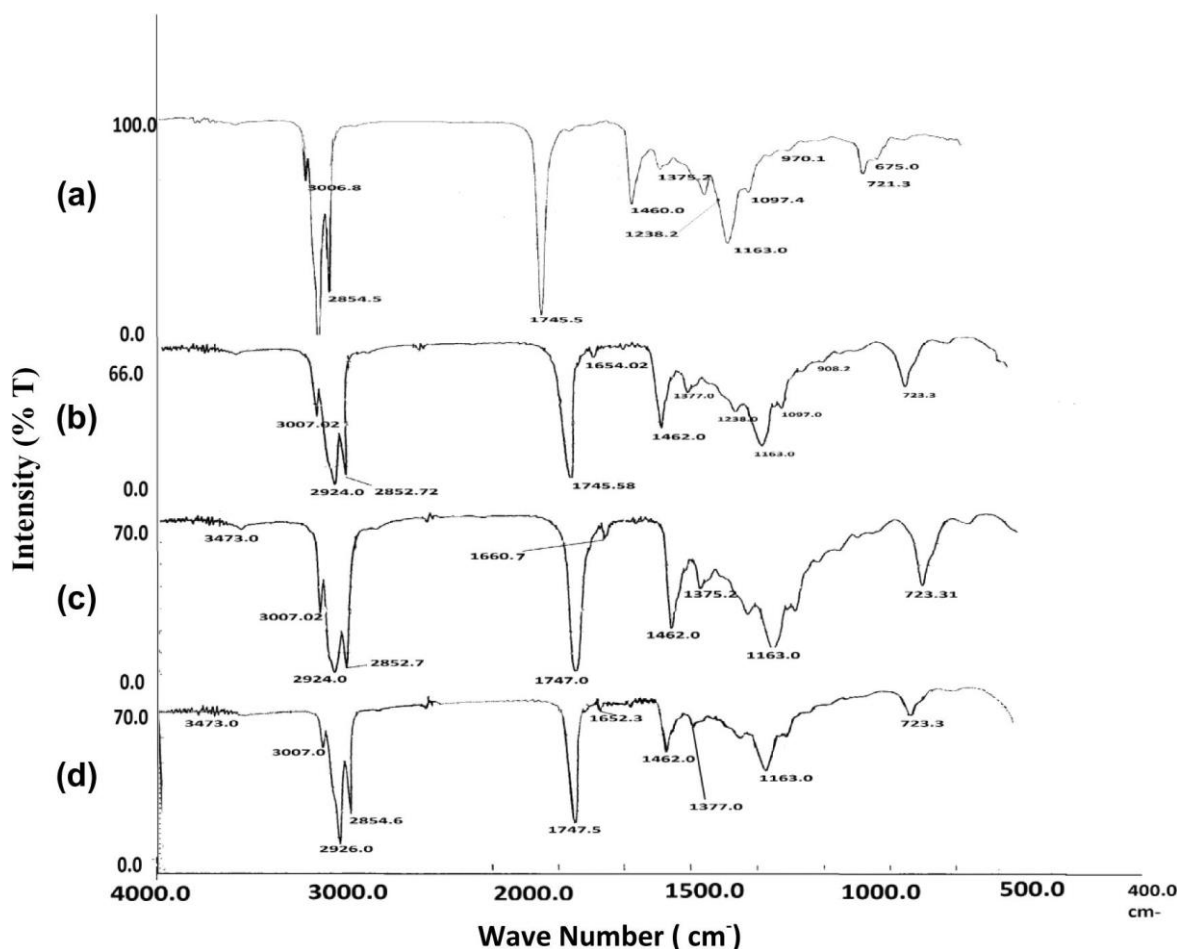
Διερεύνηση της σταθερότητας του κραμβελαίου με χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου (Naz & Saeed, 2018), συγκρίνει τα φάσματα FT-IR σε διάφορες θερμοκρασίες ενδιαφέροντος (Εικόνα 9).



Εικόνα 9. FT-IR φάσμα κραμβελαίου σε (a) θερμοκρασία δωματίου, (b) 60 °C, (c) σημείο βρασμού (d) μετά από το πρώτο τηγάνισμα, (e) μετά το τρίτο τηγάνισμα, (f) μετά το πέμπτο τηγάνισμα. (Naz & Saeed, 2018)

Τα φάσματα παρουσιάζουν διάφορες αλλαγές στην περιοχή $2500 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ (αριστερή περιοχή του φάσματος) και $1000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ (δεξιά περιοχή του φάσματος) που οφείλονται σε εμφάνιση υδροϋπεροξειδίων.

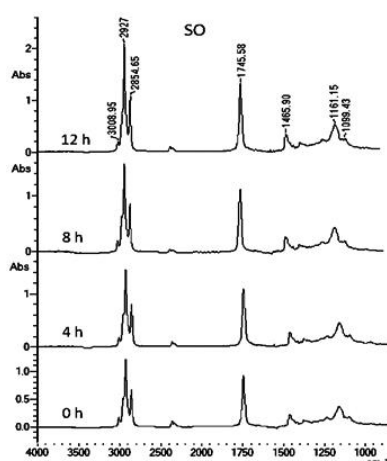
Για το καλαμποκέλαιο, η εικόνα είναι παρόμοια, με το φάσμα υπερύθρου (Εικόνα 10) να καταδεικνύει τις μεταβολές στο έλαιο μετά από έκθεση σε θέρμανση. (Zahir et al., 2017)



Εικόνα 10. FT-IR φάσμα καλαμποκέλαιου (a) στους 35 °C, (b) στο σημείο βρασμού, (c) μετά το πρώτο τηγάνισμα, (d) στο τρίτο τηγάνισμα. (Zahir et al., 2017)

Μετά από θέρμανση στο σημείο βρασμού και κατά επαναλαμβανόμενη χρήση σε τηγάνισμα, εμφανίζεται μία κορυφή στους $\sim 1728 \text{ cm}^{-1}$ η οποία αποδίδεται σε δόνηση δεσμού καρβονυλίου $\text{C}=\text{O}$ από κάποια αλδεΐδη που σχηματίζεται που όπως είδαμε αποτελεί προϊόν οξείδωσης και μεταβολής του πτητικού προφίλ. Η εν λόγω κορυφή επικαλύπτεται με τη δόνηση $\text{C}=\text{O}$ του τριγλυκεριδίου στους 1746 cm^{-1} .

Όσον αφορά το σογιέλαιο (Ali et al., 2019), παρατεταμένη θέρμανση στους $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Εικόνα 11) οδηγεί σε μεταβολή της εικόνας του φάσματος. Πιο συγκεκριμένα, η ένταση των κορυφών στους 3009 cm^{-1} καταδεικνύει την παρουσία ριζών που εκκινούν τη διαδικασία αποικοδόμησης του ελαίου, ενώ η αύξηση της έντασης στους 1745 cm^{-1} δείχνει την παρουσία καρβονυλικών ενώσεων που όπως αναφέρθηκε νωρίτερα για άλλα έλαια αφορά κετόνες, αλδεΐδες, εστέρες.



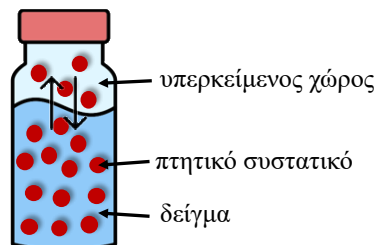
Εικόνα 11. Φάσμα FT-IR σογιέλαιου κατά τη διάρκεια θέρμανσης στους 170 °C. (Ali et al., 2019)

2.4. Τεχνικές χρωματογραφίας

Οι τεχνικές αέριας χρωματογραφίας (GC, gas chromatography) είναι πολύτιμες για την ανάλυση του πτητικού προφίλ των εδωδιμων ελαίων. Η αέρια χρωματογραφία αποτελεί των ακρογωνιαίο λίθο των τεχνικών ανάλυσης πτητικού προφίλ ελαίων, καθότι είναι πολύ ανεπτυγμένη και εδραιωμένη στον ερευνητικό και επαγγελματικό χώρο. Προσφέρει γρήγορη και ικανοποιητική ανάλυση πολύπλοκων μειγμάτων με βάση την πολικότητα των συστατικών τους και το πώς αυτά κατανέμονται σε μια στερεή στατική φάση (στήλη χρωματογράφου) και κινητή αέρια φάση. Η διαφορετική αλληλεπίδραση των συστατικών του μείγματος οδηγεί σε διαχωρισμό λόγω διαφορετικών χρόνων έκλουσης. (Skoog et al., 2017) Ελέγχοντας παράγοντες όπως η θερμοκρασία της στήλης, η σύσταση της στήλης, και η ροή της αέριας φάσης, μπορούμε να επιτύχουμε ικανοποιητικό διαχωρισμό των πτητικών συστατικών ενός πολύπλοκου μείγματος όπως αυτό στο πτητικό προφίλ των ελαίων. Στη συνέχεια, αξιοποιώντας πληθώρα τεχνικών ανίχνευσης και ταυτοποίησης του κάθε συστατικού με ανιχνευτές ιονισμού φλόγας FID (Flame Ionization Detector), φασματομετρίας μάζας MS (Mass Spectrometry), απορρόφησης υπεριώδους UV (Ultraviolet), ή θερμικής αγωγιμότητας TCD (Thermal Conductivity Detector), καθίσταται δυνατή η ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση του κάθε συστατικού, συνθέτοντας τελικά και αναλύοντας το «δακτυλικό αποτύπωμα» του εκάστοτε πτητικού προφίλ. Συγκρίνοντας την ανάλυση του προφίλ σε διάφορες συνθήκες όπως υπό αποθήκευση, θέρμανση κλπ μπορούμε να διαπιστώσουμε τις καταστρεπτικές πορείες που υφίσταται το έλαιο,

συνεισφέροντας έτσι στη διασφάλιση της ποιότητας και αυθεντικότητας του τροφίμου. Συζευγμένες τεχνικές τύπου GC – MS θα αναφερθούν στη συνέχεια.

Πριν από την ανάλυση του πτητικού προφίλ, είναι απαραίτητο να εξαχθούν και να υποστούν προσυγκέντρωση τα πτητικά συστατικά προς μελέτη, λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης που μπορεί να παρουσιάζουν στο δείγμα. Με αυτό τον τρόπο αξιοποιείται η ανάλυση του υπερκείμενου χώρου (headspace analysis, HS) του δείγματος, όπου βρίσκονται σε ισορροπία σε κλειστό δοχείο το υγρό δείγμα του ελαίου και τα πτητικά συστατικά (Σχήμα 4). Αυτή η ισορροπία πολλές φορές επιταχύνεται ή επιτυγχάνεται με θέρμανση του δείγματος, ωστόσο αυτή θα πρέπει να είναι ήπια για να αποφευχθεί η έναρξη της αλλοίωσης του ελαίου που βρίσκεται στο δείγμα. Εφόσον το δείγμα αναλυθεί ως έχει χωρίς κάποια διαδικασία προσυγκέντρωσης, αναφερόμαστε στη στατική ανάλυση υπερκείμενου χώρου SHS (Static Headspace). Επειδή οι τεχνικές ανάλυσης HS αφορούν πτητικά συστατικά που όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο έχουν χαμηλά μοριακά βάρη και χαμηλά σημεία ζέσεως, η αέρια χρωματογραφία είναι ιδανική για την ανάλυση αυτών των ενώσεων. (Sghaier et al., 2016)

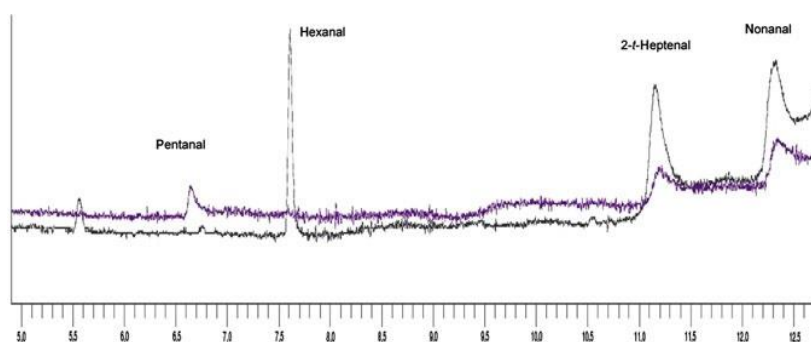


Σχήμα 4. Ισορροπία στα πτητικά συστατικά δείγματος για αέρια χρωματογραφία.

Η τεχνική SHS έχει το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτούνται διαλύτες για την ανάλυση, ενώ μπορεί να γίνει στα εδώδιμα έλαια απευθείας στο δείγμα χωρίς κάποια άλλη διεργασία. Λόγω της ευκολίας χρήσης, έχει αξιοποιηθεί για την αναγνώριση πτητικών συστατικών στο προφίλ ελαίων, πτητικών επιμολυντών, καθώς και στην μελέτη της σταθερότητας του ελαίου στην οξείδωση. Άλλες τεχνικές HS όπως SPME-HS (Solid Phase Microextraction) όπου τα πτητικά προσυγκεντρώνονται σε ίνες από σίλικα ή HSSE (Headspace Sorptive Extraction) όπου οι αναλύτες προσρροφώνται σε υμένιο πολύ(διμεθυλοσιλοξάνης) (PDMS) σε ράβδο ανάδευσης, είναι πιο χρήσιμες για έλαια όπου η κλασσική μέθοδος SHS δεν αποδίδει.

Αξιοποιώντας SPME-HS για δείγματα ελαιολάδου από ελιές της ποικιλίας *κορωνέικη*, οι Cavalli et al. (Cavalli et al., 2003) αλδεϋδες, κετόνες, αλκοόλες και αλκάνια. Κυριότερα πτητικά συστατικά ήταν αλδεϋδες (2-βουτενάλη, 2-μεθυλοβουτανάλη, εξανάλη, *E*-2-εξενάλη) σε ποσοστό 52,9-63,1% επί της ολοκλήρωσης με ανιχνευτή FID, αλκοόλες (10,8 – 22,2%, 3-πεντενόλη, ακόρεστες αλκοόλες με 6 άτομα άνθρακα), καθώς και τερπένια σε μικρότερο ποσοστό. Αξίζει να αναφερθεί ότι ανάλυση με μέθοδο SHS δεν έδωσε ικανοποιητικό σήμα, ενώ οι τυπικές αποκλίσεις SD (Standard Deviation) στην περίπτωση της SPHS ήταν εξαιρετικές και της τάξης του 0,0 – 0,2.

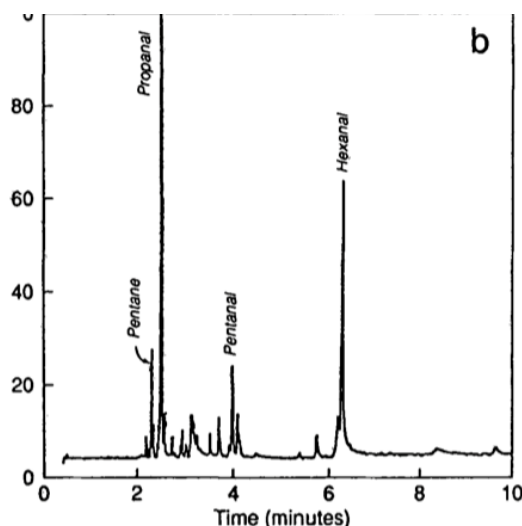
Η σταθερότητα δειγμάτων ηλιελαίου αξιολογώντας το πτητικό προφίλ και με βάση την εμφάνιση αλδεϋδών μελετήθηκε από τους Gromadzka & Wardenicki (Gromadzka & Wardenicki, 2010). Αξιοποιώντας μεθόδους SHS και SPME-HS και με τεχνητή φωτοοξείδωση χρησιμοποιώντας υπεριώδες φως, η ανάλυση με SHS έδειξε την εμφάνιση αλδεϋδών (πεντανάλη, εξανάλη) στο οξειδωμένο έλαιο (Εικόνα 12). Συγκρίνοντας τις τεχνικές SHS και SPME, η SHS πλεονεκτεί όσον αφορά την ευκολία και την αυτοματοποιημένη ανάλυση, ωστόσο η SPME υπερτερεί σε χαμηλότερο όριο ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD) 20 ως 200 φορές χαμηλότερα, καθώς και στην επαναληψιμότητα. Ειδικότερα, για το παράδειγμα της εξανάλης με τη μέθοδο SHS βρέθηκε LOD 3,21 mg·kg⁻¹, LOQ 9,62 mg·kg⁻¹, επαναληψιμότητα 6,9 %, ενώ για την SPME LOD 0,222 mg·kg⁻¹, LOQ 0,666 mg·kg⁻¹, επαναληψιμότητα 4,35 %.



Εικόνα 12. Χρωματογραφήματα φρέσκου (I) και ακτινοβολημένου (II) ηλιελαίου μετά από μετρήσεις SHS-GC-FID. (Gromadzka & Wardenicki, 2010)

Με τη μέθοδο SHS έχουν αναλυθεί επίσης άλλα έλαια κατά την αλλοίωσή τους. Ενώ το ηλιέλαιο με υψηλό ποσοστό ελαϊκού οξέος δεν υπέστη σημαντική αλλοίωση για πέντε ημέρες στους 40 °C (Frankel, 1993), το σογιέλαιο εμφάνισε αλδεϋδικά προϊόντα στο

πτητικό προφίλ, συγκεκριμένα πεντάνιο, προπανάλη, πεντανάλη, και εξανάλη μετά από οξείδωση στους 50 °C (Εικόνα 13). Ο σχηματισμός των προϊόντων αποδίδεται σε αντιδράσεις που υφίστανται τα υδροϋπεροξειδία καρβοξυλικών οξέων, είτε σε άλλες οργανικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν θερμικές διασπάσεις.



Εικόνα 13. Αεριοχρωματογράφημα σογιέλαιου οξειδωμένο στους 50 °C όπου αναφέρονται οι ενώσεις που ανιχνεύθηκαν. (Frankel, 1993)

Μελέτη των συνθηκών αποθήκευσης (8 ημέρες στους 60 °C) για πληθώρα ελαίων συμπεριλαμβανομένων του ελαιολάδου, ηλιελαίου, κραμβελαίου, καλαμποκελαίου, σογιελαίου, με την τεχνική SHS (180 °C) και ανιχνευτή FID (Snyder et al., 1985) κατέδειξε το σχηματισμό αναμενόμενων πτητικών συστατικών που προκύπτουν από αυτοοξείδωση των κυριότερων ακόρεστων λιπαρών οξέων από κάθε έλαιο. Τα πτητικά συστατικά που αναγνωρίστηκαν είναι τα εξής, κατηγοριοποιημένα:

- Υδρογονάνθρακες (αλκάνια, αλκένια): αιθάνιο, προπάνιο, πεντένιο, πεντάνιο, εξάνιο, επτάνιο, οκτένιο, οκτάνιο, οκτένιο, δωδεκάνιο
- Αλδεΐδες: προπενάλη, προπανάλη, 2-βουτενάλη, πεντανάλη, πεντενάλη, εξανάλη, E-2-εξανάλη, επτανάλη, Z-2-επτενάλη, E-2-επτενάλη, 2,4-επταδιενάλη, οκτανάλη, 2-Z-4-E-επταδιενάλη, οκτενάλη, εννεανάλη, E-2-δεκενάλη, 2-E-4-Z-δεκαδιενάλη, 2-E-4-E-δεκαδιενάλη, ενδεκανάλη
- Αλκοόλες: 1-πεντεν-3-όλη, πεντανόλη, 1-οκτεν-3-όλη, δεκενόλη

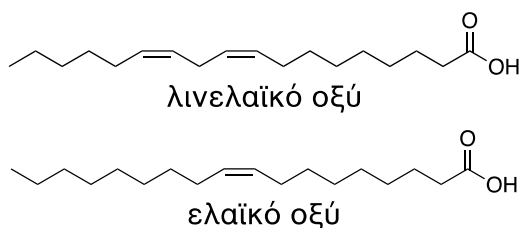
- Άλλα πτητικά: πεντυλο-φουράνιο

Τα κυριότερα πτητικά συστατικά του κάθε ελαίου σε συγκεντρώσεις ppm για διάφορους χρόνους έκθεσης στον αέρα (οξείδωση) αναφέρονται παρακάτω (Πίνακας 7).

Πίνακας 7. Κυριότερα πτητικά ελαίων (συγκεντρώσεις σε ppm). (Snyder et al., 1985)

Πτητικό συστατικό	χρόνος	Ελαιόλαδο	Ηλιέλαιο	Κραμβέλαιο	Καλαμποκέλαιο	Σογιέλαιο
	αποθήκευσης στους 60 °C					
πεντάνιο	0 ημέρες	0,4	0,9	0,5	1,3	0,6
	8 ημέρες	27,1	84,9	0,9	68,4	23,5
	16 ημέρες	57,2	127,8	26,3	76,4	66,7
πεντανάλη	0 ημέρες	-	-	0,5	0,4	-
	8 ημέρες	9,6	9,2	1,6	5,3	11,6
	16 ημέρες	25,6	28,0	2,2	21,0	15,9
εξανάλη	0 ημέρες	1,2	0,8	1,7	0,8	0,8
	8 ημέρες	19,3	39,3	9,8	50,8	41,4
	16 ημέρες	32,2	81,8	45,5	60,3	62,8
επτανάλη	0 ημέρες	-	-	-	-	-
	8 ημέρες	5,2	5,0	1,9	2,3	6,0
	16 ημέρες	3,9	8,0	5,9	4,1	7,3
2-επτενάλη	0 ημέρες	0,6	0,5	0,6	0,6	0,5
	8 ημέρες	12,1	17,8	4,0	9,4	27,6
	16 ημέρες	27,8	36,3	14,7	27,9	38,2
οκτανάλη	0 ημέρες	0,6	-	0,6	-	-
	8 ημέρες	5,0	1,5	2,2	2,1	2,6
	16 ημέρες	6,3	1,1	1,7	1,9	2,7
εννεανάλη	0 ημέρες	0,4	-	0,4	-	-
	8 ημέρες	3,6	1,5	3,8	2,5	2,3
	16 ημέρες	9,8	2,4	8,7	2,3	2,3
2,4- δεκαδιενάλη	0 ημέρες	-	-	-	0,4	0,2
	8 ημέρες	3,0	6,9	3,6	7,4	8,0
	16 ημέρες	5,5	14,4	7,8	11,5	12,2

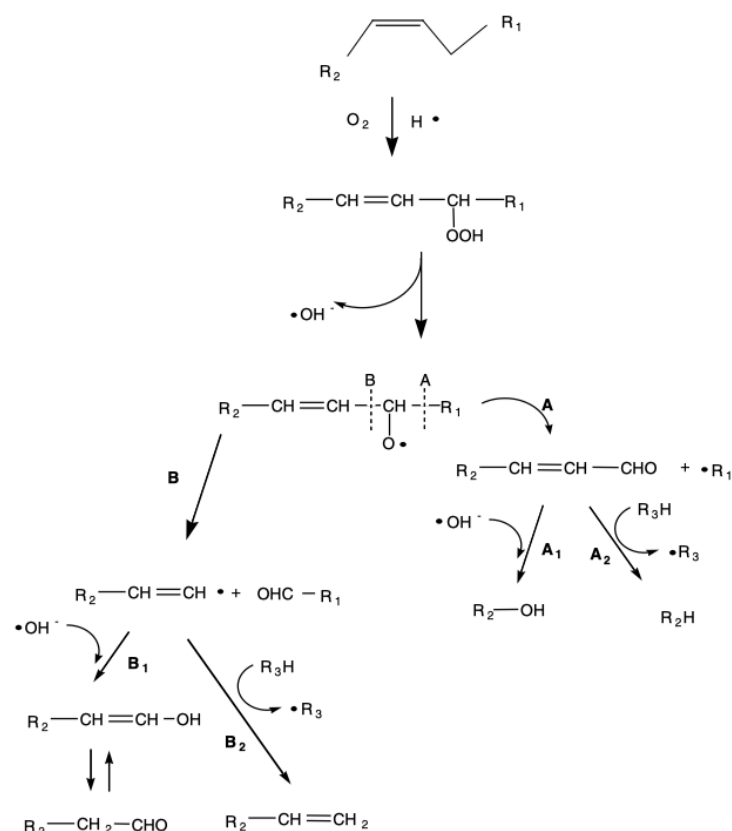
Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι το πτητικό προφίλ κάθε ελαίου σε διάφορους χρόνους έκθεσης σε αλλοιωτικούς παράγοντες εξαρτάται από τη σύστασή του σε λιπαρά οξέα. Έτσι, το ηλιέλαιο και το καλαμποκέλαιο που περιέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό 18:2 λινελαϊκού οξέος (Εικόνα 14), εμφανίζουν τα μεγαλύτερα ποσοστά πτητικών και ειδικά πεντάνιο και εξανάλη. Το κραμβέλαιο και το σογιέλαιο που επίσης περιέχουν λινελαϊκό οξύ εμφανίζουν σημαντική ποσότητα 2,4-επταδιενάλης, ενώ το ελαιόλαδο που αντί για λινολεϊκό οξύ περιέχει σε μεγαλύτερο ποσοστό ελαϊκό οξύ (Εικόνα 14) εμφάνισε την περισσότερη ποσότητα οκτανάλης και εννεανάλης.



Εικόνα 14. Συντακτικοί τύποι του λινελαϊκού οξέος και του ελαϊκού οξέος.

Ορισμένα πτητικά συστατικά όπως η επτανάλη δεν ήταν παρόντα στα αρχικά έλαια, ενώ το αλδεϋδικό ποσοστό στα πτητικά αυξανόταν με την πάροδο του χρόνου. Επιπρόσθετα, ορισμένα πτητικά που ανιχνεύθηκαν στο κραμβέλαιο ήταν απόντα σε άλλα πτητικά προφίλ των άλλων ελαίων, όπως φουράνια και εστέρες, ενώ κετόνες στις παρούσες συνθήκες ανιχνεύθηκαν σε όλα τα έλαια: κραμβέλαιο και σογιέλαιο (κετόνες με 4 – 8 άτομα άνθρακα), ηλιέλαιο και καλαμποκέλαιο (επτανόνη), ελαιόλαδο (βουτανόνη, πεντανόνη).

Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, ο σχηματισμός των πτητικών προϊόντων που ανιχνεύονται στο πτητικό προφίλ του αλλοιωμένου ελαίου σχετίζεται με το περιεχόμενο του κάθε ελαίου σε λιπαρά οξέα (πιο σωστά: τριγλυκερίδια). Ο δε μηχανισμός οξείδωσης των ελαίων είναι καλά τεκμηριωμένος και μελετημένος στη βιβλιογραφία (Choe & Min, 2006). Η οξείδωση του ελαϊκού οξέος οδηγεί κυρίως σε αλδεϋδες με 8 – 10 άτομα άνθρακα, εστέρων με 8 – 12 άτομα άνθρακα, επτανόλης, επτανίου και οκτανίου. Για το λινελαϊκό οξύ, σε μονοσθενείς και δισθενείς αλδεϋδες με 5 – 10 άτομα άνθρακα, εστέρες, αλκοόλες, αλκάνια. Στο Σχήμα 5 φαίνεται ο προτεινόμενος μηχανισμός για το σχηματισμό προϊόντων οξείδωσης από τα αντίστοιχα υδροϋπεροξειδία.



Σχήμα 5. Μηχανισμός παραγωγής προϊόντων οξείδωσης μέσω ριζών από τα αντίστοιχα υδροϋπεροξειδία για λιπαρά οξέα. (Choe & Min, 2006)

2.5. Φασματομετρία μάζας

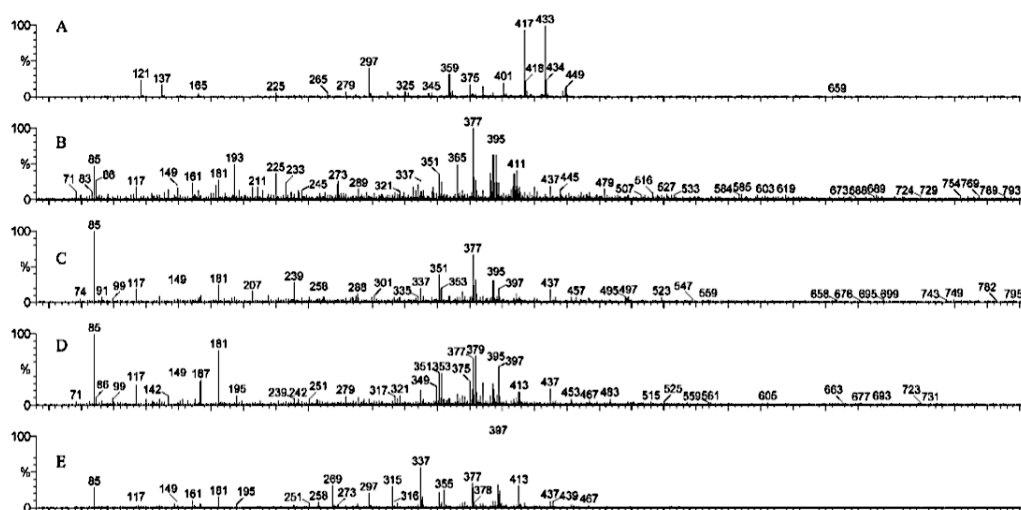
Η φασματομετρία μάζας (MS, Mass spectrometry) έχει αναδειχθεί ως απαραίτητο εργαλείο στο οπλοστάσιο των αναλυτικών τεχνικών με σκοπό την εξακρίβωση του πτητικού προφίλ εδωδιμων ελαίων. Σε σχέση με άλλες τεχνικές όπως η αέρια χρωματογραφία που στηρίζεται στο χρόνο έκλουσης για την ταυτοποίηση των συστατικών του πτητικού προφίλ, η φασματομετρία μάζας προσφέρει πιο άμεσο τρόπο ανάλυσης. Αναλύοντας το πτητικό προφίλ του ελαίου, δημιουργείται ένα μοναδικό «δακτυλικό αποτύπωμα» για τα πτητικά συστατικά. Κατά συνέπεια, διασφαλίζεται η ποιότητα του προϊόντος και η εξακρίβωση των συστατικών του με σκοπό την προστασία του προϊόντος και του καταναλωτή. (Beneito-Cambra et al., 2020)

Σε φρέσκα δείγματα, η φασματομετρία μάζας μπορεί να ανιχνεύσει ένα ευρύ φάσμα πτητικών συστατικών που συνεισφέρουν στις ποιοτικές και οργανοληπτικές ιδιότητες του ελαίου, όπως είναι οι οργανικές ενώσεις που αναφέραμε νωρίτερα. Ταυτόχρονα, λόγω της

ευαισθησίας της μεθόδου, είναι δυνατόν να ταυτοποιηθούν και τα προϊόντα της οξείδωσης, μελετώντας έτσι το προφίλ κατά την αλλοίωση του ελαίου.

Η ανάλυση βασίζεται στην προεργασία του δείγματος και στη συνέχεια στον ιονισμό του, όπου τα πτητικά μόρια στην αέρια φάση βομβαρδίζονται με ηλεκτρόνια και ιοντίζονται, οπότε και μετατρέπονται σε ιόντα με διάφορα φορτία. Σε πολλές περιπτώσεις τα μόρια υφίστανται θραυσματοποίηση, οπότε λαμβάνεται φασματογράφημα των θραυσμάτων προς το φορτίο που φέρουν, m/z (m : μάζα, z : φορτίο). Έχουν αναπτυχθεί ακόμη τεχνικές ήπιου ιονισμού για να διατηρείται ακέραιο το μοριακό ιόν. Στη συνέχεια, με βάση τον λόγο m/z τα ιόντα διαχωρίζονται σε αναλυτή με τετράπολο (Quadrupole mass filter) είτε με μέτρηση του χρόνου πτήσης (TOF – Time of Flight) μέχρι τον ανιχνευτή και μετράται η σχετική τους αφθονία. Ανάλυση με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή όσον αφορά τη θραυσματοποίηση καθώς και με σύγκριση με βιβλιοθήκη μορίων οδηγεί στην ταυτοποίηση του κάθε συστατικού. Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η δυνατότητα διάκρισης και ισομερών ενώσεων με βάση την ανάλυση του μοτίβου θραυσματοποίησης. (Skoog et al., 2017) Ιδιαίτερη βαρύτητα έχει η σύζευξη τεχνικών χρωματογραφίας – φασματομετρίας μάζας, καθώς έτσι επιτυγχάνεται ταυτόχρονα ικανοποιητικός διαχωρισμός και ακριβής ταυτοποίηση των ενώσεων που συνθέτουν το πτητικό προφίλ.

Το φάσμα μάζας με την τεχνική electrospray (ESI – MS) για τα πέντε έλαια που πραγματεύεται η παρούσα διπλωματική, φαίνονται στην Εικόνα 15. (Catharino et al., 2005)



Εικόνα 15. Φάσμα μαζών με την τεχνική electrospray (ESI-MS) στην περιοχή θετικών ιόντων σε διάλυμα μεθανόλης/νερού για μερικά έλαια: (Α) ελαιόλαδο, (Β) σογιέλαιο, (C) καλαμποκέλαιο, (D) κρταμβέλαιο, (Ε) ηλιέλαιο. (Catharino et al., 2005)

Η τεχνική ESI θεωρείται ήπια και έχει βρει εφαρμογή για πολικά μόρια χωρίς να χρειάζεται η δημιουργία κάποιων παραγώγων στα συστατικά του δείγματος.

Σε δείγματα ηλιελαίου από τη Βόρεια Μακεδονία (Ivanova-Petropulos et al., 2015), χρησιμοποιήθηκε αέρια χρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μάζας για την ταυτοποίηση των συστατικών του πτητικού προφίλ. Με αυτό τον τρόπο, ανιχνεύτηκαν και ταυτοποιήθηκαν 68 συστατικά του πτητικού προφίλ. Διάφορα τερπένια (41) αποτέλεσαν το μεγαλύτερο ποσοστό για το ηλιέλαιο, ενώ αλκοόλες αποτέλεσαν το 0,71% των πτητικών συστατικών. Η εξανάλη βρέθηκε ως το ~70% των αλδεϋδών, ενώ παρουσίασε και υψηλά ποσοστά φουρανίων.

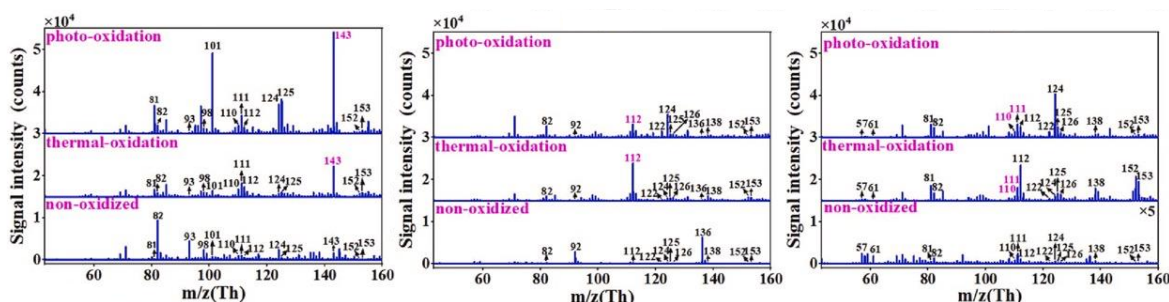
Συστηματική μελέτη ελαίων με χρήση της τεχνικής MALDI – TOF – MS (Matrix-assisted laser desorption/ionization) (Picariello et al., 2009) κατέδειξε τη μεταβολή ορισμένων συστατικών κατά τη θέρμανση ελαιολάδου και ηλιελαίου για 6 h στους 180 °C. Εστιάζοντας τη μελέτη στις τριακυλογλυκερόλες (TAG) και τις μεταβολές που υφίστανται, ανιχνεύθηκαν θραύσματα ενώσεων που προκύπτουν από τη θερμική καταπόνηση των εν λόγω ελαίων.

Μελετώντας την μεταβολή της οξειδωτικής αλλοίωσης στα έλαια εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, ηλιέλαιο, καλαμποκέλαιο και μερικά άλλα, οι Wang et al. (Wang et al., 2023) αξιοποίησαν την τεχνική φασματομετρίας μάζας υψηλής πίεσης και φωτοϊοντισμού (high-pressure photoionization time-of-flight mass spectrometry, HPPI – TOFMS)

αναλύοντας τα δεδομένα με μαθηματικές μεθόδους. Τα πτητικά οργανικά συστατικά (VOC, volatile organic chemicals) που ανιχνεύθηκαν, προτάθηκε να αξιοποιηθούν ως δείκτες για την ποιοτική αξιολόγηση των ελαίων υπό μελέτη ως προς την οξείδωση. Η καινοτομία της προτεινόμενης μεθόδου στηρίζεται στην γρήγορη ανάλυση (1,5 min) των δειγμάτων χωρίς προεργασία, με ακρίβεια αναγνώρισης πτητικών > 75%. Η ανάλυση παλινδρόμησης (regression analysis) επιβεβαίωσε ότι μερικά από τα συστατικά του πτητικού προφίλ είναι ικανοί δείκτες του ποσοστού οξείδωσης – αλλοίωσης του ελαίου. Τα συστατικά που ανιχνεύθηκαν φαίνονται παρακάτω (Πίνακας 8) και στην Εικόνα 16 φαίνονται τα αντίστοιχα φάσματα μάζας.

Πίνακας 8. Πτητικά συστατικά σε έλαια κατόπιν οξείδωσης (Wang et al., 2023)

Έλαιο	Ιόν m/z	Πτητικό συστατικό	Συντελεστής παλινδρόμησης (R ²)
<i>Θερμική οξείδωση</i>			
Εξαιρετικά	143	εννεανάλη	0,9912
παρθένο ελαιόλαδο	110/111	<i>E,E</i> -2,4-επταδιενάλη	0,9339
	152/153	2,4-δεκαδιενάλη	0,8610
Ηλιέλαιο	152/153	<i>E,E</i> -2,4-δεκαδιενάλη	0,9728
	112	<i>E</i> -2-επτενάλη	0,9167
	138	2-πεντυλο-φουράνιο	0,8808
Καλαμποκέλαιο	110/111	<i>E,E</i> -2,4-επταδιενάλη	0,9792
	138	2-πεντυλο-φουράνιο	0,9168
	152/153	<i>E,E</i> -2,4-δεκαδιενάλη	0,8318
<i>Φωτοοξείδωση</i>			
Εξαιρετικά	101	μη ταυτοποιημένο	0,7068
παρθένο ελαιόλαδο	143	εννεανάλη	0,6965
Ηλιέλαιο	124/125	<i>E,E</i> -2,4-οκταδιενάλη	0,9850
	112	<i>E</i> -2-επτενάλη	0,9739
Καλαμποκέλαιο	124/125	<i>E,E</i> -2,4-οκταδιενάλη	0,9478
	110/111	<i>E,E</i> -2,4-επταδιενάλη	0,9155
	122	<i>E</i> -2-εννεανάλη	0,9143



Εικόνα 16. Σύγκριση φασμάτων μάζας HPPI-TOFMS για εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο (αριστερά), ηλιέλαιο (μέση), καλαμποκέλαιο (δεξιά). (Wang et al., 2023)

Για το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, από την Εικόνα 16 μπορούμε να συμπεράνουμε ότι κατά τη διάρκεια της οξείδωσης η εξανάλη ($m/z = 82$) μειώνεται με την οξείδωση, ενώ ταυτόχρονα γίνεται πιο έντονη η παρουσία της εννεανάλης ($m/z = 143$), που όπως είδαμε νωρίτερα παράγεται από τα υδροϋπεροξειδία. Άλλα σήματα που αντιστοιχούν σε ιόντα με $m/z = 110 - 112$, $152 - 153$ επίσης παρουσίασαν αύξηση κατά την οξείδωση. Η κορυφή σε $m/z = 81$ αποδίδεται σε θραύσμα ακόρεστης αλδεϋδης και δε μπορεί να αξιοποιηθεί περαιτέρω αναλυτικά, ενώ η κορυφή σε $m/z = 101$ δε κατέστη δυνατό να αποδοθεί σε κάποιο γνωστό θραύσμα σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία.

Στο ηλιέλαιο, οι κορυφές $m/z = 136$ και 92 που αφορούν πινένια μειώθηκαν δραματικά με την οξείδωση και παρατηρήθηκε αύξηση της *E-2*-επτενάλης που προκύπτει ως προϊόν οξείδωσης από το λινελαϊκό οξύ που περιέχει σε μεγάλη ποσότητα το ηλιέλαιο. Για το καλαμποκέλαιο, οι ακόρεστες διαλδεϋδες με 7 και 10 άτομα άνθρακα ήταν τα κυριότερα πτητικά συστατικά κατά τη θερμική οξείδωση ($m/z = 110 - 111$, $152 - 153$), ωστόσο κατά τη φωτοοξείδωση κύριο προϊόν βρέθηκε η ακόρεστη αλδεϋδη οκταδιενάλη ($m/z = 124 - 125$).

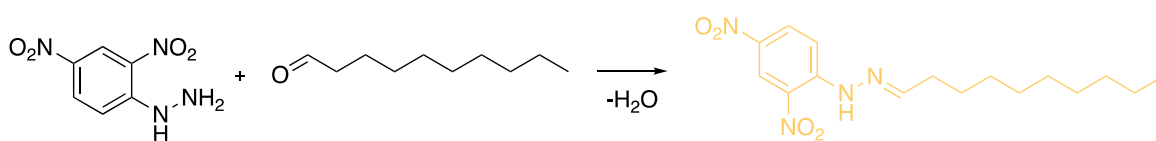
2.6. Άλλες τεχνικές

2.7. Φασματοσκοπία ορατού – υπεριώδους (UV – Vis)

Παρότι τα φάσματα απορρόφησης των ελαίων είναι πολύπλοκα λόγω επικάλυψης κορυφών και παρουσίας πολλών ενώσεων, η φασματοσκοπία ορατού – υπεριώδους είναι χρήσιμη διότι μπορεί να παρέχει και ποσοτικές πληροφορίες, καθότι κάθε χημικό είδος απορροφά ακτινοβολία και σχετίζεται με τη συγκέντρωσή του σύμφωνα με τον νόμο των Lambert – Beer, $A = \epsilon \cdot b \cdot c$, όπου A είναι η απορρόφηση, ϵ η μοριακή απορροφητικότητα της ουσίας ($M^{-1}cm^{-1}$ ή $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), b το πλάτος της κυψελίδας (cm) και c είναι η μοριακή

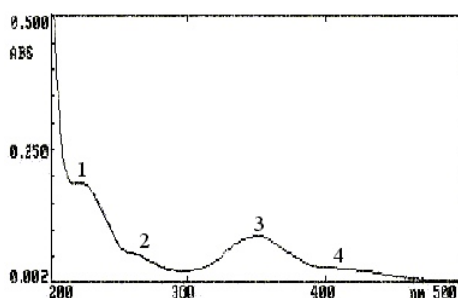
συγκέντρωση κατ' όγκο ($M, \text{mol} \cdot L^{-1}$). Συγκριτικά με άλλες μεθόδους, η τεχνική αυτή είναι φθηνή, γρήγορη, και δεν απαιτεί ιδιαίτερο εξοπλισμό. (W. Zhang et al., 2015)

Οι αλδεΐδες και οι κετόνες φέρουν την καρβονυλική ομάδα που είναι χρωμοφόρος ομάδα με απορρόφηση σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος, ενώ με τη δημιουργία παραγώγων όπως οι υδραζόνες κατά την αντίδραση με 2,4-δινιτρο-φαινυλϋδραζίνη (Σχήμα 6) η προκύπτουσα υδραζόνη της καρβονυλικής ένωσης έχει κίτρινο χρώμα και δίδει πληροφορίες στο φάσμα απορρόφησης αφού έτσι ανιχνεύεται εμμέσως η παρουσία των καρβονυλικών ενώσεων. (Ledea et al., 2005)



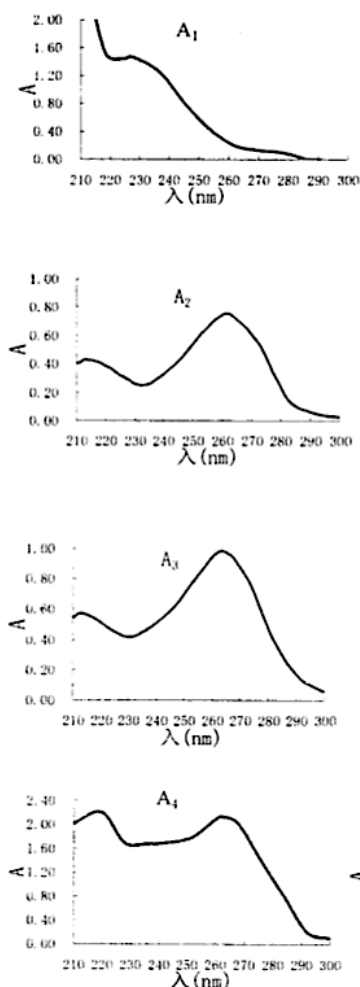
Σχήμα 6. Σχηματισμός υδραζόνης από την εννεανάλη.

Έτσι, με χρήση υδραζονών που απορροφούν στα 338 nm ($\epsilon = 23442 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) έγινε ταυτοποίηση της παρουσίας αλδεϋδών σε δείγμα ηλιελαίου που έχει υποστεί κατεργασία με όζον και οδηγεί στο σχηματισμό αλδεϋδών (Εικόνα 17). Για την εννεανάλη, ανάλυση των αποτελεσμάτων με μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων οδήγησε σε γραμμική σχέση συγκέντρωσης – απορρόφησης με πολύ καλή γραμμικότητα ($R^2 = 0.9987$).



Εικόνα 17. Φάσμα απορρόφησης ηλιελαίου κατεργασμένου με όζον όπου φαίνονται οι κορυφές που απορροφούν οι υδραζόνες με κυριότερη την κορυφή 3 στα 338 nm. (Ledea et al., 2005)

Χρησιμοποιώντας την ίδια τεχνική, οι (Zhu et al., 2001) μελέτησαν τα πτητικά συστατικά και ειδικότερα τις αλδεΐδες που βρίσκονται στους ατμούς από έλαια (συμπεριλαμβανομένου σογιελαίου) κατόπιν θέρμανσης που προσομοιάζουν συνθήκες τηγανίσματος. Όλα τα έλαια παρουσίασαν μεταβολή στα φάσματα απορρόφησης σε θερμοκρασίες 190 – 200, 230 – 240, 270 – 280 °C, εμφανίζοντας μία ισχυρή ταινία απορρόφησης στην περιοχή 260 – 270 nm (Εικόνα 18).

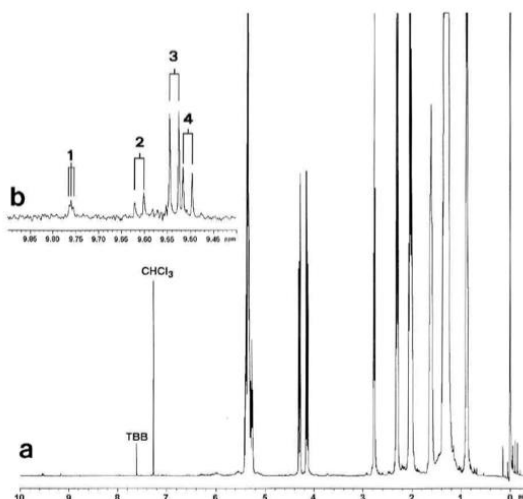


Εικόνα 18. Φάσμα απορρόφησης συμπυκνώματος ατμών σογιελαίου. A₁: σογιέλαιο πριν τη θερμική κατεργασία, A₂: 190 – 200 °C, A₃: 230 – 240 °C, A₄: 270 – 280 °C. (Zhu et al., 2001)

Στη συνέχεια έγινε ταυτοποίηση των πτητικών με χρήση GC – MS, οπότε και διαπιστώθηκε η ύπαρξη 21 αλδευδών για όλα τα έλαια αξιοποιώντας σύγκριση με βιβλιοθήκες φασματομετρικών δεδομένων. Οι αλδεϋδες που ανιχνεύθηκαν περιελάμβαναν βουτενάλες, εξανάλη, 2-εξανάλη, επτανάλη, ενώ το αλδεϋδικό περιεχόμενο παρουσίασε αύξηση αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Ειδικότερα το σογιέλαιο παρουσίασε μικρές μεταβολές σε σύγκριση με άλλα έλαια για τα ίδια θερμοκρασιακά εύρη. Η σταθερότητα αυτή αποδόθηκε στο γεγονός ότι το σογιέλαιο περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό βιταμίνης E (τοκοφερόλη) από τα άλλα έλαια και επειδή δρα ως αντιοξειδωτικός παράγοντας, στην ουσία προστάτευσε το έλαιο από περαιτέρω αλλοίωση. Ωστόσο, μόνο το σογιέλαιο παρουσίασε 2,4-διμεθυλοπεντανάλη η οποία δεν ανιχνεύθηκε στους ατμούς από τα άλλα έλαια. Και σε αυτή την περίπτωση, το υψηλό περιεχόμενο του σογιελαίου σε λινελαϊκό οξύ οδήγησε σε υψηλά επίπεδα εξανάλης, 2-επτενάλης, 2,4-επταδιενάλης.

2.8. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

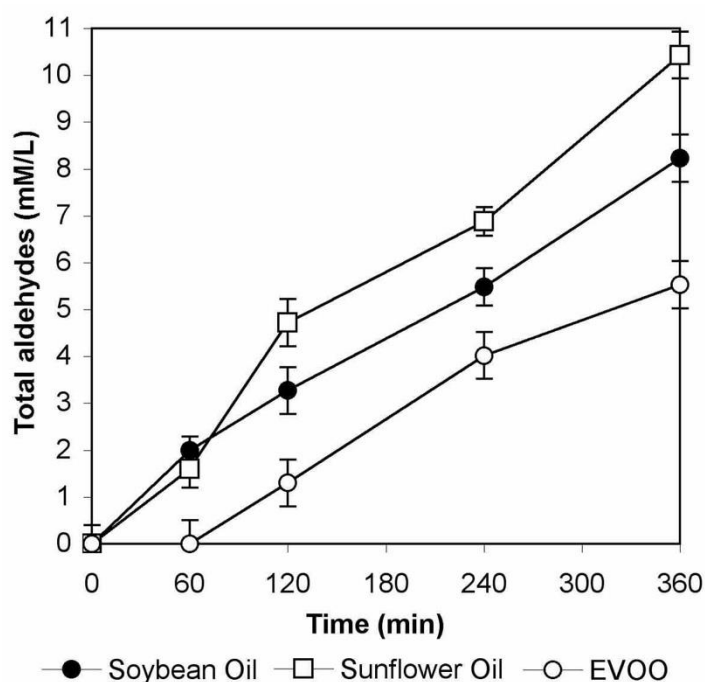
Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού προσφέρει επίσης σημαντικές πληροφορίες για το πτητικό προφίλ, καθότι κάθε ένωση που είναι παρούσα έχει συγκεκριμένη τιμή χημικής μετατόπισης στο φάσμα NMR πυρήνα υδρογόνου μιας διάστασης, ενώ η διερεύνηση άλλων πυρήνων με τη φασματοσκοπία NMR όπως ^{13}C ή και οι τεχνικές δύο διαστάσεων μπορούν να δώσουν επίσης χρήσιμες πληροφορίες. (Lankhorst & Chang, 2018; Siudem et al., 2022). Η μέθοδος στηρίζεται στη μελέτη της αποδιέγερσης πυρήνων με συγκεκριμένο spin σε μαγνητικό πεδίο, ενώ η αναλυτική πληροφορία συνοψίζεται στη χημική μετατόπιση (ppm) που σχετίζεται με το χημικό περιβάλλον κάθε πυρήνα, δηλαδή τα γειτονικά του άτομα, και προκύπτει μετά από σχηματισμό Fourier του σήματος που λαμβάνεται. Η χαρακτηριστική χημική μετατόπιση (σε ppm) για κάθε χημικό είδος προσδίδει πληροφορίες για την παρουσία του, ενώ δύναται να αξιοποιηθεί και σε ποσοτικές αναλύσεις με χρήση κάποιου εσωτερικού προτύπου ή με καμπύλη βαθμονόμησης (Εικόνα 19). Ταυτόχρονα, η μέθοδος προσφέρει μια σχετική ευαισθησία αλλά μειονεκτεί στο αυξημένο κόστος των οργάνων NMR.



Εικόνα 19. Φάσμα ^1H -NMR για ηλιέλαιο που έχει υποστεί θερμοοξειδωση για 6 ώρες σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο CDCl_3 . Φαίνονται χαρακτηριστικά οι περιοχές 1: αλειφατικές κορεσμένες αλδεϋδες, 2: υδροξυ-ακόρεστες αλκενάλες, 3: 2,4-διενάλες, 4: 2-αλκενάλες. (Sacchi et al., 2006)

Οι (Sacchi et al., 2006) ανίχνευσαν αλδεϋδες με αυτό τον τρόπο με LOD ~10 mg αλδεϋδης ανά κιλό ελαίου σε εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, σογιέλαιο, και ηλιέλαιο κατόπιν θερμικής οξείδωσης δειγμάτων με θέρμανση στους 180 °C για 6 h. Ο σχηματισμός

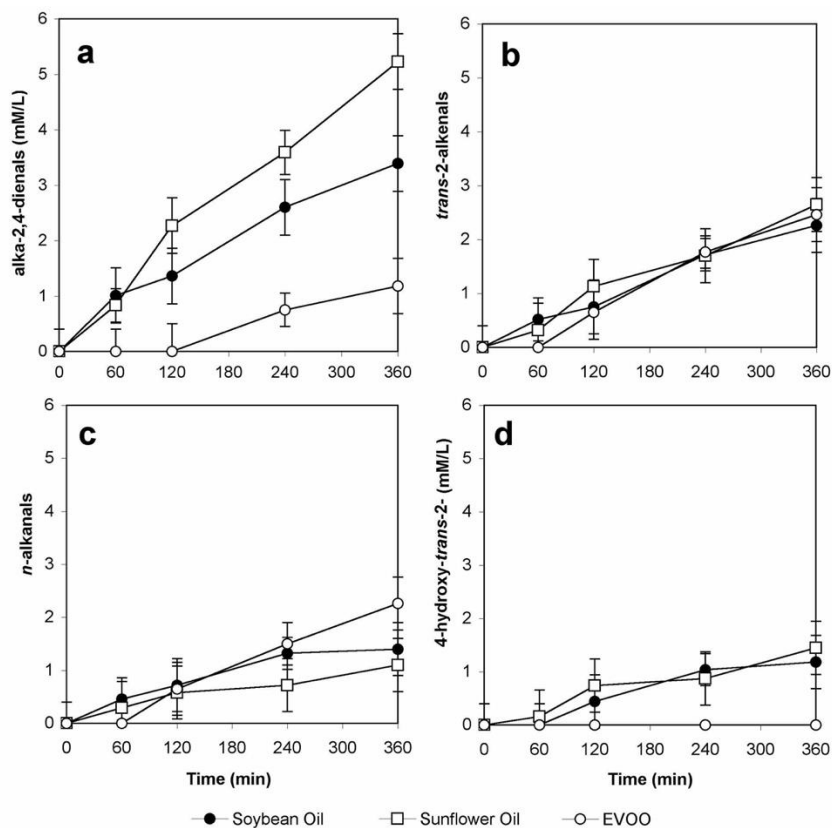
αλδεϋδών από θερμοοξείδωση μετρήθηκε παρακολουθώντας το πρωτόνιο της καρβονυλομάδας ($-\text{CH}=\text{O}$) στην περιοχή των 9,5 – 10 ppm. Διαφορετικά είδη αλδεϋδών δίνουν διαφορετικές χημικές μετατοπίσεις για το εν λόγω έλαιο, με κορεσμένες αλειφατικές αλδεϋδες να εμφανίζουν χημική μετατόπιση στα 9,76 ppm, 4-υδροξυ-2-αλκενάλες στα 9,61 ppm, 2,4-διενάλες στα 9,54 ppm και *E*-2-αλκενάλες στα 9,51 ppm. Ως εσωτερικό πρότυπο για την ποσοτικοποίηση (Εικόνα 20) χρησιμοποιήθηκε το τριβρωμοβενζόλιο (TBB) σε διάλυμα δευτεριωμένου χλωροφορμίου (χημική μετατόπιση στα 7,6 ppm).



Εικόνα 20. Ποσοτική μελέτη της παραγωγής ολικών αλδεϋδών σε δείγματα φυτικών ελαίων που υπεβλήθησαν σε θέρμανση στους 180 °C με λήψη φασμάτων ^1H -NMR. (Sacchi et al., 2006)

Το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο (EVOO) άρχισε να εμφανίζει αλδεϋδικές ενώσεις μόνο μετά την πρώτη ώρα θέρμανσης, ενώ το ηλιέλαιο και το σογιέλαιο στο τέλος της πρώτης ώρας θέρμανσης είχαν ήδη εμφανίσει σχηματισμό ολικών αλδεϋδών σε συγκεντρώσεις $\sim 2 \text{ mM}\cdot\text{L}^{-1}$. Μέχρι τις 6 ώρες θέρμανσης και τα τρία έλαια εμφάνισαν σχηματισμό αλδεϋδών με σχεδόν γραμμική τάση. Ειδικά για συγκεκριμένα είδη αλδεϋδών, στην Εικόνα 21 φαίνεται η παρακολούθηση του σχηματισμού τους στις 6 ώρες θέρμανσης. Τα κύρια προϊόντα αποτελούν οι 2,4-διενάλες και οι *E*-2-ακόρεστες αλδεϋδες. Οι τελευταίες εμφανίζονται με όμοια τάση στο ελαιόλαδο και τα υπόλοιπα σπορέλαια, ωστόσο οι αλειφατικές κορεσμένες αλδεϋδες εμφανίζονται προς το τέλος της οξείδωσης για το ελαιόλαδο. Ο σχηματισμός διαφορετικών προϊόντων στο ελαιόλαδο έγκειται στο χαμηλό ποσοστό λινελαϊκού οξέος

που αυτό περιέχει, σε αντίθεση με τα σπορέλαια όπως το ηλιέλαιο που περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό.



Εικόνα 21. Ποσοτική μελέτη της παραγωγής αλδεϋδών από οξείδωση των τριών ελαίων. (α) 2,4-αλκαδιενάλες, (β) *E*-2-αλκενάλες, (γ) αλειφατικές κορεσμένες αλδεϋδες, 4-υδροξυ-*E*-2-αλκενάλες μετά από θέρμανση στους 180 °C με λήψη φασμάτων ¹H-NMR. (Sacchi et al., 2006).

3. Συμπεράσματα – Συζήτηση

3.1. Οι κυριότερες τεχνικές στην ανάλυση του πτητικού προφίλ

Στο προηγούμενο κεφάλαιο αναλύθηκαν οι κυριότερες τεχνικές που πραγματεύονται την ανάλυση του πτητικού προφίλ εδώδιμων ελαίων, τόσο πριν όσο και μετά τις καταστρεπτικές αλλοιώσεις που αυτά υφίστανται λόγω αποθήκευσης ή χρήσης στη μαγειρική. Η αέρια χρωματογραφία αποτελεί ευρέως διαδεδομένη τεχνική για την ανάλυση του πτητικού προφίλ ελαίων, ωστόσο οι συνθήκες προεργασίας του δείγματος ή ακόμα και η επιλογή προσυγκέντρωσης ή η θερμοκρασία εξαγωγής των πτητικών όπως είδαμε μπορεί να οδηγήσει σε καταστροφή συστατικών και απώλεια αναλυτικής πληροφορίας. Η φασματοσκοπία υπερύθρου, ενώ είναι πολύ εύχρηστη για την αναγνώριση των χαρακτηριστικών ομάδων που βρίσκονται στο δείγμα, λόγω υπερκαλύψεων κορυφών μπορεί να οδηγήσει σε ασαφείς πληροφορίες ή και σε δυσκολία αναγνώρισης διαφορετικών ισομερών ενώσεων της ίδιας ομόλογης σειράς (π.χ. εξανάλη από επτανάλη). Η εξέλιξη των τεχνικών της φασματομετρίας μάζας, όπως είναι η φασματομετρία μάζας υψηλής διακριτικότητας ή υψηλής ανάλυσης (High Resolution Mass Spectrometry, HRMS) προσφέρει ακριβή εντοπισμό των ενώσεων του πτητικού προφίλ. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην ανάλυση τύπου -omics (π.χ. lipidomics, λιπιδομική), όπου αναλύεται μεγάλος αριθμός ενώσεων δημιουργώντας το προφίλ ενός υποστρώματος/δείγματος. Μέσω της μέτρησης των θραυσμάτων μάζας, πέρα από τις γνωστές ενώσεις που περιέχει το πτητικό προφίλ είναι δυνατόν να αναγνωριστούν και να ταυτοποιηθούν και άγνωστες ενώσεις (Chen et al., 2017; Wu et al., 2021, 2021), σε κάθε περίπτωση με μεγάλη ακρίβεια, μικρότερα σφάλματα, και μεγαλύτερη επαναληψιμότητα από π.χ. τον χρόνο έκλουσης που χρησιμοποιεί η αέρια χρωματογραφία.

Και οι τρεις τεχνικές που αναλύθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο αποτελούν πολύ σημαντικά όπλα στη φαρέτρα του αναλυτή για τον προσδιορισμό και μελέτη του πτητικού προφίλ των φυτικών ελαίων, ωστόσο η καθεμιά τεχνική αντιμετωπίζει το δείγμα από διαφορετική προσέγγιση και προσφέρει ελαφρώς διαφορετική ποιότητα πληροφορίας. Συγκρίνοντας τις εν λόγω τεχνικές, μπορούμε να οδηγηθούμε σε διάφορα συμπεράσματα όσον αφορά την εφαρμογή τους στην ανάλυση του πτητικού προφίλ των εδώδιμων ελαίων:

Η αέρια χρωματογραφία υπερτερεί στο διαχωρισμό των πτητικών συστατικών με βάση τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, όπως είναι η πτητικότητα. Δίνει, δε, τη δυνατότητα να ταυτοποιηθούν και να ποσοτικοποιηθούν τα συστατικά του πτητικού προφίλ, είτε αναλύοντάς το ως έχει, είτε εάν αυτά βρίσκονται σε μικρή συγκέντρωση στο δείγμα δίνει την ελευθερία για προεργασία του δείγματος ώστε με προσυγκέντρωση με διάφορες μεθόδους να συγκεντρωθεί αρκετή ποσότητα αναλύτη για αποφυγή σφαλμάτων. Παρόλα αυτά, η αέρια χρωματογραφία αυτή καθαυτή στην ουσία διαχωρίζει τα πτητικά συστατικά και για την ταυτοποίησή τους χρειάζεται κάποια βιβλιοθήκη ή πρότυπα δείγματα όπου θα αναγνωρίζονται τα συστατικά με βάση τους χρόνους έκλουσής τους.

Η φασματομετρία μάζας προσφέρει σημαντικές πληροφορίες με βάση την καλά τεκμηριωμένη στη βιβλιογραφία θραυσματοποίηση που υφίστανται τα οργανικά μόρια που αποτελούν το πτητικό προφίλ στις συνθήκες του φασματογράφου μάζας. Η ανίχνευσή τους με βάση το λόγο m/z αποτελεί την αρχή της μεθόδου και η σύνθεση των δεδομένων οδηγεί στην ταυτοποίηση. (Klein, 2020) Ακόμη, η εξέλιξη των τεχνικών φασματομετρίας μάζας έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη μεθόδων που χαρακτηρίζονται ήπιες, οπότε και δεν δρουν καταστρεπτικά ως προς το δείγμα διατηρώντας έτσι την αναλυτική πληροφορία. Ο ήπιος ιονισμός ελαχιστοποιεί τη θραυσματοποίηση αποτυπώνοντας έτσι καλύτερα το ίδιο το πτητικό προφίλ, ενώ προσφέρει αυξημένη ευαισθησία διότι οι ήπιες τεχνικές μπορεί να προσφέρουν χαμηλότερο όριο ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης (LOD και LOQ, αντίστοιχα) για ορισμένα πτητικά συστατικά βελτιώνοντας και το λόγο σήμα προς θόρυβο (signal-to-noise ration, S/N). Παρόλα αυτά, συνήθως ο διαχωρισμός των συστατικών πριν την ανάλυση με φασματομετρία μάζας είναι επιβεβλημένος, ειδικά για τόσο πολύπλοκα δείγματα όπως τα πτητικά συστατικά εδώδιμων φυτικών ελαίων.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου πλεονεκτεί όσον αφορά την ταχύτητα ανάλυσης και το κόστος. Προσφέρει σημαντικές πληροφορίες για τις λειτουργικές ομάδες (και κατά συνέπεια τα μόρια) που βρίσκονται στο πτητικό προφίλ (π.χ. αλδεΐδες, εστέρες, οξέα, αλκοόλες), ενώ τα όργανα υπέρυθρης φασματοσκοπίας βρίσκονται σχεδόν σε κάθε εργαστήριο λόγω του σχετικά χαμηλού τους κόστους. Δεν προσφέρει, ωστόσο, την ίδια ευαισθησία όσον αφορά πολύπλοκα μείγματα όπως κάνει για παράδειγμα η φασματομετρία μάζας, διότι μαρτυρά μεν την παρουσία διαφορετικών χαρακτηριστικών ομάδων αλλά δεν επιτρέπει εύκολα τη διάκριση ενώσεων με παρόμοια δομή.

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των τριών μεθόδων που αναπτύχθηκαν στην παρούσα διπλωματική συνοψίζονται παρακάτω (Πίνακας 9):

Πίνακας 9. Σύγκριση πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων των τεχνικών που αναπτύσσονται στην παρούσα διπλωματική εργασία

Αναλυτική μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Αδύναμα σημεία	Ρόλος στην ανάλυση του πτητικού προφίλ
Αέρια χρωματογραφία	- διαχωρισμός - ποσοτικοποίηση	-δεν ταυτοποιεί άγνωστα συστατικά	διαχωρίζει τα πτητικά συστατικά
Φασματομετρία μάζας	ισχυρή ταυτοποίηση	για πολύπλοκα δείγματα απαιτείται διαχωρισμός πριν την ανάλυση	ταυτοποίηση μετά από διαχωρισμό
Υπέρυθρη φασματοσκοπία	- γρήγορη ανάλυση - ταυτοποίηση λειτουργικών ομάδων συστατικών	χαμηλή εκλεκτικότητα ανάμεσα σε όμοια μόρια	προδίδει γρήγορα την παρουσία ή απουσία κατηγοριών ενώσεων

Συμπερασματικά, καμία αναλυτική μέθοδος από μόνη της δεν προσφέρει την απόλυτη αλήθεια για τη σύσταση του πτητικού προφίλ για ένα εδώδιμο φυτικό έλαιο. Κάθε μέθοδος προσφέρει πληροφορίες ως ένα σημείο, αλλά το πλήρες πτητικό προφίλ προκύπτει από τη σύνθεση, τη συνέργεια, και τη συμπληρωματικότητα που προσφέρουν αρκετές τεχνικές ανάλογα με το επίπεδο ανάλυσης που απαιτείται. Συνεπώς, μπορεί σε ένα τοπικό εργαστήριο μιας μικρής βιοτεχνίας να είναι επαρκής η πληροφορία που συλλέγεται από ένα υπέρυθρο φάσμα για τη γρήγορη αξιολόγηση της σταθερότητας ενός ελαίου κατά την αποθήκευση. Σε μεγάλα αναλυτικά εργαστήρια, όμως, που λειτουργούν με σύστημα διαπίστευσης (π.χ. σε μια μεγάλη βιομηχανία παραγωγής, συσκευασίας και διάθεσης ελαίων ή στο Χημείο του Κράτους) απαιτούνται πιο αυστηρά πρωτόκολλα λειτουργίας και διαπιστευμένες μέθοδοι ποιότητας που προσφέρουν όλες τις αναλυτικές πληροφορίες που

απαιτούνται από ευρωπαϊκούς και εθνικούς κανονισμούς ασφαλείας τροφίμων για την προστασία της υγείας του καταναλωτή.

Οι συζευγμένες τεχνικές προσφέρουν μια βαθύτερη κατανόηση, καθώς καταφέρνουν ταυτόχρονα τον διαχωρισμό των πτητικών συστατικών αλλά και την επακριβή ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των συνιστωσών του πτητικού προφίλ. Έτσι, προσπερνώνται τα εμπόδια κάθε μεθόδου (Πίνακας 9), με τον ισχυρότερο συνδυασμό να αποτελεί η αέρια χρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μάζας (GC – MS). Επιτυγχάνοντας ταυτόχρονα διαχωρισμό και ταυτοποίηση των πτητικών συστατικών διακρίβώνεται το πτητικό προφίλ που συνεισφέρει στην αξιολόγηση του ελαίου. Σε κάθε περίπτωση πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν οι ανάγκες για την κάθε ανάλυση, το κόστος αυτής, οι επιπτώσεις της στο δείγμα, καθώς και το στάδιο που αυτή πραγματοποιείται.

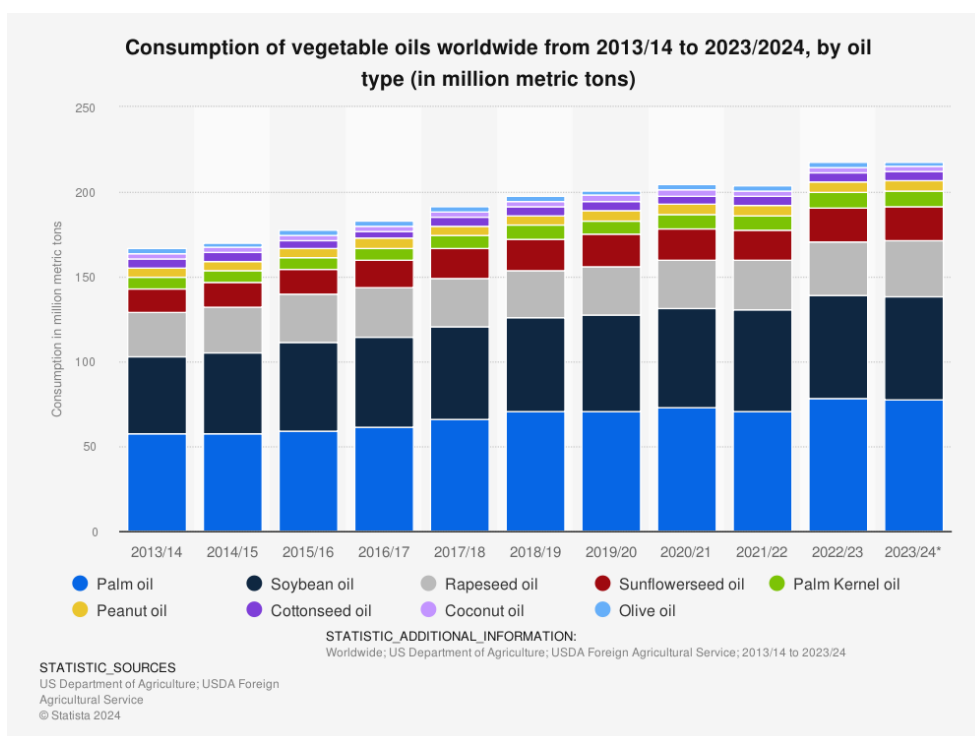
3.2. Η σημασία στην αυθεντικότητα και ποιότητα του ελαίου

Τα φυτικά έλαια είναι θεμελιώδεις συστατικών στη μαγειρική και τις διατροφικές προτιμήσεις σε κάθε περιοχή του πλανήτη και συνεπώς έχουν μεγάλη σημασία που ξεπερνά τα αυστηρά διατροφικά πλαίσια. Με την παγκόσμια κατανάλωση να ξεπερνάει τους 200 εκατομμύρια τόνους παγκοσμίως ετησίως από το 2019 – 2020 και έπειτα (Εικόνα 22), τα φυτικά έλαια είναι σημαντικό συστατικό της παγκόσμιας τροφικής κατανάλωσης και ακρογωνιαίος λίθος μιας ισορροπημένης δίαιτας. Η διασφάλιση της ποιότητας και της αυθεντικότητας των ελαίων είναι συνεπώς μέγιστης σημασίας για την προστασία των καταναλωτών αλλά και για την ακεραιότητα της σχετικής βιομηχανίας.

Όπως είδαμε και νωρίτερα, τα φυτικά έλαια προσφέρουν απαραίτητα θρεπτικά συστατικά όπως λιπαρά οξέα, βιταμίνες, τοκοφερόλες, και διαφορετικά φυτικά έλαια σε διαφορετικές χώρες έχουν διαφορετική σύσταση και διαφορετικό πτητικό προφίλ. Τα έλαια χαμηλής ποιότητας μπορεί να περιέχουν βλαβερές χημικές ουσίες που μπορούν να ανακύνουν σε διάφορα στάδια του κύκλου ζωής του ελαίου και μπορεί να προκαλέσουν στους ανθρώπους προβλήματα υγείας όπως φλεγμονές ή και τελικά καρκίνο, ενώ μπορούν να αποτελέσουν και πηγή ρύπων για το περιβάλλον. (Zhou et al., 2020)

Ο οικονομικός αντίκτυπος φυτικών ελαίων χαμηλής ποιότητας είναι επίσης σημαντικός. Μελέτη της Οργάνωση Τροφίμων και Γεωργίας του ΟΗΕ (FAO) έχει δείξει ότι η νοθεία των τροφίμων κοστίζει αρκετά δισεκατομμύρια δολάρια ετησίως (Lindley, 2020). Πέρα από την πρωτογενή ζημίωση των καταναλωτών, οι οικονομικές επιπτώσεις

συμπαράσφουρουν και άλλες αγορές, όπως των καλλυντικών, επηρεάζοντας εν τέλει τις παγκόσμιες αγορές. Η παγκόσμια κατανάλωση φυτικών ελαίων για τη δεκαετία 2013 – 2024 φαίνεται στην Εικόνα 22, υπογραμμίζοντας τη σημασία για τη διασφάλιση της ποιότητας.

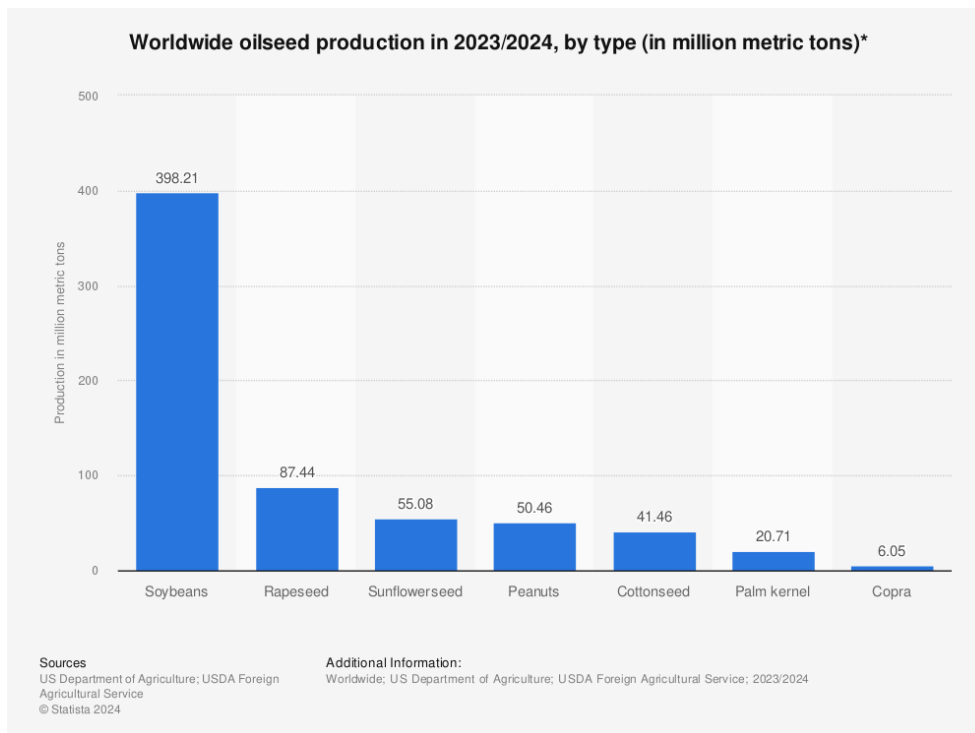


Εικόνα 22. Παγκόσμια κατανάλωση φυτικών ελαίων στη δεκαετία 2013 – 2024.

Πηγή: <https://www.statista.com/statistics/263937/vegetable-oils-global-consumption/>

Παρατηρούμε ότι η κατανάλωση όλων των φυτικών ελαίων σταθερά αυξάνεται, με ορισμένα από τα έλαια να εμφανίζονται σε μεγαλύτερη συχνότητα στην παγκόσμια κατανάλωση, όπως το φοινικέλαιο και το σογιέλαιο. Παρόμοια τάση ακολουθεί και η παγκόσμια παραγωγή φυτικών ελαίων (Εικόνα 23), με το σογιέλαιο να είναι το πρώτο σε παραγωγή παγκοσμίως πλησιάζοντας τους 400 εκατομμύρια τόνους ετησίως. Αυτό το γεγονός καταδεικνύει την μεγάλη σημασία που έχει η διασφάλιση της ποιότητας του ελαίου όσον αφορά την ασφάλεια των καταναλωτών. Εξάλλου, τα φυτικά έλαια αποτελούν θεμελιώδες συστατικό της κουζίνας και κατά συνέπεια της μαγειρικής πολλών διαφορετικών κρατών, ανάλογα με την πρόσβαση που έχουν σε πρώτες ύλες. Έτσι, σε περιοχές με ήπιο κλίμα όπως οι χώρες της Μεσογείου παρατηρείται αυξημένη κατανάλωση

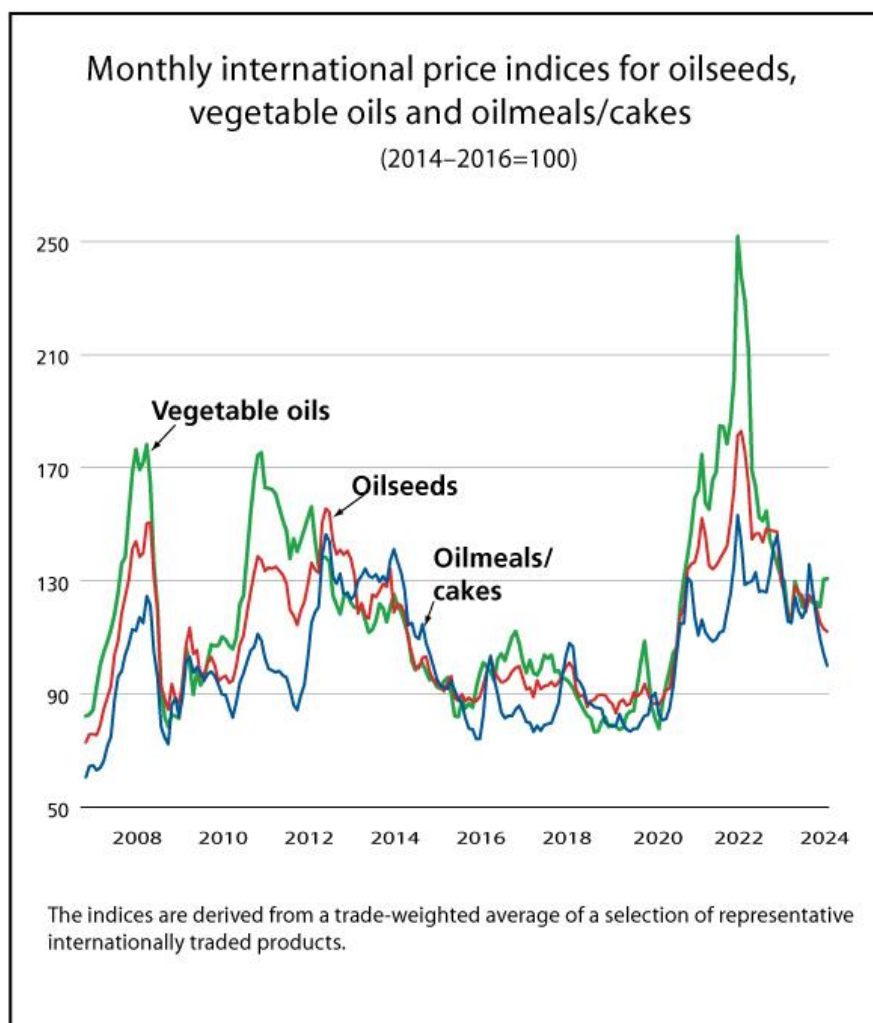
σε ελαιόλαδο, ενώ σε περιοχές της νοτιοανατολικής Ασίας αυξημένη είναι η κατανάλωση σε σογιέλαιο και φοινικέλαιο.



Εικόνα 23. Παγκόσμια παραγωγή σπορελαίων το διάστημα 2023/2024.

Πηγή: <https://www.statista.com/statistics/267271/worldwide-oilseed-production-since-2008/>

Ταυτόχρονα, διάφοροι γεωπολιτικοί και κοινωνικοί παράγοντες επηρεάζουν τις τιμές στα προϊόντα, με πιο πρόσφατο παράδειγμα την αύξηση της τιμής των ελαίων λόγω πολεμικών συρράξεων και της πανδημίας Covid-19 (Εικόνα 24).



Εικόνα 24. Μηνιαία τιμή (διεθνής) για σπορέλαια το χρονικό διάστημα 2008 – 2024.

Πηγή: Οργάνωση Τροφίμων και Γεωργίας του ΟΗΕ (FAO) <https://www.fao.org/markets-and-trade/commodities/oilcrops/fao-price-indices-for-oilseeds-vegetable-oils-and-oilmeals/en/>

Από ανάλυση του διαγράμματος στην Εικόνα 24 συμπεραίνουμε ότι από το 2020 ξεκίνησε άνοδος των τιμών για τα φυτικά έλαια με κορύφωση το 2022 λόγω πολεμικής σύρραξης στην Ευρώπη. Το κόστος για το ηλιέλαιο αυξήθηκε λόγω ζήτησης, ενώ εκτός από την κατανάλωση για μαγειρική η τιμή των εν λόγω προϊόντων επηρεάζεται και από τη χρήση τους σε άλλους τομείς, όπως στα καλλυντικά ή την παραγωγή βιοντίζελ. Αυτά έχουν ως αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι προτιμήσεις των καταναλωτών, αφού ανάλογα με το διαθέσιμο εισόδημα και τον προϋπολογισμό ταυτόχρονα με αυξομειώσεις σε άλλα κόστη διαβίωσης (π.χ. ενέργεια, μετακίνηση) επηρεάζεται και η κατανάλωση των ελαίων για τη διατροφή.

Η εξασφάλιση υψηλών προδιαγραφών σε όλο το μήκος της εφοδιαστικής αλυσίδας των φυτικών ελαίων είναι λοιπόν απαραίτητη για τη διασφάλιση της δημόσιας υγείας μέσω της διατροφής και για την προστασία της σχετικής βιομηχανίας, οπότε αυστηροί κανονισμοί είναι απαραίτητο να είναι σε εφαρμογή σε διάφορα στάδια ζωής του προϊόντος κατά την παραγωγή, την αποθήκευση, τη μεταφορά, ως τελικά τον καταναλωτή. Η πρόοδος που έχει σημειωθεί στις αναλυτικές τεχνικές δίνουν τα μέσα στις αρμόδιες ελεγκτικές αρχές όπως κρατικά εργαστήρια και τελωνειακές αρχές να ανιχνεύουν νοθείες ή αλλοιώσεις σε φυτικά έλαια με μεγάλη ακρίβεια και επαναληψιμότητα. Η ιχνηλασιμότητα (ISO 22005) αφορά την παρακολούθηση και ανίχνευση (track and trace) της προέλευσης ενός προϊόντος από την παραγωγή ως και την κατανάλωσή του, οπότε εξασφαλίζει την αυθεντικότητα και ποιότητα του ελαίου.

Συμπερασματικά, η διασφάλιση της ποιότητας και της αυθεντικότητας του φυτικού ελαίου είναι υψηλής προτεραιότητας και σημασίας, πέρα από σύνορα και γεωγραφικούς περιορισμούς. Έχοντας ως προτεραιότητα την ασφάλεια του καταναλωτή, οι εμπλεκόμενοι φορείς αξιοποιώντας τις σύγχρονες αναλυτικές τεχνικές όπως μερικές που αναφέρθηκαν στην παρούσα εργασία, μέσα στα υπάρχοντα και ανανεούμενα νομοθετικά πλαίσια διακρίβωνουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος καθώς και τις μεταβολές που αυτό υφίσταται κατά την αποθήκευση ή χρήση.

3.3. Προκλήσεις

Παρόλες τις επιτυχημένες και εδραιωμένες αναλυτικές μεθόδους που δίνουν πληροφορίες για το πτητικό προφίλ για τα φυτικά έλαια, ορισμένες προκλήσεις ανακύπτουν καθώς το νομικό πλαίσιο γίνεται αυστηρότερο για την προστασία της δημόσιας υγείας. Η σταθερότητα ως προς την οξείδωση που αφορά έντονες συνθήκες θέρμανσης και έκθεσης σε ατμοσφαιρικό αέρα ή η φωτοοξείδωση είναι πολύ σημαντική για τη διασφάλιση της ποιότητας του ελαίου κατά τη χρήση του. Με απλά λόγια, η σωστή ταυτοποίηση των βλαβερών πτητικών που προκύπτουν από τη χρήση του ελαίου για παράδειγμα στη μαγειρική, θα ορίζει το βέλτιστο τρόπο χρήσης του ελαίου όσον αφορά την ιδανική θερμοκρασία για τηγάνισμα, καθώς και πόσες φορές μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί προτού απορριφθεί. Η λεπτομερής εξακρίβωση των πορειών αλλοίωσης των πτητικών συστατικών δίνει επίσης πληροφορίες για τις αλλαγές που υφίσταται το έλαιο κατά τη χρήση του και κατά πόσο είναι ασφαλές και οργανοληπτικά ευχάριστο για χρήση. Ανάλογα

με τη σύστασή του σε λιπαρά οξέα και άλλες ενώσεις, η γνώση του πτητικού προφίλ μπορεί να καταδείξει ποιο φυτικό έλαιο είναι κατάλληλο για κάθε χρήση ή για συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών, καθώς και να καθορίσει σημαντικά προς το βέλτιστο τις συνθήκες αποθήκευσης, μεταφοράς, χρόνου ζωής στο ράφι, καθώς και χρήσης. Τέλος, η διασφάλιση της ποιότητας του κάθε φυτικού ελαίου μέσω του «δακτυλικού αποτυπώματος» του πτητικού προφίλ μπορεί να συντελέσει στην προστασία φυτών και την κατοχύρωση προϊόντων προστατευόμενης ονομασίας προέλευσης, καθότι όπως προαναφέρθηκε κάθε έλαιο έχει ελαφρώς διαφορετικό πτητικό προφίλ ανάλογα με την περιοχή που καλλιεργήθηκαν οι καρποί από τους οποίους προήλθε και τον τρόπο με τον οποίο παράχθηκε. Η περαιτέρω ανάπτυξη αναλυτικών τεχνικών μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία βιβλιοθηκών ενώσεων αναφοράς ώστε η ανάλυση να γίνεται ακριβέστερη και ταχύτερη, αναγνωρίζοντας και καταγράφοντας ταυτόχρονα φαινόμενα νοθείας με άγνωστους επιμολυντές ή και την επίδραση που έχουν φυτοφαρμακευτικά σκευάσματα στο παραγόμενο έλαιο.

Βιβλιογραφία

- Al-Dabbas, M. M., Al-Jaloudi, R., Abdullah, M. A., & Abughoush, M. (2023). Characterization of Olive Oil Volatile Compounds after Elution through Selected Bleaching Materials—Gas Chromatography–Mass Spectrometry Analysis. *Molecules*, 28(18), 6444.
- Ali, M. A., Islam, M. A., Othman, N. H., Noor, A. M., & Ibrahim, M. (2019). Effect of rice bran oil addition on the oxidative degradation and fatty acid composition of soybean oil during heating. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, 18(4), 427–438.
- Aliu, F., Kučera, J., & Hašková, S. (2023). Agricultural commodities in the context of the Russia-Ukraine war: Evidence from corn, wheat, barley, and sunflower oil. *Forecasting*, 5(1), 351–373.
- Angerosa, F. (2002). Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality evaluated by analytical approaches and sensor panels. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104(9-10), 639–660.
- Awogbemi, O., Onuh, E. I., & Inambao, F. L. (2019). Comparative study of properties and fatty acid composition of some neat vegetable oils and waste cooking oils. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 14(3), 417–425. <https://doi.org/10.1093/ijlct/ctz038>
- Beneito-Cambra, M., Moreno-González, D., García-Reyes, J. F., Bouza, M., Gilbert-López, B., & Molina-Díaz, A. (2020). Direct analysis of olive oil and other vegetable oils by mass spectrometry: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 132, 116046.
- Catharino, R. R., Haddad, R., Cabrini, L. G., Cunha, I. B., Sawaya, A. C., & Eberlin, M. N. (2005). Characterization of vegetable oils by electrospray ionization mass spectrometry fingerprinting: Classification, quality, adulteration, and aging. *Analytical Chemistry*, 77(22), 7429–7433.

- Cavalli, J.-F., Fernandez, X., Lizzani-Cuvelier, L., & Loiseau, A.-M. (2003). Comparison of Static Headspace, Headspace Solid Phase Microextraction, Headspace Sorptive Extraction, and Direct Thermal Desorption Techniques on Chemical Composition of French Olive Oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(26), 7709–7716. <https://doi.org/10.1021/jf034834n>
- Cecchi, L., Migliorini, M., & Mulinacci, N. (2021). Virgin olive oil volatile compounds: Composition, sensory characteristics, analytical approaches, quality control, and authentication. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69(7), 2013–2040.
- Chen, H., Wei, F., Dong, X., Xiang, J., Quek, S., & Wang, X. (2017). Lipidomics in food science. *Current Opinion in Food Science*, 16, 80–87.
- Choe, E., & Min, D. (2007). Chemistry of deep-fat frying oils. *Journal of Food Science*, 72(5), R77–R86.
- Choe, E., & Min, D. B. (2006). Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5(4), 169–186. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x>
- Coughlan, R., Kilcawley, K., Skibinska, I., Moane, S., & Larkin, T. (2023). Analysis of volatile organic compounds in Irish rapeseed oils. *Current Research in Food Science*, 6, 100417. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2022.100417>
- EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), Knutsen, H. K., Alexander, J., Barregård, L., Bignami, M., Brüschweiler, B., Ceccatelli, S., Dinovi, M., Edler, L., & Grasl-Kraupp, B. (2016). Erucic acid in feed and food. *EFSA Journal*, 14(11), e04593.
- Etievant, P. X., Azar, M., Pham-Delegue, M. H., & Masson, C. J. (1984). Isolation and identification of volatile constituents of sunflowers (*Helianthus annuus* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 32(3), 503–509.

- Frankel, E. N. (1993). Formation of headspace volatiles by thermal decomposition of oxidized fish oils vs. Oxidized vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70(8), 767–772. <https://doi.org/10.1007/BF02542598>
- Gotor, A. A., & Rhazi, L. (2016). Effects of refining process on sunflower oil minor components: A review. *OCL Oilseeds and Fats Crops and Lipids*, 23(2), D207.
- Gromadzka, J., & Wardencki, W. (2010). Static Headspace Sampling and Solid-Phase Microextraction for Assessment of Edible Oils Stability. *Chromatographia*, 71(1), 81–86. <https://doi.org/10.1365/s10337-010-1516-y>
- Guillaume, C., De Alzaa, F., & Ravetti, L. (2018). Evaluation of chemical and physical changes in different commercial oils during heating. *Acta Scientific Nutritional Health*, 2(6), 2–11.
- Ivanova-Petropulos, V., Mitrev, S., Stafilov, T., Markova, N., Leitner, E., Lankmayr, E., & Siegmund, B. (2015). Characterisation of traditional Macedonian edible oils by their fatty acid composition and their volatile compounds. *Food Research International*, 77, 506–514. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.08.014>
- Jia, X., Wang, L., Zheng, C., Yang, Y., Wang, X., Hui, J., & Zhou, Q. (2020). Key Odorant Differences in Fragrant Brassica napus and Brassica juncea Oils Revealed by Gas Chromatography–Olfactometry, Odor Activity Values, and Aroma Recombination. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 68(50), 14950–14960. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c05944>
- Kalua, C. M., Allen, M. S., Bedgood Jr, D., Bishop, A. G., Prenzler, P. D., & Robards, K. (2007). Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: A critical review. *Food Chemistry*, 100(1), 273–286.
- Katragadda, H. R., Fullana, A., Sidhu, S., & Carbonell-Barrachina, Á. A. (2010). Emissions of volatile aldehydes from heated cooking oils. *Food Chemistry*, 120(1), 59–65.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.09.070>

- Keszler, Á., Kriska, T., & Németh, A. (2000). Mechanism of Volatile Compound Production during Storage of Sunflower Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(12), 5981–5985. <https://doi.org/10.1021/jf000444e>
- Kim, Y., Kim, M.-J., & Lee, J. (2022). Physicochemical properties and oxidative stability of corn oil in infrared-based and hot air-circulating cookers. *Food Science and Biotechnology*, 31(11), 1433–1442. <https://doi.org/10.1007/s10068-022-01127-7>
- Kiritsakis, A. (1998). Flavor components of olive oil—A review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(6), 673–681.
- Klein, D. R. (2020). *Organic chemistry*. John Wiley & Sons.
- Lankhorst, P. P., & Chang, A.-N. (2018). The Application of NMR in Compositional and Quantitative Analysis of Oils and Lipids. In G. A. Webb (Ed.), *Modern Magnetic Resonance* (pp. 1743–1764). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-28388-3_108
- Ledea, O., González, M., Hernández, C., López, A., Moleiro, J., Diaz, M., & Rosado, A. (2005). *Spectrophotometric determination of the aldehydes content in ozonized sunflower oil*. 22–25.
- Lindley, J. A. (2020). Shifting the focus of food fraud: Confronting a human rights challenge to deliver food security. *Perth International Law Journal*, 5, 117–123.
- Liu, Y., Li, J., Cheng, Y., & Liu, Y. (2020). Volatile components of deep-fried soybean oil as indicator indices of lipid oxidation and quality degradation. *European Food Research and Technology*, 246(6), 1183–1192. <https://doi.org/10.1007/s00217-020-03475-2>
- Madhujith, T., & Sivakanthan, S. (2018). Oxidative Stability of Edible Plant Oils. In J.-M.

- Mérillon & K. G. Ramawat (Eds.), *Bioactive Molecules in Food* (pp. 1–23). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-54528-8_94-1
- Mannucci, P. M., Jolliet, O., Meijaard, E., Slavin, J., Rasetti, M., Aleta, A., Moreno, Y., & Agostoni, C. (2023). Sustainable nutrition and the case of vegetable oils to match present and future dietary needs. *Frontiers in Public Health*, 11. <https://www.frontiersin.org/journals/public-health/articles/10.3389/fpubh.2023.1106083>
- Martinčič, V., Golob, J., de Greyt, W., Verhé, R., Knez, S., Van Hoed, V., Žilnik, L. F., Potočnik, K., Hraš, A. R., & Ayala, J. V. (2008). Optimization of industrial-scale deodorization of high-oleic sunflower oil via response surface methodology. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(3), 245–253.
- Maszevska, M., Florowska, A., Dłużewska, E., Wroniak, M., Marciniak-Lukasiak, K., & Żbikowska, A. (2018). Oxidative Stability of Selected Edible Oils. *Molecules*, 23(7). <https://doi.org/10.3390/molecules23071746>
- Matheis, K., & Granvogl, M. (2019). Differentiation between aroma-related bioactives in native coldpressed rapeseed oils with desired sensory attributes and with a fusty/musty off-flavor using multivariate methods. *Journal of Food Bioactives*, 8.
- Medina, S., Perestrelo, R., Silva, P., Pereira, J. A. M., & Câmara, J. S. (2019). Current trends and recent advances on food authenticity technologies and chemometric approaches. *Trends in Food Science & Technology*, 85, 163–176. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.01.017>
- Molina-Garcia, L., Santos, C. S. P., Cunha, S. C., Casal, S., & Fernandes, J. O. (2017). Comparative Fingerprint Changes of Toxic Volatiles in Low PUFA Vegetable Oils Under Deep-Frying. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 94(2), 271–284. <https://doi.org/10.1007/s11746-016-2943-1>
- Mota, M. F. S., Waktola, H. D., Nolvachai, Y., & Marriott, P. J. (2021). Gas chromatography

– mass spectrometry for characterisation, assessment of quality and authentication of seed and vegetable oils. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 138, 116238. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116238>

Mousa, M. A., Wang, Y., Antora, S. A., Al-Qurashi, A. D., Ibrahim, O. H., He, H.-J., Liu, S., & Kamruzzaman, M. (2022). An overview of recent advances and applications of FT-IR spectroscopy for quality, authenticity, and adulteration detection in edible oils. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 62(29), 8009–8027.

Multari, S., Marsol-Vall, A., Heponiemi, P., Suomela, J.-P., & Yang, B. (2019). Changes in the volatile profile, fatty acid composition and other markers of lipid oxidation of six different vegetable oils during short-term deep-frying. *Food Research International*, 122, 318–329.

Navarra, G., Cannas, M., D’Amico, M., Giacomazza, D., Militello, V., Vaccaro, L., & Leone, M. (2011). Thermal oxidative process in extra-virgin olive oils studied by FTIR, rheology and time-resolved luminescence. *Food Chemistry*, 126(3), 1226–1231. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.010>

Naz, S., & Saeed, R. (2018). Oxidative Stability of Canola Oil by Physico-Chemical Analysis and FT-IR Spectroscopy. *Asian Journal of Pharmaceutical Research and Development*, 6(1), 9–15.

Nunes, C. A. (2014). Vibrational spectroscopy and chemometrics to assess authenticity, adulteration and intrinsic quality parameters of edible oils and fats. *Food Research International*, 60, 255–261.

Petersen, K. D., Kleeberg, K. K., Jahreis, G., Busch-Stockfisch, M., & Fritsche, J. (2012). Comparison of analytical and sensory lipid oxidation parameters in conventional and high-oleic rapeseed oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114(10), 1193–1203. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201200112>

Picariello, G., Paduano, A., Sacchi, R., & Addeo, F. (2009). MALDI-TOF Mass

Spectrometry Profiling of Polar and Nonpolar Fractions in Heated Vegetable Oils.
Journal of Agricultural and Food Chemistry, 57(12), 5391–5400.
<https://doi.org/10.1021/jf9008795>

Reiners, J., & Grosch, W. (1998). Odorants of virgin olive oils with different flavor profiles.
Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46(7), 2754–2763.

Rohman, A. (2017). Infrared spectroscopy for quantitative analysis and oil parameters of olive oil and virgin coconut oil: A review. *International Journal of Food Properties*, 20(7), 1447–1456. <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1213742>

Sacchi, R., Falcigno, L., Paduano, A., Ambrosino, M. L., Savarese, M., De Giulio, B., Addeo, F., & Paolillo, L. (2006). Quantitative evaluation of the aldehydes formed in heated vegetable oils using high resolution proton-NMR spectroscopy. *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, 83(6), 257.

Sadoudi, R., Ammouche, A., & Ali, A. D. (2014). Thermal oxidative alteration of sunflower oil. *Afr. J. Food Sci*, 8(3), 116–121.

Sghaier, L., Vial, J., Sassi, P., Thiebaut, D., Watiez, M., Breton, S., Rutledge, D. N., & Cordella, C. B. (2016). An overview of recent developments in volatile compounds analysis from edible oils: Technique-oriented perspectives. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(12), 1853–1879.

Siudem, P., Zielińska, A., & Paradowska, K. (2022). Application of ¹H NMR in the study of fatty acids composition of vegetable oils. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 212, 114658.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning. <https://books.google.gr/books?id=D13EDQAAQBAJ>

Snyder, J. M., Frankel, E. N., & Selke, E. (1985). Capillary gas chromatographic analyses of headspace volatiles from vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists'*

Society, 62(12), 1675. <https://doi.org/10.1007/BF02541664>

- Tian, M., Bai, Y., Tian, H., & Zhao, X. (2023). The chemical composition and health-promoting benefits of vegetable oils—A review. *Molecules*, 28(17), 6393.
- Tomé-Rodríguez, S., Ledesma-Escobar, C., Penco-Valenzuela, J., & Priego-Capote, F. (2021). Cultivar influence on the volatile components of olive oil formed in the lipoxygenase pathway. *LWT*, 147, 111485.
- Vlachos, N., Skopelitis, Y., Psaroudaki, M., Konstantinidou, V., Chatzilazarou, A., & Tegou, E. (2006). Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. *Instrumental Methods of Analysis -IMA 2005*, 573–574, 459–465. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.05.034>
- Wang, Y., Fu, Q., Hu, Y., Hua, L., Li, H., Xu, G., Ni, Q., & Zhang, Y. (2023). Determination of oxidative deterioration in edible oils by high-pressure photoionization time-of-flight mass spectrometry. *Food Chemistry*, 424, 136260. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.136260>
- Wen, C., Shen, M., Liu, G., Liu, X., Liang, L., Li, Y., Zhang, J., & Xu, X. (2023). Edible vegetable oils from oil crops: Preparation, refining, authenticity identification and application. *Process Biochemistry*, 124, 168–179.
- Wu, B., Wei, F., Xu, S., Xie, Y., Lv, X., Chen, H., & Huang, F. (2021). Mass spectrometry-based lipidomics as a powerful platform in foodomics research. *Trends in Food Science & Technology*, 107, 358–376.
- Xu, L., Yu, X., Li, M., Chen, J., & Wang, X. (2017). Monitoring oxidative stability and changes in key volatile compounds in edible oils during ambient storage through HS-SPME/GC–MS. *International Journal of Food Properties*, 20(sup3), S2926–S2938. <https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1382510>
- Yan, J., Alewijn, M., & van Ruth, S. M. (2020). From extra virgin olive oil to refined

products: Intensity and balance shifts of the volatile compounds versus odor. *Molecules*, 25(11), 2469.

Zahir, E., Saeed, R., Hameed, M. A., & Yousuf, A. (2017). Study of physicochemical properties of edible oil and evaluation of frying oil quality by Fourier Transform-Infrared (FT-IR) Spectroscopy. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3870–S3876. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.025>

Zhang, Q., Saleh, A. S., Chen, J., & Shen, Q. (2012). Chemical alterations taken place during deep-fat frying based on certain reaction products: A review. *Chemistry and Physics of Lipids*, 165(6), 662–681.

Zhang, W., Li, N., Feng, Y., Su, S., Li, T., & Liang, B. (2015). A unique quantitative method of acid value of edible oils and studying the impact of heating on edible oils by UV–Vis spectrometry. *Food Chemistry*, 185, 326–332. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.04.005>

Zhou, Y., Zhao, W., Lai, Y., Zhang, B., & Zhang, D. (2020). Edible Plant Oil: Global Status, Health Issues, and Perspectives. *Frontiers in Plant Science*, 11. <https://www.frontiersin.org/journals/plant-science/articles/10.3389/fpls.2020.01315>

Zhu, X., Wang, K., Zhu, J., & Koga, M. (2001). Analysis of Cooking Oil Fumes by Ultraviolet Spectrometry and Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(10), 4790–4794. <https://doi.org/10.1021/jf001084y>

Υπέθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν. 1599/1986 και τα άρθρα 2,4,6 παρ. 3 του Ν. 1256/1982, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής εργασίας και δεν προσβάλλει κάθε μορφής πνευματικά δικαιώματα τρίτων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον.