



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΟΤΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ
ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ ΜΕ
ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΟΜΕΤΡΙΑ**

ΙΩΑΝΝΑ Σ. ΚΟΣΜΑ

ΧΗΜΙΚΟΣ MSc

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ

2018



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΟΤΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ
ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ ΜΕ
ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΟΜΕΤΡΙΑ**

ΙΩΑΝΝΑ Σ. ΚΟΣΜΑ

ΧΗΜΙΚΟΣ MSc

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ

2018

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2»

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 875^Α/ 24-1-2014 όπως αντικαταστάθηκαν από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 901^Α/ 9-6-2015

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπουσα:
Μπαδέκα Αναστασία

Μέλη:
Κοντομηνάς Μιχαήλ
Βλεσσίδης Αθανάσιος

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 15-7-2014

Θέμα: «ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΟΤΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ ΜΕ ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΟΜΕΤΡΙΑ»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ. 973/30-3-2018:

1. Μπαδέκα Αναστασία, Επικ. Καθηγήτρια Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (επιβλέπουσα)
2. Κοντομηνάς Μιχαήλ, Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
3. Βλεσσίδης Αθανάσιος, Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
4. Κανελλάκη Μαρία, Καθηγήτρια Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Πατρών
5. Καραθάνος Βάιος, Καθηγητής Τμ. Επιστήμης Διαιτολογίας-Διατροφής Χαροκοπείου Πανεπιστημίου
6. Μπεκατώρου Αργυρώ, Επικ. Καθηγήτρια Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Πατρών
7. Προεστός Χαράλαμπος, Επικ. Καθηγητής Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ-10» στις 30-5-2018

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας

Η Γραμματέας του Τμήματος

Λέκκα Μαρία - Ελένη, Καθηγήτρια

Τουτουτζόγλου Ξανθή

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την απόκτηση Διδακτορικού Διπλώματος το διάστημα 2014-2018.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα την επιβλέπουσα Επίκουρη Καθηγήτρια κα. Μπαδέκα Αναστασία για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση του θέματος, για την καθοδήγηση καθώς και για την αδιάκοπη υποστήριξή της κατά τη διεξαγωγή της έρευνας, τη συγγραφή της διατριβής αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Ακόμα, ευχαριστώ ιδιαίτερα τον κ. Κοντομηνά Μιχαήλ, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για την πολύτιμη βοήθεια και υποστήριξη που μου προσέφερε, αλλά και τον κ. Βλεσσίδα Αθανάσιο, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τη συμμετοχή του στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κοντάκο Σταύρο, Δρ. Μαθηματικό-Στατιστικό για την πολύτιμη βοήθεια του στην επεξεργασία των δεδομένων και ερμηνεία των αποτελεσμάτων αλλά και τη συνάδελφο Υποψήφια Διδάκτορα Χημικό Κορνηλία Βαταβάλη για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων.

Ευχαριστίες θα πρέπει να αποδώσω στο Επιχειρησιακό Πρόγραμμα ΘΕΣΣΑΛΙΑ-ΣΤΕΡΕΑ ΕΛΛΑΔΑ-ΗΠΕΙΡΟΣ 2007-2013 «ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΥΘΕΝΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΗΠΕΙΡΩΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ» που χρηματοδότησε μεγάλο μέρος της παρούσας έρευνας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου, στους γονείς μου Σπύρο και Αναστασία και στις αδελφές μου Θεοδώρα και Φωτεινή, για την αμέριστη υποστήριξη, ψυχολογική αλλά και οικονομική που μου προσέφεραν και συνεχίζουν να μου προσφέρουν σε κάθε μου βήμα.

Πίνακας Περιεχομένων	
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	13
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	15
ABSTRACT.....	17
Ι.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	19
Ι.Α. ΕΛΙΑ.....	19
Ι.Α.1. Καταγωγή και εξάπλωση της ελιάς.....	19
Ι.Α.2. Ελαιοκαλλιέργεια στην Ελλάδα	20
Ι.Α.3. Παγκόσμια παραγωγή	21
Ι.Α.4. Ελαιόλαδο ΠΟΠ, ΠΓΕ	22
Ι.Α.5. Χαρακτηριστικά του δέντρου της ελιάς.....	22
Ι.Α.6. Χαρακτηριστικά ελαιοκάρπου-Ανάπτυξη και ωρίμανση	23
Ι.Α.7. Σχηματισμός ελαιολάδου.....	25
Ι.Α.8. Ποικιλίες της ελιάς	27
Ι.Α.8.1. Μικρόκαρπες ποικιλίες.....	29
Ι.Α.8.2. Μεσόκαρπες ποικιλίες	31
Ι.Α.8.3. Αδρόκαρπες ποικιλίες.....	34
Ι.Α.9. Χημική σύσταση ελαιολάδου	37
Ι.Β. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΔΙΕΘΝΟΥΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ.....	52
ΙΙ. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	71
ΙΙΙ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	73
ΙΙΙ.Α. ΥΛΙΚΑ.....	73
ΙΙΙ.Α.1. Ελαιόλαδα Μελέτης.....	73
ΙΙΙ.Α.2. Αντιδραστήρια.....	77
ΙΙΙ.Β. ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ	78
ΙΙΙ.Β.1. Φασματοφωτόμετρο UV-Vis (υπεριώδες – ορατό).....	78
ΙΙΙ.Β.2. Χρωματόμετρο.....	78
ΙΙΙ.Β.3. Φυγοκέντρηση δειγμάτων ελαιολάδου.....	78
ΙΙΙ.Β.4. Συλλογή πτητικών ενώσεων	79
ΙΙΙ.Β.5. Αέριος χρωματογράφος – Φασματογράφος μάζας (GC/MS).....	79
ΙΙΙ.Β.6. Αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID).....	79
ΙΙΙ.Β.7. Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC).....	79
ΙΙΙ.Γ. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	80
ΙΙΙ.Γ.1. Προσδιορισμός οξύτητας.....	80

III.Γ.2. Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων.....	80
III.Γ.3. Προσδιορισμός ειδικών συντελεστών απορρόφησης K_{232} , K_{270}	81
III.Γ.4. Αντικειμενική μέτρηση χρώματος.....	81
III.Γ.5. Προσδιορισμός συνολικού φαινολικού περιεχομένου	81
III.Γ.6. Προσδιορισμός της εκατοστιαίας σύστασης των λιπαρών οξέων και του σκουαλένιου	82
III.Γ.7. Προσδιορισμός της εκατοστιαίας σύστασης των τριγλυκεριδίων.....	83
III.Γ.8. Ημι-ποσοτικός προσδιορισμός των πτητικών συστατικών	83
III.Α. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	84
III.Α.1. Ανάλυση διακύμανσης (ANOVA).....	84
III.Α.2. Πολυμεταβλητή Ανάλυση Διακύμανση (MANOVA).....	85
III.Α.3. Γραμμική Διαχωριστική Ανάλυση LDA	88
IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	91
IV.Α. ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΠΟΙΟΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ.....	91
IV.Α.1. Οξύτητα	94
IV.Α.2. Αριθμός υπεροξειδίων	95
IV.Α.3. Φασματοφωτομετρική εξέταση στο υπεριώδες (UV).....	97
IV.Α.3.1. Ειδικός συντελεστής απορρόφησης K_{232}	98
IV.Α.3.2. Ειδικός συντελεστής απορρόφησης K_{270}	99
IV.Α.3.3. Ειδική σχέση ΔΚ.....	100
IV.Β. ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ.....	102
IV.Β.1. Φωτεινότητα L^*	103
IV.Β.2. Κόκκινο – πράσινο a^* (Ερυθρότητα).....	104
IV.Β.3. Κίτρινο - μπλε b^* (Ωχρότητα)	105
IV.Γ. ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ	110
IV.Δ. ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ.....	113
IV.Ε. ΣΚΟΥΑΛΕΝΙΟ	122
IV.ΣΤ. ΤΡΙΓΛΥΚΕΡΙΔΙΑ.....	125
IV.Ζ. ΠΗΚΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ.....	132
IV.Ζ.1. Αλδεϋδες.....	145
IV.Ζ.2. Αλκοόλες.....	148
IV.Ζ.3. Εστέρες.....	151
IV.Ζ.4. Κετόνες.....	153
IV.Ζ.5. Υδρογονάνθρακες	155

IV.Z.6. Τερπένια.....	157
IV.Z.7. Συνεισφορά των Πτητικών Ενώσεων στο συνολικό άρωμα του ελαιολάδου	158
IV.Η. ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ.....	164
IV.Θ. ΠΟΛΥΜΕΤΑΒΛΗΤΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	167
IV.Θ.1. ΟΜΑΔΑ Α.....	168
IV.Θ.1.1. Πτητικά Συστατικά.....	168
IV.Θ.1.2. Λιπαρά οξέα.....	172
IV.Θ.1.3. Τριγλυκερίδια.....	175
IV.Θ.1.4. Λοιπές Αναλύσεις.....	177
IV.Θ.1.5. Συνδυασμοί αναλυτικών παραμέτρων.....	178
IV.Θ.2. ΟΜΑΔΑ Β.....	182
IV.Θ.2.1. Πτητικά Συστατικά.....	182
IV.Θ.2.2. Λιπαρά Οξέα.....	185
IV.Θ.2.3. Τριγλυκερίδια.....	187
IV.Θ.2.4. Λοιπές Αναλύσεις.....	190
IV.Θ.2.5. Συνδυασμοί Αναλυτικών Παραμέτρων.....	191
IV.Θ.3.ΟΜΑΔΑ Γ.....	196
IV.Θ.3.1. Πτητικά Συστατικά.....	196
IV.Θ.3.2. Λιπαρά Οξέα.....	199
IV.Θ.3.3. Τριγλυκερίδια.....	201
IV.Θ.3.4. Λοιπές Αναλύσεις.....	204
IV.Θ.3.5. Συνδυασμοί Αναλυτικών Παραμέτρων.....	205
IV.Θ.4. ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ.....	210
IV.Θ.4.1. Ομάδα Α.....	210
IV.Θ.4.2. Ομάδα Β.....	211
IV.Θ.4.3. Ομάδα Γ.....	212
IV.Θ.4.4. Σύγκριση με τη βιβλιογραφία.....	213
V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	215
ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	219
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	228
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟΥ.....	229
ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ.....	231

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το ελαιόλαδο παίζει σημαντικό ρόλο τόσο στη διατροφή όσο και στον πολιτισμό της Μεσογείου καθώς συνδέεται με την κοινωνική και θρησκευτική παράδοση. Η ελιά στην αρχαία Ελλάδα θεωρούνταν σύμβολο ειρήνης, γονιμότητας και νίκης, ενώ η καλλιέργειά της ήταν εξαιρετικής σημασίας. Το ελαιόλαδο θεωρείται ως ένα από τα πιο πολύτιμα και ωφέλιμα τρόφιμα για την υγεία. Επιδημιολογικές μελέτες υποστηρίζουν αυτά τα οφέλη στην ανθρώπινη υγεία, ιδίως στην πρόληψη των καρδιαγγειακών παθήσεων. Η μεσογειακή διατροφή περιλαμβάνει την υψηλή πρόσληψη διαιτητικών ινών, φρούτων, οσπρίων και λαχανικών, με το ελαιόλαδο να αποτελεί την κύρια πηγή λίπους.

Ως μια από τις παλαιότερες και πιο σημαντικές καλλιέργειες που ανέπτυξε ο άνθρωπος η ελιά έχει διαφοροποιηθεί σε πολυάριθμες ποικιλίες. Οι ποικιλίες της ελιάς χαρακτηρίζονται ως εκείνες που παράγουν ελαιόλαδο αλλά και εκείνες που παράγουν επιτραπέζιες ελιές, αν και πολλές προορίζονται για διπλό σκοπό. Η ποικιλία ουσιαστικά καθορίζει την ποιότητα των καρπών και του ελαιολάδου που προκύπτει, ενώ διαφορετικές ποικιλίες παράγουν διαφορετικούς τύπους ελαιολάδου. Στην Ελλάδα καλλιεργούνται περισσότερες από 20 ποικιλίες ελιάς, μερικές από τις οποίες είναι χαρακτηριστικές της κάθε περιοχής. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά ενός ελαιολάδου το οποίο παράγεται από μια συγκεκριμένη ποικιλία είναι αποτέλεσμα πολλών παραγόντων όπως οι ιδιαίτερες κλιματολογικές συνθήκες, καλλιεργητικές πρακτικές, γεωγραφική περιοχή παραγωγής, συστήματα συγκομιδής και τεχνολογία επεξεργασίας ελαιολάδου. Το ελαιόλαδο που παράγεται στην Ελλάδα είναι εξαιρετικής ποιότητας και συνδέεται άμεσα με τις τοπικές κλιματικές συνθήκες και τα εδαφικά χαρακτηριστικά. Η μέση ετήσια παραγωγή προσεγγίζει τις 350.000 τόνους με τα ελαιόδεντρα να αντιπροσωπεύουν περίπου το 23% της συνολικής καλλιεργούμενης έκτασης. Το 85% της ελληνικής παραγωγής χαρακτηρίζεται ως εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο ενώ σχεδόν το 35% εξάγεται ως χύμα προϊόντα με αποτέλεσμα η Ελλάδα να κατέχει πολύ μικρό μερίδιο στη διεθνή αγορά brand name. Επομένως, είναι επιτακτική ανάγκη για την Ελλάδα ο χαρακτηρισμός και η τυποποίηση ελαιολάδου που να βασίζεται στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά ποικιλιών και γεωγραφικών περιοχών προέλευσης σε μια προσπάθεια να αυξήσει το μερίδιό της στη διεθνή αγορά και να δημιουργήσει ελαιόλαδα ΠΟΠ ή ΠΓΕ, καθώς τα προϊόντα αυτά απολαμβάνουν σημαντικά υψηλότερες τιμές τόσο στην εγχώρια όσο και στη διεθνή αγορά.

Βασιζόμενοι στα παραπάνω, στην παρούσα εργασία έγινε διαχωρισμός και ταξινόμηση Ελληνικών ελαιόλαδων ως προς την ποικιλία και τη γεωγραφική περιοχή προέλευσης με βάση τα πτητικά συστατικά, τη σύσταση των λιπαρών οξέων, των τριγλυκεριδίων, του σκουαλένιου, την αντικειμενική μέτρηση του χρώματος και του συνολικού φαινολικού περιεχομένου. Ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων ποιότητας χρησιμοποιήθηκε κυρίως για την κατηγοριοποίηση των δειγμάτων ελαιολάδου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν ο χαρακτηρισμός και η ταξινόμηση δειγμάτων Ελληνικών ελαιολάδων σύμφωνα με την ποικιλία και τη γεωγραφική προέλευση. Συγκεκριμένα, συνολικά 247 δείγματα ελαιολάδου συλλέχθηκαν τις περιόδους 2012-2013 και 2013-2014, τα οποία ανήκαν σε έντεκα Ελληνικές ποικιλίες, Λαδολιά Κερκύρας, Αδραμιτιανή, Κολοβή, Χοντρολιά, Κουτσουρελιά, Μανάκι, Αθηνολιά και Κορωνέικη αλλά και Ελιά Σαμοθράκης, Τοπική Μάκρης και Γαλανό, τα χαρακτηριστικά των οποίων μελετώνται για πρώτη φορά. Η ποικιλία Κορωνέικη, ως η πλέον διαδεδομένη ποικιλία στην Ελλάδα, μελετήθηκε και ως προς τη γεωγραφική προέλευση. Για το σκοπό αυτό συλλέχθηκαν δείγματα από τέσσερις περιοχές συμπεριλαμβανομένων και των δυο κύριων ελαιοπαραγωγικών περιοχών (Μεσσηνία, Ηράκλειο Κρήτης, Λακωνία και Αιτωλοακαρνανία).

Σε κάθε δείγμα προσδιορίστηκαν αρχικά οι φυσικοχημικές παράμετροι ποιότητας-οξύτητα, αριθμός υπεροξειδίων, συντελεστές απορρόφησης (K_{232} , K_{270})-με σκοπό κυρίως την κατάταξη των δειγμάτων. Ακολούθησαν, αντικειμενική μέτρηση χρώματος με το χρωματόμετρο HunterLab, προσδιορισμός του συνολικού φαινολικού περιεχομένου, προσδιορισμός της σύστασης των λιπαρών οξέων και του σκουαλενίου, προσδιορισμός της σύστασης των τριγλυκεριδίων και ημι-ποσοτικός προσδιορισμός των πτητικών συστατικών.

Το σύνολο των αποτελεσμάτων επεξεργάστηκε στατιστικά (MANOVA-LDA) και αρχικά οδήγησε στην ομαδοποίηση των δειγμάτων ελαιολάδου όπου στη συνέχεια εξετάστηκαν χωριστά (Ομάδα Α – Λαδολιά Κερκύρας, Γαλανό, Αδραμιτιανή, Ελιά Σαμοθράκης και Αθηνολιά, Ομάδα Β – Χοντρολιά, Κουτσουρελιά, Κολοβή, Τοπική Μάκρης και Μανάκι) για το Βοτανικό Διαχωρισμό των έντεκα ποικιλιών και Ομάδα Γ (για το Γεωγραφικό Διαχωρισμό της ποικιλίας Κορωνέικη).

Για την Ομάδα Α των ελαιολάδων η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πτητικών συστατικών έδειξε ότι το 89% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκε σωστά με τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης, με βάση τα λιπαρά οξέα το 93,7% και με βάση τα τριγλυκερίδια το 90,6%. Ομοίως, για την Ομάδα Β με βάση τα πτητικά συστατικά το 81,1% κατατάχθηκε σωστά, με βάση τα λιπαρά οξέα το 90,8% και με βάση τα τριγλυκερίδια το 85,1%. Τέλος, για την Ομάδα Γ η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πτητικών συστατικών έδειξε ότι το

79,7% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκε σωστά, ενώ με βάση τα λιπαρά οξέα και τα τριγλυκερίδια το 64,9% και 62,2%, αντίστοιχα.

Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι ο συνδυασμός περισσότερων της μιας αναλυτικών παραμέτρων αύξησε σημαντικά το ποσοστό διαφοροποίησης τόσο με τη μέθοδο της αντικατάστασης όσο και με την μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Το υψηλότερο ποσοστό διαφοροποίησης για τις Ομάδες Α και Β επιτεύχθηκε με τον συνδυασμό λιπαρών οξέων-χρώματος-σκουαλένιου (97,6% και 97,3%, αντίστοιχα) και για την Ομάδα Γ με τον συνδυασμό πτητικών συστατικών-χρώματος (87,8%).

Τέλος, κατά τη στατιστική επεξεργασία συνδυασμών αναλυτικών παραμέτρων που συμμετείχαν τα πτητικά συστατικά παρατηρήθηκε μεγαλύτερη συσπείρωση των δειγμάτων στις αντίστοιχες ποικιλίες-περιοχές.

ABSTRACT

The aim of the present study was the differentiation and classification of Greek olive oil samples according to cultivar and geographical origin. A total of 247 of olive oil samples were collected during the periods 2012-2013 and 2013-2014, belonging to eleven Greek cultivars, i.e. Ladolia Kerkyras, Adramitiani, Kolovi, Hondrolia, Koutsourelia, Manaki, Athinolia and Koroneiki, while the characteristics of Elia Samothraki, Topiki Makris and Galano were studied for the first time. The Koroneiki cultivar, as the most widespread in Greece, was also studied in terms of geographical origin determination, as samples from four regions, including the two main olive-growing regions (Messinia, Heraklion of Crete, Laconia and Etoloakarnania), were collected for this purpose.

In each sample, physicochemical parameters of quality [acidity, peroxide value, absorption coefficients (K_{232} , K_{270})] were determined initially mainly for classification purposes of samples. Color measurement with the HunterLab colorimeter, determination of total phenolic content, fatty acid and squalene content, triglyceride composition and semi-quantitative determination of volatile compounds was subsequently carried out.

All the results were statistically treated using MANOVA-LDA and initially led to the grouping of the olive oil samples (groups A-Ladolia Kerkyras, Adramitiani, Galano, Elia Samothrakis, Koroneiki Messinias, Athinolia- and B-Topiki Makris, Kolovi, Manaki, Hondrolia, Koutsourelia- for the Botanical Differentiation and Group C for the Geographical Differentiation of the Koroneiki cultivar).

For Group A the statistical treatment of the volatile compound data showed a correct classification rate of 89%, 93.7% based on fatty acids and 90.6% based on triglycerides. Similarly, for group B 81.1% was correctly classified based on volatile compounds, 90.8% based on fatty acids and 85.1% based on triglycerides. Finally, for group C the correct classification rate was 79.7% based on volatiles, 64.9% based on fatty acids and 62.2% based on triglycerides.

In addition, it was observed that the combination of more than one analytical parameter significantly increased the rate of classification. The highest rates for groups A and B were achieved with the combination of fatty acids-color-squalene (97.6% and 97.3%, respectively) and for group C with the combination of color-volatile components (87.8%).

Finally, the statistical treatment of combinations of analytical parameters which involved the volatile compounds, showed a greater aggregation of the samples in the respective cultivar-region categories.

Ι.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ι.Α. ΕΛΙΑ

Ι.Α.1. Καταγωγή και εξάπλωση της ελιάς

Η εμφάνιση της ελιάς συμπίπτει με την ανθρώπινη ύπαρξη και θεωρείται ένα από τα αρχαιότερα καλλιεργούμενα δέντρα στον κόσμο. Η ιστορία της ξεκινάει 5000 έως 6000 χρόνια πριν, την εποχή του Χαλκού, στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Παραστάσεις σε αγγεία, ιστορικές μαρτυρίες αλλά και λαϊκοί μύθοι θεωρούν ως πιθανότερο τόπο προέλευσης της ελιάς περιοχές της Συρίας. Αρχαία κείμενα που έχουν βρεθεί στη Συρία και χρονολογούνται το 2000 π.Χ. αναφέρουν ότι η τιμή του ελαιολάδου ήταν έως και πέντε φορές υψηλότερη από αυτή του κρασιού. (Vossen, 2007). Σύμφωνα με τον ιστορικό Θεόφραστο ελιές φύτευαν τόσο στην Ελλάδα όσο και στη Νότια Ιταλία, στην Αίγυπτο, στη Συρία και αλλού (Κυριτσάκης, 2007).

Το αρχικό είδος από το οποίο προήλθε η ελιά αποτελεί μέχρι και σήμερα πεδίο διαφωνίας για πολλούς ερευνητές (Loukas και Kribas, 1983). Μερικοί υποστηρίζουν ότι προέρχεται από την αγριελιά ή επιστημονικά *Olea Oleaster* είδος το οποίο υπάρχει μέχρι και σήμερα σε περιοχές της Βόρειας Αφρικής, Πορτογαλίας, Νότιας Γαλλίας, Ιταλίας αλλά και σε περιοχές της Μαύρης και Κασπίας Θάλασσας και συναντάται σε ακαλλιέργητες εκτάσεις ή/και σε σχισμές βράχων σε απόκρημνες περιοχές. Άλλη άποψη υποστηρίζει ότι η ελιά προέρχεται από το *Chrysophylla*, είδος το οποίο κάλυπτε εκτάσεις της Τροπικής Αφρικής, Κένυας, Ουγκάντας και άλλων χωρών. Ανεξάρτητα από την προέλευσή της, γενετιστές και βιολόγοι, συνεπικουρούμενοι από αρχαιολογικές έρευνες, συμφωνούν ότι η εξημέρωση της ελιάς και η επικράτηση του είδους με την ονομασία *Olea Europea* έλαβε χώρα στην ανατολική Μεσόγειο περί το 4.000 π. Χ. Η εξάπλωσή της στην Ευρωπαϊκή Ήπειρο, ήρθε από την Ελλάδα, κυρίως από Φοίνικες εμπόρους. Με την κατάκτηση της Ελλάδας, της Μικράς Ασίας και της Αιγύπτου από τους Ρωμαίους η ελιά εδραιώθηκε τόσο ως τρόφιμο, αλλά και ως φάρμακο και καύσιμο (Chazau-Gillig, 1994). Οι ίδιοι οι Ρωμαίοι δεν ήταν λάτρεις της ελιάς και του ελαιολάδου και το χρησιμοποιούσαν κυρίως ως καύσιμο αλλά και στο μπάνιο τους, παρόλα αυτά εξάπλωσαν την καλλιέργειά της σε όλη τη Ρωμαϊκή Αυτοκρατορία (Fiorino και Nizzi, 1992).

Με την ανακάλυψη της Αμερικής το 1492 και το άνοιγμα νέων εμπορικών δρόμων, οι νέοι άποικοι και κυρίως Ιταλοί, Ισπανοί και Πορτογάλοι μετέφεραν την

ελιά στο Νέο Κόσμο. Η καλλιέργεια της ελιάς εκεί εξαπλώθηκε σε περιοχές όπου το κλίμα ήταν παρόμοιο με αυτό της Μεσογείου. Οι περιοχές αυτές ήταν κυρίως η Καλιφόρνια, η Αργεντινή και η Χιλή, όπου σήμερα η ελαιοκαλλιέργεια ανθεί. Στην Αυστραλία η ελιά έφθασε μαζί με τους πρώτους Ιταλούς μετανάστες. Τα πρώτα δέντρα φυτεύτηκαν στην περιοχή του Σίδνεϋ, όμως η επιρροή των Άγγλων κυβερνητών δεν επέτρεψε την εξάπλωση της ελιάς στην ήπειρο καθώς δεν της έδειχναν ιδιαίτερη προτίμηση. Η ελαιοκαλλιέργεια αναπτύχθηκε έντονα στην Αυστραλία μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο και σήμερα περιλαμβάνει μεγάλες εκτάσεις με ελαιοποιήσιμες και βρώσιμες ποικιλίες (Κυριτσάκης, 2007).

I.A.2. Ελαιοκαλλιέργεια στην Ελλάδα

Σύμφωνα με την Ελληνική μυθολογία η πρώτη ελιά φυτεύτηκε από τη θεά Αθηνά στην Ακρόπολη, στο ναό του Ερεχθείου Διός. Οι Αθηναίοι εκτίμησαν αμέσως τα οφέλη του δώρου της θεάς καθώς επρόκειτο για ένα δέντρο το οποίο θα τους προσέφερε τροφή, καύσιμη ύλη και ξυλεία ενώ παράλληλα η φροντίδα που απαιτούσε ήταν ελάχιστη. Με αυτόν τον τρόπο οι Αθηναίοι επέλεξαν τη θεά ως προστάτιδά τους αντί για το θεό της θάλασσας Ποσειδώνα. Ιστορικά δεδομένα αναφέρουν ότι η ελιά ήλθε στην αρχαία Ελλάδα από την Αίγυπτο με πρωτοβουλία του βασιλιά Κέκροπα, ενώ μέχρι σήμερα σώζεται η ελιά του Πλάτωνα στην Ιερά οδό Αθηνών. Η ελιά είχε ιδιαίτερη σημασία για τους Αρχαίους Έλληνες και αυτό φαίνεται από όλες τις πτυχές της καθημερινότητάς τους οι οποίες συνδέονταν άμεσα με την ελιά και τα προϊόντα της όπως η διατροφή και η θρησκεία. Επιπλέον, αποτελούσε σύμβολο ειρήνης, σοφίας αλλά και νίκης. Το έπαθλο των Ολυμπιονικών ήταν ένα κλαδί αγριελιάς ενώ με κλάδους ελιάς ήταν στεφανωμένο και το χρυσελεφάντινο άγαλμα του Διός στην Ολυμπία, έργο του Φειδία. Η καλλιέργεια της ελιάς ήταν ιδιαίτερα ανεπτυγμένη στην Κρήτη ήδη από τη Μινωική εποχή. Ευρήματα στην Κνωσσό, τη Ζάκρο και τη Φαιστό, μαρτυρούν ότι οι Κρήτες έτρωγαν τις ελιές, χρησιμοποιούσαν το λάδι στη μαγειρική τους και ως καύσιμο στους λύχνους τους. Οι Κρήτες ήταν εκείνοι οι οποίοι καλλιεργήσαν συστηματικά την ελιά ενώ η πλήρης εκμετάλλευση και εμπορία των προϊόντων της σημείωσε τέτοια επιτυχία που οδήγησε στην οικονομική άνθηση του Μινωικού πολιτισμού.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η ελαιοκαλλιέργεια αποτελεί μια παραδοσιακή γεωργική καλλιέργεια για την Ελλάδα. Σύμφωνα με επίσημα στοιχεία, η ελαιοκαλλιέργεια καλύπτει το 23% των συνολικών καλλιεργούμενων εκτάσεων (περισσότερα από 7.000.000 στρέμματα) καθώς αξιοποιεί και εκτάσεις οι οποίες είναι ακατάλληλες για άλλες δραστηριότητες (ορεινές). Ο αριθμός των ελαιοπαραγωγών ανέρχεται περί τις 500.000 με το μεγαλύτερο μέρος αυτών, περίπου 200.000 να δραστηριοποιούνται στην Πελοπόννησο και την Κρήτη (Μεσσηνία και Ηράκλειο, αντίστοιχα). Η έκταση της ελαιοκαλλιέργειας περιλαμβάνει έκτος από την Κρήτη και την Πελοπόννησο, τα Ιόνια Νησιά, τη Σαμοθράκη, τη Χαλκιδική, τη Λήμνο, τη Λέσβο, τη Χίο, τη Σάμο, την Ικαρία, τη Ρόδο, την Αττική, τη Φθιώτιδα, την Εύβοια, την Αιτωλοακαρνανία, τη Θεσπρωτία, την Πρέβεζα, την Αχαΐα κα. Στην Πελοπόννησο και την Κρήτη τα τελευταία χρόνια γίνεται εντατική επέκταση των ελαιοποιήσιμων και βρώσιμων ποικιλιών. Η διαδικασία αυτή επεκτείνεται στην Ήπειρο, τη Θεσσαλία αλλά και τη Μακεδονία και τη Θράκη κυρίως σε περιοχές πέραν της παραθαλάσσιας ζώνης.

Η συνολική ετήσια παραγωγή ξεπερνά τους 350.000 τόνους εκ των οποίων το 85% είναι εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, ενώ ένα σημαντικό κομμάτι προορίζεται για ίδια κατανάλωση. Ο μέσος Έλληνας καταναλώνει περίπου 18 kg ελαιολάδου το χρόνο, στοιχεία τα οποία κατατάσσουν την Ελλάδα στην πρώτη θέση όσον αφορά στην κατ' άτομο κατανάλωση ελαιολάδου. Επιπλέον, η ελαιοκαλλιέργεια αντιπροσωπεύει το 46,5% του αγροτικού εισοδήματος, καθώς αποτελεί πλήρη και κύρια πηγή εισοδήματος για τις οικογένειες των ελαιοπαραγωγών ενώ δημιουργεί εποχικές θέσεις απασχόλησης, αποτελώντας έτσι σημαντικό προϊόν της Ελληνικής οικονομίας (Κυριτσάκης, 2007, Κωνσταντίνου, 2013, Αγρότυπος, 2016).

1.Α.3. Παγκόσμια παραγωγή

Σύμφωνα με στοιχεία του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου (International Olive Oil Council, 2015), το μεγαλύτερο μέρος των ελαιόδεντρων του πλανήτη είναι συγκεντρωμένα στη λεκάνη της Μεσογείου (περισσότερα από 900.000.000) καλύπτοντας έως και το 90% της παγκόσμιας παραγωγής. Περίπου το 77% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου προέρχεται από την Ευρωπαϊκή Ένωση και κυρίως από την Ισπανία (38%), την Ιταλία (24%), την Ελλάδα (12%), την Πορτογαλία (2%) και τη Γαλλία (1%). Βασικοί προορισμοί των εξαγωγών της

Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι χώρες εντός αυτής (Γερμανία, Ολλανδία κα), οι ΗΠΑ, Ιαπωνία και ο Καναδάς. Το ελαιόλαδο αυτό προέρχεται κατά κύριο λόγο από το τρίγωνο Ισπανία-Ιταλία-Ελλάδα όπου σημαντικές ποσότητες αυτών εξάγονται στον υπόλοιπο κόσμο. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι σημαντικές ποσότητες του εξαγόμενου Ιταλικού ελαιολάδου προέρχεται από εισαγωγές από την Ελλάδα καθώς το 35% της Ελληνικής παραγωγής εξάγεται με το μεγαλύτερο μέρος ως χύμα (περίπου 90%).

I.A.4. Ελαιόλαδο ΠΟΠ, ΠΓΕ

Η Ευρωπαϊκή Ένωση ήδη από το 1992 έχει θεσπίσει κανόνες σύμφωνα με τους οποίους καθορίζει το καθεστώς προστασίας της γεωγραφικής ένδειξης και ονομασίας προέλευσης γεωργικών προϊόντων και τροφίμων. Συγκεκριμένα ο κανονισμός 2081/92 υιοθετεί ένα σύστημα για την προστασία της γεωγραφικής ένδειξης και προέλευσης αγροτικών προϊόντων και τροφίμων, ενώ ο κανονισμός 2082/92 θέτει τους κανόνες για την επισήμανση συγκεκριμένων χαρακτηριστικών των αγροτικών προϊόντων και τροφίμων (προϊόντα Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης-ΠΟΠ, Προστατευόμενης Γεωγραφικής Ένδειξης-ΠΓΕ). Από το 2006 οι παραπάνω κανονισμοί αντικαταστάθηκαν από τους 510/06 και 509/06 αντίστοιχα, σε μια προσπάθεια βελτίωσης του υφιστάμενου καθεστώτος χωρίς ωστόσο να μεταβληθεί το πεδίο εφαρμογής τους και η σκοπιμότητά τους. Ειδικότερα για το ελαιόλαδο η Ευρωπαϊκή Ένωση εξέδωσε τον κανονισμό 182/2009 στον οποίο περιλαμβάνονται αυστηρότεροι κανόνες ως προς την παραγωγή, τυποποίηση και εμπορία του ελαιολάδου.

I.A.5. Χαρακτηριστικά του δέντρου της ελιάς

Η βοτανική ονομασία του δέντρου της ελιάς είναι *Olea europaea*. Πρόκειται για δέντρο αειθαλές, καρποφόρο και αιωνόβιο. Υπάγεται στην οικογένεια των ελαιδών (*Oleaceae*) με πάνω από τριάντα πέντε είδη αειθαλών θάμνων και δέντρων, μεταξύ αυτών το γιασεμί και την αγριομυρτιά, ενώ είναι το μόνο είδος της οικογένειας που δίνει φαγώσιμο καρπό.

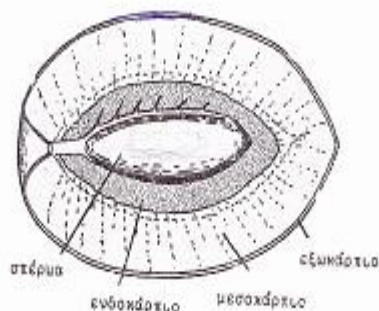
Το δέντρο είναι εξαιρετικά ανθεκτικό και ελάχιστα απαιτητικό, μπορεί όμως να αποδώσει το μέγιστο των δυνατοτήτων του έπειτα από τις κατάλληλες καλλιεργητικές φροντίδες (πότισμα, λίπανση, κα). Μπορεί να επιβιώσει σε περιοχές με ελάχιστες βροχοπτώσεις, σε πετρώδη, άγονα αλλά και αμμώδη εδάφη, ενώ απαιτούνται ιδιαίτερες κλιματολογικές συνθήκες για την καρποφορία του. Παρά το γεγονός ότι δεν ευδοκیمی σε περιοχές με πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (χαμηλότερες από -9°C), εντούτοις απαιτούνται σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια του χειμώνα ώστε να είναι δυνατή η ανθοφορία του την επόμενη χρονιά. Η ικανότητά του να δημιουργεί βλαστούς και ρίζες ακόμα και μετά από τραυματισμούς από προσωρινά μπουμπούκια που είναι σε αφθονία στο κατώτατο μέρος του κορμού του δίνει τη δυνατότητα να επιζεί για αιώνες.

Ο κορμός του δέντρου είναι κυλινδρικός με εξογκώματα κυρίως στα ηλικιωμένα δέντρα. Τα φύλλα του είναι δερματώδη, λογχοειδή, ανοιχτού πράσινου χρώματος στο πάνω μέρος και ασημένια από κάτω, ενώ διατηρούνται για τρία χρόνια με μερική ανανέωση κάθε χρόνο. Τα άνθη του είναι κιτρινοπράσινα, μικρά και αναπτύσσονται στις μασχάλες των φύλλων, συνήθως στους βλαστούς της προηγούμενης χρονιάς.

Το ύψος του δέντρου κυμαίνεται από 3 έως 20 μέτρα, ανάλογα με την ποικιλία και τις κλιματικές συνθήκες, ενώ στις σύγχρονες καλλιέργειες είναι δημοφιλή δέντρα χαμηλού σχήματος, 4-5 μέτρων με σκοπό τη μείωση του κόστους της καλλιέργειας. Το δέντρο της ελιάς μπορεί να αρχίσει να δίνει καρπούς από το τρίτο έτος της ζωής του, η πλήρης παραγωγικότητα όμως έρχεται μετά το όγδοο έτος για αρδευόμενους και το δωδέκατο για μη αρδευόμενους ελαιώνες (Boskou, 2006, Κυριτσάκης, 2007).

I.A.6. Χαρακτηριστικά ελαιοκάρπου-Ανάπτυξη και ωρίμανση

Ο καρπός της ελιάς είναι σφαιρική ή ελλειψοειδής δρύπη συνολικού βάρους 2-12 g. Αποτελείται από το επικάρπιο που καλύπτει το 1,5-3,5% του βάρους του καρπού, το μεσοκάρπιο που καλύπτει το 70-90% και το ενδοκάρπιο ή πυρήνας που καλύπτει το υπόλοιπο βάρος του καρπού.



Σχήμα Ι.Α.1: Εγκάρσια τομή ελαιοκάρπου (Σαράντου, 2008).

Το μεγαλύτερο ποσοστό του μεσοκαρπίου, έως 70% αποτελείται από νερό, γνωστό και ως vegetation water. Η χημική του σύσταση είναι: νερό 50%, πρωτεΐνες 1,6%, ελαιόλαδο 22%, υδρογονάνθρακες 19,1%, κυτταρίνες 5,8%, τέφρα 1,5%. Άλλα ιδιαίτερης σημασίας συστατικά είναι οι πηκτίνες, οργανικά οξέα, χρωστικές και φαινολικές ενώσεις. Η ανωτέρω σύνθεση του ελαιοκάρπου διαφέρει σημαντικά ανάλογα με την ποικιλία, τη γεωγραφική περιοχή καλλιέργειας της ελιάς και το στάδιο ανάπτυξης του καρπού (Boskou, 2006; Κυριτσάκης, 2007).

Η ανάπτυξη του ελαιοκάρπου πραγματοποιείται μετά τη γονιμοποίηση των ανθέων και φτάνει στο μέγιστο του βάρους του τον Οκτώβριο ή τα μέσα Νοεμβρίου. Από εκεί και έπειτα το βάρος μειώνεται, κυρίως λόγω της απώλειας υγρασίας, με αποτέλεσμα την αύξηση του περιεχόμενου ελαιολάδου. Γενικά ο σχηματισμός ελαιολάδου στον καρπό πραγματοποιείται σε τέσσερις φάσεις:

1. Μέχρι τα τέλη Αυγούστου σχηματίζεται περίπου το 13,5%.
2. Μέχρι τα τέλη Οκτωβρίου σχηματίζεται περίπου το 23,5%.
3. Περί τα τέλη Νοεμβρίου αρχές Δεκεμβρίου σχηματίζεται περίπου το 28%.
4. Αρχές Ιανουαρίου σχηματίζεται περίπου το 31%.

Επομένως, κάθε ελαιόκαρπος περιέχει έως και τις αρχές Ιανουαρίου το μέγιστο ποσοστό της συνολικής εναποτιθέμενης ποσότητας ελαιολάδου (Νιαβής και Χρυσοχέρης, 1958).

Η περίοδος ανάπτυξης και ωρίμανσης του ελαιοκάρπου είναι μια αργή και μακρά διαδικασία που επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Συγκεκριμένα:

1. Η ποικιλία αποτελεί έναν από τους κυριότερους παράγοντες. Η ποικιλία Κορωνέικη χαρακτηρίζεται από γρήγορη ωρίμανση των καρπών της (πρώιμη) σε σχέση με την ποικιλία Καλαμών ή τη Λαδολιά Κερκύρας (όψιμες).

2. Η ηλικία του ελαιόδεντρου είναι βασικής σημασίας καθώς σε νεαρά δέντρα ο ελαιόκαρπος ωριμάζει γρηγορότερα λόγω γρηγορότερου μεταβολισμού.
3. Τα υγιή ελαιόδεντρα χαρακτηρίζονται από κανονική και πλήρη ωρίμανση των καρπών τους σε αντίθεση με εκείνα τα οποία έχουν προσβληθεί από ασθένειες ή/και έντομα λόγω διαταραχής των φυσιολογικών λειτουργιών τους.
4. Κλιματολογικές συνθήκες. Για την κανονική και πλήρη ωρίμανση του ελαιοκάρπου απαιτείται υγρασία, κυρίως μέσω των βροχοπτώσεων ή μέσω άρδευσης. Αντίθετα, οι άνεμοι επιταχύνουν τη διαπνοή με αποτέλεσμα γρηγορότερη και ατελή ωρίμανση ενώ η δροσιά και το χιόνι επιδρούν δυσμενώς λόγω καταστροφής του καρπού.
5. Η γεωγραφική περιοχή ανάπτυξης του ελαιόδεντρου επιδρά σημαντικά. Περιοχές στις οποίες επικρατούν πολύ χαμηλές ή πολύ υψηλές θερμοκρασίες η ωρίμανση δεν εξελίσσεται σωστά. Ακόμα, μεγάλη ηλιοφάνεια οδηγεί σε γρήγορη ωρίμανση ενώ επηρεάζει σημαντικά και την ποσότητα και την ποιότητα του ελαιολάδου με τη δημιουργία περισσότερων αρωματικών συστατικών.
6. Η σύσταση του εδάφους, φυσική και χημική, επιδρά στην ωρίμανση. Άγονα και αργιλώδη εδάφη που χαρακτηρίζονται από την απουσία ασβεστίου και την έλλειψη καλίου και φωσφόρου, επιδρούν δυσμενώς στην ωρίμανση καθώς πρόκειται για συστατικά που βελτιώνουν την ποιότητα του καρπού.

Όταν ο στόχος είναι η παραλαβή αρωματικού και ποιοτικού ελαιολάδου, η εξαγωγή θα πρέπει να γίνεται από ώριμους και υγιείς καρπούς. Ως πρώτο στάδιο ωριμότητας νοείται εκείνο κατά το οποίο ο ελαιόκαρπος είναι πράσινος. Σταδιακά οι χλωροφύλλες του επικαρπίου αντικαθίστανται από τις ανθοκυανίνες και ο καρπός αλλάζει χρώμα από πράσινο σε ιώδες ή/και μαύρο. Στο μεσοδιάστημα αυτό, όταν δηλαδή το επικάρπιο από κιτρινοπράσινο μετατρέπεται σε μελανό/ιώδες, η περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις είναι η μέγιστη.

I.A.7. Σχηματισμός ελαιολάδου

Σύμφωνα με την επικρατέστερη θεωρία (Hess, 1975) ο σχηματισμός του ελαιολάδου περιλαμβάνει τρία στάδια:

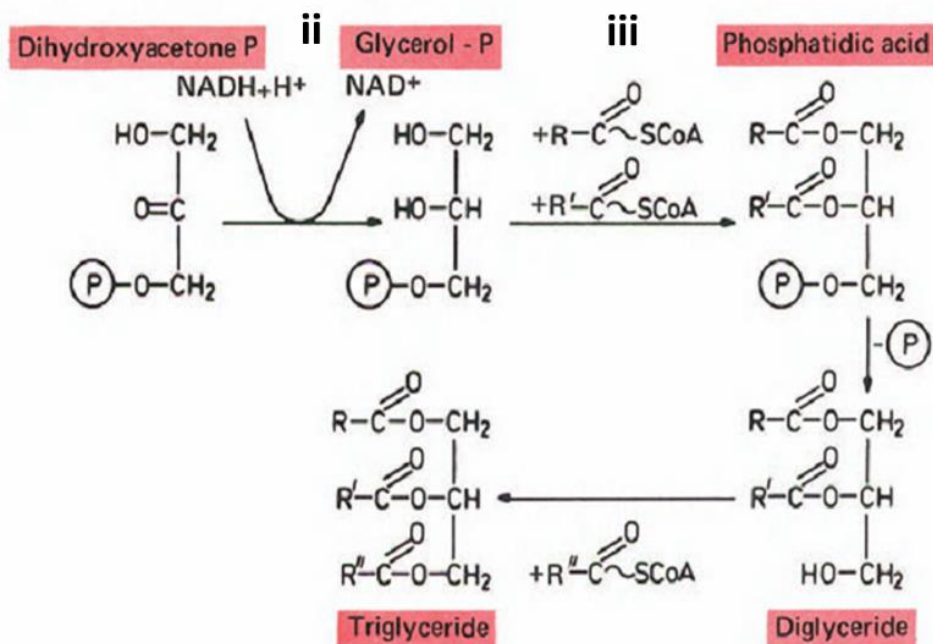
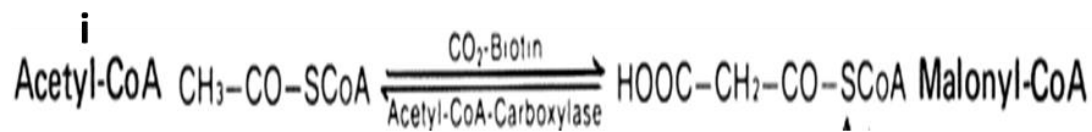
- i. Σχηματισμός λιπαρών οξέων με συνεχείς προσθήκες μηλονικού συνενζύμου A (CoA) σε μόριο ακέτυλο CoA, κατά τις οποίες γίνεται

αποκαρβοξυλίωση και επιμήκυνση του μορίου του οξέος από τα δύο άτομα άνθρακα.

- ii. Σχηματισμός γλυκερίνο-φωσφορικού άλατος από το δι-υδρόξυ φωσφορικό άλας ακετόνης.
- iii. Μεταφορά των λιπαρών οξέων, ως παραγώγων CoA, στις υδροξυλικές ομάδες του φωσφορικού άλατος της γλυκερίνης, όπου ακολουθεί αποφωσφορυλίωση και ολοκλήρωση της εστεροποίησης της γλυκερίνης.

(Hess, 1975, Κυριτσάκης 2007).

Ο σχηματισμός του ελαιολάδου στον ελαιόκαρπο ξεκινάει περί τα τέλη Ιουλίου και περιλαμβάνει τέσσερις φάσεις, όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, με την ολοκλήρωση να πραγματοποιείται τις αρχές Ιανουαρίου. Η διάμετρος των ελαιοσταγονιδίων κυμαίνεται από 39 έως 63 μικρά, καταλαμβάνοντας σημαντικό χώρο του πρωτοπλάσματος. Τα σταγονίδια αυτά βρίσκονται διάχυτα στο εσωτερικό των κυττάρων και σταδιακά καταλαμβάνουν ολόκληρο το εσωτερικό (Κυριτσάκης, 2007).



Σχήμα I.A.2 : Αντιδράσεις σχηματισμού ελαιολάδου στον ελαιόκαρπο (Hess, 1975).

Ι.Α.8. Ποικιλίες της ελιάς

Η οικογένεια *Oleaceae* περιλαμβάνει περισσότερα από 25 γένη, συμπεριλαμβανομένων των *Olea*, *Phillyrea*, *Syringa*, *Forsythia*, *Ligustrum* και *Fraxinus*, με το γένος *Olea* να διαθέτει περί τα 30 διαφορετικά είδη. Το είδος *Olea europaea* είναι κυρίως αυτόστειρο φυτό με υψηλό βαθμό διασταυρούμενης επικονίασης που οδηγεί σε υψηλά επίπεδα ετεροζυγωτίας, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να αναπαραχθεί με σπόρους. Ορισμένες φορές η αναπαραγωγή με σπόρους χρησιμοποιείται για την παραγωγή υποκειμένων ώστε να γίνει εμβολιασμός με την επιθυμητή ποικιλία. Η αναπαραγωγή γίνεται συνήθως με μοσχεύματα ή εμβολιασμό, μέσω των οποίων μπορούν να αναπαραχθούν γενετικά ταυτόσημα με το μητρικό φυτό άτομα. Η επιλογή που διεξάγεται εδώ και αιώνες από τους καλλιεργητές ή λόγω γενετικών μεταβολών έχουν οδηγήσει στη δημιουργία περισσότερων από δυο χιλιάδων ποικιλιών. Μόνο στην Ιταλία έχουν ταυτοποιηθεί περισσότερες από πεντακόσιες ποικιλίες ελιάς. Στον Πίνακα Ι.Α.1 παρουσιάζεται ο αριθμός των ποικιλιών, οι κυριότερες εξ αυτών και το ποσοστό της εθνικής παραγωγής που καλύπτουν.

Πίνακας Ι.Α.1: Ποικιλίες, αριθμός αυτών ανά χώρα και ποσοστό παραγωγής που καλύπτουν.

Χώρα	Συνολικός αριθμός ποικιλιών	Σημαντικότερες ποικιλίες	Κάλυψη εθνικής παραγωγής
Ισπανία	262	Picual, Cornicabra, Hojiblanca, Manzanilla de Sevilla, Arbequina, Morisca de Badajoz, Empeltre, Manzanilla Cacereña, Lechin de Sevilla, Picudo, Lechin de Granada, Verdial de Badajoz, Morrut, Sevillanca, Villalonga, Castellana, Farga, Verdial de Huevar, Blanqueta, Gordal Sevillana, Verdial de Velez-Malaga, Aloreña, Changlot Real, Alfafara	96%
Ιταλία	538	Coratina, Ogliarola salentina, Cellina di Nardò, Carolea, Frantoio, Leccino, Ogliarola barese, Moraiolo, Bosana, Cima di Mola, Dolce di Rossano, Ogliarola messinese, Ottobratica, Sinopolese, Nocellara del Belice, Canino, Carboncella, Itrana, Moresca, Rotondella, Taggiasca, Tondina, Grossa di Gerace, Nocellara etnea	58%
Ελλάδα	52	Κορωνέικη, Μαστοειδής	90%
Τουρκία	80	Ayvalik, Memecik, Gemlik	75%
Μαρόκο	6	Picholine Marocaine	97%
Συρία	75	Zaity, Sorani, Doebli, Kaissy, Khodieri	90%
Τυνησία	44	Chetoui, Chemali Sfax	95%
Πορτογαλία	24	Galega Vulgar, Cobrançosa, Cordovil de Serpa	96%

<i>Αλγερία</i>	36	Chemlal of Kabylie , Sigoise, Limli, Azerradj	70%
Σημαντικότερες ποικιλίες άλλων χωρών			
<i>Αλβανία</i>		Kalinjot, Ulliri Bardhë i Tiranës, Kokërmadhi i Beratit, KM Elbasani, Mixan	
<i>Αργεντινή</i>		Aranco	
<i>Αμερική (Καλιφόρνια)</i>		Mission	
<i>Κίνα</i>		EZ-8, JF-6	
<i>Κροατία</i>		Oblica, Lastovka, Buža, PuntožaLevantinka,	
<i>Κύπρος</i>		Λαδοελιά, Φλασού, Αθάλασσα	
<i>Αίγυπτος</i>		Toffahi, Aggeizi Shami, Marraki	
<i>Γαλλία</i>		Aglandau, Bouteillan, Cailletier, Picholine du Languedoc, Grossane, Salonenque, Lucques, Tanche	
<i>Ιράν</i>		Zard, Roghani, Mari, Tokhm-e-Kabki	
<i>Ισραήλ</i>		Souri, Nabali, Muhasan, Barnea, Askal	
<i>Ιορδανία</i>		Nabali Baladi, Rasei (Nabali Muhasan), Souri, Nasouhi Jaba, Kanabisi, Shami	
<i>Λίβανος</i>		Baladi, Souri, Ayrouni	
<i>Λιβύη</i>		Endory, Raghiani, Rasli, Hammudi	
<i>Μαυροβούνιο</i>		Žutica, Sitnica, Crnica	
<i>Παλαιστίνη</i>		Souri, Nabali (Baladi)	
<i>Σλοβενία</i>		Buga, Štorta, Istrska belica	
Πηγή: Ilarioni και Proietti, 2014			

Υπάρχουν ακόμα και σήμερα μη ταξινομημένες ποικιλίες αλλά και μερικές εντελώς άγνωστες. Ποικιλίες γνωστές από τους αρχαίους χρόνους πιθανόν να καλλιεργούνται μέχρι σήμερα, όμως τα αρχικά τους ονόματα έχουν αλλάξει με την πάροδο των χρόνων και την ανάπτυξη των γλωσσών, κάνοντας δύσκολη την αναγνώρισή τους από τις περιγραφές των αρχαίων συγγραφέων. Τα τελευταία χρόνια η χρήση προηγμένων μοριακών μεθόδων οδήγησε στην αξιολόγηση της γενετικής μεταβλητότητας, επιτρέποντας να λυθεί το πρόβλημα της ομωνυμίας (διαφορετικές ποικιλίες με το ίδιο όνομα) και της συνωνυμίας των ποικιλιών (διαφορετικά ονόματα για την ίδια ποικιλία).

Γενικά οι ποικιλίες διακρίνονται με βάση το βάρος του καρπού τους σε τρεις κύριες κατηγορίες: μικρόκαρπες με βάρος καρπού 1,2 έως 2,6 γραμμάρια, μεσόκαρπες με βάρος καρπού 2,7 έως 4,2 γραμμάρια και αδρόκαρπες με βάρος καρπού 4,3 έως 10,5 γραμμάρια (Ποντίκης, 2000).

I.A.8.1. Μικρόκαρπες ποικιλίες

i. Κορωνέικη

Η ποικιλία Κορωνέικη καλλιεργείται κυρίως στους νομούς Μεσσηνίας, Λακωνίας, Αχαΐας, Αιτωλοακαρνανίας, Κεφαλληνίας, Ζακύνθου, Σάμου, Κυκλάδων, Χανίων, Ρεθύμνου, Ηρακλείου και Λασιθίου. Φέρει επίσης τις συνωνυμίες Βάτσικη, Κρητικιά, Κορωνιά, Λαδολιά, Ψιλολιά και Λιανολιά. Αναπτύσσεται σε δέντρο ύψους 5-7 m. Ο καρπός έχει σχήμα κυλινδροκωνικό, μέσο βάρος 1,3 g και φέρει μικρή θηλή, ενώ τα φύλλα της είναι βαθυπράσινα μέσου μήκους $5,47 \pm 0,52$ cm και πλάτους $1,03 \pm 0,12$ cm. Η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 6,6:1. Η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο φτάνει μέχρι 27%. Χρησιμοποιείται αποκλειστικά για την παραγωγή ελαιολάδου εκλεκτής ποιότητας. Πρόκειται για πολύ παραγωγική ποικιλία ανθεκτική σε ξηροθερμικές συνθήκες.

ii. Κουτσουρελιά

Καλλιεργείται κυρίως στους νομούς Αιτωλοακαρνανίας, Αχαΐας, Κορινθίας και Λακωνίας. Φέρει τις συνωνυμίες Πατρινή, Λιανολιά ψιλή, Ντόπια, Λαδολιά και Κουτσουλιέρα. Αναπτύσσεται σε δέντρο ύψους 5-7 m. Τα φύλλα της είναι βαθυπράσινα μέσου μήκους $3,95 \pm 0,41$ cm και πλάτους $0,88 \pm 0,10$ cm. Ο καρπός έχει σχήμα κυλινδροκωνικό, μέσο βάρος 1,2 g και φέρει ραφή και θηλή. Η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 5:1. Η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο φτάνει μέχρι 25%. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ελαιολάδου μέτριας ποιότητας και θεωρείται ποικιλία απαιτητική σε εδαφική υγρασία.

iii. Λαδολιά Κερκύρας

Η Λαδολιά Κερκύρας καλλιεργείται κυρίως στο νομό Κέρκυρας και σε μικρότερη έκταση στους νομούς Πρέβεζας και Θεσπρωτίας. Φέρει επίσης τις συνωνυμίες Κορφολιά, Λιανολιά Κερκύρας, Νερολιά, Πρεβεζάνα, Σουβλολιά και Στρυφτολιά. Τα δέντρα της αναπτύσσονται σε ύψος 12-14 m ενώ τα φύλλα της είναι βαθυπράσινα - χρυσίζοντα μήκους $6,67 \pm 0,59$ cm και πλάτους $1,49 \pm 0,13$ cm. Ο καρπός έχει σχήμα κυλινδροκωνικό με τη μια πλευρά ελαφρά κυρτωμένη, μέσο βάρος 2,3 g και φέρει μικρή θηλή. Η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 7,5:1. Η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο κυμαίνεται γύρω στο 19%. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ελαιολάδου μέτριας έως καλής ποιότητας και θεωρείται

απαιτητική σε υγρασία γι' αυτό ευδοκίμει σε περιοχές μεγάλων βροχοπτώσεων και υψηλής ατμοσφαιρικής υγρασίας.

iv. Αθηνολιά

Η ποικιλία Αθηνολιά καλλιεργείται στις περιοχές των νομών Αρκαδίας, Λακωνίας, Μεσσηνίας, Ρεθύμνου και Χανίων. Φέρει τις συνωνυμίες Μαστοειδής, Ματσολιά, Τσουνάτη και Μουρατολιά. Αναπτύσσεται σε δέντρο ύψους 6-8 m. Έχει φύλλα μέσου μήκους $6,18 \pm 0,67$ cm και πλάτους $1,18 \pm 0,13$ cm, χρώματος ανοιχτού πράσινου. Ο καρπός της έχει σχήμα ωοειδές με θηλή και μέσο βάρος 2,6 g. Η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 6:1 και η περιεκτικότητα σε ελαιόλαδο είναι περίπου 20%. Πρόκειται για ποικιλία ανθεκτική στο ψύχος ενώ χρησιμοποιείται για την παραγωγή εκλεκτής ποιότητας ελαιολάδου.

v. Θιακή

Καλλιεργείται στο νομό Ιθάκης, Κερκύρας και Κεφαλληνίας. Φέρει τις συνωνυμίες Πλεξιδένια, Ντόπια και Ανωησάνα. Αναπτύσσεται σε δέντρο ύψους 5-8 m, τα φύλλα της είναι χρώματος ανοιχτού πράσινου με μέσο μήκος $5,85 \pm 0,64$ cm και πλάτος $1,50 \pm 0,22$ cm και ο καρπός της έχει σχήμα ωοειδές-κυλινδρικό με βάρος 1,6g με θηλή και σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 6:1. Η περιεκτικότητα σε ελαιόλαδο κυμαίνεται περίπου στο 21%. Θεωρείται παραγωγική ποικιλία ανθεκτική στην ξηρασία και δίνει ελαιόλαδο καλής ποιότητας.

vi. Μυρτολιά

Φέρει τις συνωνυμίες Σμερτολιά και Μουρτολιά και καλλιεργείται κυρίως στο νομό Λακωνίας. Αναπτύσσεται σε δέντρο ύψους 8-10 m, τα φύλλα της είναι χρώματος ανοιχτού πράσινου με μήκος $3,96 \pm 0,47$ cm και πλάτος $0,93 \pm 0,13$ cm, ο καρπός έχει σχήμα ωοειδές και μέσο βάρος 2,3 g. Η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 3,9:1. Η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο είναι περίπου 24%. Θεωρείται ποικιλία παραγωγική και ανθεκτική στο ψύχος και την ξηρασία και χρησιμοποιείται για την παραγωγή ελαιολάδου πολύ καλής ποιότητας.

vii. Τραγολιά

Καλλιεργείται σποραδικά στους νομούς Μεσσηνίας και Κεφαλληνίας και φέρει τη συνωνυμία Νερολιά. Πρόκειται για δέντρο μεσαίου μεγέθους. Τα φύλλα της έχουν

χρώμα πράσινο, μήκος $5,90 \pm 0,77$ cm και πλάτος $1,26 \pm 0,14$ cm, ο καρπός έχει σχήμα κυλινδροκωνικό με μια πλευρά κυρτωμένη και βάρος περίπου 2,4 g. Η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 6:1. Η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο κυμαίνεται γύρω στο 27,5% και χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ελαιολάδου μέτριας ποιότητας.

viii. Μελολιά

Απαντάται σποραδικά στο νομό Κερκύρας. Αναπτύσσεται σε δέντρο ύψους 6-8 m, τα φύλλα της είναι βαθυπράσινα, με μήκος $5,50 \pm 0,60$ cm και πλάτος $1,50 \pm 0,15$ cm, ο καρπός έχει σχήμα ωοειδές και μέσο βάρος 2,4 g, η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 5:1. Η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο είναι μικρή και κυμαίνεται στο 12%, ενώ το παραγόμενο ελαιόλαδο είναι κακής ποιότητας. (Ποντίκης, 2000).

I.A.8.2. Μεσόκαρπες ποικιλίες

i. Αγουρομανακολιά

Καλλιεργείται στους νομούς Αργολίδος, Κορινθίας και Αρκαδίας και φέρει τις συνωνυμίες Αγουρομανάκο και Αγουρομανάκι. Αναπτύσσεται σε δέντρο ύψους 5-7 m, τα φύλλα της έχουν χρώμα βαθυπράσινο, με μήκος $6,50 \pm 0,50$ cm και πλάτος $1,3 \pm 0,21$ cm, ο καρπός έχει σχήμα ωοειδές, βάρος 3,3 g χωρίς θηλή, ενώ η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 6:1. Η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο κυμαίνεται γύρω στο 30%, χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ελαιολάδου εκλεκτής ποιότητας και θεωρείται ποικιλία όψιμης ωρίμανσης ανεκτική στο ψύχος.

ii. Αδραμιτιανή

Καλλιεργείται στο νομό Λέσβου και αποτελεί το 20% των ελαιώνων του νησιού. Φέρει τις συνωνυμίες Αϊβαλιώτικη, Μυτιληνιά, Καγδαγλίτισσα, Περαική και Φραγκολιά. Τα δέντρα της αναπτύσσονται σε ύψος 6-8 m, τα φύλλα της είναι βαθυπράσινα με μήκος $5,83 \pm 0,62$ cm και πλάτος $1,43 \pm 0,16$ cm, ο καρπός έχει σχήμα υποστρόγγυλο, ελαφρώς ωοειδές, μέσο βάρος 3,5 g. Η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 5,5:1. Η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο κυμαίνεται γύρω στο

23%, χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ελαιολάδου καλής ποιότητας και θεωρείται ποικιλία ανεκτική στο ψύχος.

iii. Κολοβή

Καλλιεργείται κυρίως στο νομό Λέσβου, όπου αποτελεί το 70% των ελαιώνων του, αλλά και στις νήσους Χίο και Σκύρο, φέρει τις συνωνυμίες Βαλανολιά, Βαλάνα και Μυτιληνιά. Αναπτύσσεται σε δέντρο ύψους 6-8 m, τα φύλλα της έχουν βαθυπράσινο χρώμα, με μήκος $6,21 \pm 0,72$ cm και πλάτος $1,24 \pm 0,11$ cm, η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 4,9:1 και η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο κυμαίνεται γύρω στο 25%. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ελαιολάδου εκλεκτής ποιότητας.

iv. Θρουμπολιά

Καλλιεργείται στους νομούς Χανίων, Ρεθύμνου, Λασιθίου, Ηρακλείου και στη νήσο Θάσο, φέρει τις συνωνυμίες Ασκούδα, Θασίτικη, Λαδολιά, Ξανθολιά, Ρεθυμνιώτικη και Χονδρολιά. Αναπτύσσεται σε δέντρο 5-10 m, τα φύλλα της είναι πράσινα με μήκος $5,69 \pm 0,51$ cm και πλάτος $1,24 \pm 0,14$ cm, ο καρπός έχει σχήμα κυλινδροκωνικό με θηλή και με μέσο βάρος 3,3 g, ενώ η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 5,2:1. Η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο κυμαίνεται στο 28% και χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ελαιολάδου καλής ποιότητας και για την παρασκευή βρώσιμης ελιάς (εμπορικού τύπου ελιών «θρούμπες»). Θεωρείται ποικιλία απαιτητική σε υγρασία και γόνιμο έδαφος.

v. Μεγαρείτικη

Καλλιεργείται κυρίως στους νομούς Αττικής, Βοιωτίας και σποραδικά στους νομούς Κορινθίας, Αχαΐας, Αργολίδας, Αρκαδίας (περιοχή Κυνουρίας), Ευβοίας, Φθιώτιδος, Μαγνησίας, ενώ φέρει τις συνωνυμίες Βοβωδίτικη, Περαιχωράτικη, Χονδρολιά βοβώδης και Λαδολιά. Αναπτύσσεται σε δέντρο ύψους 5-8 m, τα φύλλα της έχουν πράσινο χρώμα, μήκους $6,64 \pm 0,59$ cm και πλάτους $0,93 \pm 0,13$ cm, ο καρπός έχει σχήμα κυλινδροκωνικό με τη μια πλευρά κυρτωμένη και φέρει θηλή με μέσο βάρος 4,2 g. Η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 9:1. Η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο κυμαίνεται στο 21% και χρησιμοποιείται κυρίως για την

παραγωγή ελαιολάδου καλής ποιότητας και βρώσιμων ελιών (πράσινες τσακιστές και μαύρες πατητές). Θεωρείται παραγωγική ποικιλία, ανεκτική στο ψύχος.

vi. Πικρολιά

Η Πικρολιά καλλιεργείται κυρίως στο νομό Κερκύρας και αναπτύσσεται σε δέντρο ύψους 12-14 m. Τα φύλλα της είναι πρασινοκυανά, με μήκος $5,6 \pm 0,2$ cm και πλάτος $1,4 \pm 1,2$ cm, ο καρπός έχει σχήμα υποστρογγύλο, μέσο βάρος 3,2 g και η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 8,7:1. Η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο κυμαίνεται στο 11% και χρησιμοποιείται για την παραγωγή ελαιολάδου μέτριας ποιότητας.

vii. Καλοκαιρίδα

Καλλιεργείται σε μικρή έκταση στο νομό Κερκύρας και αναπτύσσεται σε δέντρο ύψους 10-12 m. Τα φύλλα της έχουν ανοιχτοπράσινο χρώμα, με μήκος $5,8 \pm 0,3$ cm και πλάτος $1,2 \pm 0,15$ cm, ο καρπός έχει σχήμα ωοειδές και φέρει θηλή, με μέσο βάρος 3,2, ενώ η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 7,6:1. Η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο κυμαίνεται στο 22%. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ελαιολάδου μέτριας ποιότητας. Είναι ποικιλία πρώιμης ωρίμανσης.

viii. Δαφνελιά

Καλλιεργείται κυρίως στους νομούς Σάμου, Χίου και Κυκλάδων και φέρει τις συνωνυμίες Δαφνόκαρπος, Σιφνέικη και Ντόπια. Τα δέντρα της αναπτύσσονται σε ύψος 7-14 m. Τα φύλλα της έχουν μήκος $5,3 \pm 0,2$ cm και πλάτος $1,0 \pm 0,15$ cm, είναι φαιοπράσινα, με σχήμα καρπού κυλινδροκωνικό, με μέσο βάρος 2,7 g και φέρει μικρή θηλή. Η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 3,3:1 και η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο κυμαίνεται στο 19%. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ελαιολάδου καλής ποιότητας.

ix. Τοπική Μάκρης

Καλλιεργείται κυρίως στο νομό Έβρου και φέρει τις συνωνυμίες Μάκρης, Μαρωνίτικη, Ντόπια και Μαυροελιά.

(Ποντίκης, 2000).

I.A.8.3. Αδρόκαρπες ποικιλίες

i. Αμυγδαλολιά

Καλλιεργείται σε πολύ μικρή έκταση στους νομούς Αττικής και Φωκίδας και φέρει τις συνωνυμίες Αμυγδαλοραχάτη, Ισπανική, Κουρομούτα και Στραβομούτα. Τα δέντρα της έχουν μικρό ύψος, τα φύλλα της είναι πράσινα με μέσο μήκος $8,17 \pm 1,10$ cm και πλάτος $1,31 \pm 0,21$ cm, ο καρπός έχει σχήμα επιμήκες και φέρει θηλή, με τη μια πλευρά κυρτωμένη. Το μέσο βάρος του καρπού είναι 8,4 g και η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 10,5:1, με την περιεκτικότητα σε ελαιόλαδο να κυμαίνεται γύρω στο 22%. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ελαιολάδου και την παρασκευή πράσινων ελιών κονσέρβας μέτριας ποιότητας.

ii. Βασιλικάδα

Καλλιεργείται κυρίως στο νομό Κερκύρας και σποραδικά στην Εύβοια και τη Χαλκιδική ενώ φέρει τις συνωνυμίες Βασιλική, Ισπανική, Κολοκυθάτη, Ροβιάτικη, Σελέρνειος. Τα δέντρα της αναπτύσσονται σε ύψος 5-8 m, τα φύλλα της έχουν πράσινο χρώμα με μήκος $6,35 \pm 0,54$ cm και πλάτος $1,13 \pm 0,13$ cm, ο καρπός έχει σχήμα ωοειδές, μέσο βάρος 6 g, η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 7,6:1 και η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο κυμαίνεται γύρω στο 16%. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ελαιολάδου και την παρασκευή πράσινων και μαύρων ελιών κονσέρβας καλής ποιότητας.

iii. Γαϊδουρελιά

Η Γαϊδουρελιά απαντάται σποραδικά σ' όλες τις ελαιοπαραγωγικές περιοχές, και φέρει τις συνωνυμίες Αδρόκαρπος, Δαμασκηνάτη, Κορομηλολιά, Ισπανική και Παλαμάρα. Τα δέντρα της αναπτύσσονται σε ύψος 5-6 m και τα φύλλα της είναι ανοιχτοπράσινα με μήκος $7,53 \pm 0,84$ cm και πλάτος $1,30 \pm 0,18$ cm. Ο καρπός έχει σχήμα επιμήκες με τη μια πλευρά κυρτωμένη, μέσο βάρος 10,5 g και η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 9,7:1, ενώ η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο κυμαίνεται στο 17%. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή πράσινων και ημι-ώριμων ελιών κονσέρβας μέτριας ποιότητας.

iv. Καρολιά

Καλλιεργείται στους νομούς Λέσβου, Κερκύρας και Ζακύνθου και φέρει τις συνωνυμίες Καρούλα και Στραβολιά. Τα δέντρα της αναπτύσσονται σε ύψος 8-10 m, τα φύλλα της έχουν χρώμα πράσινο, μήκος $6,43 \pm 0,67$ cm και πλάτος $1,33 \pm 0,22$ cm. Ο καρπός έχει σχήμα επιμήκες με τη μια πλευρά κυρτωμένη, βάρος 7,6 g και η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 7,8:1. Η περιεκτικότητα σε ελαιόλαδο κυμαίνεται στο 17% και χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή ελιών κονσέρβας.

v. Καρυδολιά

Καλλιεργείται κυρίως στο νομό Χαλκιδικής και σποραδικά στους νομούς Φωκίδας, Φθιώτιδας, Αττικής και Ευβοίας και φέρει τις συνωνυμίες Καρυδοραχάτη, Κολυμπάδα, Κολυμπάτη, Απολυτή, Χαλκιδικής και Κωνική. Αναπτύσσεται σε δέντρο ύψους 5-8 m, τα φύλλα της είναι χρώματος ανοιχτού πράσινου με μήκος $6,94 \pm 0,63$ cm και πλάτος $1,4 \pm 0,17$ cm. Ο καρπός έχει σχήμα κυλινδροκωνικό με θηλή και δύο ράχες αντίθετες καθ' όλο το μήκος του καρπού, μέσο βάρος 5,8 g. Η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 6,6:1 και η περιεκτικότητα σε ελαιόλαδο κυμαίνεται στο 14%. Θεωρείται ποικιλία παραγωγική και ανεκτική στο ψύχος, ενώ χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή πράσινων και μαύρων ελιών κονσέρβας καλής ποιότητας.

vi. Καλαμών

Καλλιεργείται κυρίως στους νομούς Μεσσηνίας, Λακωνίας, Αιτωλοακαρνανίας και Φθιώτιδας και φέρει τις συνωνυμίες Αετονύχι, Αετονυχολιά, Καλαματιανή, Κορακολιά, Τσιγκέλι, Τσιγκελοελιά και Χονδρολιά. Αναπτύσσεται σε δέντρο ύψους 7-10 m, τα φύλλα της έχουν βαθυπράσινο χρώμα, μήκος $8,48 \pm 1,1$ cm και πλάτος $1,64 \pm 0,24$ cm. Ο καρπός έχει σχήμα κυρτό, μέσο βάρος 5,6 g και η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 8,3:1, ενώ η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο είναι γύρω στο 17%. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή μαύρων ελιών κονσέρβας (τύπου «χαρακτές ξυδάτες») εκλεκτής ποιότητας.

vii. Μανάκι

Καλλιεργείται κυρίως στους νομούς Αργολίδος, Κορινθίας, Αρκαδίας, Φωκίδας και Φθιώτιδας και φέρει τις συνωνυμίες Κορινθιακή, Γλυκομανάκι,

Γλυκομανακολιά, Κοθρέικη και Μανακολιά. Τα δέντρα της αναπτύσσονται σε ύψος 5-7 m και τα φύλλα της έχουν χρώμα βαθυπράσινο με μήκος $5,68 \pm 0,65$ cm και πλάτος $1,36 \pm 0,17$ cm. Ο καρπός έχει σχήμα ωοειδές ή σφαιρικό, σάρκα συνεκτική, με μέσο βάρος 4,7 g, ενώ η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 5,7:1. Η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο κυμαίνεται γύρω στο 20% και χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ελαιολάδου καλής ποιότητας και την παρασκευή μαύρων ελιών κονσέρβας. Θεωρείται ποικιλία ανεκτική στο ψύχος.

viii. Κολυμπάδα

Καλλιεργείται σε μικρή έκταση στους νομούς Αττικής, Κυκλάδων, Μεσσηνίας και Ευβοίας και φέρει τις συνωνυμίες Καρυδολιά, Κολυμπάτη, Μηλολιά και Στρουμπολολιά. Αναπτύσσει δέντρα ύψους 5-7 m, με πράσινα φύλλα μήκους $6,57 \pm 0,54$ cm και πλάτους $1,13 \pm 0,18$ cm. Ο καρπός έχει σχήμα σφαιρικό και φέρει θηλή, μέσου βάρους 6 g και κατά την ωρίμανση έχει χρώμα ερυθροϊδές, η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 4,2:1 και η περιεκτικότητά του σε ελαιόλαδο είναι περίπου 19%. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή ελιών κονσέρβας μέτριας ποιότητας.

ix. Κονσερβολιά

Καλλιεργείται κυρίως στους νομούς Φωκίδας, Φθιώτιδας, Άρτας, Ευβοίας, Μαγνησίας, Λαρίσης και Αχαΐας και φέρει τις συνωνυμίες Αγρινίου, Αμφίσσης, Άρτας, Βόλου, Βολιώτικη, Βοϊδολιά, Κορομηλάτη, Μηλολιά, Ξηροχωρίου, Πατρινή, Πηλίου, Στρογγυλολιά και Χονδρολιά. Αναπτύσσει δέντρα ύψους 6-10 m, έχει φύλλα βαθυπράσινου χρώματος με μήκος $7,40 \pm 0,75$ cm και πλάτος $1,29 \pm 0,20$ cm και ο καρπός έχει σχήμα ωοειδές ή σφαιρικό με μέσο βάρος 5,7 g. Η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 10,1:1 και η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο κυμαίνεται γύρω στο 16%. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή μαύρων και πράσινων ελιών κονσέρβας εκλεκτής ποιότητας και είναι η πιο διαδεδομένη βρώσιμη ποικιλία. Θεωρείται ποικιλία παραγωγική και είναι ανεκτική στο ψύχος.

x. Γαλανό

Καλλιεργείται κυρίως στο νομό Χαλκιδικής και φέρει τις συνωνυμίες Γαλανή, Στρογγυλολιά, Πρασινολιά, Στρογγυλοραχάτη και Μηλολιά. Αναπτύσσεται σε δέντρο ύψους 6-10 m και τα φύλλα της είναι πράσινα με μήκος $8,11 \pm 1,10$ cm και πλάτος

1,39 ± 0,19 cm. Ο καρπός έχει σχήμα σφαιρικό και μέσο βάρος 4.6 g, ενώ η σχέση σάρκας προς πυρήνα του καρπού είναι 6,7:1 και η περιεκτικότητα του καρπού σε ελαιόλαδο κυμαίνεται στο 16%. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή πράσινων ελιών κονσέρβας αλλά και ελαιολάδου καλής ποιότητας. Θεωρείται ποικιλία ανεκτική στο ψύχος.

xi. Ελιά Σαμοθράκης

Καλλιεργείται στους νομούς Έβρου και Σαμοθράκης.

(Ποντίκης, 2000).

I.A.9. Χημική σύσταση ελαιολάδου

Το ελαιόλαδο κυριαρχείται, σε ποσοστό έως και 99% από τριγλυκερίδια, ενώ το υπόλοιπο μοιράζεται ανάμεσα σε λιπαρά οξέα, μόνο- και δι-γλυκερίδια, υδρογονάνθρακες, στερόλες, αλειφατικές αλκοόλες, τοκοφερόλες, χρωστικές, φαινολικά συστατικά και πτητικές ενώσεις. Το 98-99,5% πρόκειται για σαπωνοποιήσιμα και το υπόλοιπο για ασαπωνοποίητα συστατικά. Παρά το μικρό ποσοστό του ασαπωνοποίητου κλάσματος του ελαιολάδου, τα συστατικά του διαθέτουν μια σημαντική δυναμική στη διατροφή και βιολογική δράση.

Αναλυτικότερα:

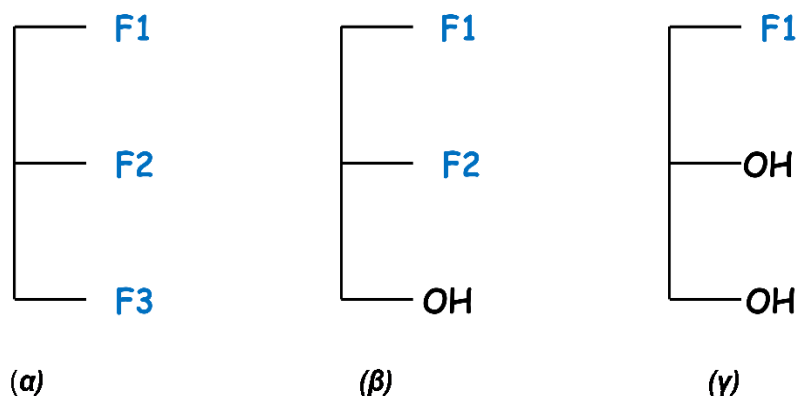
i. Λιπαρά οξέα και γλυκερίδια (μόνο-, δι- και τρι-)

Τα λιπαρά οξέα που είναι παρόντα στο ελαιόλαδο είναι το παλμιτικό, παλμιτελαϊκό, στεατικό, ελαϊκό, λινελαϊκό, λινολενικό και μυριστικό, δεκαεπτανικό και εικοσανικό οξύ σε ίχνη. Η σύσταση των λιπαρών οξέων διαφέρει σημαντικά από δείγμα σε δείγμα καθώς επηρεάζεται από την ποικιλία, το γεωγραφικό πλάτος, τις κλιματολογικές συνθήκες, το χρόνο συγκομιδής και το βαθμό ωριμότητας του ελαιοκάρπου. Η ακορεστότητα των λιπαρών οξέων φαίνεται να επηρεάζεται από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος και το υψόμετρο στο οποίο καλλιεργούνται τα ελαιόδεντρα (Bruni et al., 1994) άποψη με την οποία δεν συμφωνούν οι Osman et al., (1994), οι οποίοι διαπίστωσαν ότι το ποσοστό του ελαϊκού και λινελαϊκού οξέος δειγμάτων ελαιολάδου από το νησί της Κρήτης προερχόμενα από ελαιόδεντρα από διαφορετικά υψόμετρα (100 m και 400 m) δεν έδειξαν σημαντικές διαφορές. Γενικά, τα Ελληνικά, τα Ιταλικά και τα Ισπανικά (Βόρεια Μεσόγειος) ελαιόλαδα είναι

χαμηλά σε λινελαϊκό και παλμιτικό οξύ και υψηλά σε ελαϊκό οξύ σε αντίθεση με τα ελαιόλαδα της Τυνησίας (Νότια Μεσόγειος) τα οποία έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε λινολενικό και παλμιτικό οξύ και χαμηλότερη σε ελαϊκό οξύ. Η διαπίστωση αυτή οδήγησε στην ταξινόμηση των ελαιόλαδων σε δύο τύπους, η μια κατηγορία περιλαμβάνει ελαιόλαδα με χαμηλό λινελαϊκό και παλμιτικό και υψηλή περιεκτικότητα σε ελαϊκό οξύ και η δεύτερη με υψηλό λινελαϊκό και παλμιτικό και χαμηλό ελαϊκό οξύ.

Η επικρατέστερη θεωρία για την κατανομή των λιπαρών οξέων στα τριγλυκερίδια του ελαιολάδου είναι εκείνη που βασίζεται στην 1,3-τυχαία και 2-τυχαία θέση. Επομένως, με βάση την παραπάνω θεωρία είναι δυνατός ο υπολογισμός του είδους και της συγκέντρωσης των τριγλυκεριδίων αλλά και της κατανομής των λιπαρών οξέων σ' αυτά (Κυριτσάκης, 2007). Έχει παρατηρηθεί όμως ότι στη θέση 2-υπήρχαν μικρότερες ποσότητες ελαϊκού οξέος και μεγαλύτερες λινελαϊκού οξέος σε σύγκριση με εκείνες που προκύπτουν από υπολογισμούς με βάση το θεωρητικό μοντέλο. Οι αποκλίσεις αυτές εξαρτώνται από τη συνολική ποσότητα του ελαϊκού και λινελαϊκού οξέος στο ελαιόλαδο. Η μεγάλη περιεκτικότητα του ελαϊκού οξέος στο ελαιόλαδο έχει σαν αποτέλεσμα τα τριγλυκερίδια που περιέχουν αυτό το λιπαρό οξύ να βρίσκονται σε αφθονία, η τριελαϊνή (OOO) αποτελεί το 40-59% του συνόλου των τριγλυκεριδίων (Boskou et al., 2006a).

Η παρουσία άλλων γλυκεριδίων, μόνο- και δι-, οφείλεται στην ατελή βιοσύνθεση των τριγλυκεριδίων ή/και σε υδρολυτικές αντιδράσεις (Σχήμα I.A.3). Στο παρθένο ελαιόλαδο τα διγλυκερίδια κυμαίνονται από 1 έως 2,8% (Frega et al., 1993, Kiosseoglou και Kouzounas, 1993), ενώ τα μονογλυκερίδια είναι παρόντα σε ποσοστά έως 0,25%. Οι συνθήκες αποθήκευσης του ελαιολάδου επηρεάζουν σημαντικά την κατανομή των λιπαρών οξέων, έτσι 1,2-διγλυκερίδια είναι παρόντα σε φρέσκο ελαιόλαδο τα οποία ισομερίζονται προς τα σταθερότερα 1,3-διγλυκερίδια με την πάροδο του χρόνου. Ο λόγος των 1,3/1,2 διγλυκεριδίων δίνει σημαντικές πληροφορίες για την ηλικία του ελαιολάδου (Perez- Camino et al., 2001, Spyros et al., 2004).



Σχήμα I.A.3: Δομές (α) τριγλυκεριδίου, (β) διγλυκεριδίου και (γ) μονογλυκεριδίου.

ii. Υδρογονάνθρακες

Το σκουαλένιο είναι ο κύριος υδρογονάνθρακας του ελαιολάδου, ενώ σε μικρότερες ποσότητες υπάρχουν δι- και τρι-τερπενικοί υδρογονάνθρακες, ισοπρενοειδείς πολυολεφίνες και n-παραφίνες. Το σκουαλένιο είναι ένας τριτερπενικός υδρογονάνθρακας και αποτελεί την πρόδρομη ένωση για τη βιοσύνθεση των στερολών και η παρουσία του έχει συνδεθεί άμεσα με τα χρήσιμα για την υγεία οφέλη του ελαιολάδου. Αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος του ασαπωνοποιήτου κλάσματος του ελαιολάδου, έως 40%, αλλά και του κλάσματος των υδρογονανθράκων, έως 90%. Το περιεχόμενο του ελαιολάδου σε σκουαλένιο εξαρτάται από την ποικιλία του ελαιοκάρπου, το βαθμό ωριμότητάς του και τα συστήματα εκχύλισης του ελαιολάδου, ενώ η περιεκτικότητά του μειώνεται δραματικά με την επεξεργασία ραφινάρισματος. Ελαιόλαδο το οποίο έχει παραληφθεί με την εφαρμογή υδραυλικής πίεσης εμφανίζει χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ασαπωνοποιήτα συστατικά (Giacometti και Milin, 2001, Mannina et al., 2001a, Boskou et al., 2006a, Κυριτσάκης, 2007, Samaniego-Sanchez et al., 2010, Laroussi-Mezghani et al., 2015).

iii. Τοκοφερόλες

Πρόκειται για ετεροκυκλικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τον αριθμό και τη θέση των μεθυλικών ομάδων στο μόριό τους (Σχήμα I.A.4). Από αυτές η α-τοκοφερόλη αποτελεί το 90% του κλάσματος των τοκοφερολών και απαντάται σε ελεύθερη μορφή. Τα επίπεδα της α-τοκοφερόλης στο ελαιόλαδο παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις και εξαρτώνται από τη βαθμιαία καταστροφή τους. Οι τοκοφερόλες θεωρούνται φυσικά αντιοξειδωτικά του

α-Τοκοφερόλη

β-Τοκοφερόλη

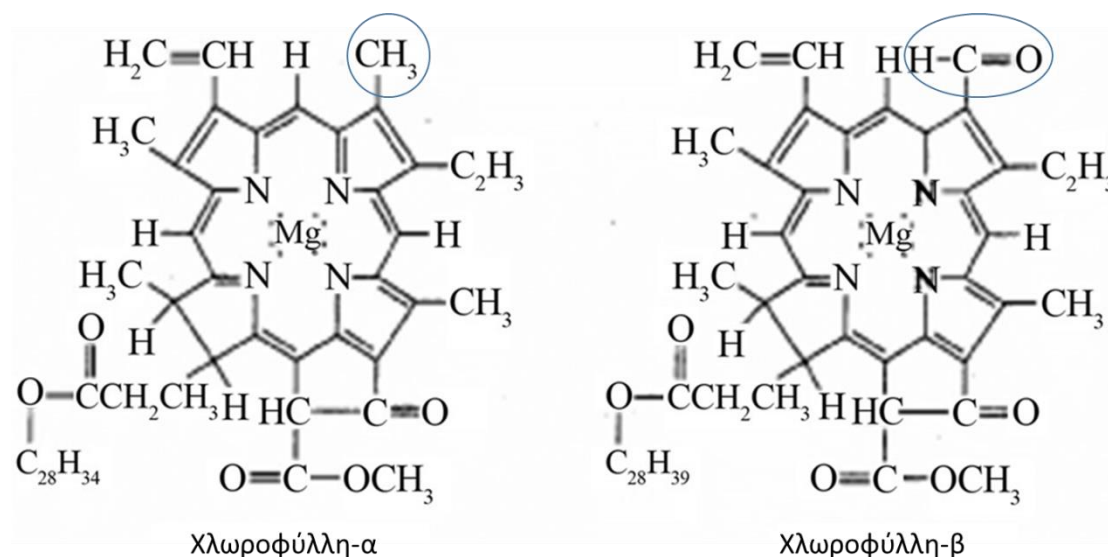
γ-Τοκοφερόλη

δ-Τοκοφερόλη

iv. Χρωστικές

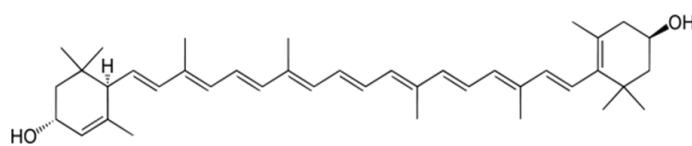
Οι χλωροφύλλες διακρίνονται στην χλωροφύλλη α- και τη χλωροφύλλη β- και διαφέρουν ως προς τον υποκαταστάτη της θέσης 3 (μεθύλιο για την α-, αλδεϋδική ομάδα για την β-) (Σχήμα I.A.5). Η χλωροφύλλη α- χαρακτηρίζεται από κυανοπράσινο χρώμα, ενώ η β- από κιτρινοπράσινες αποχρώσεις. Αποικοδομούνται εύκολα όταν έλθουν σε επαφή με το φως προς τις αντίστοιχες φαιοφυτίνες. Τόσο οι χλωροφύλλες όσο και οι φαιοφυτίνες επιταχύνουν την οξειδωση του ελαιολάδου δρώντας ως

φωτοευαίσθητα συστατικά ευνοώντας τη δημιουργία οξυγόνου απλής κατάστασης, ενώ παρουσιάζουν αντιοξειδωτική δράση και προστασία σε ελαιόλαδα αποθηκευμένα στο σκοτάδι (Κυριτσάκης, 2007).

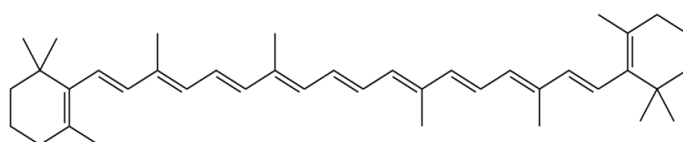


Σχήμα I.A.5: Δομές των χλωροφυλλών α- και β- (Κυριτσάκης, 2007).

Τα καροτενοειδή περιλαμβάνουν τις ξανθοφύλλες και τα καροτένια. Τα κύρια καροτενοειδή του ελαιολάδου είναι η λουτεΐνη, η οποία ανήκει στις ξανθοφύλλες και το β-καροτένιο που αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος, έως 85% του κλάσματος των καροτενίων (Σχήμα I.A.6). Η συγκέντρωσή τους φαίνεται να επηρεάζεται από τον τρόπο επεξεργασίας του ελαιολάδου, ενώ η αναλογία των δύο κύριων καροτενοειδών φαίνεται να επηρεάζεται από την ποικιλία. Άλλα σημαντικά καροτενοειδή είναι η βιολαξανθίνη και η νεοξανθίνη (Κυριτσάκης, 2007).



Λουτεΐνη



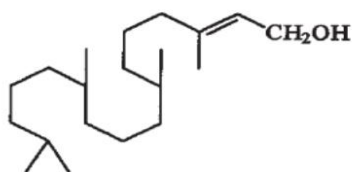
β-Καροτένιο

Σχήμα I.A.6: Δομές των δύο κυριότερων καροτενοειδών του ελαιολάδου (Σαράντου, 2008).

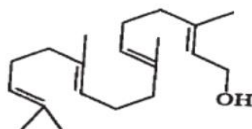
v. Αλειφατικές και αρωματικές αλκοόλες

Είναι παρούσες στο ελαιόλαδο τόσο σε ελεύθερη μορφή όσο και σε εστεροποιημένη. Οι λιπαρές αλκοόλες ανήκουν στα μικροσυστατικά του ελαιολάδου και αποτελούνται από γραμμικές κορεσμένες αλκοόλες με περισσότερα από 16 άτομα άνθρακα. Οι κύριες λιπαρές αλκοόλες είναι οι εικοσιδυανόλη, εικοσιτετρανόλη, εικοσιεξανόλη και εικοσιοκτανόλη, αλκοόλες με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα οι οποίες βρίσκονται σε ίχνη. Η περιεκτικότητα των λιπαρών αλκοολών σε παρθένο ελαιόλαδο δεν ξεπερνά τα 250 mg/kg και επηρεάζεται από την ποικιλία του ελαιοκάρπου, το βαθμό ωριμότητάς του και την επεξεργασία του ελαιολάδου. Εστέρες των λιπαρών αλκοολών με λιπαρά οξέα (κηροί) χρησιμοποιούνται ως ένα κριτήριο διαφοροποίησης των διαφόρων τύπων ελαιολάδων. Οι κυριότεροι κηροί του ελαιολάδου είναι εκείνοι με 36, 38, 40, 42, 44 και 46 άτομα άνθρακα ενώ η περιεκτικότητά τους στο παρθένο ελαιόλαδο δεν ξεπερνά τα 150 mg/kg (ΕΕ 2569/1991, Boskou et al., 2006a).

Οι δύο κύριες διτερπενικές αλκοόλες που είναι παρούσες στο ελαιόλαδο είναι η φυτόλη και η γερανιόλη (Σχήμα I.A.7) σε ελεύθερη και εστεροποιημένη μορφή και αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος του κλάσματος των αλειφατικών αλκοολών (Boskou et al., 2006a).



Φυτόλη



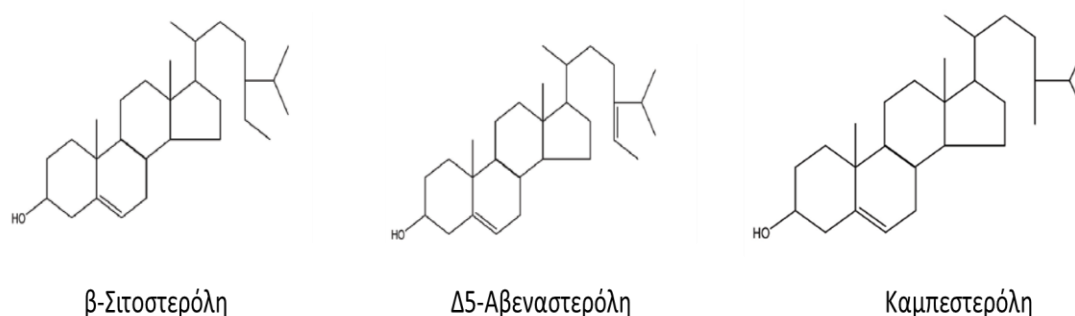
Γερανιόλη

Σχήμα I.A.7: Δομές των δύο κύριων διτερπενικών αλκοολών του ελαιολάδου (Boskou et al., 2006a).

vi. Στερόλες

Πρόκειται για μεγάλου μοριακού βάρους κυκλικές αλκοόλες είτε σε ελεύθερη είτε σε εστεροποιημένη μορφή. Διακρίνονται σε ζωοστερόλες (ζωικά λίπη), φυτοστερόλες (λιπαρές ύλες ανώτερων φυτών) και μυκοστερόλες (λιπαρές ύλες κατώτερων φυτών, πχ μανιτάρια). Στο ελαιόλαδο απαντώνται τέσσερις κατηγορίες στερολών: οι κοινές στερόλες (απομεθυλοστερόλες), 4α-μεθυλοστερόλες, τριτερπενικές αλκοόλες (4,4-διμεθυλοστερόλες) και τριτερπενικές διαλκοόλες.

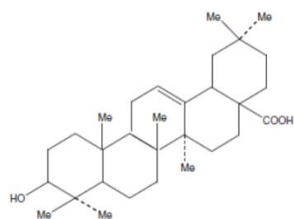
Το ελαιόλαδο περιέχει κυρίως ελεύθερες και εστεροποιημένες κοινές στερόλες. Οι κυριότερες είναι η β-σιτοστερόλη, Δ5-αβεναστερόλη και καμπεστερόλη (Σχήμα I.A.8). Μελέτες έχουν δείξει ότι το κλάσμα των στερολών του ελαιολάδου αποτελείται από β-σιτοστερόλη σε ποσοστό 75 έως 90%, ενώ η Δ5-αβεναστερόλη κυμαίνεται από 5 έως 20% αν και σε Ελληνικά ελαιόλαδα έχει βρεθεί πάνω από 36%. Η περιεκτικότητα αλλά και η σύνθεση των στερολών εξαρτάται από την ποικιλία του ελαιοκάρπου και το βαθμό ωριμότητάς του, το έτος συγκομιδής και γεωγραφικούς παράγοντες. Η αποθήκευση των καρπών πριν την εξαγωγή του ελαιολάδου φαίνεται να είναι υπεύθυνη για σημαντικές αλλαγές στα επίπεδα συγκεκριμένων στερολών (Boskou et al., 2006a).



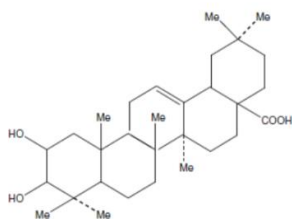
Σχήμα I.A.8: Δομές των τριών κύριων στερολών του ελαιολάδου (Boskou et al., 2006a).

vii. Τριτερπενικά οξέα

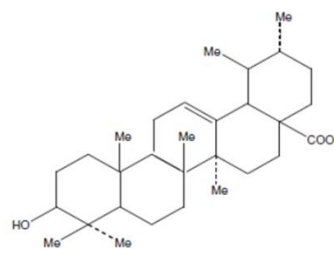
Τα υδρόξυ πεντακυκλικά τριτερπενικά οξέα αποτελούν σημαντικά συστατικά του ελαιοκάρπου, παρουσιάζουν έντονη βιολογική δράση και βρίσκονται σε ίχνη στο ελαιόλαδο. Το ελεανολικό και μασλινικό οξύ είναι τα κύρια τριτερπενικά οξέα στο παρθένο ελαιόλαδο καθώς υπάρχουν στο φλοιό του καρπού (μαζί με ίχνη ουρσολικού οξέος) και μπορούν να περάσουν στο ελαιόλαδο κατά τη διαδικασία της επεξεργασίας (Σχήμα I.A.9). Ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει την περιεκτικότητα των τριτερπενικών οξέων στο ελαιόλαδο είναι η οξύτητά του, μάλιστα το ελεανολικό οξύ έχει συσχετισθεί με την οξειδωτική σταθερότητα του ελαιολάδου. Ελαιόλαδα με οξύτητα υψηλότερη από 1% περιείχαν τριτερπενικά οξέα σε συγκεντρώσεις υψηλότερες των 300 mg/kg. Ακόμα, παρατηρήθηκε σημαντική έως ολική απώλεια των τριτερπενικών οξέων κατά τις διαδικασίες ραφινάρισματος. Η ποικιλία του ελαιοκάρπου, ο βαθμός ωριμότητας και τα συστήματα εκχύλισης του ελαιολάδου φαίνονται να έχουν μικρή επίδραση στην περιεκτικότητα των τριτερπενικών οξέων, η οποία κυμαίνεται από 40 έως 185 mg/kg (Boskou et al., 2006a).



Ελεανολικό οξύ



Μασλινικό οξύ



Ουρσολικό οξύ

Σχήμα I.A.9: Δομές των κύριων τριτερπενικών οξέων του ελαιολάδου (Boskou et al., 2006a).

viii. Φωσφολιπίδια

Το ελαιόλαδο περιέχει φωσφολιπίδια σε περιεκτικότητες από 35 έως 40 mg/kg, με το ελαϊκό οξύ να είναι το κύριο λιπαρό οξύ που συνθέτει το μόριο των φωσφολιπιδίων. Παρουσία των φωσφολιπιδίων σε υψηλά επίπεδα μπορεί να προκαλέσει αφρισμό και αλλαγή του χρώματος (πιο σκούρο) κατά το τηγάνισμα (Boskou et al., 2006a, Κυριτσάκης, 2007).

ix. Βιταμίνες

Πρόκειται για τις λιποδιαλυτές βιταμίνες E (α-, β-, γ- και δ-τοκοφερόλες) και την προ-βιταμίνη A (β-καροτένιο).

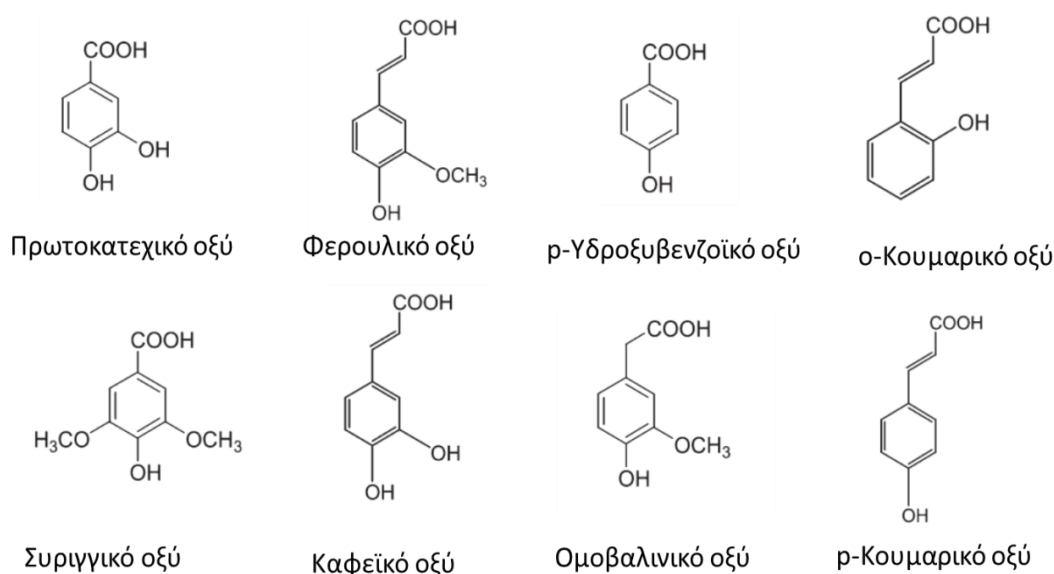
x. Πρωτεΐνες

Οι πρωτεΐνες του ελαιοκάρπου κυμαίνονται από 1,5 έως 3% με το ποσοστό αυτό να αυξάνεται έως 5% στον ελαιοπυρήνα. Το ποσοστό αυτό εξαρτάται από το βαθμό ωριμότητας του ελαιοκάρπου. Κατά την εξαγωγή του ελαιολάδου σχηματίζουν γαλάκτωμα με αποτέλεσμα μη διαυγές ελαιόλαδο. Μικρές ποσότητες πρωτεϊνών μπορούν να βρεθούν σε αφιλτράριστα ελαιόλαδα (Boskou et al., 2006a, Κυριτσάκης, 2007).

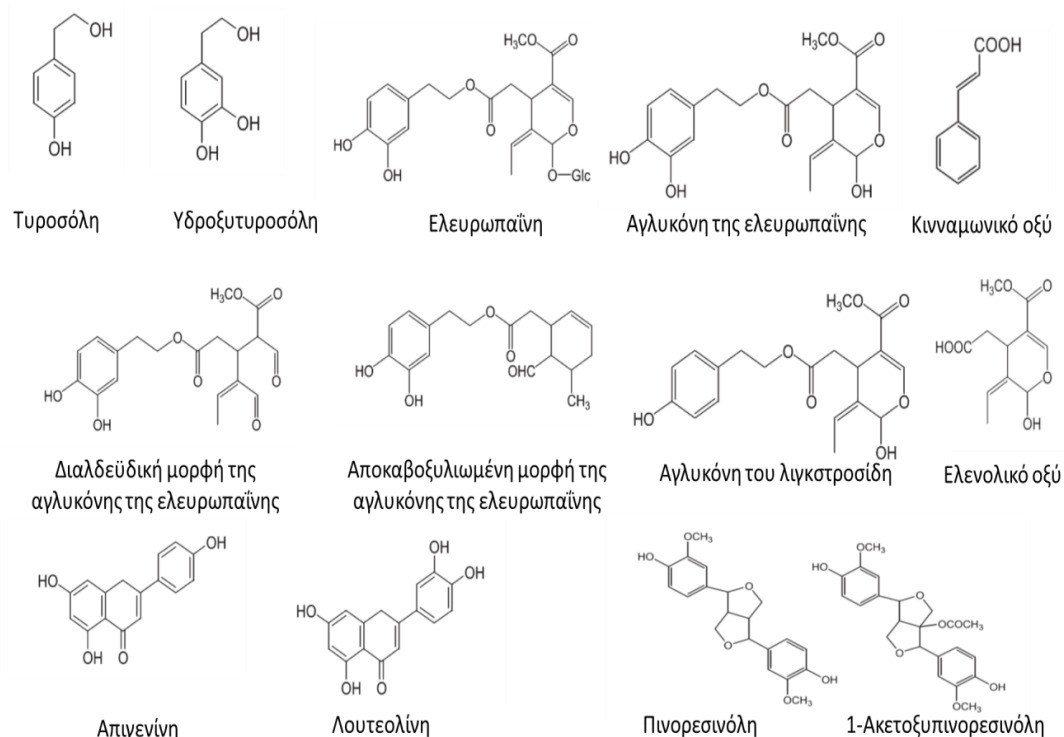
xi. Φαινολικά συστατικά

Στα φύλλα και τον ελαιοκάρπο υπάρχουν φαινολικά συστατικά τα οποία μέσω της επεξεργασίας περνάνε στο ελαιόλαδο. Στο πολικό κλάσμα του ελαιολάδου απαντώνται περισσότερα από είκοσι φαινολικά συστατικά τα οποία εκχυλίζονται με ένα πολικό σύστημα διαλυτών, συνήθως μεθανόλη-νερό. Το μεγαλύτερο μέρος αυτών είναι η τυροσόλη, η υδροξυτυροσόλη και οι διάφορες μορφές τους. Το πιο πολικό τμήμα του εκχυλίσματος περιλαμβάνει ελεύθερες φαινόλες και φαινολικά οξέα

(Σχήμα I.A.10) ενώ το λιγότερο πολικό μέρος αγλυκόνες της ελευρωπαΐνης και του λιγκστροσίδη (εστέρες της τυροσόλης και υδροξυτυροσόλης με το ελενολικό οξύ), τις αντίστοιχες διακέτοξυ και διαλδεϋδικές μορφές αυτών, φλαβόνες (λουτεολίνη και απιγενίνη), λιγνάνες (πινορεσινόλη και 1-ακετοξυπινορεσινόλη), ελεανολικό και κινναμωνικό οξύ (Σχήμα I.A.11). Γενικά η συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών του ελαιολάδου εξαρτάται από την ποικιλία του ελαιοκάρπου και το βαθμό ωριμότητάς του, τις καλλιεργητικές φροντίδες, περιβαλλοντικούς παράγοντες, συνθήκες διατήρησης του καρπού πριν την επεξεργασία στο ελαιοτριβείο, ο τύπος αυτού και οι συνθήκες που εφαρμόζονται σ' αυτό. Ελαιόλαδα που προήλθαν από διφασικό ελαιοτριβείο εμφάνισαν πλουσιότερο φαινολικό περιεχόμενο σε σχέση με αντίστοιχα ελαιόλαδα από τριφασικό, λόγω της λιγότερης ποσότητας νερού που χρησιμοποιείται κατά την πρώτη διαδικασία. Ακόμα, ελαιόλαδα που προήλθαν από εκχύλιση με διαλύτες εμφάνισαν υψηλότερο φαινολικό περιεχόμενο (321-574 mg/kg) έναντι εκείνων που προήλθαν με χρήση φυγοκέντρωσης (120 mg/kg) ή με χρήση υδραυλικής πίεσης (50-157 mg/kg) (Boskou et al., 2006b, Κυριτσάκης, 2007).



Σχήμα I.A.10: Μερικά φαινολικά συστατικά του περισσότερο πολικού τμήματος του εκχυλίσματος του ελαιολάδου (Boskou et al., 2006b).

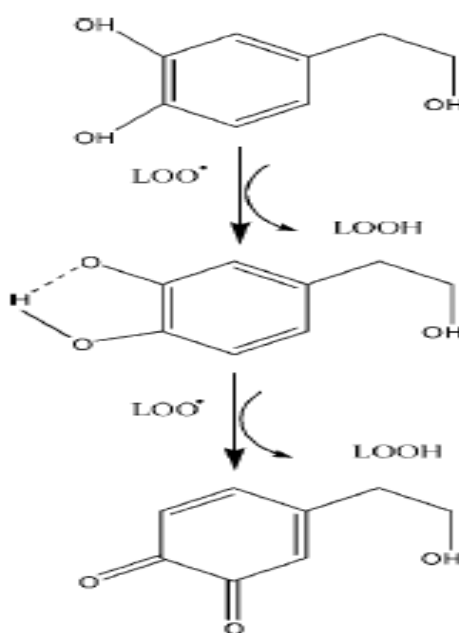


Σχήμα ΙΑ.11: Φαινολικά συστατικά του λιγότερο πολικού τμήματος του εκχυλίσματος ελαιολάδου (Boskou et al., 2006b).

Το κύριο τμήμα των φαινολών του παρθένου ελαιολάδου αποτελείται από δευτερεύουσες γλυκοσιζιτικές μορφές, χαρακτηριστικό των οποίων είναι η παρουσία ελεανολικού οξέος στην γλυκοσιδική ή αγλυκονική μορφή του. Οι ενώσεις αυτές λέγονται σεκοϊριδοειδή και κύρια εκπρόσωπός τους είναι η ελευρωπαΐνη. Η ελευρωπαΐνη συσσωρεύεται στον ελαιοκάρπο κατά τη φάση ανάπτυξής του και φτάνει έως και το 14% του καθαρού βάρους του, μειώνεται όμως όταν ο ελαιοκάρπος αλλάζει χρώμα από πράσινο σε μαύρο λόγω της αύξησης των ανθοκυανινών. Κατά την πορεία της ωρίμανσης του ελαιοκάρπου και τη μείωση της ελευρωπαΐνης έχει παρατηρηθεί αύξηση άλλων φαινολικών συστατικών, όπως απλών φαινολών και φλαβονοειδών. Συγκεκριμένα, οι περιεκτικότητες της τυροσόλης και της υδροξυτυροσόλης αυξάνονται με τη διαδικασία ωρίμανσης λόγω των αντιδράσεων υδρόλυσης της ελευρωπαΐνης, παρά το γεγονός ότι το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο μειώνεται (Tripoli et al., 2005).

Είναι γνωστό ότι ενώσεις, οι οποίες το μόριό τους διαθέτει ο-διφαινολική μορφή, παρουσιάζουν αντιοξειδωτική δράση. Οι ενώσεις του πολικού κλάσματος του ελαιολάδου που διαθέτουν αυτή τη μορφή είναι αρκετές, όπως η υδροξυτυροσόλη, το καφεϊκό οξύ και η ελευρωπαΐνη. Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες των ο-διφαινολών

σχετίζονται με την ικανότητά τους να σχηματίζουν ενδομοριακούς δεσμούς μεταξύ της υδροξυλικής ομάδας και της φαινοξυλικής ρίζας (Σχήμα I.A.12). Επιπλέον, μελέτες έχουν δείξει ότι ο αριθμός των υδροξυλίων είναι άμεσα συνδεδεμένος με την αντιοξειδωτική ικανότητα των φλαβονοειδών. Μελέτη που έγινε για τον έλεγχο της οξειδωτικής δράσης των υδροξυτυροσόλη, καφεϊκό οξύ και ελευρωπαΐνη έναντι των ριζών $\text{NO}\cdot$ και $\text{ONOO}\cdot$ έδειξε ότι η ικανότητα απενεργοποίησης των ριζών του οξειδίου του αζώτου εξαρτάται από την συγκέντρωσή τους με τη μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα να εμφανίζεται στη μέγιστη συγκέντρωση και για τις τρεις αυτές φαινολικές ενώσεις (75 μM). Η τυροσόλη εμφάνισε πολύ χαμηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα λόγω της έλλειψης ο-διφαινολικής μορφής στο μόριό της. Προκύπτει ότι τόσο ο αριθμός όσο και η θέση των υδροξυλίων στις φαινόλες και τα φλαβονοειδή είναι κρίσιμης σημασίας (De la Puerta et al., 2001, Tuck και Hayball, 2002, Tripoli et al., 2005).



Σχήμα I.A.12: Δέσμευση ριζών από τις ο-διφαινόλες (Tripoli et al., 2005).

Ακόμα, η βιολογική δράση των φαινολικών συστατικών δεν περιορίζεται μόνο στην αντιοξειδωτική αλλά επεκτείνεται στην αλληλεπίδρασή τους με ενζυμικά συστήματα. Έχει βρεθεί ότι οι φαινόλες του ελαιολάδου προλαμβάνουν την συσσωμάτωση των αιμοπεταλίων και το σχηματισμό προ-φλεγμονωδών μορίων όπως η θρομβοξάνη B2. Επιπλέον, το καφεϊκό οξύ θεωρείται ότι παρουσιάζει

κυτταροπροστατευτικές ιδιότητες στα ενδοθηλιακά κύτταρα. Οι ιδιότητες αυτές τα καθιστούν σημαντικούς συμμάχους στην πρόληψη καρδιαγγειακών παθήσεων, διαφόρων μορφών καρκίνου κα (Tripoli et al., 2005).

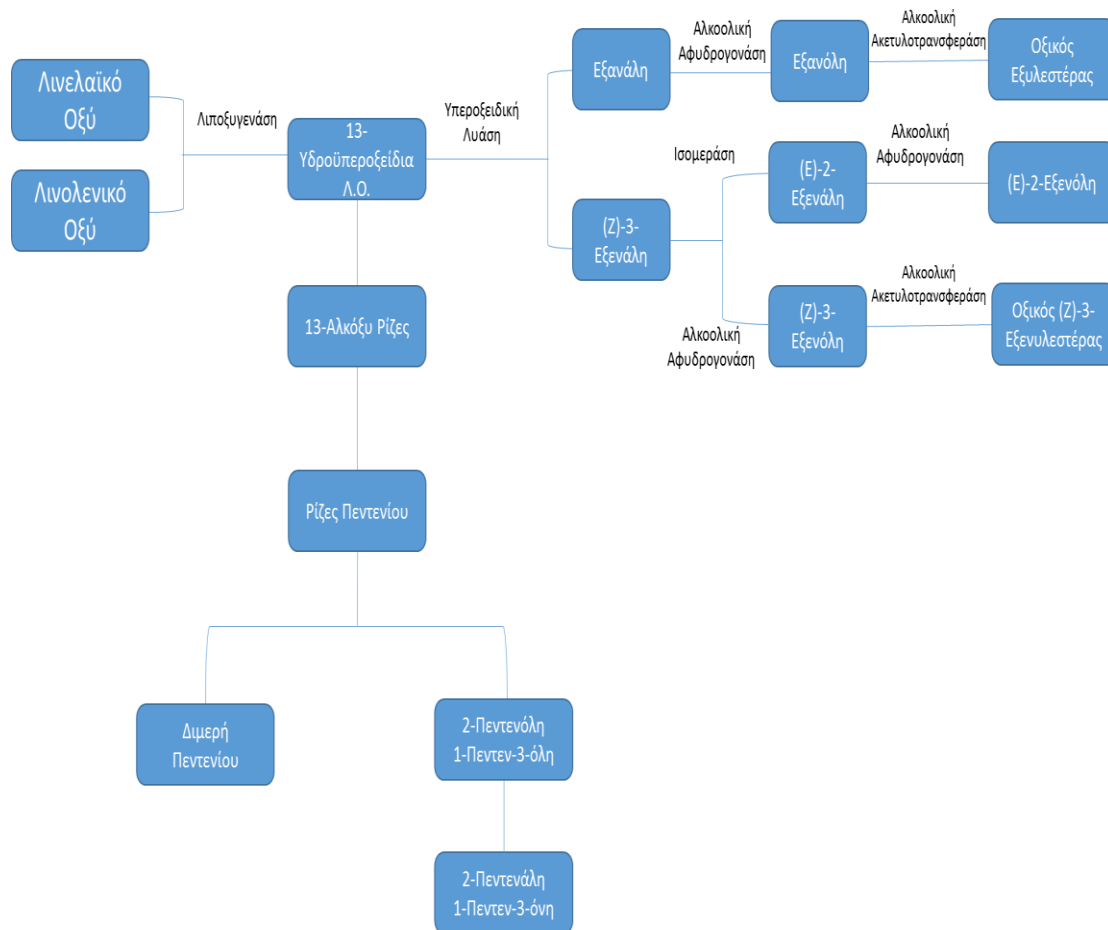
xii. Πτητικά Συστατικά

Περίπου διακόσια ογδόντα πτητικά συστατικά έχουν ανιχνευθεί στο πτητικό κλάσμα των παρθένων ελαιόλαδων. Στα συστατικά αυτά συγκαταλέγονται υδρογονάνθρακες, αλδεΐδες, αλκοόλες, κετόνες, εστέρες, οξέα, αιθέρες, κα. Τα κυριότερα και σημαντικότερα πτητικά συστατικά που έχουν αναφερθεί είναι τα λεγόμενα C5 και C6 τα οποία προκύπτουν από την ενζυμική πορεία της λιποξυγενάσης (Σχήμα I.A.13). Πρόκειται για μια διαδικασία η οποία ξεκινάει αμέσως μόλις διαρραγούν οι ιστοί του ελαιοκάρπου και περιλαμβάνει μια σειρά από ένζυμα τα οποία αρχικά οξειδώνουν και διασπούν πολυακόρεστα λιπαρά οξέα.

Η δημιουργία του πτητικού αρωματικού κλάσματος του ελαιολάδου ξεκινά με την υδρόλυση των τριγλυκεριδίων και φωσφολιπιδίων προς απελευθέρωση ελευθέρων λιπαρών οξέων με τη βοήθεια μιας ομάδας ενζύμων γνωστών ως ακυλοϋδραλάσες (λιπάσες, φωσφολιπάσες και γαλακτολιπάσες). Ακολουθεί σχηματισμός υδροϋπεροξειδίων δια μέσου της δράσης της λιποξυγενάσης. Το ένζυμο αυτό παρουσιάζει στερεοειδικότητα προς τη Δ-13 θέση τόσο του λινελαϊκού όσο και του λινολενικού οξέος, ενώ η δραστηριότητά του είναι μεγαλύτερη με το λινολενικό οξύ. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία περισσότερων C6 ακόρεστων ενώσεων που αποτελούν και τις κύριες αρωματικές ενώσεις του παρθένου ελαιολάδου.

Στο επόμενο στάδιο της διαδικασίας σχηματισμού πτητικών συστατικών, το ένζυμο υπεροξειδική λυάση καταλύει τη διάσπαση των υδροϋπεροξειδίων των λιπαρών οξέων παράγοντας πτητικές αλδεΐδες και οξοοξέα. Η διάσπαση των 13-υδροϋπεροξειδίων παράγει C6 αλδεΐδες και C12 ω-οξοοξέα ενώ τα 9-υδροϋπεροξείδια δίνουν C9 αλδεΐδες και C9 ω-οξοοξέα. Η διαθεσιμότητα του υποστρώματος καθορίζει και τα αντίστοιχα παράγωγα. Η μορφή του ενζύμου που διασπά τα 9-υδροϋπεροξείδια είναι υπεύθυνη για τη χαρακτηριστική οσμή αγγουριού ορισμένων φρούτων και λαχανικών. Αντίθετα, η μορφή του ενζύμου που καταλύει τη διάσπαση των 13-υδροϋπεροξειδίων είναι περισσότερο διαδεδομένη στο φυτικό βασίλειο και δίνει C6 αλδεΐδες υπεύθυνες για το χαρακτηριστικό «πράσινο» άρωμα. Οι C6 αλδεΐδες που προκύπτουν από την ανωτέρω διαδικασία περιλαμβάνουν κορεσμένες από τη διάσπαση των 13-υδροϋπεροξειδίων του λινελαϊκού οξέος (εξανάλη) και ακόρεστες

από τα αντίστοιχα υδροϋπεροξειδία του λινολενικού ((Z)-3-εξενάλη). Η τελευταία ισομερίζεται ταχέως προς την (E)-2-εξενάλη με τη βοήθεια του ενζύμου cis3:trans2 ισομεράσης. Υψηλή δραστηριότητα της υπεροξειδικής λύσης έχει παρατηρηθεί σε πράσινους ελαιοκάρπους στα αρχικά στάδια ανάπτυξης, ενώ μικρή μείωση παρατηρείται με την αύξηση της ωριμότητας. Η μείωση στην περιεκτικότητα των C6 αλδευδών των ελαιόλαδων που προκύπτουν από ώριμους καρπούς δεν συνδέεται άμεσα με την δραστηριότητα του ενζύμου αλλά κυρίως με τη διαθεσιμότητα του υποστρώματος δράσης του (Kalua et al., 2007).



Σχήμα Ι.Α.13: Πορεία σχηματισμού των κυριότερων πτητικών ενώσεων του παρθένου ελαιολάδου (Angerosa et al., 2004).

Αμέσως μετά αναλαμβάνει δράση το ένζυμο αλκοολική αφυδρογονάση όπου καταλύει την αναγωγή των ανώτερων αλδευδών προς τις αντίστοιχες αλκοόλες (εξανόλη, (E)-2-εξενόλη και (Z)-3-εξενόλη). Η δραστηριότητα του ενζύμου αυτού παρουσιάζει πτωτική τάση κατά την αλλαγή του χρώματος του ελαιοκάρπου σε μελανό/ιώδες κατά την πορεία της ωρίμανσης, κάτι που εξηγεί τη μείωση των πτητικών C6 αλκοολών σε ελαιόλαδα από ώριμους καρπούς. Ακολουθώς, οι αλκοόλες που

παράχθηκαν αποτελούν πλέον υπόστρωμα για τη δράση του ενζύμου αλκοολική ακετυλοτρανσφεράση η οποία καταλύει τις αντιδράσεις σχηματισμού των αντίστοιχων εστέρων δια μέσου παραγώγων του ακετύλο-CoA. Οι εστέρες που προκύπτουν (οξικός εξυλεστέρας και οξικός (Z)-3-εξενυλεστέρας) αποτελούν σημαντικά συστατικά πολλών φρούτων αλλά και του ελαιολάδου καθώς προσδίδουν ευχάριστες, γλυκές, φρουτώδεις νότες (Kalua et al., 2007).

Τέλος, με υπόστρωμα το λινολενικό οξύ λαμβάνει χώρα μια σειρά αντιδράσεων που οδηγεί στην παραγωγή των C5 πτητικών συστατικών του ελαιολάδου. Το έτερο αυτό παρακλάδι της πορείας της λιποξυγενάσης διασπά τα 13-υδροϋπεροξειδία του λινολενικού οξέος μέσω της δράσης των αντίστοιχων αλκόξυ ριζών δίνοντας ώθηση στο σχηματισμό των σταθερών ριζών 1,3-πεντενίου. Οι ρίζες αυτές ακολούθως διμερίζονται προς τα αντίστοιχα διμερή του πεντενίου, δηλαδή ενώσεις C10 όπως 3-αιθυλ 1,5-οκταδιένιο. Οι ρίζες 1,3-πεντενίου μπορούν ακόμα να συζευχθούν με υδρόξυ ρίζες, παρούσες στο υπόστρωμα προς τις αντίστοιχες αλκοόλες (2-πεντενόλη και 1-πεντεν-3-όλη) οι οποίες στη συνέχεια οξειδώνονται ενζυμικά προς καρβονυλικές ενώσεις (2-πεντενάλη και 1-πεντεν-3-όνη) (Angerosa et al., 2004).

Ο βαθμός ωριμότητας του ελαιοκάρπου και η ποικιλία αυτού επηρεάζουν σημαντικά το σχηματισμό των πτητικών συστατικών του ελαιολάδου και κατά συνέπεια την ποιότητά του. Αρκετά από τα ένζυμα που λαμβάνουν μέρος στην πορεία της λιποξυγενάσης επηρεάζονται από το βαθμό ωριμότητας, όπως για παράδειγμα η αλκοολική αφυδρογονάση. Σ' αυτό βασίζεται η παρατήρηση της μειωμένης περιεκτικότητας των C6 πτητικών, κυρίως εκείνων που προέρχονται από το λινολενικό οξύ, με την αύξηση του βαθμού ωριμότητας του καρπού. Αρκετές από τις C6 αλδεϋδες φτάνουν στο μέγιστο όταν το χρώμα του φλοιού του ελαιοκάρπου μετατρέπεται από πράσινο σε μελανό/ιώδες, ενώ τα επίπεδά τους είναι συγκρίσιμα με εκείνα των C6 αλκοολών στα πρώιμα στάδια ανάπτυξης του καρπού (Kalua et al., 2007). Επιπλέον, η γεωγραφική περιοχή φαίνεται να επηρεάζει την παραγωγή των πτητικών συστατικών. Διακυμάνσεις στα επίπεδα των C6 αλκοολών, αλδεϋδών και εστέρων ελαιολάδων που προέρχονται από διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές υποδεικνύουν ότι οι περιβαλλοντικές συνθήκες επιδρούν στη δραστηριότητα των ενζύμων αλκοολική αφυδρογονάση και αλκοολική ακετυλοτρανσφεράση (Vichi et al., 2003).

Σημαντική επίδραση στη δημιουργία του πτητικού κλάσματος έχει η διαχείριση των ελαιοκάρπων πριν τη μεταφορά και επεξεργασία στο ελαιοτριβείο. Η αποθήκευση των καρπών για μεγάλο χρονικό διάστημα ευνοεί την ανάπτυξη και δραστηριότητα

μικροοργανισμών με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα διασπάσεις, ζυμώσεις και άλλες διαδικασίες που οδηγούν σε υποβάθμιση της ποιότητας του καρπού και επομένως και του ελαιολάδου (υψηλή οξύτητα, χαμηλή σταθερότητα και μη αποδεκτό οργανοληπτικά). Ελαιόλαδο που προκύπτει από τέτοιου είδους καρπούς εμφανίζει περισσότερες πτητικές ενώσεις λόγω της έντονης δραστηριότητας των ενζύμων, πιθανόν από την αυξανόμενη αποδιοργάνωση των κυτταρικών δομών (Garcia et al., 1996, Agar et al., 1998, Korprirnjak et al., 2000).

Οι συνθήκες επεξεργασίας του ελαιοκάρπου στο ελαιοτριβείο επηρεάζουν τόσο την ποσότητα αλλά και την ποιότητα του παραγόμενου ελαιολάδου. Η θερμοκρασία μάλαξης καθώς και η διάρκεια αυτής είναι δύο παράγοντες που μπορούν να ελεγχθούν ώστε να παραχθεί ελαιόλαδο οργανοληπτικά αποδεκτό. Αύξηση των αλκοολών και των C5 και C6 καρβονυλικών ενώσεων, κυρίως της εξανάλης, είναι ένα από τα αποτελέσματα της αυξημένης διάρκειας της μάλαξης, ενώ υψηλή θερμοκρασία οδηγεί σε μείωση της περιεκτικότητας των εστέρων και της (Z)-3-εξενόλης αλλά και σε συσώρευση εξανόλης και (E)-2-εξενόλης, γεγονός όχι απαραίτητα αποδεκτό οργανοληπτικά. Έρευνες έχουν δείξει ότι με μάλαξη της ελαιόπαστας στους 30 °C επιτυγχάνονται το ευχάριστο «πράσινο» άρωμα του παρθένου ελαιολάδου και ικανοποιητικές αποδόσεις σε ελαιόλαδο, ενώ αντίθετα θερμοκρασία στους 35 °C οδηγεί σε οργανοληπτικά ελαττώματα και μειωμένες αποδόσεις (Morales και Aparicio, 1999, Ranalli et al., 2001). Επιπλέον, η υψηλή θερμοκρασία κατά τη μάλαξη οδηγεί σε μετατροπή αμινοξέων και αυξημένη παραγωγή 2-μεθυλοβουτανάλης και 3-μεθυλοβουτανάλης, ενώσεις που συνδέονται με οργανοληπτικά ελαττώματα (Angerosa et al., 2004).

Αμέσως μετά την εξαγωγή του ελαιολάδου, κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής του, το πτητικό προφίλ αλλάζει σημαντικά λόγω της δραστηκής μείωσης των συστατικών που συμμετέχουν στην πορεία της λιποξυγενάσης και στη δημιουργία νέων. Τα νέα αυτά πτητικά συστατικά προκύπτουν από τη διάσπαση υδροϋπεροξειδίων προς καρβονυλικές ενώσεις. Παράγοντες όπως το φως, η θερμοκρασία, το οξυγόνο, η συγκέντρωση μετάλλων αλλά και χρωστικών που μπορούν να διεγερθούν ηλεκτρονικά αλλά και η παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων και πολυακόρεστων οξέων, οδηγούν σε αντιδράσεις οξείδωσης με αποτέλεσμα υποβάθμιση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του. Έρευνες έχουν δείξει ότι κύριοι παράγοντες που χαρακτηρίζουν τα ελαττώματα του αρώματος είναι η παρουσία πολλών C7 και C12 αλδεϋδών και άλλων πτητικών ενώσεων με χαμηλό κατώφλι οσμής. Επιπλέον, κορεσμένες C5 έως

C9 αλδεΐδες (πεντανάλη, εξανάλη, επτανάλη, οκτανάλη και εννεανάλη), καρβοξυλικά οξέα (εξανικό οξύ και προπανικό οξύ) αλλά και φουράνια (2-πεντυλοφουράνιο και 2-αιθυλοφουράνιο) έχουν βρεθεί σε οξειδωμένα ελαιόλαδα (Kalua et al., 2007).

I.B. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΔΙΕΘΝΟΥΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

Τα τελευταία τριάντα και πλέον χρόνια, αρκετοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με το διαχωρισμό και την ταξινόμηση ελαιόλαδων, καθώς έχει παρατηρηθεί ότι ελαιόλαδα από διαφορετική ποικιλία και γεωγραφική περιοχή παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στη σύστασή τους. Παρακάτω γίνεται ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας με σκοπό να αναδειχθούν οι τεχνικές και οι μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό και την ταξινόμηση των ελαιόλαδων.

Οι Tsimidou και Karakostas, (1993), χρησιμοποίησαν δεδομένα λιπαρών οξέων Ελληνικών δειγμάτων παρθένων ελαιόλαδων τα οποία αφορούσαν σε 1293 δείγματα διαφόρων ποικιλιών και γεωγραφικών περιοχών από 24 έτη συγκομιδής. Τα δεδομένα αυτά επεξεργάστηκαν στατιστικά με διάφορες χημειομετρικές μεθόδους όπως ANOVA, PCA (Principal Component Analysis) και DA (Discriminant Analysis). Τα αποτελέσματα των ANOVA και PCA οδήγησαν σε διαφοροποίηση με βάση το έτος συγκομιδής, ενώ η μη παραμετρική διαχωριστική ανάλυση φάνηκε χρήσιμη ως προς τη γεωγραφική ταξινόμηση των ελαιόλαδων. Από την άλλη πλευρά, οι ερευνητές θεώρησαν ότι η ποικιλία είναι πολύ δύσκολο να μελετηθεί καθώς πρόκειται για σύνθετο χαρακτηριστικό.

Οι Stefanoudaki et al., (1997), μελέτησαν την κατανομή των τριγλυκεριδίων σε δείγματα Κρητικών ελαιόλαδων από δύο διαφορετικές ποικιλίες, Κορωνέικη και Μαστοειδής και από διαφορετικές ζώνες καλλιέργειας. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σε τρία διαφορετικά στάδια ωρίμανσης ενώ τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν επιλέχθηκαν με βάση το υψόμετρο, την απόσταση από τη θάλασσα και το κλίμα. Ο αναλυτικός διαχωρισμός των τριγλυκεριδίων έγινε με υγρή χρωματογραφία σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο του (E.E. 2568/1991). Ταυτοποιήθηκαν συνολικά είκοσι τριγλυκερίδια και προσδιορίστηκε η εκατοστιαία σύσταση του καθενός. Επιπλέον, υπολογίστηκαν οι τιμές των ECN42, ECN44, ECN46, ECN48, ECN50, ECN52 καθώς και οι αναλογίες ECN48/ECN46, ECN50/ECN52, LLL/ECN42, LLP/LLO και LOP/OOO. Ακολούθησε σύγκριση τιμών

μέσω ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) και εφαρμογή PCA και DA για την ταξινόμηση των ελαιόλαδων ως προς την ποικιλία, τη γεωγραφική περιοχή και το στάδιο ωρίμανσης. Τα δεδομένα της σύστασης των τριγλυκεριδίων διαχώρισαν ικανοποιητικά τα δείγματα ελαιολάδου ως προς την ποικιλία, ενώ για κάθε ποικιλία υπήρξε σχεδόν πλήρης ομαδοποίηση ως προς τη γεωγραφική περιοχή με εξαίρεση τα δείγματα από γειτονικές τοποθεσίες ή με ακραίες κλιματολογικές συνθήκες.

Οι Sacchi et al., (1998), χρησιμοποίησαν φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ για την ταξινόμηση 55 Ιταλικών δειγμάτων εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου διαφόρων ποικιλιών. Τα δείγματα αυτά ανήκαν σε τέσσερις περιοχές, Καμπανία, Λάτσιο, Σικελία και Ούμπρια οι οποίες επιλέχθηκαν με βάση το γεωγραφικό τους πλάτος (δύο κεντρικές, μία νότια και ένα νησί). Επιπλέον, ανέλυσαν δύο Ισπανικά δείγματα των ποικιλιών Ojiblanca και Picual, με σκοπό την προκαταρκτική σύγκριση με ελαιόλαδα διαφορετικής γεωγραφικής προέλευσης. Τα δεδομένα επεξεργάστηκαν στατιστικά με τη βοήθεια της χημειομετρικής μεθόδου PCA όπου και πέτυχαν ικανοποιητική ταξινόμηση των δειγμάτων ως προς την ποικιλία, ενώ σε σχέση με την περιοχή το 96% ταξινομήθηκε σωστά. Τα φάσματα των δύο Ισπανικών δειγμάτων είχαν σημαντικές διαφορές από τα αντίστοιχα των Ιταλικών.

Οι Angerosa et al., (1999a), μελέτησαν την ενζυμική πορεία της οξείδωσης των ελαιόλαδων μέσω των πτητικών ενώσεων και προσπάθησαν να χαρακτηρίσουν Ιταλικές ποικιλίες. Τα δείγματα ελαιολάδου ανήκαν σε δύο έτη συγκομιδής, 1996 και 1997, στο ίδιο στάδιο ωρίμανσης, καλλιεργήθηκαν στις ίδιες περιβαλλοντικές συνθήκες και προέρχονταν από επτά διαφορετικές ποικιλίες (Leccino, Coratina, Provenzale, Carolea, Gentile di Chieti, Picual και Koronέικη). Ανέλυσαν τις πτητικές ενώσεις με αέρια χρωματογραφία και προσδιόρισαν ποσοτικά τις C6 ενώσεις που προέρχονται από την πορεία της λιποξυγενάσης με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της ποικιλίας στη σύστασή τους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι λόγω ενζυμικών διαφορών που καθορίζονται γενετικά, η διαφορετική συσσώρευση των κύριων μεταβολιτών που προέρχονται από την ενζυμική οξείδωση του λινολενικού οξέος είναι συνδεδεμένη άρρηκτα με την ποικιλία. Το γεγονός αυτό καθιστά δυνατή τη διαφοροποίηση των ποικιλιών με βάση το ποσοστό του κάθε μεταβολίτη από τη μετατροπή του υδροϋπεροξειδίου του λινολενικού οξέος. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν παρόμοια για τα δύο έτη συγκομιδής. Επιπλέον, οι ποικιλίες Picual και Koronέικη που καλλιεργήθηκαν σε Ισπανία και Ελλάδα αντίστοιχα, περιείχαν τις ίδιες πτητικές

ενώσεις με τις ποικιλίες που καλλιεργήθηκαν στην Ιταλία, γεγονός που αποδεικνύει ότι δεν επηρεάστηκαν από τις περιβαλλοντικές συνθήκες.

Οι Angerosa et al., (1999b), εφάρμοσαν φασματοσκοπία IR-MS, με σκοπό τη μελέτη της γεωγραφικής προέλευσης των ελαιόλαδων. Τα δείγματα που ανέλυσαν (42) προέρχονταν από διάφορες περιοχές της Μεσογείου (Ελλάδα, Μαρόκο, Ισπανία, Τυνησία και Τουρκία), το έτος συγκομιδής 1994, ενώ δεν λήφθηκε υπόψη ο βαθμός ωρίμανσης και η ποικιλία. Ανέλυσαν ακόμα 41 δείγματα του ίδιου έτους συγκομιδής από διαφορετικές περιοχές της Ιταλίας. Μέτρησαν τις τιμές των ισοτόπων $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ συνολικά αλλά και σε κάποια κλάσματά τους (στερόλες, αλειφατικές αλκοόλες). Η στατιστική ανάλυση που έγινε έδειξε ότι όλα τα δείγματα ταξινομήθηκαν σωστά σύμφωνα με τις διαφορετικές κλιματικές συνθήκες της περιοχής όπου καλλιεργήθηκαν οι ελιές. Μεταβλητότητα στις τιμές $\delta^{13}\text{C}$ παρατηρήθηκε για τα Ιταλικά δείγματα σε σχέση με τα δείγματα των άλλων χωρών, κάτι το οποίο πιθανόν να οφείλεται στο μεγάλο αριθμό διαφορετικών ποικιλιών και την ιδιαίτερη ορογεωγραφία της Ιταλίας. Σε μια προσπάθεια να βελτιώσουν τη γεωγραφική ταξινόμηση των ελαιόλαδων, υπολόγισαν το λόγο $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ του κλάσματος των στερολών και των αλειφατικών αλκοολών. Αρχικά προέκυψαν τρεις ομάδες ελαιόλαδων, Ελληνικά και Τουρκικά, Μαροκινά, Τυνησιακά και Ισπανικά και Ιταλικά ελαιόλαδα, ενώ σε ένα άλλο στάδιο διαχωρίστηκαν τα Ιταλικά ελαιόλαδα από εκείνα των υπολοίπων χωρών. Ωστόσο τα αποτελέσματα των μετρήσεων των ισοτόπων δεν είναι σαφή όσον αφορά τη διαφοροποίηση με βάση τη χώρα αλλά κυρίως με τις κλιματικές συνθήκες.

Οι Stefanoudaki et al., (1999), σε μία προσπάθεια ταξινόμησης Κρητικών ελαιόλαδων, συνέλεξαν 105 δείγματα εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου από τις ποικιλίες Κορωνέικη και Μαστοειδής, από διαφορετικές ζώνες καλλιέργειας (επιλογή με βάση το υψόμετρο, την απόσταση από τη θάλασσα και το κλίμα) σε τρία διαφορετικά στάδια ωρίμανσης και τα μελέτησαν ως προς τη σύσταση των λιπαρών οξέων. Τα δείγματα ελαιολάδου της ποικιλίας Κορωνέικη εμφάνισαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις ελαϊκού και δεκαεπτανικού οξέος και υψηλότερες λινελαϊκού και παλμιτικού οξέος. Επιπλέον, τα δείγματα ελαιολάδου από ελιές που καλλιεργήθηκαν σε μεγάλο υψόμετρο ήταν πιο πλούσια σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα, ενώ εκείνα από χαμηλότερο υψόμετρο είχαν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε κορεσμένα λιπαρά οξέα. Η στατιστική επεξεργασία που ακολούθησε έδειξε σημαντική δυνατότητα ταξινόμησης με βάση την ποικιλία και την τοποθεσία προέλευσης των δειγμάτων ελαιολάδου.

Οι Mannina et al., (2001b), ανέλυσαν 216 δείγματα εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου διαφόρων ποικιλιών, από τρία έτη συγκομιδής (1996-1998) και διαφορετικές περιοχές της Ιταλίας (Λιγουρία, Σικελία, Απουλία, Αρέτσο, Τοσκάνη, Λούκα, Σετζιάνο, Λίμνη Garda και Λάτσιο). Στηρίχθηκαν στην τεχνική $^1\text{H-NMR}$ για το γεωγραφικό διαχωρισμό των δειγμάτων ενώ τα δεδομένα επεξεργάστηκαν στατιστικά με τις τεχνικές ANOVA, TCA (Tree Clustering Analysis). Η ανάλυση των δεδομένων NMR έδειξε ότι υπάρχουν αξιόπιστες παράμετροι ικανές να διαφοροποιήσουν τα ελαιόλαδα ως προς την περιοχή προέλευσής τους. Ακόμα, η εφαρμογή LDA σε επιλεγμένες παραμέτρους ελαιόλαδων ίδιου έτους συγκομιδής επέτρεψε την ομαδοποίηση σύμφωνα με τη γεωγραφική τους προέλευση καθώς επίσης και ο συνδυασμός δεδομένων NMR δειγμάτων διαφορετικών ετών συγκομιδής (1996 και 1997).

Οι Bucci et al., (2002), προκειμένου να διαφοροποιήσουν γεωγραφικά Ιταλικά ελαιόλαδα χρησιμοποίησαν 153 δείγματα εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου από την περιοχή Σαμπίνα-Λάτσιο Ιταλίας. Τα δείγματα αυτά ανήκαν σε πέντε ποικιλίες (Crboncella, Frantoio, Leccino, Moraiolo και Pendolino) και συλλέχθηκαν την περίοδο 1997-1999. Σε όλα τα δείγματα προσδιορίστηκαν τα εξής: οξύτητα, αριθμός υπεροξειδίων, K_{270} , σύσταση λιπαρών οξέων, τριγλυκεριδίων και στερολών σύμφωνα με τις επίσημες μεθόδους. Εφαρμόστηκαν στη συνέχεια PCA και ανάλυση Fisher στα δεδομένα των αναλύσεων και διαπιστώθηκε ότι η ανάλυση Fisher έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από την PCA καθώς έχει τη δυνατότητα να μειώνει τον αριθμό των μεταβλητών χωρίς σημαντική απώλεια πληροφοριών. Ακολούθησε LDA και ANN (Artificial Neural Network) όπου διαπιστώθηκε ότι και οι δύο τεχνικές παρουσίασαν την ικανότητα πρόβλεψης διαχωρισμού των δειγμάτων με την LDA να χρησιμοποιεί 10 μεταβλητές για το σκοπό αυτό και η ANN μόνο 6.

Η σύσταση των τριγλυκεριδίων και των λιπαρών οξέων Γαλλικών ελαιόλαδων μελετήθηκε από τους Ollivier et al., (2003), σε μια προσπάθεια ταξινόμησής τους. Συνέλεξαν 564 δείγματα παρθένων ελαιόλαδων κατά τη διάρκεια τριών μηνών (Νοέμβριος-Ιανουάριος) τεσσάρων ετών συγκομιδής (1997-2000). Τα 372 εξ αυτών προήλθαν από τέσσερις Γαλλικές ποικιλίες (Aglandau, Cailletier, Picholine και Salonenque) και από δύο Γαλλικές ΠΟΠ ποικιλίες (Nyons και Valle'e des Baux). Τα υπόλοιπα δείγματα είτε ανήκαν σε άγνωστη ποικιλία είτε ο αριθμός τους ήταν μικρός ώστε να σχηματιστεί ομάδα. Η σύσταση των λιπαρών οξέων προσδιορίστηκε με αέρια χρωματογραφία ενώ το $\text{C}_{20:1}$ με GC-MS. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όλα τα λιπαρά

οξέα ήταν εντός των ορίων με εξαίρεση το C18:1 το οποίο κατέγραψε ποσοστό λίγο μεγαλύτερο από 83%. Τα αποτελέσματα της σύστασης των τριγλυκεριδίων και συγκεκριμένα των σημαντικότερων εξ αυτών (OOO, POO, LOO και PLO) δεν διέφεραν αρκετά από τα αντίστοιχα των Ελληνικών, Ισπανικών, Ιταλικών και Πορτογαλικών ελαιόλαδων. Με την εφαρμογή της LDA και τη χρήση 37 μεταβλητών ταξινόμησαν τα 372 δείγματα στις έξι ποικιλίες-ομάδες σε ποσοστό 100%. Το εξαιρετικό αυτό ποσοστό που επιτεύχθηκε κατά τη διαφοροποίηση μπορεί να εξηγηθεί λόγω της απόλυτα εξακριβωμένης ταυτότητας των ποικιλιών.

Οι Vichi et al., (2003) ανέλυσαν με την τεχνική της SPME-GC/MS το πτητικό κλάσμα εξαιρετικών παρθένων ελαιόλαδων από δύο διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές της Ιταλίας (Τεργέστη και λίμνη Garda) και προσδιόρισαν ποσοτικά τις κύριες πτητικές ενώσεις (C5 και C6). Συνέλεξαν 42 δείγματα το έτος συγκομιδής 2001, τα 23 δείγματα εξ αυτών ανήκαν στην περιοχή της Τεργέστης και στις ποικιλίες Bianchera, Frantoio, Leccino και σε μείγμα ποικιλιών, ενώ τα δείγματα με προέλευση από τη λίμνη Garda ανήκαν στις ποικιλίες Casaliva, Frantoio, Leccino και Grignano. Τα δεδομένα των αναλύσεων επεξεργάστηκαν στατιστικά με διαχωριστική ανάλυση DA. Οι C6 ενώσεις (E)-2-εξενόλη, εξανόλη και (Z)-3-εξενόλη υπερίσχυαν στα δείγματα της Τεργέστης ενώ οι αλκοόλες εξανόλη, (E)-2-εξενόλη, (Z)-3-εξενόλη και η (E)-3-εξενόλη στα δείγματα από τη λίμνη Garda. Οι C5 ενώσεις 3-αιθυλο, 1,5-οκταδιένιο (διμερές πεντενίου), (E)-2-πεντενόλη και 1-πεντεν-3-όνη εμφάνισαν υψηλότερες συγκεντρώσεις στα δείγματα από την Τεργέστη, ενώ στα δείγματα από τη λίμνη Garda υπερίσχυαν η πεντανόλη, 2-πεντανόνη, 3-πεντανόνη και πεντανάλη. Το ποσοστό ταξινόμησης των ελαιόλαδων με βάση τη γεωγραφική τους προέλευση ήταν 100%, ενώ τα αποτελέσματα έδειξαν επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών στο σχηματισμό των πτητικών ενώσεων.

Οι Aranda et al., (2004), μελέτησαν τη σύσταση των τριγλυκεριδίων, των λιπαρών οξέων και των λιπαρών οξέων θέσης-2 σε δείγματα παρθένου ελαιολάδου της ποικιλίας Cornicabra (έτη συγκομιδής 1995-1996 και 1999-2000) τα οποία τα συνέκριναν με άλλες Ισπανικές ποικιλίες, Arbequina, Hojiblanca και Picual (έτη συγκομιδής 1998-1999 και 2000-2001). Τα δείγματα συλλέχθηκαν από τις επαρχίες Toledo και Ciudad Real από βιομηχανικά ελαιοτριβεία. Η στατιστική ανάλυση PCA και DA έδειξε ότι σημαντικές παράμετροι για την ταξινόμηση των ποικιλιών ήταν οι POL+SLL, OOA, ECN48, OOLn+PLL+PoPoO, C18:2, C17:1, C18:0, C16:0, C18:1, PUFA, MUFA, C18:3, C16:1 και C20:0 αν και οι μεταβλητές των τριγλυκεριδίων

βρέθηκαν πιο σημαντικές για καλύτερη δυνατή ταξινόμηση των τεσσάρων Ισπανικών ποικιλιών ελαιολάδου.

Για το χαρακτηρισμό Γαλλικών και Ισπανικών παρθένων ελαιόλαδων, οι Cavalli et al., (2004) χρησιμοποίησαν την τεχνική HS-SPME σε συνδυασμό με GC-FID και GC-MS. Τα δείγματα από τη Νότια Γαλλία ανήκαν στις ποικιλίες Cailletier Blanquettier και από την Ισπανία στην ποικιλία Arbequina και συλλέχθηκαν τα έτη 2002 και 2003. Στα δείγματα της Γαλλικής ποικιλίας Cailletier ταυτοποιήθηκαν αλδεΐδες, αλκοόλες και τερπένια, με την (E)-2-εξενάλη να είναι η κυρίαρχη ένωση (37,3-64%). Παρόμοια σύσταση παρουσίασαν και τα δείγματα της ποικιλίας Blanquettier, με την (E)-2-εξενάλη να εμφανίζεται σε ποσοστό έως 51,8%, σε αντίθεση με τα δείγματα της Ισπανικής ποικιλίας Arbequina στα οποία υπερίσχυαν η (E)-2-εξενάλη, σε χαμηλότερο ποσοστό (28,3%) και η αιθανόλη (25,4%). Γενικά οι διαφορές οι οποίες παρατηρήθηκαν μεταξύ των ποικιλιών αυτών ήταν κυρίως ποσοτικές, με το μεγαλύτερο μέρος των ενώσεων να εμφανίζεται στα περισσότερα ελαιόλαδα.

Οι Galeano Diaz et al., (2005), μελέτησαν 80 δείγματα εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου ως προς τη σύσταση των τριγλυκεριδίων και των στερολών. Τα δείγματα αυτά συλλέχθηκαν τις περιόδους 1999-2000 και 2000-2001, η δειγματοληψία έγινε σε τρία στάδια ωρίμανσης, ενώ 44 δείγματα ανήκαν στην ποικιλία Manzanilla Cacerena και 36 σε άλλες ποικιλίες. Ακόμα προσδιορίστηκαν η οξύτητα, ο αριθμός υπεροξειδίων, τα λιπαρά οξέα, οι παράμετροι χρώματος, οι πολυφαινόλες αλλά και η σταθερότητα των ελαιόλαδων σύμφωνα με τις επίσημες μεθόδους της E.E. ακολούθησε στατιστική ανάλυση χρησιμοποιώντας PCA και SIMCA (Soft Independent Modelling Class Analogy) όπου βρέθηκε ότι οι μεταβλητές με τη μεγαλύτερη βαρύτητα για την ταξινόμηση των ελαιόλαδων ήταν οι OOO, LOO, PLO, SLO+POO, β-σιτοστερόλη και Δ-5-αβενοστερόλη. Τα δεδομένα της σύστασης των τριγλυκεριδίων ταξινόμησαν σωστά τα δείγματα της ποικιλίας Manzanilla Cacerena, ενώ τα δεδομένα των στερολών έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα ταξινόμησης για τα δείγματα των υπολοίπων ποικιλιών. Οι υπόλοιπες μεταβλητές ταξινόμησαν έναν πολύ μικρό αριθμό δειγμάτων.

Οι Dupuy et al., (2005), με δεδομένο το γεγονός ότι τα παρθένα ελαιόλαδα διαθέτουν έντονο φάσμα φθορισμού, χρησιμοποίησαν τη σύγχρονη φθορισμομετρική φασματοσκοπία διέγερσης-εκπομπής (SEFES), ώστε να αναλύσουν 133 δείγματα από περιοχές της Γαλλίας τις περιόδους συγκομιδής 2002-2003 και 2003-2004. Τα

δείγματα από τις περιοχές Nyons, Haute-Provence και Nice ανήκαν σε μια ποικιλία ενώ εκείνα των περιοχών Vallée des Baux και Aix-en-Provence ανήκαν σε διάφορες ποικιλίες εκ των οποίων κάποιες κοινές για τις δύο περιοχές. Τα φάσματα φθορισμού λήφθηκαν στα 250 και 700 nm χωρίς προηγούμενη κατεργασία των δειγμάτων. Ακολούθησε στατιστική επεξεργασία PCA και PLS (Partial Least Squares) όπου τα αποτελέσματα επέτρεψαν τον προσδιορισμό των δειγμάτων από τις πέντε περιοχές, παρά το γεγονός της ομοιότητας των δειγμάτων από την Vallée des Baux και την Aix-en-Provence.

Οι Zeiner et al., (2005), προσδιόρισαν τα ιχνοστοιχεία δειγμάτων εξαιρετικά παρθένων ελαιόλαδων από την Κροατία με τις τεχνικές ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) και ETA-AAS (Electrothermal Atomization-Atomic Absorption Spectroscopy), με σκοπό την ταξινόμηση ως προς τη γεωγραφική περιοχή προέλευσης. Αναλύθηκαν τα εξής μέταλλα: Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb και Zn. Με την τεχνική ICP-AES προσδιορίστηκαν τα Ca, Fe, Mg, Na και Zn, λόγω επαρκούς ποσότητας, ενώ δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές για τα Fe, Mg, Na και Zn σε σχέση με τη γεωγραφική περιοχή, ενώ αντίθετα το Ca παρουσίασε σημαντικές διακυμάνσεις πιθανόν λόγω του γεγονότος ότι αποτελεί σημαντικό στοιχείο του εδάφους αλλά και γιατί χρησιμοποιείται ως φωσφορικό ασβέστιο κατά τη λίπανση. Τα υπόλοιπα μέταλλα προσδιορίστηκαν με την τεχνική ETA-AAS καθώς βρίσκονταν σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ το Cr και Pb δεν ανιχνεύθηκαν πιθανόν γιατί βρίσκονταν σε συγκεντρώσεις κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου. Τα Al, Co, Cu, K και Ni διέφεραν σημαντικά ανάλογα με τη γεωγραφική περιοχή και ο προσδιορισμός κρίθηκε σημαντικός για το γεωγραφικό χαρακτηρισμό των ελαιόλαδων. Αντίθετα, το Mn δε θεωρήθηκε σημαντική παράμετρος καθώς ανιχνεύθηκε μόνο σε 5 περιοχές, ενώ μπορεί να δώσει σημαντικά αποτελέσματα αν χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με άλλες παραμέτρους.

Οι Dhifi et al., (2005), μελέτησαν τα αρωματικά συστατικά δειγμάτων ελαιολάδου από τέσσερις Τυνησιακές ποικιλίες (Chetoui, Chemlali, Meski και Sayali). Οι πιο σημαντικές ενώσεις που βρέθηκαν να συμβάλουν στο άρωμα των ελαιόλαδων ήταν οι C6 αλδεΐδες, αλκοόλες και εστέρες. Οι C6 αλδεΐδες καταλάμβαναν σημαντικό ποσοστό επί του συνόλου των C6 ενώσεων (Chetoui: 50,6%, Chemlali: 82,4%, Meski: 58,7%, Sayali: 94,7%) έναντι των C6 αλκοολών (από 4,1% στην ποικιλία Sayali έως 42,9% στην Chetoui) και εστέρων (από 0,1% στην ποικιλία Meski έως 6,5% στην Chetoui). Οι ερευνητές παρατήρησαν επίσης ότι ο οξικός (Z)-3-εξενυλεστέρας ήταν

απών από τα δείγματα της ποικιλίας Meski ενώ ανιχνεύθηκε σε χαμηλά ποσοστά στα δείγματα των ποικιλιών Chemlali (0,6%) και Sayali (0,9%). Το γεγονός αυτό οφείλεται πιθανόν σε χαμηλή διαθεσιμότητα του ενζύμου αλκοολική ακετυλοτρανσφεράση, η οποία ήταν αυξημένη στα δείγματα της ποικιλίας Chetoui καθώς ο οξικός (Z)-3-εξενυλεστέρας βρέθηκε σε σημαντικά αυξημένη ποσότητα (3,2%) σε σχέση με τις υπόλοιπες ποικιλίες. Τέλος, οι C5 ενώσεις βρέθηκαν σε χαμηλά ποσοστά σε όλα τα δείγματα.

Οι Ben Temime et al., (2006), μελέτησαν την επίδραση της γεωγραφικής προέλευσης σε δείγματα ελαιολάδου της ποικιλίας Chetoui. Τα δείγματα συλλέχθηκαν από 14 ελαιώνες της Βόρειας Τυνησίας στους οποίους επικρατούν διαφορετικές κλιματικές συνθήκες. Στα δείγματα αυτά, τα οποία προέρχονταν από καρπούς του ίδιου βαθμού ωρίμανσης, προσδιορίστηκαν οι παράμετροι ποιότητας (οξύτητα, αριθμός υπεροξειδίων, K_{270}), λιπαρά οξέα, φαινολικές ενώσεις, οξειδωτική σταθερότητα και πτητικά συστατικά. Το περιεχόμενο σε φαινολικές ενώσεις φάνηκε να επηρεάζεται από τη γεωγραφική περιοχή προέλευσης και τις κλιματικές συνθήκες που επικρατούν σ' αυτήν, καθώς τα δείγματα από την περιοχή Amdoun εμφάνισαν μεγαλύτερη οξειδωτική σταθερότητα λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε φαινολικές ενώσεις. Οι ερευνητές ταυτοποίησαν 48 ενώσεις και κυρίως αλδεΐδες, αλκοόλες, εστέρες, κετόνες και υδρογονάνθρακες. Η σύσταση των πτητικών συστατικών παρουσίασε διακυμάνσεις ανάλογα με τη γεωγραφική περιοχή προέλευσης των δειγμάτων ελαιολάδου. Η (E)-2-εξενόλη διαφοροποίησε τα δείγματα από τις περιοχές Bouarada, Amdoun, Sers, Chuigui, Borj El Amri, Zaghouan και Testour, ενώ οι αλκοόλες (E)-2-εξενόλη και (E)-3-εξενόλη διαφοροποίησαν τα δείγματα από Lakhouet, Gaafour, Amayem και Slougua. Κρατώντας σταθερούς τους παράγοντες ποικιλία και περίοδο συγκομιδής για όλα τα δείγματα, οι περιβαλλοντικές συνθήκες καθώς επίσης και ο γενετικός παράγοντας επιδρούν στη σύσταση των πτητικών ενώσεων.

Σε ελαιόλαδα διαφορετικών ποικιλιών και γεωγραφικών περιοχών, οι Vichi et al., (2006), προσδιόρισαν τα τερπένια με την τεχνική SPME-GC/MS. Τα δείγματα, τα οποία κατατάχθηκαν όλα στην κατηγορία εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, προέρχονταν από την Ιταλία και την Ισπανία, ανήκαν στις ποικιλίες Bianchera και Arbequina αντίστοιχα, τα οποία συλλέχθηκαν την περίοδο 2003-2004. Από τα 15 μονοτερπένια που ανιχνεύθηκαν, τα περισσότερα δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των δύο περιοχών σε αντίθεση με τα σесκιτερπένια, τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως παράμετροι για το βοτανικό και γεωγραφικό

διαχωρισμό των ελαιόλαδων. Τα ελαιόλαδα της ποικιλίας *Arbequina* χαρακτηρίζονταν από το (E)- β -ocimene και α -farnesen, ενώ τα ελαιόλαδα της ποικιλίας *Bianchera* από το 4,8-διμεθυλο-1,3,7,-εννεατριένιο αλλά και από υψηλές συγκεντρώσεις των limonene, p-menthatriene, α -copaene και α -murelene.

Οι D'Imperio et al., (2007), μελέτησαν την επίδραση στη σύσταση των λιπαρών οξέων, της ποικιλίας, των κλιματικών συνθηκών και του έτους συγκομιδής σε ένα εξαιρετικά μεγάλο δείγμα ελαιόλαδων (1004) από διαφορετικές περιοχές της Σικελίας σε μια μελέτη που διήρκεσε εννέα έτη (1993, 1995-2001). Υπολόγισαν 13 λιπαρά οξέα καθώς επίσης και τους λόγους 18:1/18:2, 16:0/18:2 και ακόρεστα/κορεσμένα. Σε μια προσπάθεια απλούστευσης της διαδικασίας της στατιστικής επεξεργασίας, η οποία έγινε με τις τεχνικές PCA, ANOVA και LDA, περιόρισαν τον αριθμό των ποικιλιών σε 6 (*Ogliarola messinese*, *Cerasuola*, *Minuta*, *Biancolilla*, *Tonda iblea* και *Santagatese*). Εφάρμοσαν PCA στα δείγματα των 6 ποικιλιών, εξαιρώντας το έτος 1999 κατά το οποίο επικρατούσαν στην περιοχή κακές καιρικές συνθήκες και παρατήρησαν ότι τα δείγματα των ποικιλιών *Ogliarola* και *Cerasuola* διαχωρίστηκαν αρκετά καλά από τις υπόλοιπες ποικιλίες για τις οποίες υπήρξε αλληλοεπικάλυψη. Αντίθετα, με σταθερό τον παράγοντα ποικιλία, τα δείγματα ταξινομήθηκαν σωστά στις τέσσερις περιοχές προέλευσης (Κεντρική Σικελία, Νότια, Βόρεια και Ανατολική ακτή). Ακολούθησε LDA χρησιμοποιώντας το ελαϊκό, λινελαϊκό και παλμιτικό οξύ, παράμετροι που βρέθηκαν σημαντικές για την διάκριση των ελαιόλαδων, ώστε να τα ταξινομήσουν ως προς τη γεωγραφική και βοτανική τους προέλευση. Έτσι τα δείγματα της Βόρειας ακτής (ποικιλίες *Ogliarola* και *Cerasuola*) διαχωρίστηκαν πολύ καλά τόσο μεταξύ τους όσο και από τα υπόλοιπα και το ίδιο ίσχυσε για τα δείγματα της Κεντρικής Σικελίας (ποικιλίες *Biancolilla*, *Cerasuola*, *Moresca* και *Tonda iblea*). Για τα δείγματα της Ανατολικής και Νότιας ακτής, διαχωρίστηκε μόνο η ποικιλία *Moresca*.

Οι Baccouri et al., (2007), μελέτησαν δύο ποικιλίες της Τυνησίας (*Chetoui* και *Chemlali*) και τρεις από τη Σικελία (*Nocellara del Belice*, *Biancolilla* και *Cerasuola*) ως προς τη σύσταση των λιπαρών οξέων, των τριγλυκεριδίων, των τοκοφερολών, του σκουαλένιου και των φαινολικών ενώσεων. Τα δείγματα ανήκαν σε τρία διαφορετικά στάδια ωρίμανσης και συγκομίστηκαν την περίοδο 2005-2006. Παρατηρήθηκαν διαφορές στη σύσταση των λιπαρών οξέων με τα δείγματα από την Τυνησία να έχουν χαμηλότερη συγκέντρωση ελαϊκού και υψηλότερη λινελαϊκού οξέος σε σχέση με εκείνα από τη Σικελία. Σημαντικές διαφοροποιήσεις παρουσίασαν και τα τριγλυκερίδια με τα δείγματα της ποικιλίας *Chemlali* να παρουσιάζουν το χαμηλότερο ποσοστό σε

ΟΟΟ. Ακόμα, τα δείγματα της Σικελίας βρέθηκαν φτωχά σε φυσικές αντιοξειδωτικές ουσίες ενώ αρκετά πλούσια σε αυτά βρέθηκαν τα δείγματα της ποικιλίας Chetoui. Η εφαρμογή στατιστικής ανάλυσης PCA στα δεδομένα των αναλύσεων ερμήνευσε σωστά το 84% της συνολικής διακύμανσης, ενώ δεν τα διαχώρισε σε σχέση με τα αρδευόμενα ή μη ελαιόδεντρα ούτε και με το βαθμό ωρίμανσης. Τα δείγματα που προέρχονταν από περιοχές με παρόμοιες εδαφοκλιματικές συνθήκες μπορούν να ομαδοποιηθούν μαζί, ενώ τα δείγματα της ποικιλίας Chemlali διαχωρίστηκαν πλήρως καθώς χαρακτηρίζονταν από το χαμηλότερο ποσοστό ΟΟΟ.

Οι Di Bella et al., (2007), ταξινομήσαν ελαιόλαδα από δύο γεωγραφικές ζώνες της Σικελίας με βάση τη σύσταση των λιπαρών οξέων. Συνέλεξαν 475 δείγματα των ποικιλιών Minuta και Ogliarola messinese από την περιοχή Peloritana και Cerasuola, Ogliarola messinese και Nocellara del Belice από την περιοχή Maghrebiana. Τα δεδομένα των λιπαρών οξέων επεξεργάστηκαν στατιστικά με PCA και LDA και παρατήρησαν ότι τα δείγματα από την περιοχή Peloritana είχαν μεγαλύτερη συγκέντρωση σε C16:0, C17:0, C17:1, C18:2 και C16:1, ενώ τα δείγματα από την περιοχή Maghrebiana σε C18:0, C18:1 και C20:1. Η επίδραση της ποικιλίας μελετήθηκε με την LDA όπου έγινε προσπάθεια διαχωρισμού με βάση την ποικιλία ανεξάρτητα από την περιοχή προέλευσης όπου το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό ήταν 81%. Ακολούθως, εξέτασαν την επίδραση της ποικιλίας στη σύσταση των λιπαρών οξέων σε σχέση με τη γεωγραφική προέλευση όπου το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό ήταν 73% για τα δείγματα της περιοχής Maghrebiana. Τέλος, επιτεύχθηκε διαχωρισμός των ποικιλιών με βάση τη γεωγραφική τους προέλευση σε ποσοστό 94% καθώς 279 από τα 292 της περιοχής Maghrebiana και 168 από τα 183 της περιοχής Peloritana ταξινομήθηκαν σωστά.

Οι Haddada et al., (2007), μελέτησαν δείγματα ελαιολάδου από έξι ποικιλίες της Βόρειας Τυνησίας. Τα δείγματα ανήκαν όλα στην κατηγορία εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, οι ελιές συλλέχθηκαν τις περιόδους τριών διαδοχικών ετών συγκομιδής (2003/04, 2004/05 και 2005/06) και προσδιόρισαν τις παραμέτρους ποιότητας, τα λιπαρά οξέα, τα τριγλυκερίδια, τις στερόλες, τις χρωστικές, την οξειδωτική σταθερότητα, τις φαινολικές ενώσεις και τις τοκοφερόλες. Οι παράμετροι ποιότητας (οξύτητα, αριθμός υπεροξειδίων, K_{232} και K_{270}) δεν επηρεάζονται από την ποικιλία σε σχέση με τις υπόλοιπες παραμέτρους. Αναφορικά με τα λιπαρά οξέα το ελαϊκό και το λινελαϊκό οξύ ήταν από τις παραμέτρους διαφοροποίησης των ποικιλιών Neb Jmel, Chetoui και Ain Jarboua. Σημαντικές διαφοροποιήσεις παρατηρήθηκαν και στη

σύσταση των τριγλυκεριδίων των ποικιλιών. Ακόμα, τα δείγματα της ποικιλίας Chetoui βρέθηκαν τα πιο σταθερά, γεγονός αναμενόμενο λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε φαινόλες, ο-διφαινόλες και τοκοφερόλες. Τέλος, η ποικιλία Regregui εμφάνισε την υψηλότερη συνολική περιεκτικότητα σε στερόλες, με τις πιο σημαντικές να είναι η β-σιτοστερόλη, Δ5-αβεναστερόλη και καμπεστερόλη.

Τις ποικιλίες Jemri Ben Guerdane, Chemlali Zarzis και Zalmati από τη Νοτιοανατολική Τυνησία μελέτησαν οι Zarrouk et al., (2008). Στα δείγματα, τα οποία κατατάσσονταν στην κατηγορία εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, προσδιορίστηκαν η οξύτητα, ο αριθμός των υπεροξειδίων, οι συντελεστές K_{232} και K_{270} , η οξειδωτική σταθερότητα, τα λιπαρά οξέα, οι φαινόλες, οι ο-διφαινόλες, οι χλωροφύλλες, τα καροτενοειδή και τα πτητικά συστατικά. Η σύσταση των λιπαρών οξέων διαφοροποιούνταν ανάλογα με την ποικιλία, τα σημαντικότερα εξ αυτών ήταν το ελαϊκό, το παλμιτικό, το λινελαϊκό και στεατικό οξύ. Διαφοροποιήσεις παρατηρήθηκαν και στις συγκεντρώσεις των φαινολών και με δεδομένο το γεγονός ότι επηρεάζονται από περιβαλλοντικούς παράγοντες, οι ερευνητές θεώρησαν ότι οι υψηλές τιμές φαινολών οφείλονται στις ξηρές συνθήκες και τη χαμηλή βροχόπτωση που επικρατεί στη Νοτιοανατολική Τυνησία. Ακόμα, πιο σταθερά εμφανίζονταν τα δείγματα της ποικιλίας Chemlali Zarzis λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων σε ο-διφαινόλες. Όσον αφορά στα πτητικά συστατικά (τεχνική HS-SPME-GC/MS), απομόνωσαν 48 ενώσεις μεταξύ των οποίων συγκαταλέγονται αλδεΐδες, αλκοόλες, κετόνες, υδρογονάνθρακες και εστέρες με σημαντικές ποσοτικές και ποιοτικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των ποικιλιών. Η (E)-2-εξενάλη ήταν η κυρίαρχη ένωση σε όλα τα δείγματα (Jemri Ben Guerdane: 60,4%, Zalmati: 58,9% και Chemlali Zarzis: 35,3%).

Οι Gurdeniz et al., (2008), μελέτησαν Τουρκικά ελαιόλαδα ως προς την ποικιλία (Ayvalik, Gemlik, Memecik, Erkence και Nizip από την Σμύρνη και Ayvalik και Gemlik από το Edremit της Βόρειας Σμύρνης), τη γεωγραφική περιοχή προέλευσης και το έτος συγκομιδής (2005/06 και 2006/07). Ανέλυσαν τα λιπαρά οξέα με GC και στη συνέχεια έκαναν λήψη φασμάτων FT-IR. Η σύσταση των λιπαρών οξέων μεταβάλλονταν σε κάθε ποικιλία σε σχέση με το έτος συγκομιδής, ενώ τα φάσματα FT-IR ήταν παρόμοια για όλα σχεδόν τα ελαιόλαδα με αποτέλεσμα να υπάρχει δυσκολία στη διαφοροποίηση. Ωστόσο, οι διαφορές στην ένταση των κορυφών έδωσε τη δυνατότητα εφαρμογής πολυπαραμετρικής στατιστικής ανάλυσης. Τα δεδομένα των λιπαρών οξέων και τα φάσματα FT-IR μελετήθηκαν με PCA, κατασκευάστηκαν διαγράμματα Cooman ώστε να διαχωριστούν τα ελαιόλαδα ως προς την ποικιλία και

το έτος συγκομιδής. Το διάγραμμα των φασμάτων FT-IR παρουσίασε μικρή ικανότητα διαχωρισμού σε αντίθεση με εκείνο των λιπαρών οξέων. Όσον αφορά την επίδραση της γεωγραφικής περιοχής στις ποικιλίες Ayvalik και Gemlik και των δύο περιοχών τα διαγράμματα των λιπαρών οξέων είχαν και εδώ μεγαλύτερη ικανότητα διαχωρισμού.

Οι Allalout et al., (2009), μελέτησαν τα δευτερεύοντα συστατικά (φαινολικές ενώσεις, τοκοφερόλες και χρωστικές) καθώς επίσης και το περιεχόμενο σε λιπαρά οξέα και την οξειδωτική σταθερότητα δειγμάτων ελαιολάδου τριών Ισπανικών (Arbequina, Arbequina I-18 και Arbosana) ποικιλιών και μιας Ελληνικής (Κορωνέικη) που καλλιεργούνται σε έναν πειραματικό, υψηλής πυκνότητας, αρδευόμενο ελαιώνα στη Βόρεια Τυνησία. Τα δείγματα συλλέχθηκαν τις περιόδους συγκομιδής 2001/02 και 2003/04. Ο προσδιορισμός των παραμέτρων ποιότητας έδειξε ότι δεν υπήρξε επίδραση της ποικιλίας καθώς όλα τα ελαιόλαδα κατατάχθηκαν στην κατηγορία εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο. Η σύσταση των λιπαρών οξέων παρουσίασε σημαντικές διαφοροποιήσεις με το ελαϊκό οξύ να κυμαίνεται από 58,8% στην ποικιλία Arbequina έως 75,5% στην Κορωνέικη, ενώ για το λινελαϊκό παρατηρήθηκε το αντίθετο μοτίβο με την Κορωνέικη να εμφανίζει το χαμηλότερο ποσοστό (8,6%) και την Arbequina το υψηλότερο (12,9%). Την υψηλότερη περιεκτικότητα σε συνολικές φαινόλες, ο-διφαινόλες και τοκοφερόλες εμφάνισαν τα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη καθώς επίσης και την υψηλότερη οξειδωτική σταθερότητα. Όσον αφορά στις χρωστικές τόσο οι χλωροφύλλες όσο και τα καροτενοειδή εμφάνισαν υψηλότερες συγκεντρώσεις στα δείγματα της ποικιλίας Arbequina I-18. Οι φαινολικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν με την τεχνική SPE (Solid Phase Extraction)-HPLC ήταν κυρίως η διαλδεϋδική μορφή του ελενολικού οξέος συνδεδεμένο με την τυροσόλη και υδροξυτυροσόλη, το άγλυκο της ελευρωπαΐνης, το άγλυκο του λιγκστροσίδη, η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη. Οι διαφοροποιήσεις των φαινολικών ενώσεων σε σχέση με την ποικιλία ήταν επίσης σημαντικές. Η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη εμφάνισαν την υψηλότερη περιεκτικότητά τους στα δείγματα των ποικιλιών Arbosana (15,07 mg/kg έναντι 28,53 mg/kg) και Κορωνέικη (14,61 mg/kg έναντι 11,37 mg/kg). Η διαλδεϋδική μορφή του ελενολικού οξέος με την υδροξυτυροσόλη κυμάνθηκε από 9,31 mg/kg στην ποικιλία Arbequina έως 69,81 mg/kg στην ποικιλία Κορωνέικη, ενώ η κύρια εκπρόσωπος του κλάσματος των λιγνανών, η πινορεσινόλη, κυμάνθηκε σε παρόμοια επίπεδα για τις ποικιλίες Arbequina, Arbequina I-18 και Κορωνέικη (13,81 mg/kg, 13,69 mg/kg και 13,41 mg/kg, αντίστοιχα) και διαφοροποιήθηκε στην ποικιλία Arbosana (8,05 mg/kg). Οι ερευνητές διαπίστωσαν ότι οι Ισπανικές ποικιλίες όταν καλλιεργήθηκαν στη

Τυνησία σε αρδευόμενο, υψηλής πυκνότητας ελαιώνα, παρήγαγαν ελαιόλαδα με διαφορετική σύσταση από εκείνη που προκύπτει στις παραδοσιακές καλλιεργούμενες περιοχές. Από την άλλη πλευρά, η ποικιλία Κορωνέικη, παρήγαγε ελαιόλαδο παρόμοιας σύστασης, αν και παρουσίασε χαμηλότερη συγκέντρωση αντιοξειδωτικών ενώσεων κάτι που συνδέεται με τις κλιματικές συνθήκες (περισσότερες βροχοπτώσεις στην Ελλάδα).

Οι Longobardi et al., (2012), ταξινόμησαν γεωγραφικά δείγματα παρθένου ελαιολάδου από τέσσερις περιοχές της Δυτικής Ελλάδας (Κέρκυρα, Ζάκυνθος, Λευκάδα και Κεφαλονιά). Τα δείγματα συλλέχθηκαν την περίοδο συγκομιδής 2007/08 από το Νοέμβριο μέχρι το Φεβρουάριο. Προσδιορίστηκαν οι παράμετροι ποιότητας, συνολικές φαινόλες και ο-διφαινόλες, χλωροφύλλες, λιπαρά οξέα, τριγλυκερίδια και στερόλες. Όσον αφορά στις παραμέτρους ποιότητας, τα δείγματα κατατάχθηκαν στην κατηγορία εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο με εξαίρεση τα δείγματα από την Κέρκυρα τα οποία λόγω της υψηλής οξύτητας κατατάχθηκαν ως λαμπάντε. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στις πρακτικές που ακολουθούνται στη συγκεκριμένη περιοχή όπου η συλλογή των ελιών γίνεται με δίχτυα ελαιοσυλλογής και αφού ο καρπός έχει υπερωριμάσει και πέσει λόγω βαρύτητας. Η ANOVA που εφαρμόστηκε υπογράμμισε στατιστικά σημαντικές διαφορές στις τιμές των 26 αναλυτικών παραμέτρων μεταξύ των δειγμάτων των τεσσάρων διαφορετικών γεωγραφικών περιοχών αλλά καμιά μεταβλητή δεν ήταν σε θέση να διακρίνει και τις τέσσερις προελεύσεις. Ακολούθησε PCA η οποία έδωσε μια μέτρια ομαδοποίηση των δειγμάτων ελαιολάδου ως προς τη γεωγραφική προέλευση, με εξαίρεση τα δείγματα της Κέρκυρας. Στη συνέχεια με την εφαρμογή της DFA (Discriminant Function Analysis) επιτεύχθηκε ένας καλός διαχωρισμός των τεσσάρων γεωγραφικών περιοχών με ταξινόμηση και ικανότητα πρόβλεψης ίσες με 97,7% και 95,3%, αντίστοιχα. Επιπλέον, η ανάλυση έδειξε ότι τα λιπαρά οξέα και τα τριγλυκερίδια ήταν οι πιο σημαντικές μεταβλητές για τη διαφοροποίηση. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε με τη σύγκριση των ποσοστών πρόβλεψης που προέκυψαν με την εφαρμογή της DFA στα λιπαρά οξέα (69,8%), τα τριγλυκερίδια (76,7%), τις στερόλες (62,8%) και τις υπόλοιπες παραμέτρους (65,1%), αντίστοιχα. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η πολυπαραμετρική προσέγγιση του συνδυασμού διαφορετικών τύπων αναλυτικών προσδιορισμών βελτίωσε τα ποσοστά της γεωγραφικής διαφοροποίησης.

Οι Pasqualone et al., (2012), μελέτησαν το γενετικό προφίλ και τα χαρακτηριστικά της ποικιλίας *Leucocarpa* σε σχέση με εκείνα της *Coratina*, της πιο

διαδεδομένης στην Ιταλία. Η ποικιλία *Leucocarpa* χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης το χρώμα της μετατρέπεται από πράσινο σε άσπρο καθώς παρεμποδίζεται η σύνθεση των ανθακυανινών. Η συλλογή των δειγμάτων και των δύο ποικιλιών, πραγματοποιήθηκε μεταξύ Οκτωβρίου και Δεκεμβρίου κατά τα έτη συγκομιδής 2008 και 2009, από ελαιόδεντρα που καλλιεργούνταν στο ίδιο αγρόκτημα στην περιοχή Απούλια της Ιταλίας. Μεταξύ των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν ήταν οι παράμετροι ποιότητας, αντικειμενική μέτρηση χρώματος, συνολικό φαινολικό περιεχόμενο, χλωροφύλλες, καροτενοειδή αλλά και διγλυκερίδια. Τα δείγματα και των δύο ποικιλιών κατατάχθηκαν στην κατηγορία εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, ενώ όσον αφορά στην αντικειμενική μέτρηση χρώματος τα δείγματα και των δύο ποικιλιών εμφανίζουν φωτεινό χρώμα με έντονες κίτρινες αποχρώσεις. Όσον αφορά στις χλωροφύλλες, τα καροτενοειδή και το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο τα δείγματα της ποικιλίας *Leucocarpa* εμφανίζονται φτωχότερα σ' αυτά τα συστατικά, ενώ εμφανίζει υψηλότερο ποσοστό διγλυκεριδίων, γεγονός που υποδηλώνει περιορισμό των υδρολυτικών διασπάσεων. Η ανάλυση του γενετικού προφίλ έγινε χρησιμοποιώντας έντεκα μικροδορυφορικούς δείκτες και έγινε σύγκριση με εκείνο ακόμα έξι ποικιλιών συμπεριλαμβανομένης της *Coratina*. Ένας μικροδορυφορικός δείκτης (GAPU103A) βρέθηκε επαρκής ώστε να διαχωρίσει την ποικιλία *Leucocarpa* από τις υπόλοιπες. Το συγκεκριμένο γενετικό προφίλ το οποίο είναι ανεξάρτητο από την επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών, θα μπορούσε σύμφωνα με τους ερευνητές να χρησιμοποιηθεί στην εξακρίβωση της αυθεντικότητας των δειγμάτων ελαιολάδου της ποικιλίας *Leucocarpa*.

Οι Fuentes et al., (2012), μελέτησαν τα φάσματα UV δειγμάτων ελαιολάδου σε συνδυασμό με το στατιστικό μοντέλο PLS με σκοπό την πρόβλεψη του συνολικού φαινολικού περιεχομένου των δειγμάτων. Για το σκοπό αυτό συνέλεξαν 32 δείγματα εμπορικά διαθέσιμων δειγμάτων παρθένου ελαιολάδου από διαφορετικούς παραγωγούς στη Χιλή και τα οποία αντιστοιχούσαν στις περιόδους συγκομιδής 2009 και 2010. Τα δείγματα αυτά ανήκαν σε Ισπανικά, Ιταλικά Αργεντίνικα και Χιλιανά συσκευασμένα ελαιόλαδα. Το χημειομετρικό μοντέλο PLS κατασκευάστηκε ώστε να συσχετίσει το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο, που προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu, με τα δεδομένα φασμάτων τα οποία προκύπτουν από διαλύματα ελαιολάδου 1% σε εξάνιο σε εύρος μηκών κύματος 200 έως 700 nm. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με εκείνα του προσδιορισμού φαινολικών ενώσεων με HPLC (μέθοδος αναφοράς). Η ικανότητα πρόβλεψης του μοντέλου ήταν πολύ καλή όπως προκύπτει

τόσο από το μέσο τετραγωνικό σφάλμα ρίζας της πρόβλεψης (RMSEP) και του σχετικού σφάλματος (6,7 mg/kg και 6.1%, αντίστοιχα). Επιπλέον, το όριο ανίχνευσης (7,3 mg/kg), η αναλυτική ευαισθησία (1,0 mg/kg) και η ακρίβεια (<10% RSD) θεωρήθηκαν επαρκή για ανάλυση ρουτίνας. Τα τελικά αποτελέσματα επαρκώς αποδεικνύουν ότι το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο των παρθένων ελαιολάδων μπορεί να προσδιοριστεί με φασματοσκοπία UV-vis σε συνδυασμό με PLS χωρίς επεξεργασία δείγματος, πέρα από τη διάλυση σε εξάνιο. Έτσι, οι ερευνητές προτείνουν μια πιθανή χρήση αυτής της διαδικασίας για τον προσδιορισμό του φαινολικού περιεχομένου σε αυτό το είδος δειγμάτων.

Οι Chtourou et al., (2013), μελέτησαν την επίδραση της γεωγραφικής περιοχής στην Ισπανική ποικιλία *Arbequina* που καλλιεργείται στην Τυνησία και τη συνέκριναν με την κύρια τοπική ποικιλία *Chemlali Sfax*. Οι ελιές συλλέχθηκαν την περίοδο 2008/09 και η εξαγωγή του ελαιολάδου πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακή κλίμακα. Προσδιορίστηκαν το περιεχόμενο σε ελαιόλαδο και υγρασία των καρπών, οι ποιοτικές παράμετροι, οξειδωτική σταθερότητα, αντιοξειδωτική ικανότητα, χλωροφύλλες, καροτενοειδή, αντικειμενική μέτρηση του χρώματος, συνολικές φαινόλες, φλαβονοειδή, φλαβονόλες, τοκοφερόλες, λιπαρά οξέα, στερόλες και επιλεγμένες φαινολικές ενώσεις του ελαιολάδου με LC-MS/APCI. Τα δείγματα ελαιολάδου των δύο ποικιλιών κατατάχθηκαν στην κατηγορία εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, ενώ όσον αφορά στην αντικειμενική μέτρηση του χρώματος η ποικιλία *Arbequina* εμφανίζεται πιο φωτεινή και με ελαφρώς περισσότερες πράσινες και κίτρινες αποχρώσεις από την ποικιλία *Chemlali Sfax*. Οι υψηλότερες τιμές φωτεινότητας των δειγμάτων της *Arbequina* πιθανότατα να συνδέονται με τη χαμηλότερη τιμή των χρωστικών της έναντι της *Chemlali Sfax* (χλωροφύλλες: 5,02 mg/kg στην *Chemlali Sfax* και 2,53 mg/kg στην *Arbequina*, καροτενοειδή: 0,73 mg/kg στην *Chemlali Sfax oil* και 0,42 mg/kg στην *Arbequina*). Σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν στη σύσταση των λιπαρών οξέων με τα πιο σημαντικά να είναι το ελαϊκό (*Arbequina*: 63,85% και *Chemlali Sfax*: 58,04%), λινελαϊκό (*Arbequina*: 14,96% και *Chemlali Sfax*: 17,48%) και παλμιτικό οξύ (*Arbequina*: 15,73% και *Chemlali Sfax*: 18,15%). Αναφορικά με τα φαινολικά συστατικά που προσδιορίστηκαν με LC-MS/APCI η ποικιλία *Arbequina* εμφανίζει χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε συγκεκριμένα φαινολικά σε σχέση με την *Chemlali Sfax*, η υδροξυτυροσόλη κυμάνθηκε από 0,51 mg/kg στην *Arbequina* έως 3,68 mg/kg στην *Chemlali Sfax*. Σημαντικές ήταν και οι διαφορές στο άγλυκο της ελευρωπαΐνης (*Arbequina*: 30,60 mg/kg και *Chemlali Sfax*: 45,50 mg/kg) και στο άγλυκο του

λιγκστροσίδη (Arbequina: 9,10 mg/kg και Chemlali Sfax: 21,70 mg/kg). Οι ερευνητές γενικά κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι ποικιλίες Arbequina και Chemlali Sfax όταν καλλιεργούνται κάτω από τις ίδιες συνθήκες στην ίδια γεωγραφική περιοχή, παράγουν ελαιόλαδα με σημαντικές διαφορές παρά το γεγονός ότι εμφανίζουν παρόμοια σύσταση λιπαρών οξέων. Η γεωγραφική περιοχή επηρεάζει σημαντικά τα χαρακτηριστικά του ελαιολάδου της ποικιλίας Arbequina αν και φαίνεται να προσαρμόζεται αρκετά καλά στη μελετώμενη περιοχή.

Οι Bubola et al., (2014), μελέτησαν και χαρακτήρισαν την ποικιλία Bona από την Κροατία από άποψη μορφολογικών, χημικών και μοριακών χαρακτηριστικών. Για το σκοπό αυτό συνέλεξαν δείγματα φύλλων και καρπών, το Νοέμβριο του 2010 από ελαιόδεντρα που καλλιεργούνται στο Ινστιτούτο Γεωργίας και Τουρισμού στο Poreč της Κροατίας. Τα φύλλα χρησιμοποιήθηκαν για την εκχύλιση του DNA, ενώ οι καρποί πέρα από τις μορφολογικές αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του βαθμού ωριμότητας αλλά και για την εξαγωγή ελαιολάδου στο οποίο ακολούθησε ανάλυση των πτητικών συστατικών. Περίπου 50 πτητικές ενώσεις ταυτοποιήθηκαν με την τεχνική SPME-GC/MS, μεταξύ των οποίων υδρογονάνθρακες (34,69%), αλδεΐδες (25,80%), αλκοόλες (22,24%), κετόνες (8,76%), οργανικά οξέα (4,08%), τερπένια (2,10%) και φουράνια (0,26%). Τα ελαιόλαδα της ποικιλίας Bona ήταν πλούσια σε C6 (39,87%) και C5 ενώσεις (13,85%) με κυρίαρχη την (E)-2-εξενάλη. Η οργανοληπτική αξιολόγηση του αρώματος, το χαρακτήρισε ως ελαιόλαδο με μέτριες εντάσεις πράσινων φύλλων, φρούτου ελιάς, γρασιδιού, τομάτας και βοτάνων με απαλές νότες μήλου και άλλων ώριμων φρούτων. Η γεύση χαρακτηρίζεται από μέτρια έως έντονη πικράδα, πικάντικη και ελαφριά γλύκα. Όσον αφορά στην μελέτη του DNA η οποία πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας έντεκα μικροδορυφορικούς δείκτες με την τεχνική SSR (Simple Sequence Repeats) διαπιστώθηκε ότι η ποικιλία Bona διαφέρει γενετικά από άλλες ποικιλίες της Κροατίας. Το γενετικό της προφίλ είναι μοναδικό γεγονός που προέκυψε από τη σύγκριση της ίδιας σειράς μικροδορυφορικών δεικτών 200 Ιταλικών γενότυπων.

Οι Chatziantoniou et al., (2014), χρησιμοποίησαν την τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης-DSC (Differential Scanning Calorimetry) για τη βοτανική και γεωγραφική ταξινόμηση Ελληνικών ελαιολάδων. Τα δείγματα που συλλέχθηκαν την περίοδο 2010/11, προέρχονταν από τέσσερις περιοχές της Ελλάδας (Κρήτη, Πελοπόννησος, Νησία Ιονίου και Βορείου Αιγαίου) και ανήκαν σε τοπικές ποικιλίες (Κορωνέικη από Κρήτη και Πελοπόννησο, Λαδολιά από την Κέρκυρα και

Αδραμιτιανή και Θασίτικη από Λέσβο και Θάσο αντίστοιχα). Ο προσδιορισμός των ποιοτικών παραμέτρων κατέταξε τα δείγματα στην κατηγορία εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο. Η ανάλυση των λιπαρών οξέων έδειξε ότι το ελαϊκό οξύ ήταν το κυρίαρχο λιπαρό οξύ σε ποσοστό που ξεπερνά το 63% με τα δείγματα της Κορωνέικης και Θασίτικης (66,79% και 66,58%, αντίστοιχα) να εμφανίζουν υψηλότερο ποσοστό από την Αδραμιτιανή και Λαδολιά (63,5% και 63,98%, αντίστοιχα). Επιπλέον, δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των λιπαρών οξέων της ποικιλίας Κορωνέικη από Κρήτη και Πελοπόννησο, υποδηλώνοντας ότι οι περιβαλλοντικές συνθήκες δεν επηρέασαν σημαντικά τη σύσταση των λιπαρών οξέων της ποικιλίας. Αναφορικά με τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης, μελετήθηκε η μετάβαση της φάσης υγρό-στερεό (liquid-solid phase transition) των ελαιόλαδων η οποία λαμβάνει χώρα λόγω αλλαγών στη μοριακή σύσταση. Οι αλλαγές που παρατηρούνται στα θερμογραφήματα προκαλούνται από τις μεταβολές που λαμβάνουν χώρα κατά την τήξη και κρυστάλλωση των ακόρεστων τριγλυκεριδίων λόγω αναδιάταξης ή πολυμορφισμού των κρυστάλλων. Η εφαρμογή LDA στα αποτελέσματα της DSC τα οποία προέκυψαν από τα πρωτόκολλα ψύξης και θέρμανσης, έδειξαν ότι η τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο για τη γεωγραφική όσο και για τη βοτανική ταξινόμηση. Τα δείγματα κατατάχθηκαν σωστά σε ποσοστό 88,5% ως προς τη γεωγραφική και 97,3% ως προς τη βοτανική προέλευση. Επιπλέον, τα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη από δύο διαφορετικές περιοχές ταξινομήθηκαν σωστά σε ποσοστό 90,5% στις αντίστοιχες ομάδες περιοχών.

Οι Laroussi-Mezghani et al., (2015), μελέτησαν τα λιπαρά οξέα, σκουαλένιο, τοκοφερόλες και φαινολικές ενώσεις 78 δειγμάτων ελαιολάδου από οκτώ αυτόχθονες Τυνησιακές ποικιλίες (Chemchali, Chemlali Sfax, Chemlali Zarzis, Chetoui, Oueslati, Sayali, Zalmati και Zarrazi). Η συλλογή των ελιών έγινε τις περιόδους 2011/12 και 2012/13 και η εξαγωγή του ελαιολάδου πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακή κλίμακα. Όλα τα ελαιόλαδα κατατάχθηκαν στην κατηγορία εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο χωρίς να παρατηρηθούν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των ποικιλιών. Η περιεκτικότητα σε σκουαλένιο κυμάνθηκε από 1,39 έως 5,37 g /kg, ενώ οι συνολικές φαινόλες και το άθροισμα των α-, β- και γ-τοκοφερολών κυμάνθηκαν μεταξύ 81-691 και 147-585 mg / kg, αντίστοιχα. Η ποικιλία Zarrazi και η Sayali χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις συνολικών φαινολών, ενώ η Chemlali Sfax, η Chemlali, η Zarzis και η Zalmati ήταν πλούσιες σε συνολικές τοκοφερόλες. Από τα 14 λιπαρά οξέα που προσδιορίστηκαν τα σημαντικότερα ήταν τα C16:0 (Zarrazi: 10,5% και Chemlali

Sfax: 18,29%), C18:1 ω 9 (Chemlali Sfax: 56,6% και Sayali: 76,69%) και C18:1 ω 7 (Zarrazi: 1,25% και Chemlali Sfax: 3,12%). Η εφαρμογή στατιστικής επεξεργασίας μέσω της PCA έδειξε ότι τα δείγματα της ποικιλίας Chemlali Sfax χαρακτηρίζονται από τα C16:1 ω 7 και C18:1 ω 7, τα δείγματα της Chetoui από C16:1 ω 9 και C20:1 ω 9, τα δείγματα της Chemlali Zarzis από τα C18:0 και C20:0 ενώ η Oueslati από τα χαμηλά ποσοστά των C18:0 και C20:0. Η ποικιλία Zalmati δεν διαχωρίστηκε από την Chemlali Sfax, ενώ η Zarrazi αλληλοεπικαλύφθηκε με την Chetoui και την Oueslati. Χρησιμοποιώντας ως παραμέτρους το σκουαλένιο, τις α - και γ -τοκοφερόλες και τις συνολικές φαινόλες οι ποικιλίες Chemlali Sfax, Chemlali Zarzis, Chetoui και Oueslati διαχωρίστηκαν από τις υπόλοιπες. Η εφαρμογή στη συνέχεια της PLS-DA με χρήση αρχικά των λιπαρών οξέων και στη συνέχεια του σκουαλενίου, των τοκοφερολών και των συνολικών φαινολών οδήγησε στη σωστή ταξινόμηση των δύο κύριων Τυνησιακών ποικιλιών Chemlali Sfax και Chetoui. Το ποσοστό σωστής ταξινόμησης που επιτεύχθηκε (μεγαλύτερο του 97%) απέδειξε τη δυναμικότητα της χρησιμοποιούμενης μεθόδου στην εξακρίβωση της γνησιότητας των ποικιλιών.

II. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΕΡΕΥΝΑΣ

Αντικείμενο της παρούσας μελέτης αποτέλεσε ο χαρακτηρισμός και η ταξινόμηση Ελληνικών ελαιολάδων με βάση την ποικιλία και γεωγραφική περιοχή χρησιμοποιώντας ενόργανη ανάλυση και χημειομετρία.

Συλλέχθηκαν συνολικά 247 δείγματα ελαιολάδου κατά τις περιόδους συλλογής 2012-13 και 2013-14. Τα δείγματα ελαιολάδου ανήκαν σε 11 Ελληνικές ποικιλίες και έγινε προσπάθεια για τη βοτανική τους διαφοροποίηση. Συγκεκριμένα, Κορωνέικη, Λαδολιά Κερκύρας, Αθηνολιά, Γαλανό, Αδραμιτιανή, Ελιά Σαμοθράκης, Κολοβή, Κουτσουρελιά, Χοντρολιά, Τοπική Μάκρης και Μανάκι. Οι ποικιλίες Γαλανό, Ελιά Σαμοθράκης και Τοπική Μάκρης μελετώνται για πρώτη φορά. Επιπλέον, όσον αφορά στην ποικιλία Κορωνέικη, συλλέχθηκαν δείγματα ελαιολάδου από τέσσερις γεωγραφικές περιοχές Μεσσηνία, Λακωνία, Ηράκλειο Κρήτης και Αιτωλοακαρνανία, σε μια προσπάθεια γεωγραφικής διαφοροποίησης.

Σε όλα τα δείγματα προσδιορίστηκαν οι φυσικοχημικές παράμετροι ποιότητας με σκοπό τον έλεγχο της ποιότητας και την κατάταξή τους (οξύτητα, αριθμός υπεροξειδίων και συντελεστές απορρόφησης K_{232} και K_{270}). Στη συνέχεια στα δείγματα αυτά μετρήθηκαν το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο με τη μέθοδο Folin – Ciocalteu καθώς και το χρώμα αντικειμενικά με τη βοήθεια του χρωματόμετρου HunterLab. Ακολούθησε ημι-ποσοτικός προσδιορισμός των πτητικών συστατικών με τη μέθοδο μικροεκχύλισης στερεάς φάσης δια του υπερκείμενου χώρου με αέρια χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας (HS-SPME-GC/MS), ανάλυση του προφίλ των λιπαρών οξέων και σκουαλένιου με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID) και ανάλυση των τριγλυκεριδίων με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (RP-HPLC).

Τα δεδομένα που λήφθηκαν, υποβλήθηκαν σε στατιστική επεξεργασία αρχικά με την Ανάλυση Διακύμανσης ANOVA με σκοπό τον έλεγχο της σημαντικότητας των παραμέτρων. Ακολούθησε Πολυμεταβλητή Ανάλυση Διακύμανσης MANOVA ώστε να καθοριστούν εκείνες οι παράμετροι που είναι σημαντικές για τη διαφοροποίηση των δειγμάτων ελαιολάδου. Στη συνέχεια, ακολούθησε Γραμμική Διαχωριστική Ανάλυση (LDA) με σκοπό το διαχωρισμό, την πρόβλεψη και ταξινόμηση των δειγμάτων ελαιολάδου ως προς την ποικιλία και τη γεωγραφική περιοχή προέλευσης.

III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

III.A. ΥΛΙΚΑ

III.A.1. Ελαιόλαδα Μελέτης

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 247 δείγματα ελαιολάδου διαφόρων ποικιλιών (Πίνακας III.A.1) τα οποία συλλέχθηκαν κατά τις περιόδους 2012-2013 και 2013-2014. Η συλλογή πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των μηνών Νοεμβρίου και μέχρι το τέλος Ιανουαρίου κάθε έτους. Οι ελαιόκαρποι συλλέχθηκαν με το χέρι στο στάδιο της βέλτιστης ωριμότητας (δείκτης ωριμότητας 5-6) και επεξεργάστηκαν σε επιλεγμένα τοπικά ελαιοτριβεία (27-30° C θερμοκρασία μάλαξης). Όλα τα ελαιόλαδα διαχωρίστηκαν με φυγοκέντρηση, διηθήθηκαν και αποθηκεύτηκαν στους 4° C, σε σκουρόχρωμα γυάλινα φιαλίδια.

Πίνακας III.A.1: Βοτανική και Γεωγραφική προέλευση καθώς και έτος συλλογής δειγμάτων ελαιολάδων.

ΕΤΟΣ ΣΥΛΛΟΓΗΣ 2012-2013					
a/a	ΠΕΡΙΟΧΗ	ΠΟΙΚΙΛΙΑ	a/a	ΠΕΡΙΟΧΗ	ΠΟΙΚΙΛΙΑ
1	ΠΡΕΒΕΖΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	21	ΘΕΣΠΡΩΤΙΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ
2	ΠΡΕΒΕΖΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	22	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	ΓΑΛΑΝΟ
3	ΠΡΕΒΕΖΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	23	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	ΓΑΛΑΝΟ
4	ΠΡΕΒΕΖΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	24	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	ΓΑΛΑΝΟ
5	ΠΡΕΒΕΖΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	25	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	ΓΑΛΑΝΟ
6	ΠΡΕΒΕΖΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	26	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	ΓΑΛΑΝΟ
7	ΠΡΕΒΕΖΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	27	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	ΓΑΛΑΝΟ
8	ΠΡΕΒΕΖΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	28	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	ΓΑΛΑΝΟ
9	ΠΡΕΒΕΖΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	29	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	ΓΑΛΑΝΟ
10	ΠΡΕΒΕΖΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	30	ΛΕΣΒΟΣ	ΑΔΡΑΜΙΤΙΑΝΗ
11	ΠΡΕΒΕΖΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	31	ΛΕΣΒΟΣ	ΑΔΡΑΜΙΤΙΑΝΗ
12	ΠΡΕΒΕΖΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	32	ΛΕΣΒΟΣ	ΑΔΡΑΜΙΤΙΑΝΗ
13	ΠΡΕΒΕΖΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	33	ΛΕΣΒΟΣ	ΑΔΡΑΜΙΤΙΑΝΗ
14	ΠΡΕΒΕΖΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	34	ΛΕΣΒΟΣ	ΑΔΡΑΜΙΤΙΑΝΗ
15	ΠΡΕΒΕΖΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	35	ΛΕΣΒΟΣ	ΑΔΡΑΜΙΤΙΑΝΗ
16	ΘΕΣΠΡΩΤΙΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	36	ΛΕΣΒΟΣ	ΑΔΡΑΜΙΤΙΑΝΗ
17	ΘΕΣΠΡΩΤΙΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	37	ΛΕΣΒΟΣ	ΑΔΡΑΜΙΤΙΑΝΗ
18	ΘΕΣΠΡΩΤΙΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	38	ΣΑΜΟΘΡΑΚΗ	ΕΛΙΑ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ
19	ΘΕΣΠΡΩΤΙΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	39	ΣΑΜΟΘΡΑΚΗ	ΕΛΙΑ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ
20	ΘΕΣΠΡΩΤΙΑ	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	40	ΣΑΜΟΘΡΑΚΗ	ΕΛΙΑ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ

ΕΤΟΣ ΣΥΛΛΟΓΗΣ 2012-2013					
α/α	ΠΕΡΙΟΧΗ	ΠΟΙΚΙΛΙΑ	α/α	ΠΕΡΙΟΧΗ	ΠΟΙΚΙΛΙΑ
41	ΣΑΜΟΘΡΑΚΗ	ΕΛΙΑ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ	76	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
42	ΣΑΜΟΘΡΑΚΗ	ΕΛΙΑ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ	77	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
43	ΣΑΜΟΘΡΑΚΗ	ΕΛΙΑ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ	78	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
44	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	79	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
45	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	80	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
46	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	81	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
47	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	82	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
48	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	83	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
49	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	84	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
50	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	85	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
51	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	86	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
52	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	87	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
53	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	88	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
54	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	89	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
55	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	90	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
56	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	91	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
57	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	92	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
58	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	93	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
59	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	94	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
60	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	95	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
61	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	96	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
62	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	97	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
63	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	98	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
64	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	99	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
65	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	100	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
66	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	101	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
67	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	102	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
68	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	103	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
69	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	104	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
70	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	105	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
71	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	106	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
72	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	107	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
73	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	108	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
74	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	109	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
75	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	110	ΠΡΕΒΕΖΑ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ

ΕΤΟΣ ΣΥΛΛΟΓΗΣ 2012-2013					
α/α	ΠΕΡΙΟΧΗ	ΠΟΙΚΙΛΙΑ	α/α	ΠΕΡΙΟΧΗ	ΠΟΙΚΙΛΙΑ
111	ΠΡΕΒΕΖΑ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	141	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ
112	ΠΡΕΒΕΖΑ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	142	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ
113	ΠΡΕΒΕΖΑ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	143	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ
114	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	144	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ
115	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	145	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ
116	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	146	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ
117	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	147	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ
118	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	148	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ
119	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	149	ΑΡΤΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ
120	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	150	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ
121	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	151	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ
122	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	152	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ
123	ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	153	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ
124	ΑΡΤΑ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	154	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ
125	ΑΡΤΑ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	155	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ
126	ΑΡΤΑ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	156	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ
127	ΑΡΤΑ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	157	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ
128	ΑΡΤΑ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	158	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ
129	ΑΡΤΑ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	159	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ
130	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	160	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ
131	ΛΕΣΒΟΣ	ΚΟΛΟΒΗ	161	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ
132	ΛΕΣΒΟΣ	ΚΟΛΟΒΗ	162	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ
133	ΛΕΣΒΟΣ	ΚΟΛΟΒΗ	163	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ
134	ΛΕΣΒΟΣ	ΚΟΛΟΒΗ	164	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ
135	ΛΕΣΒΟΣ	ΚΟΛΟΒΗ	165	ΚΟΡΙΝΘΟΣ	ΜΑΝΑΚΙ
136	ΛΕΣΒΟΣ	ΚΟΛΟΒΗ	166	ΚΟΡΙΝΘΟΣ	ΜΑΝΑΚΙ
137	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ	167	ΚΟΡΙΝΘΟΣ	ΜΑΝΑΚΙ
138	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ	168	ΚΟΡΙΝΘΟΣ	ΜΑΝΑΚΙ
139	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ	169	ΚΟΡΙΝΘΟΣ	ΜΑΝΑΚΙ
140	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ	170	ΚΟΡΙΝΘΟΣ	ΜΑΝΑΚΙ

ΕΤΟΣ ΣΥΛΛΟΓΗΣ 2013-2014					
α/α	ΠΕΡΙΟΧΗ	ΠΟΙΚΙΛΙΑ	α/α	ΠΕΡΙΟΧΗ	ΠΟΙΚΙΛΙΑ
1	ΛΕΣΒΟΣ	ΑΔΡΑΜΙΤΙΑΝΗ	40	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
2	ΛΕΣΒΟΣ	ΑΔΡΑΜΙΤΙΑΝΗ	41	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
3	ΛΕΣΒΟΣ	ΑΔΡΑΜΙΤΙΑΝΗ	42	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
4	ΛΕΣΒΟΣ	ΑΔΡΑΜΙΤΙΑΝΗ	43	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
5	ΛΕΣΒΟΣ	ΑΔΡΑΜΙΤΙΑΝΗ	44	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
6	ΛΕΣΒΟΣ	ΑΔΡΑΜΙΤΙΑΝΗ	45	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
7	ΛΕΣΒΟΣ	ΑΔΡΑΜΙΤΙΑΝΗ	46	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
8	ΣΑΜΟΘΡΑΚΗ	ΕΛΙΑ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ	47	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
9	ΣΑΜΟΘΡΑΚΗ	ΕΛΙΑ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ	48	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
10	ΣΑΜΟΘΡΑΚΗ	ΕΛΙΑ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ	49	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
11	ΣΑΜΟΘΡΑΚΗ	ΕΛΙΑ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ	50	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
12	ΣΑΜΟΘΡΑΚΗ	ΕΛΙΑ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ	51	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
13	ΣΑΜΟΘΡΑΚΗ	ΕΛΙΑ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ	52	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
14	ΣΑΜΟΘΡΑΚΗ	ΕΛΙΑ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ	53	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
15	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	54	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
16	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	55	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
17	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	56	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
18	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	57	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
19	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	58	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
20	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	59	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
21	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	60	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
22	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	61	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
23	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	62	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
24	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	63	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
25	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	64	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ
26	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	65	ΛΕΣΒΟΣ	ΚΟΛΟΒΗ
27	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	66	ΛΕΣΒΟΣ	ΚΟΛΟΒΗ
28	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	67	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ
29	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	68	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ
30	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	69	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ
31	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	70	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ
32	ΛΑΚΩΝΙΑ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	71	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ
33	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	72	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ
34	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	73	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ
35	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	74	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ
36	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	75	ΕΒΡΟΣ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ
37	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	76	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ
38	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ	77	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ
39	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ			

III.A.2. Αντιδραστήρια

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

1. Προσδιορισμός οξύτητας.
 - Αιθανόλη [M=46.07 g/mol, pro analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
 - Διαιθυλαιθέρας [M=74.12 g/mol, pro analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
 - Υδροξείδιο του νατρίου [M=40.00 g/mol, pellets for analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
 - Δείκτης φαινολοφθαλείνη (1% σε 95% αιθανόλη).
2. Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων.
 - Χλωροφόρμιο [M=119.38 g/mol, pro analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
 - Οξικό οξύ [M= 60.05 g/mol, glacial 100%], Merck KGaA (Γερμανία),
 - Ιωδιούχο κάλιο [M= 166.00 g/mol, for analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
 - Θειοθειικό νάτριο [M= 158.11 g/mol, anhydrous for analysis] Merck KGaA (Γερμανία),
 - Δείκτης άμυλο (1% υδατικό διάλυμα).
3. Προσδιορισμός ειδικών συντελεστών απορρόφησης.
 - Ισοοκάνιο (φασματοσκοπικά καθαρό) [M= 114.23 g/mol, Uvasol for spectroscopy], Merck KGaA (Γερμανία).
4. Προσδιορισμός ολικού φαινολικού περιεχομένου.
 - Εξάνιο [M= 86.18 g/mol, for analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
 - Μεθανόλη [M= 32.04 g/mol, pro analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
 - Folin-Ciocalteu's phenol reagent, Merck KGaA (Γερμανία),
 - Ανθρακικό νάτριο [M= 105.99 g/mol, anhydrous for analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
 - Γαλλικό οξύ, [M= 170.12 g/mol, anhydrous for synthesis], Merck KGaA (Γερμανία).
5. Ημι-ποσοτικός προσδιορισμός πτητικών συστατικών.
 - Μεθανόλη [M= 32.04 g/mol, pro analysis], Merck KGaA (Γερμανία),

- 4-Μεθυλ-2-πεντανόλη [M= 102.17g/mol, for synthesis 99%], Merck KGaA (Γερμανία).
6. Προσδιορισμός της σύστασης των λιπαρών οξέων.
- Μεθανόλη [M= 32.04 g/mol, pro analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
 - Υδροξείδιο του καλίου [M= 56.11 g/mol, pellets suitable for use as excipient], Merck KGaA (Γερμανία),
 - Επτάνιο [M= 100.21 g/mol, for analysis], Merck KGaA (Γερμανία),
 - Πρότυπο διάλυμα μεθυλεστέρων FAME, Sigma Aldrich, (USA).
7. Προσδιορισμός της σύστασης των τριγλυκεριδίων.
- Ακετόνη, [M=58.08 g/mol, LiChrosolv/for liquid chromatography], Merck KGaA (Γερμανία),
 - Ακετονιτρίλιο [M= 42.05 g/mol, LiChrosolv/gradient for liquid chromatography], Merck KGaA (Γερμανία).

III.B. ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ

III.B.1. Φασματοφωτόμετρο Uv-Vis (υπεριώδες – ορατό)

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

III.B.2. Χρωματόμετρο

Η μέτρηση των παραμέτρων χρώματος έγινε με τη βοήθεια χρωματόμετρου τύπου model D25 L optical sensor, της εταιρίας HunterLab (USA). Το χρωματόμετρο ρυθμίστηκε με λευκή και μαύρη πρότυπη πλάκα πριν από κάθε σειρά μετρήσεων.

III.B3. Φυγοκέντρωση δειγμάτων ελαιολάδου

Για τον προσδιορισμό του ολικού φαινολικού περιεχομένου των δειγμάτων ελαιολάδου χρησιμοποιήθηκε φυγόκεντρος HERAEUS Biofuge Primo R, της εταιρίας ThermoFisher Scientific (USA).

III.B.4. Συλλογή πτητικών ενώσεων

Η συλλογή των πτητικών ενώσεων του ελαιολάδου έγινε με τη χρήση ίνας SPME (solid phase micro – extraction) DVB/CAR/PDMS 50/30μm (Divinylbenzene /Carboxen/Polydimethylsiloxane) της εταιρίας Supelco (Bellafonte, USA).

III.B.5. Αέριος χρωματογράφος – Φασματογράφος μάζας (GC/MS)

Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριου χρωματογράφου σε συνδυασμό με φασματογράφο μάζας τύπου GC System 7890A/ Inert XL MDS 5975, της εταιρίας Agilent (USA). Ο διαχωρισμός των πτητικών ενώσεων έγινε με τη χρήση της στήλης DB-5MS (cross linked 5% PH ME siloxane, 60m×0.32mm×1μm). Η καταγραφή και επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, μέσω του προγράμματος Agilent Chemstation E.01.00.237 (Germany).

III.B.6. Αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC-FID)

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

III.B.7. Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)

Για τον προσδιορισμό της σύστασης των τριγλυκεριδίων χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφικό σύστημα HPLC (Shimadzu, Hong Kong), το οποίο αποτελείται από αντλία υψηλής πίεσης (Shimadzu, LC-10AD), σύστημα εισαγωγής δείγματος (εγχυτήρας), διαφορικό διαθλασίμετρο ως ανιχνευτή (Shimadzu, RID-10A) και θερμικά μονωμένο θάλαμο/φούρνο (Shimadzu, CTO-10A) μέσα στον οποίο βρισκόταν στήλη τύπου C-18 (Lichrospher 100 RP-18, 5μm, 250x4mm) όπου χρησιμοποιήθηκε για το διαχωρισμό των ενώσεων. Η καταγραφή και επεξεργασία των αποτελεσμάτων

έγινε σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, μέσω του προγράμματος Shimadzu Class-Vp (Chromatography Data System, version 40).

III.Γ. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

III.Γ.1. Προσδιορισμός οξύτητας

Ο προσδιορισμός της οξύτητας (ελεύθερα λιπαρά οξέα εκπεφρασμένα σε ποσοστό ελαϊκού οξέος), έγινε σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο του Κανονισμού (ΕΚ) αριθμ. 2568/91. Ζυγίστηκαν $10 \pm 0,01$ g δείγματος ελαιολάδου και αναμίχθηκαν με 50ml ισομοριακού μείγματος αιθανόλης-διαιθυλαιθέρα σε κωνική φιάλη. Ακολούθησε ογκομέτρηση με διάλυμα NaOH 0,1N και δείκτη φαινολοφθαλεΐνη.

Η οξύτητα εκφράστηκε σε ποσοστό % του ελαϊκού οξέος σύμφωνα με την παρακάτω αντιστοιχία:

$$A\% = \frac{V \times 2.82}{m (gr) \text{ελαίου}}$$

όπου: V: ο όγκος σε ml του NaOH που χρησιμοποιήθηκε.

Όλες οι μετρήσεις έγιναν εις τριπλούν.

III.Γ.2. Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων

Ο προσδιορισμός του αριθμού υπεροξειδίων (υδροϋπεροξειδία, τα οποία είναι προϊόντα του πρωτογενούς σταδίου οξείδωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων), έγινε σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο του Κανονισμού (ΕΚ) αριθμ. 2568/91. Σε εσφυρισμένη φιάλη ζυγίστηκαν με ακρίβεια $0,3-2 \pm 0,01$ g ελαιολάδου, προστέθηκαν 10ml χλωροφορμίου, 15ml οξικού οξέος και 1ml κορεσμένου διαλύματος KI, αναμίχθηκαν καλά, η φιάλη πωματίστηκε και αφέθηκε σε σκοτεινό μέρος για 5 λεπτά. Μετά το πέρας των 5 λεπτών προστέθηκαν 75 ml απεσταγμένο H_2O και δείκτης άμυλο. Ακολούθησε ογκομέτρηση με διάλυμα $Na_2S_2O_3$ 0,002N. Πραγματοποιήθηκε και τυφλός προσδιορισμός.

Ο αριθμός υπεροξειδίων υπολογίστηκε με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$A.Y. = \frac{1000 \times V \times N}{m (gr) \text{ελαίου}}$$

όπου: V : ο όγκος σε ml του $Na_2S_2O_3$

N : η κανονικότητα του $Na_2S_2O_3$ που χρησιμοποιήθηκε.

Όλες οι μετρήσεις έγιναν εις τριπλούν.

III.Γ.3. Προσδιορισμός ειδικών συντελεστών απορρόφησης K_{232} , K_{270}

Ο προσδιορισμός των ειδικών συντελεστών απορρόφησης K_{232} και K_{270} αποσκοπεί στον έλεγχο της ποιότητας του ελαιολάδου και έγινε σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο του Κανονισμού (ΕΚ) αριθμ. 2568/91. Οι απορροφήσεις αυτές εκφράζονται ως ειδικές αποσβέσεις $E_{1cm} 1\%$ (η απόσβεση διαλύματος 1% του λίπους στον ορισμένο διαλύτη, σε πάχος 1cm) και συμβατικά παριστάνονται με K (συντελεστής απόσβεσης). Σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml ζυγίστηκαν με ακρίβεια $0,1 \pm 0,01$ g ελαιολάδου και συμπληρώθηκε ο όγκος με ισοοκτάνιο. Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του συντελεστή απορρόφησης K_{270} . Από το παραπάνω διάλυμα 1 ml μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 5 ml και συμπληρώθηκε ο όγκος με ισοοκτάνιο. Το διάλυμα αυτό χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του συντελεστή απορρόφησης K_{232} .

Για τον προσδιορισμό της σχέσης ΔK , μετρήθηκαν οι απορροφήσεις και στα μήκη κύματος 266nm και 274nm. Ο ειδικός συντελεστής απορρόφησης ΔK υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση :

$$\Delta K = K_{270} - \frac{K_{266} + K_{274}}{2}$$

Όλες οι μετρήσεις έγιναν εις τριπλούν.

III.Γ.4. Αντικειμενική μέτρηση χρώματος

Δείγμα ελαιολάδου (60ml) τοποθετήθηκε σε κυλινδρική οπτική βάση (διάμετρος βάσης 11,3 cm και ύψος 2 cm). Τιμές ανάκλασης ελήφθησαν χρησιμοποιώντας 45 mm προβολή ανοίγματος. Τα αποτελέσματα που αναφέρονται είναι ο μέσος όρος πέντε προσδιορισμών.

III.Γ.5. Προσδιορισμός συνολικού φαινολικού περιεχομένου

Ο προσδιορισμός έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο των Fuentes et al. 2012, έπειτα από μερικές τροποποιήσεις. Ζυγίστηκαν 2,5 g δείγματος ελαιολάδου και αναμίχθηκαν με 5 mL εξανίου και 3 mL δ/τος MeOH/H₂O (60:40 v/v). Κατόπιν ισχυρής ανάδευσης για 2 λεπτά έγινε φυγοκέντρωση στις 4000 στροφές για 10 λεπτά. Συλλέχθηκε η

μεθανολική στιβάδα και επαναλήφθηκε η εκχύλιση. Μεθανολικό εκχύλισμα 0,2 ml αραιώθηκε με απεσταγμένο νερό έως τα 2,5 ml και ακολούθησε προσθήκη 0,25 ml Folin-Ciocalteu. Μετά από 3 λεπτά προστέθηκαν 0,5 ml υδατικού Na₂CO₃ (20%w/v) και ακολούθησε αραιώση με απεσταγμένο νερό μέχρι τα 5 ml. Τα δείγματα παρέμειναν για 2 ώρες σε σκοτεινό μέρος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετρήθηκε η απορρόφηση του διαλύματος έναντι τυφλού στα 725 nm. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως ισοδύναμα γαλλικού οξέος (mg/kg ελαιολάδου), με βάση δύο καμπύλες αναφοράς που κατασκευάστηκαν για τα εύρη συγκεντρώσεων 5-55 mg/kg και 70-200 mg/kg.

Όλες οι μετρήσεις έγιναν εις τριπλούν.

III.Γ.6. Προσδιορισμός της εκατοστιαίας σύστασης των λιπαρών οξέων και του σκουαλενίου

Οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο ψυχρής σαπωνοποίησης που περιγράφεται στον Κανονισμό της ΕΚ αριθμ. 2568/91. Ο προσδιορισμός του σκουαλενίου έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται από τους Laroussi-Mezghani et al., (2016). Ο εισαγωγέας τέθηκε σε λειτουργία split (20:1) σε θερμοκρασία 250°C, ενώ ο ανιχνευτής λειτούργησε στους 250°C. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα ήταν το ακόλουθο: 180°C διατήρηση για 2 λεπτά, ακολούθησε θέρμανση στους 260°C με ρυθμό 3°C min⁻¹ και διατήρηση στους 260°C για 2 λεπτά. Η ροή του φέροντος αερίου (He) ήταν 1,5 mL/min. Χρησιμοποιήθηκε όγκος έγχυσης 1 μL.

Ταυτοποιήθηκαν εννέα λιπαρά οξέα, παλμιτικό (C16:0), παλμιτελαϊκό (C16:1), στεατικό (C18:0), ελαϊκό (C18:1), ελαϊδικό (C18:1 trans), λινελαϊκό (C18:2), λινολενικό (C18:3), αραχιδικό (C20:0) και βεχενικό (C22:0) σύμφωνα με τους χρόνους κατακράτησής τους, χρησιμοποιώντας πρότυπο μείγμα μεθυλεστέρων. Η σύνθεση των λιπαρών οξέων εκφράστηκε ως % με βάση την ακόλουθη σχέση:

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

Το ποσοστό του σκουαλενίου εκφράστηκε ως % με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$\% \text{σκουαλένιο} = \frac{\text{εμβ. κορυφής σκουαλενίου}}{\Sigma (\text{εμβ. κορυφών λιπαρών οξέων} + \text{εμβ. κορυφής σκουαλενίου})} \times 100$$

Όλες οι μετρήσεις έγιναν εις τριπλούν.

III.Γ.7. Προσδιορισμός της εκατοστιαίας σύστασης των τριγλυκεριδίων

Ο προσδιορισμός των τριγλυκεριδίων έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στον Κανονισμό της ΕΚ αριθμ. 2568/91.

Σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml παρασκευάζεται διάλυμα 5 % του δείγματος προς ανάλυση έπειτα από ζύγιση $0,5 \pm 0,001$ g του δείγματος και συμπλήρωση του όγκου με ακετόνη μέχρι τα 10 ml.

Οι χρωματογραφικές συνθήκες ήταν οι ακόλουθες:

Κινούμενη φάση: ακετόνη και ακετονιτρίλιο σε αναλογία 60:40, v/v.

Ροή έκλουσης: 0,7 ml/min, σύστημα ισοκρατικό.

Στήλη: RP-18, 5μm (250mm x 4mm).

Ανιχνευτής: Διαφορικό διαθλασίμετρο RI

Η σχετική εκατοστιαία αναλογία κάθε τριγλυκεριδίου υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον τύπο:

$$\% \text{τριγλυκεριδίου} = \frac{\text{εμβαδόν κορυφής τριγλυκεριδίου}}{\text{άθροισμα εμβαδών κορυφών τριγλυκεριδίων}} \times 100$$

Όλες οι μετρήσεις έγιναν εις τριπλούν.

III.Γ.8. Ημι-ποσοτικός προσδιορισμός των πτητικών συστατικών

Ο προσδιορισμός των πτητικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο των Pouliarekou et al., (2011). Σε φιαλίδιο όγκου 20 ml τοποθετήθηκαν $5 \pm 0,01$ g δείγματος ελαιολάδου και 20μl εσωτερικού προτύπου (4-μέθυλ-2-πεντανόλη, 6,42 mg/kg). Το φιαλίδιο κλείστηκε αεροστεγώς με πώμα από υλικό PTFE και τοποθετήθηκε σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 50°C για 5 λεπτά για να επιτευχθεί ισορροπία. Στη συνέχεια η ίνα DVB/CAR/PDMS 50/30μm (SPME) εκτέθηκε στον υπερκείμενο χώρο του δείγματος για 15 λεπτά με σκοπό τη συλλογή των πτητικών ενώσεων. Μετά το πέρας του χρόνου η ίνα τοποθετήθηκε στον εισαγωγέα του Αέριου Χρωματογράφου-Φασματογράφου Μαζών.

Οι αεριοχρωματογραφικές συνθήκες ήταν οι εξής:

Θερμοκρασία εισαγωγέα: 260°C

Split ratio: 2:1

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου: αρχική θερμοκρασία 40°C για 6min, αύξηση θερμοκρασίας στους 160°C με ρυθμό 3°C/min, περαιτέρω αύξηση θερμοκρασίας στους 260°C με ρυθμό 15°C/min όπου παραμένει για 1 min.

Θερμοκρασία γραμμής μεταφοράς: 270°C

Θερμοκρασία θαλάμου ιονισμού: 230°C

Θερμοκρασία τετράπολου: 150°C

Εύρος σάρωσης μαζών (m/z): 29-350

Η ταυτοποίηση των ενώσεων έγινε με χρήση της βιβλιοθήκης μαζών Wiley7-Nist05.

Όλες οι μετρήσεις έγιναν εις τριπλούν.

Ο προσδιορισμός των σχετικών δεικτών κατακράτησης (RI) των πτητικών συστατικών έγινε με τη χρήση προτύπου μείγματος αλκανίων (C8-C20) (Fluka, Buchs, Switzerland).

Για τον καθαρισμό της ίνας ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

Εισαγωγή της ίνας στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου και παραμονή της για 10 λεπτά.

Οι αεριοχρωματογραφικές συνθήκες ήταν οι εξής:

Θερμοκρασία εισαγωγέα: 270°C

Split ratio: 2:1

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου: αρχική θερμοκρασία 80°C για 6min, αύξηση θερμοκρασίας στους 260°C με ρυθμό 15°C/min όπου παραμένει για 1 min.

Θερμοκρασία γραμμής μεταφοράς: 270°C

Θερμοκρασία θαλάμου ιονισμού: 230°C

Θερμοκρασία τετράπολου: 150°C

Εύρος σάρωσης μαζών (m/z): 29-350.

III.Δ. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

III.Δ.1. Ανάλυση διακύμανσης (ANOVA)

Το μοντέλο που χρησιμοποιείται για την ανάλυση διακύμανσης είναι το απλό μοντέλο με την επίδραση μιας μόνο μεταβλητής

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij}, \begin{cases} i = 1, \dots, \alpha \\ j = 1, \dots, n \end{cases}$$

όπου: μ : ο συνολικός μέσος του μοντέλου (σταθερό)

τ_i : το πόσο επιδρά το i επίπεδο στο μοντέλο, όπου $i=1, 2, \dots, \alpha$. για τις επιδράσεις των επιπέδων ισχύει: $\sum_{i=1}^{\alpha} \tau_i = 0$

ϵ_{ij} : τα σφάλματα τα οποία είναι ανεξάρτητα και ακολουθούν κανονική κατανομή με μέση τιμή 0 και διακύμανση σ^2 σταθερή αλλά άγνωστη $N(0, \sigma^2)$.

Έτσι προχωρούμε στον έλεγχο: $H_0: \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a$, $H_1: \tau_i \neq 0$ (για τουλάχιστον ένα i).

Η συνάρτηση F_0 του παραπάνω ελέγχου ακολουθεί την κατανομή:

$F_{a, a-1, N-a}$

- Αν F_0 είναι μεγάλος αριθμός, τότε τα τ_i στατιστικά διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους.
- Αν F_0 είναι μικρός αριθμός, τότε τα τ_i στατιστικά δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους.

III.Δ.2. Πολυμεταβλητή Ανάλυση Διακύμανση (MANOVA)

Η τεχνική της Πολυμεταβλητής Ανάλυσης της Διακύμανσης (Multivariate ANalysis Of VAriance-MANOVA) χρησιμοποιείται για τη μελέτη της επίδρασης δύο ή περισσότερων κατηγορικών μεταβλητών, σε ένα πλήθος ποσοτικών μεταβλητών. Οι κατηγορικές νοούνται ως ανεξάρτητες μεταβλητές και οι ποσοτικές ως εξαρτημένες. Στην πραγματικότητα η ανάλυση της MANOVA αποτελεί προέκταση της απλής ανάλυσης της διακύμανσης (ANOVA). Η MANOVA ελέγχει τις διαφορές μεταξύ των διανυσμάτων των μέσων όρων, δηλαδή ταυτόχρονα όλων των εξαρτημένων μεταβλητών σε όλα τα επίπεδα των παραγόντων, χρησιμοποιώντας ως βάση τη μήτρα διακυμάνσεων-συνδιακυμάνσεων. Σκοπός της MANOVA είναι να προσδιορίσει αν κάποιες μεταβλητές απόκρισης (εξαρτημένες) μπορούν να επηρεαστούν από το χειρισμό επιλεγμένων ανεξάρτητων μεταβλητών και η ενέργεια αυτή στοχεύει στην ανεύρεση και τη στατιστική τεκμηρίωση της δράσης των κύριων παραγόντων αλλά και των αλληλεπιδράσεών τους, καθώς επίσης και του μεγέθους της σημαντικότητας και της έντασης της σχέσης μεταξύ των εξαρτημένων μεταβλητών. Αν ο έλεγχος F της MANOVA είναι στατιστικά σημαντικός, συμπεραίνουμε ότι κάποιες από τις ανεξάρτητες μεταβλητές ασκούν πραγματικά επίδραση σε κάποιες από τις εξαρτημένες.

Σε γενικές γραμμές η μέθοδος ακολουθεί τα εξής βήματα υπολογισμών:

1. Δημιουργεί μία νέα εξαρτημένη μεταβλητή, τη χαρακτηριζόμενη κανονιστική μεταβλητή (canonical variable) η οποία συντίθεται από το γραμμικό συνδυασμό όλων των εξαρτημένων με τέτοιο τρόπο ώστε να

μεγιστοποιεί τη διαφορά απόκρισης αυτής μεταξύ των ομάδων (κατηγοριών) των ανεξάρτητων μεταβλητών, στη συνέχεια μια δεύτερη κανονιστική μεταβλητή λιγότερη σημαντική κοκ.

2. Ελέγχει αν η νέα μεταβλητή διαφέρει στατιστικά σημαντικά μεταξύ των ανεξάρτητων ομάδων.

Επιπλέον, υπάρχουν κριτήρια που ελέγχουν την ύπαρξη στατιστικά σημαντικών διαφορών των χαρακτηριστικών ριζών των εξαρτημένων μεταβλητών στα διάφορα επίπεδα των ανεξάρτητων:

Έλεγχος Λ του Wilks. Υπό κανονικές συνθήκες επιλέγεται πρώτος διότι ανιχνεύει αν υπάρχουν διαφορές σε όλες τις χαρακτηριστικές ρίζες και προσεγγίζεται με το κριτήριο της κατανομής F. Όσο μικρότερη τιμή παίρνει τόσο μεγαλύτερη διασπορά τιμών παρατηρείται μεταξύ των ομάδων. Το κριτήριο αυτό δεν προτείνεται όταν υφίσταται κάποιο πρόβλημα, όπως συμβαίνει με την παρουσία μικρού αριθμού παρατηρήσεων του πειράματος (N), άνισων παρατηρήσεων στα συνδυασμένα επίπεδα και αδυναμία συμμόρφωσης με τις προϋποθέσεις εφαρμογής της μεθόδου (βλ. διαγνωστικά κριτήρια).

Έχνος V του Pillai. Ανιχνεύει διαφορές σε όλες τις ρίζες και όταν το δειγματοληπτικό μέγεθος είναι μικρό, το μέγεθος των επαναλήψεων διαφέρει στα κελιά και σε έλλειψη ομοιογένειας των συνδιακυμάνσεων.

Για τον έλεγχο της στατιστικής τους σημαντικότητας χρησιμοποιείται η F-κατανομή. Τιμές των κριτηρίων F των ελέγχων μεγαλύτερες της πιθανότητας αναφοράς 0,05, δηλώνουν ότι παράγεται σημαντική στατιστικά πληροφόρηση για τυχόν επίδραση των παραγόντων στις μεταβλητές. Έστω $X_1, \dots, X_p$, οι p σημαντικές μεταβλητές που θα χρησιμοποιηθούν στη διακριτική ανάλυση. Τότε η πρώτη διακριτική συνάρτηση ορίζεται από τη σχέση:

$$Z_1 = w_{11}X_1 + w_{12}X_2 + \dots + w_{1p}X_p$$

όπου w_{ij} είναι η στάθμιση της j μεταβλητής στην i διαχωριστική συνάρτηση.

Τα w_{ij} εκτιμούνται έτσι ώστε να μεγιστοποιείται η ποσότητα

$$\lambda_1 = \frac{SS_{\text{between group of } Z_1}}{SS_{\text{within group of } Z_1}}$$

η οποία ονομάζεται Wilk's Lambda (between: δια-ομαδική διασπορά, within: ενδο-ομαδική διασπορά).

Ακολούθως δημιουργείται η δεύτερη διακριτική συνάρτηση:

$$Z_2 = w_{21}X_1 + w_{22}X_{21} + \dots + w_{2p}X_{p1}$$

Με αντίστοιχη μεγιστοποίηση της ποσότητας:

$$\lambda_2 = \frac{SS_{between\ group\ of\ Z2}}{SS_{within\ group\ of\ Z2}}$$

λαμβάνοντας στην περίπτωση όμως αυτή τον περιορισμό ότι τα αντίστοιχα βάρη για τις συναρτήσεις Z_1 και Z_2 θα πρέπει να είναι ασυσχέτιστα.

Η παραπάνω διαδικασία συνεχίζεται, μέχρις ότου καθοριστούν, όλες οι δυνατές διακριτικές συναρτήσεις.

Το πλήθος των διαχωριστικών συναρτήσεων που απαιτούνται ώστε να διαχωριστούν όσο το δυνατόν καλύτερα οι ομάδες προκύπτει από τη σημαντικότητα της εξής στατιστικής συνάρτησης:

$$X^2 = [n - 1 - (p + G)/2] \sum_{k=1}^K \ln(1 + \lambda_k) \quad (1)$$

όπου λ_k είναι η ιδιοτιμή της k διαχωριστικής συνάρτησης, n το μέγεθος του δείγματος, p το πλήθος των αρχικών μεταβλητών και G το πλήθος των ομάδων. Μία σημαντική τιμή του συγκεκριμένου στατιστικού, σημαίνει ότι υπάρχει τουλάχιστον μία σημαντική διαχωριστική συνάρτηση. Για τις υπόλοιπες διαχωριστικές συναρτήσεις υπολογίζεται ξανά η ίδια σχέση (1), για $k=2, \dots, r$ μέχρι που κάποιο X^2 να μην προκύψει σημαντικό. Γενικά, για να εξετάσουμε αν η r διαχωριστική συνάρτηση είναι σημαντική, χρησιμοποιούμε το στατιστικό:

$$X^2 = [n - 1 - (p + G)/2] \sum_{k=r}^K \ln(1 + \lambda_k)$$

το οποίο έχει $(p-r+1)(G-r)$ βαθμούς ελευθερίας.

Από τη στιγμή που έχουν προκύψει οι διακριτικές συναρτήσεις, το επόμενο ερώτημα είναι με ποιον τρόπο γίνεται η κατάταξη και γενικά ο διαχωρισμός των ομάδων. Για την κατάταξη των περιπτώσεων χρησιμοποιείται κυρίως η στατιστική θεωρία λήψης αποφάσεων. Κατατάσσουμε μία παρατήρηση στον πληθυσμό π_j αν η ποσότητα

$$\ln p_j - 1/2(x - \mu_j)' \sum_{j=1}^{-1} (x - \mu_j)$$

είναι μέγιστη για κάθε j . Ή σε μία πιο απλή μορφή, αν η ποσότητα

$$d_j = \mu_j' \sum_{j=1}^{-1} x - 1/2 \mu_j' \sum_{j=1}^{-1} \mu_j + \ln p_j$$

είναι μέγιστη για κάθε j . μ είναι το διάνυσμα των μέσων τιμών της πολυπαραμετρικής κανονικής κατανομής και Σ ο πίνακας διακυμάνσεων-συνδιακυμάνσεων.

Ο όρος $\mu_j' \Sigma^{-1} - 1$ περιέχει τους συντελεστές της διακριτικής συνάρτησης (συντελεστές Fisher). Έτσι, το d_j είναι το ποσοστό ορθής κατάταξης που έδωσε η διακριτική συνάρτηση για την παρατήρηση x στην ομάδα j . Η σχέση (1) μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια στον καθορισμό των περιοχών-ομάδων διαχωρισμού. Έτσι, ο κανόνας είναι: τοποθετούμε την παρατήρηση x στην ομάδα p_j , αν $d_{\mu} > \ln\left(\frac{p_i}{p_j}\right)$ για κάθε $i \neq j$ όπου

$$d_{ji} = (\mu_j - \mu_i)' \sum_{k=1}^{-1} x - 1/2 (\mu_j - \mu_i)' \sum_{k=1}^{-1} (\mu_j - \mu_i)$$

III.Δ.3. Γραμμική Διαχωριστική Ανάλυση LDA

Η Γραμμική Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA), είναι απλά μια επέκταση της MANOVA και επιτρέπει να καθοριστούν όχι μόνο οι μεταβλητές οι οποίες δίνουν καλύτερες διακρίσεις ομάδων, αλλά ποιες ομάδες είναι διαφορετικές και ποιες όχι. Η LDA χρησιμοποιεί διακριτές συναρτήσεις για να καθορίσει ποια ομάδα θα αντιστοιχίσει σε κάθε ένα από τα στοιχεία των δεδομένων. Αυτό γίνεται με χρήση μιας τεχνικής ενδοεπικύρωσης, όπου οι διαχωριστικές συναρτήσεις υπολογίζονται αποκλείοντας μια παρατήρηση (παράμετρο-μεταβλητή) από το σύνολο των δεδομένων και στη συνέχεια χρησιμοποιεί τις συναρτήσεις αυτές για να κατατάξει την παράμετρο αυτή σε μια ομάδα. Αυτό επαναλαμβάνεται με κάθε μια από τις παραμέτρους-μεταβλητές των δεδομένων και καταγράφονται ποιες κατατάξεις έγιναν σωστά και ποιες λάθος. Όταν ολοκληρωθεί η ανάλυση, επιστρέφει το ποσοστό της ορθής κατάταξης-ταξινόμησης των δειγμάτων για κάθε ομάδα. Το μαθηματικό μοντέλο στο οποίο βασίζεται η στατιστική ανάλυση LDA σε n -επιλεγμένες μεταβλητές αποτελείται από γραμμικές διαχωριστικές συναρτήσεις της μορφής:

$$Fi = (ci1v1 + ci2v2 + \dots cinvn)$$

όπου $v1 \dots vn$ είναι οι τιμές κάθε μιας μεταβλητής που εξετάστηκε και $ci1, ci2, \dots cin$ είναι οι συντελεστές συσχέτισης της διαφοροποίησης που επιτυγχάνεται, από τις παραπάνω μεταβλητές. Για τον υπολογισμό των συντελεστών-φορτίσεων στις διαχωριστικές συναρτήσεις χρησιμοποιήθηκαν οι συντελεστές Fisher, ενώ ο

υπολογισμός των πιθανοτήτων σωστής κατάταξης έγινε με βάση το μέγεθος των ομάδων, εφόσον ο αριθμός των δειγμάτων από κάθε περιοχή δεν ήταν ο ίδιος. Επιπλέον, για τον έλεγχο της ομοιογένειας των διακυμάνσεων χρησιμοποιήθηκε ο στατιστικός έλεγχος M του Box, (Box's M) βασική προϋπόθεση για να έχουμε αξιόπιστα αποτελέσματα κυρίως στην περίπτωση που τα δείγματα είναι άνισα (ο αριθμός των δειγμάτων από κάθε περιοχή δεν ήταν ο ίδιος) (Field, 2009). Το SPSS δίνει το κριτήριο Box's M για τον έλεγχο της πολυπαραμετρικής ομοιογένειας. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για τη στατιστική ανάλυση των δεδομένων ήταν το SPSS, v.23.0 (IBM, New York, 2014).

Για την επικύρωση των αποτελεσμάτων και του ορθού διαχωρισμού, χρησιμοποιείται η U-μέθοδος ή μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, (με βάση την ορολογία της στατιστικής από το Ελληνικό Στατιστικό Ινστιτούτο, ΕΣΙ). Η μέθοδος αυτή, συχνά αναφέρεται και ως διασταυρούμενη επικύρωση (cross validation) και συνιστάται στην ταξινόμηση της κάθε παρατήρησης σε μία ομάδα με βάση τη συνάρτηση διάκρισης, η οποία δημιουργείται από όλες τις υπόλοιπες παρατηρήσεις. Η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης είναι περισσότερο «απαισιόδοξη» μέθοδος εκτίμησης ορθής κατάταξης (Field, 2009), εξαιτίας του γεγονότος ότι υπολογίζει τα ποσοστά αποκλείοντας σε κάθε επανάληψη μία παρατήρηση. Δημιουργεί έτσι μία διαχωριστική συνάρτηση και στη συνέχεια με βάση τον διαχωρισμό που δημιουργήθηκε, κατατάσσει την παρατήρηση που αποκλείστηκε. Αυτό γίνεται για όλες τις παρατηρήσεις του δείγματος οδηγώντας έτσι σε πιο αξιόπιστο διαχωρισμό.

IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

IV.A. ΣΥΜΒΑΤΙΚΕΣ ΠΟΙΟΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

Η διαμόρφωση της ποιότητας του ελαιολάδου ξεκινά από τη στιγμή που σχηματίζεται στον καρπό και επηρεάζεται, είτε θετικά είτε αρνητικά από διάφορους παράγοντες όπως παράσιτα, μικροοργανισμοί, υγρασία, οξυγόνο, φως, θερμοκρασία οι οποίοι επιδρούν τόσο κατά τη διάρκεια ανάπτυξης του καρπού όσο και κατά την διαδικασία παραγωγής και αποθήκευσής του (Kiritsakis et al., 1998). Η ποιοτική κατάταξη του ελαιολάδου ακολουθεί διεθνείς σταθερές οι οποίες καθορίζονται από τον Κανονισμό ΕΚ αριθμ. 2568/1991 (Πίνακας IV.A.1).

Πίνακας IV.A.1: Όρια τιμών για τα ελαιόλαδα (Καν. ΕΚ.2568/1991).

<i>Κατηγορία Ελαιολάδου</i>	<i>Οξύτητα</i>	<i>Αριθμός υπεροξειδίων (meqO₂/kg)</i>	<i>K₂₃₂</i>	<i>K₂₇₀</i>	<i>ΔΚ</i>
<i>Εξαιρετικά παρθένο</i>	≤0,8	≤20	≤2,50	≤0,22	≤0,01
<i>Παρθένο</i>	≤2,0	≤20	≤2,60	≤0,25	≤0,01
<i>Λαμπαντέ</i>	>2,0	-	-	-	-
<i>Εξευγενισμένο</i>	≤0,3	≤5,0	-	≤1,1	≤0,16

Στους Πίνακες IV.A.2 και IV.A.3 παρουσιάζονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ελαιολάδων, οξύτητα, αριθμός υπεροξειδίων και συντελεστές απορρόφησης (K₂₃₂, K₂₇₀ και ΔΚ) για τα δείγματα ελαιολάδου των έντεκα ποικιλιών και των τεσσάρων περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη κατά μέση τιμή και τυπική απόκλιση αντίστοιχα.

Πίνακας IV.A.2: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων ελαιολάδων των έντεκα ποικιλιών.

	<i>ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ</i>	<i>ΓΑΛΑΝΟ</i>	<i>ΑΔΡΑΜΙΤΙΑΝΗ</i>	<i>ΕΛΙΑ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ</i>	<i>ΑΘΗΝΟΛΙΑ</i>	<i>ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ ΜΕΣΣΗΝΙΑΣ</i>	<i>ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ</i>	<i>ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ</i>	<i>ΚΟΛΟΒΗ</i>	<i>ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ</i>	<i>ΜΑΝΑΚΙ</i>
Οξύτητα (%ελαϊκό οξύ)	1,34±1,52 ^{BC}	0,33±0,17 ^A	1,81±1,56 ^C	0,86±0,63 ^{AB}	0,82±0,61 ^{AB}	0,32±0,14 ^A	0,38±0,22 ^A	0,52±0,43 ^A	0,38±0,17 ^A	0,56±0,33 ^A	0,35±0,18 ^A
Α.Υ. (meqO₂/kg)	15,56±8,73 ^C	10,68±2,56 ^{AB}	11,24±7,35 ^{AB}	8,70±2,89 ^{AB}	10,77±5,15 ^{AB}	8,53±2,53 ^{AB}	9,14±3,21 ^{AB}	9,81±4,46 ^{AB}	10,17±4,99 ^{AB}	12,33±3,56 ^{BC}	7,81±1,19 ^A
K₂₃₂	2,76±1,02 ^D	1,97±0,21 ^{ABC}	2,39±0,86 ^{CD}	1,89±0,31 ^A	1,93±0,25 ^{AB}	1,97±0,19 ^{ABC}	1,76±0,28 ^A	2,03±0,79 ^{ABC}	2,04±0,45 ^{ABC}	2,38±0,38 ^{BCD}	1,68±0,22 ^A
K₂₇₀	0,20±0,06 ^D	0,14±0,03 ^{AB}	0,17±0,05 ^{CD}	0,20±0,03 ^D	0,13±0,02 ^A	0,16±0,04 ^{ABC}	0,15±0,03 ^{ABC}	0,17±0,04 ^{BCD}	0,16±0,04 ^{ABC}	0,15±0,03 ^{ABC}	0,13±0,03 ^A
ΔK	0,00±0,01 ^{ABC}	0,00±0,00 ^A	0,01±0,01 ^C	0,01±0,00 ^{BC}	0,00±0,01 ^{ABC}	0,00±0,00 ^A	0,00±0,00 ^A	0,00±0,01 ^{ABC}	0,00±0,00 ^A	0,00±0,00 ^A	0,00±0,00 ^A

^{A,B,...} Τιμές με διαφορετικούς αριθμητικούς εκθέτες στην ίδια γραμμή είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA (p<0.05).

Πίνακας IV.A.3: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων ελαιολάδων των τεσσάρων περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη.

	<i>ΜΕΣΣΗΝΙΑ</i>	<i>ΗΡΑΚΛΕΙΟ</i>	<i>ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ</i>	<i>ΛΑΚΩΝΙΑ</i>
Οξύτητα (%ελαϊκό οξύ)	0,32±0,14 ^A	0,49±0,17 ^{AB}	0,34±0,19 ^A	0,58±0,20 ^B
A.Y. (meqO ₂ /kg)	8,53±2,53 ^A	14,45±4,42 ^B	11,02±6,38 ^A	9,42±3,95 ^A
K₂₃₂	1,97±0,19 ^{AB}	2,02±0,30 ^B	2,07±0,69 ^B	1,74±0,31 ^A
K₂₇₀	0,16±0,04 ^B	0,10±0,04 ^A	0,18±0,04 ^B	0,13±0,03 ^A
ΔK	0,00±0,00 ^A	0,00±0,00 ^A	0,00±0,01 ^A	-0,01±0,02 ^A

^{A,B,...} Τιμές με διαφορετικούς αριθμητικούς εκθέτες στην ίδια γραμμή είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA ($p<0.05$).

IV.A.1. Οξύτητα

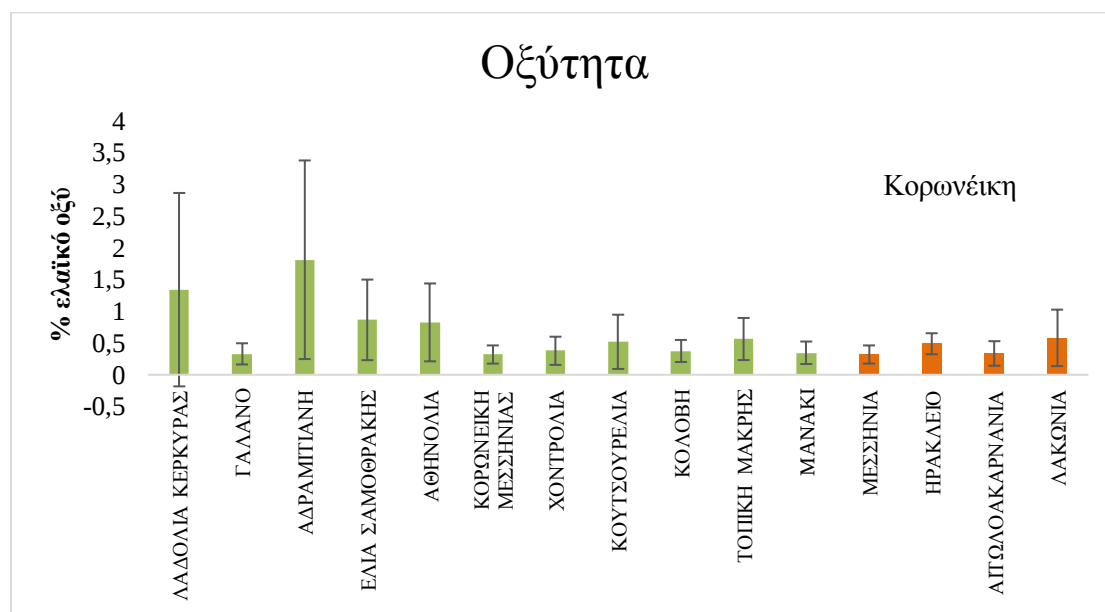
Η οξύτητα αποτελεί το βασικό κριτήριο ποιοτικής αξιολόγησης του ελαιολάδου και με βάση αυτή διακρίνεται σε εδώδιμο ή βιομηχανικό, ενώ ανάλογα διαμορφώνεται η τιμή και εμπορευσιμότητά του. Ως ελεύθερη οξύτητα ορίζουμε την περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε ελεύθερα λιπαρά οξέα τα οποία εκφράζονται σε γραμμάρια ελαϊκού οξέος ανά 100 γραμμάρια ελαιολάδου. Η παρουσία των ελεύθερων λιπαρών οξέων στο ελαιόλαδο προκαλείται από τη δράση της λιπάσης, ενός εγγενούς ενζύμου του ελαιοκάρπου και το οποίο ξεκινά να δρα αμέσως μετά τη διάρρηξη των ιστών που προκαλούνται από διάφορες αιτίες όπως μώλωπες του καρπού από χτύπημα, ζημιές από παγετό, άλεση, μάλαξη, φυγοκέντρωση πάστας. Η λιπάση δρα λιπολυτικά στις θέσεις 1 και 3 των τριγλυκεριδίων με αποτέλεσμα την παραγωγή των ελεύθερων λιπαρών οξέων καθώς και των μονο- και δι- γλυκεριδίων. Υψηλές τιμές οξύτητας στο ελαιόλαδο οφείλονται συνήθως σε τραυματισμό του καρπού κατά τη συγκομιδή, παραμονή του για αρκετό χρονικό διάστημα στο δέντρο ή στο έδαφος ή στα δίχτυα ελαιοσυλλογής ή σε σακιά αποθήκευσης, με αποτέλεσμα να ευνοείται η ανάπτυξη μικροοργανισμών που οδηγούν σε εντονότερη δράση της λιπάσης. Επιπλέον, η υψηλή οξύτητα στο ελαιόλαδο προέρχεται από παρατεταμένη χρονικά και σε υψηλές θερμοκρασίες μάλαξη που υποβοηθούν τη δράση της λιπάσης αλλά και από ακατάλληλη αποθήκευσή του (φως, υγρασία, υψηλή θερμοκρασία) που ευνοούν αντιδράσεις οξείδωσης (Kiritsakis et al., 1984).

Σύμφωνα με τον Πίνακα IV.A.2 για τις έντεκα ποικιλίες η οξύτητα εμφάνισε τις χαμηλότερες μέσες τιμές της στα δείγματα των ποικιλιών Κορωνέικη Μεσσηνίας, Γαλανό, Μανάκι, Χοντρολιά και Κολοβή ($0,32\% \pm 0,14$, $0,33\% \pm 0,17$, $0,35\% \pm 0,18$, $0,38\% \pm 0,22$ και $0,38\% \pm 0,17$ αντίστοιχα) και ακολούθησαν Κουτσουρελιά ($0,52\% \pm 0,43$) και Τοπική Μάκρης ($0,56\% \pm 0,33$) όπου κατατάχθηκαν στην κατηγορία «εξαιρετικό παρθένο» ελαιόλαδο εφόσον δεν ξεπέρασαν το όριο του 0,80% που ορίζει ο Κανονισμός ΕΚ 2568/91. Τα δείγματα των ποικιλιών Αθηνολιά ($0,82\% \pm 0,61$), Ελιά Σαμοθράκης ($0,86\% \pm 0,63$), Λαδολιά Κερκύρας ($1,34\% \pm 1,52$) και Αδραμιτιανή ($1,81\% \pm 1,56$) κατατάχθηκαν στην κατηγορία «παρθένο» ελαιόλαδο.

Τέλος, όσον αφορά στα δείγματα των τεσσάρων περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη (Πίνακας IV.A.3), κατατάχθηκαν στο σύνολό τους στην κατηγορία «εξαιρετικά παρθένο» ελαιόλαδο. Συγκεκριμένα, τα δείγματα από Μεσσηνία και Αιτωλοακαρνανία εμφάνισαν τις χαμηλότερες μέσες τιμές οξύτητας

(0,32%±0,14 και 0,34%±0,19, αντίστοιχα) και ακολούθησαν τα δείγματα από το Ηράκλειο (0,49%±0,17), ενώ τα δείγματα από τη Λακωνία εμφάνισαν την υψηλότερη μέση τιμή της ποικιλίας Κορωνέικη (0,58%±0,20).

Στο Σχήμα IV.A.1 παρουσιάζεται η διακύμανση της οξύτητας των δειγμάτων των έντεκα ποικιλιών και των τεσσάρων περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη.



Σχήμα IV.A.1: Διακύμανση της οξύτητας των δειγμάτων ελαιολάδου.

IV.A.2. Αριθμός υπεροξειδίων

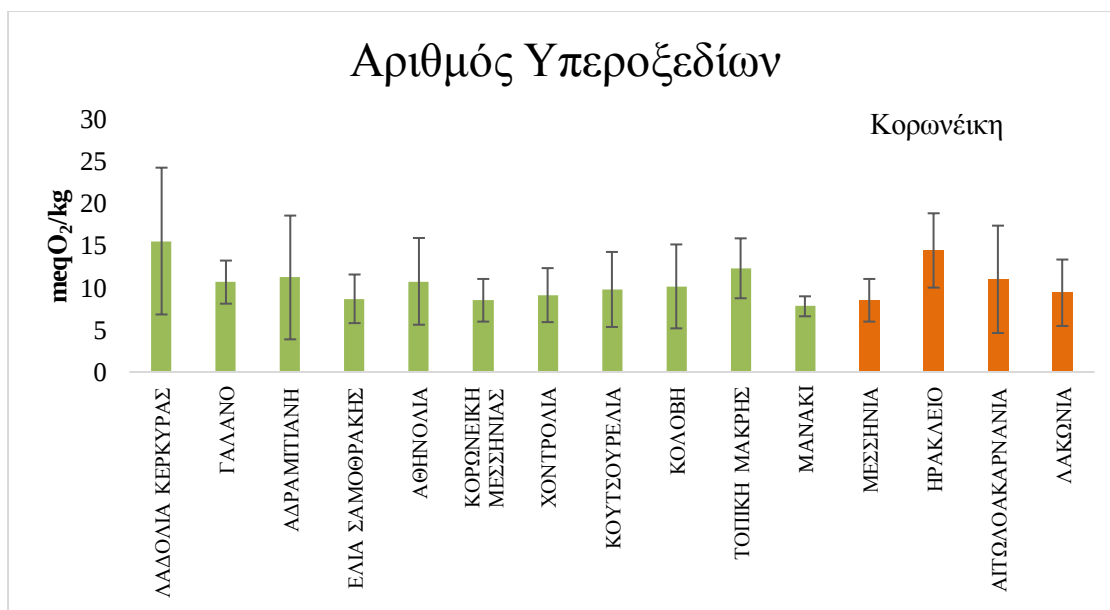
Η οξείδωση είναι μία από τις κυριότερες αλλοιώσεις του ελαιολάδου και οδηγεί σε υποβάθμιση της ποιότητάς του καθώς τα προϊόντα οξείδωσης έχουν δυσάρεστη οσμή και γεύση. Τα υπεροξειδία δημιουργούνται από την επίδραση του οξυγόνου στο ελαιόλαδο και εκφράζονται σε ισοδύναμα οξυγόνου ανά κιλό ελαιολάδου. Ο αριθμός των υπεροξειδίων οφείλεται στα υδροϋπεροξειδία, προϊόντα πρωτογενούς σταδίου οξείδωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων. Η οξείδωση μπορεί να είναι ενζυματική ή χημική. Η ενζυματική οξείδωση οφείλεται στην δράση των λιποξειδασών, ενζύμων του ελαιοκάρπου. Κατά το διαχωρισμό του ελαιολάδου από τα απόνερα στο ελαιοτριβείο, αυτά τα ένζυμα που είναι υδατοδιαλυτές πρωτεΐνες απομακρύνονται και με αυτό τον τρόπο το ελαιόλαδο παύει να υπόκειται στη δράση των συγκεκριμένων ενζύμων. Η χημική οξείδωση λαμβάνει χώρα κυρίως κατά τη διάρκεια της συντήρησης του ελαιολάδου μέσω ενός μηχανισμού σχηματισμού ελεύθερων ριζών.

Σύμφωνα με τον Κανονισμό αριθμ.2568/1991 η τιμή του αριθμού υπεροξειδίων δεν πρέπει να ξεπερνά τα 20 meqO₂/kg. Στην παρούσα μελέτη οι μέσες τιμές του αριθμού υπεροξειδίων για τα δείγματα ελαιολάδου τόσο των έντεκα ποικιλιών όσο και των τεσσάρων περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη κυμάνθηκαν σε σχετικά χαμηλά επίπεδα. Συγκεκριμένα, στα δείγματα των έντεκα ποικιλιών (Πίνακας IV.A.2) οι ποικιλίες Μανάκι και Ελιά Σαμοθράκης εμφάνισαν τις χαμηλότερες μέσες τιμές (7,81±1,19 meqO₂/kg και 8,70±2,89 meqO₂/kg, αντίστοιχα) ενώ τα δείγματα της ποικιλίας Λαδολιά Κερκύρας εμφάνισαν την υψηλότερη (15,56±8,73 meqO₂/kg). Επιπλέον, τα δείγματα των ποικιλιών Γαλανό και Αθηνολιά εμφάνισαν παρόμοιες τιμές αριθμού υπεροξειδίων (10,68±2,56 meqO₂/kg και 10,77±5,15 meqO₂/kg, αντίστοιχα), καθώς επίσης και τα δείγματα των ποικιλιών Κουτσουρελιά και Χοντρολιά (9,81±4,46 meqO₂/kg και 9,14±3,21 meqO₂/kg, αντίστοιχα).

Τέλος, στα δείγματα των τεσσάρων περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη (Πίνακας IV.A.3) τις χαμηλότερες μέσες τιμές αριθμού υπεροξειδίων εμφάνισαν τα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη από τη Μεσσηνία και Λακωνία (8,53±2,53 meqO₂/kg και 9,42±3,95 meqO₂/kg, αντίστοιχα), ενώ τα δείγματα από το Ηράκλειο εμφάνισαν την υψηλότερη μέση τιμή (14,45±4,42 meqO₂/kg).

Οι μέσες τιμές του αριθμού υπεροξειδίων για τα δείγματα των έντεκα ποικιλιών και των τεσσάρων περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη που μελετήθηκαν, τα κατέταξαν στην κατηγορία «εξαιρετικά παρθένο» ελαιόλαδο (Πίνακας IV.A.1, Καν. ΕΚ.2568/1991).

Στο Σχήμα IV.A.2 παρουσιάζεται η διακύμανση του αριθμού υπεροξειδίων των δειγμάτων των έντεκα ποικιλιών και των τεσσάρων περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη.



Σχήμα IV.A.2: Διακύμανση του Αριθμού Υπεροξειδίων των δειγμάτων ελαιολάδου.

IV.A.3. Φασματοφωτομετρική εξέταση στο υπεριώδες (UV).

Η φασματοφωτομετρική εξέταση στο υπεριώδες μετρά τις απορροφήσεις στα μήκη κύματος 232 nm και 270 nm, συμβατικά παριστάμενες με K. Ο δείκτης ΔΚ ορίζεται ως μαθηματική σχέση υπολογισμού συντελεστών απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας. Η απορρόφηση στα 232 nm οφείλεται στα υδροϋπεροξειδία, τα οποία παράγονται σε ένα πρωταρχικό στάδιο οξείδωσης και συζυγή διένια, τα οποία παράγονται σε μια ενδιάμεση κατάσταση οξείδωσης. Η τιμή του συντελεστή απορρόφησης K_{232} αυξάνεται όταν ο ελαιόκαρπος αποθηκεύεται για πολλές ημέρες μέχρι την έκθλιψή του και το ελαιόλαδο έχει αποθηκευτεί σε ακατάλληλες συνθήκες. Η απορρόφηση στα 270 nm οφείλεται σε καρβονυλικές ομάδες (κετόνες και αλδεΐδες), δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης και σε συζυγή τριένια, τα οποία παράγονται όταν το ελαιόλαδο υποβάλλεται σε βιομηχανική επεξεργασία. Η τιμή του συντελεστή απορρόφησης K_{270} εξαρτάται από το πόσο φρέσκο είναι το ελαιόλαδο. Παλαιά ελαιόλαδα ή μείγματα με παλαιά ελαιόλαδα έχουν αυξημένες τιμές του K_{270} . Επιπλέον, η τιμή του K_{270} είναι πολύ χαμηλή αμέσως μετά την εμφιάλωση και αυξάνεται με την πάροδο της ηλικίας του ελαιολάδου. Η έκθεση του ελαιολάδου στην ηλιακή ακτινοβολία ή σε υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνουν την πρόοδο της γήρανσης.

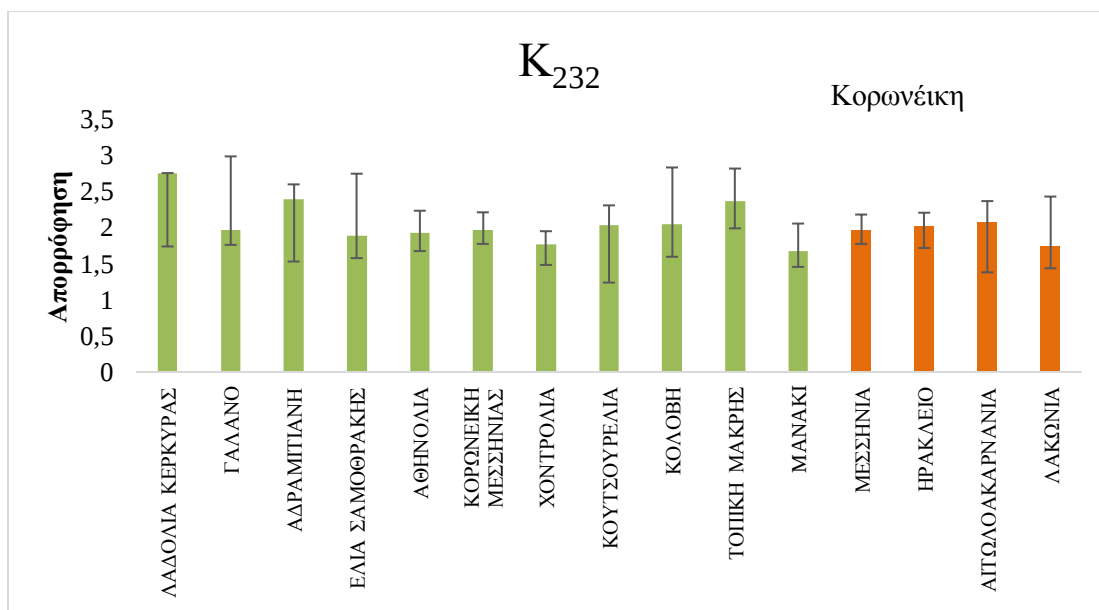
IV.A.3.1. Ειδικός συντελεστής απορρόφησης K_{232}

Γενικά, υψηλές τιμές των συντελεστών απορρόφησης μπορεί να οφείλονται σε προχωρημένη οξείδωση του ελαιολάδου (Κυριτσάκης, 2007). Όσον αφορά στην φασματοφωτομετρική εξέταση στο υπεριώδες των δειγμάτων των έντεκα ποικιλιών και συγκεκριμένα για τον συντελεστή K_{232} , τα δείγματα της ποικιλίας Μανάκι εμφάνισαν τις χαμηλότερες μέσες τιμές του συντελεστή K_{232} ($1,68 \pm 0,22$) και ακολούθησαν τα δείγματα ποικιλιών Χοντρολιά ($1,76 \pm 0,28$), Ελιά Σαμοθράκης ($1,89 \pm 0,31$), Αθηνολιά ($1,93 \pm 0,25$), Κορωνέικη Μεσσηνίας ($1,97 \pm 0,19$). Παρόμοιες μέσες τιμές εμφάνισαν τα δείγματα των ποικιλιών Κουτσουρελιά και Κολοβή ($2,03 \pm 0,79$ και $2,04 \pm 0,45$, αντίστοιχα) καθώς επίσης και τα δείγματα των Αδραμιτιανή και Τοπική Μάκρης ($2,39 \pm 0,86$ και $2,38 \pm 0,38$, αντίστοιχα). Σύμφωνα με τον Κανονισμό της ΕΚ αριθμ. 2568/1991 ελαιόλαδα με τιμή K_{232} πάνω από 2,50 κατατάσσονται στην κατηγορία «παρθένο» ελαιόλαδο. Υψηλή μέση τιμή του συντελεστή K_{232} εμφάνισαν τα δείγματα της ποικιλίας Λαδολιά Κερκύρας ($2,76 \pm 1,02$), γεγονός που πιθανόν οφείλεται στις συνθήκες αποθήκευσης του ελαιοκάρπου πριν από την έκθλιψη.

Οι μέσες τιμές του συντελεστή K_{232} για τα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη κυμάνθηκαν επίσης σε χαμηλά επίπεδα. Τα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη από την Λακωνία εμφάνισαν τη χαμηλότερη μέση τιμή ($1,74 \pm 0,31$) και ακολούθησαν κατά σειρά τα δείγματα από τις περιοχές Μεσσηνία, Ηράκλειο και Αιτωλοακαρνανία τα οποία εμφάνισαν και τη μεγαλύτερη μέση τιμή ($1,97 \pm 0,19$, $2,02 \pm 0,30$ και $2,07 \pm 0,69$, αντίστοιχα).

Οι μέσες τιμές του ειδικού συντελεστή απορρόφησης K_{232} κατέταξαν τα δείγματα της παρούσας μελέτης στην κατηγορία «εξαιρετικό παρθένο» ελαιόλαδο με εξαίρεση τα δείγματα της ποικιλίας Λαδολιά Κερκύρας τα οποία κατατάχθηκαν στην κατηγορία «παρθένο» ελαιόλαδο (Πίνακας IV.A.1, Καν. ΕΚ.2568/1991).

Στο Σχήμα IV.A.3 παρουσιάζεται η διακύμανση του συντελεστή απορρόφησης K_{232} για τα δείγματα των έντεκα ποικιλιών και των τεσσάρων περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη.



Σχήμα IV.A.3: Διακύμανση του Συντελεστή Απορρόφησης K_{232} των δειγμάτων ελαιολάδου.

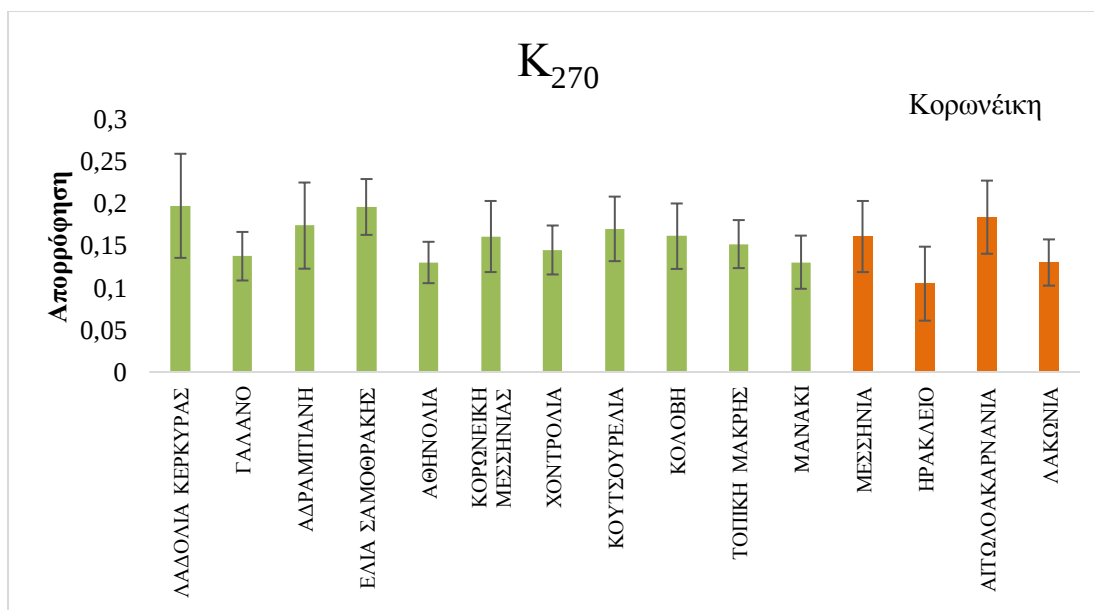
IV.A.3.2. Ειδικός συντελεστής απορρόφησης K_{270}

Οι μέσες τιμές του συντελεστή K_{270} για τα δείγματα όλων των δειγμάτων ελαιολάδου που μελετήθηκαν κυμάνθηκαν σε σχετικά χαμηλά επίπεδα και εντός των ορίων όσον αφορά στις κατηγορίες «εξαιρετικά παρθένο» και «παρθένο» ελαιόλαδο ($\leq 0,22$ και $\leq 0,25$, αντίστοιχα). Αναφορικά με τις έντεκα ποικιλίες χαμηλότερη μέση τιμή εμφάνισαν τα δείγματα της ποικιλίας Αθηνολιά ($0,13 \pm 0,02$) και Μανάκι ($0,13 \pm 0,03$) ενώ τα δείγματα των ποικιλιών Λαδολιά Κερκύρας και Ελιά Σαμοθράκης εμφάνισαν τις υψηλότερες μέσες τιμές ($0,20 \pm 0,06$ και $0,20 \pm 0,03$, αντίστοιχα).

Τέλος, τα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη από το Ηράκλειο εμφάνισαν τη χαμηλότερη μέση τιμή του συντελεστή K_{270} ($0,10 \pm 0,04$) και ακολούθησαν τα δείγματα των περιοχών Λακωνία, Μεσσηνία και Αιτωλοακαρνανία ($0,13 \pm 0,03$, $0,16 \pm 0,04$ και $0,18 \pm 0,04$, αντίστοιχα).

Τα δείγματα των ελαιολάδων της παρούσας μελέτης κατατάχθηκαν στο σύνολό τους στην κατηγορία «εξαιρετικό παρθένο» ελαιόλαδο. Με βάση το συντελεστή απορρόφησης K_{270} (Πίνακας IV.A.1, Καν. ΕΚ.2568/1991).

Στο Σχήμα IV.A.4 παρουσιάζεται η διακύμανση του συντελεστή απορρόφησης K_{270} για τα δείγματα των έντεκα ποικιλιών και των τεσσάρων περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη.



Σχήμα IV.A.4: Διακύμανση του Συντελεστή Απορρόφησης K₂₇₀ των δειγμάτων ελαιολάδου.

IV.A.3.3. Ειδική σχέση ΔΚ

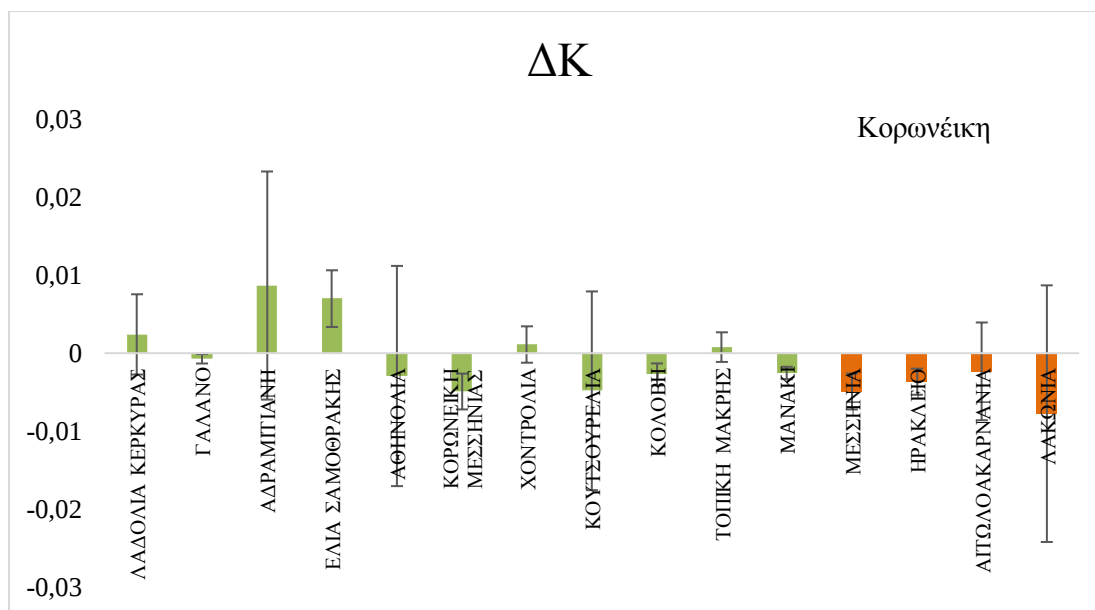
Όσον αφορά στην ειδική σχέση ΔΚ τα δείγματα όλων των ποικιλιών εμφάνισαν μέσες τιμές εντός των ορίων του Κανονισμού αριθμ. 2568/1991 για τις κατηγορίες «εξαιρετικά παρθένο» και «παρθένο» ελαιόλαδο ($\leq 0,01$).

Η μέση τιμή της ειδικής σχέσης ΔΚ στα δείγματα των έντεκα ποικιλιών κυμάνθηκε σε πολύ χαμηλά επίπεδα στο σύνολο των δειγμάτων ($0,00 \pm 0,00$) με την υψηλότερη μέση τιμή να καταγράφεται στα δείγματα των ποικιλιών Αδραμιτιανή και Ελιά Σαμοθράκης ($0,01 \pm 0,01$ και $0,01 \pm 0,00$, αντίστοιχα).

Τέλος, στα δείγματα των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη, τα δείγματα από τη Λακωνία εμφάνισαν τη χαμηλότερη μέση τιμή ($-0,01 \pm 0,02$) ενώ τα δείγματα από τις υπόλοιπες περιοχές εμφάνισαν παρόμοιες μέσες τιμές ($0,00 \pm 0,00$).

Οι μέσες τιμές της ειδικής σχέσης ΔΚ κατατάσσουν τα δείγματα της παρούσας μελέτης στην κατηγορία «εξαιρετικά παρθένο» ελαιόλαδο (Πίνακας IV.A.1, Καν. ΕΚ.2568/1991).

Στο Σχήμα IV.A.5 παρουσιάζεται η διακύμανση της ειδικής σχέσης ΔΚ για τα δείγματα των έντεκα ποικιλιών και των τεσσάρων περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη.



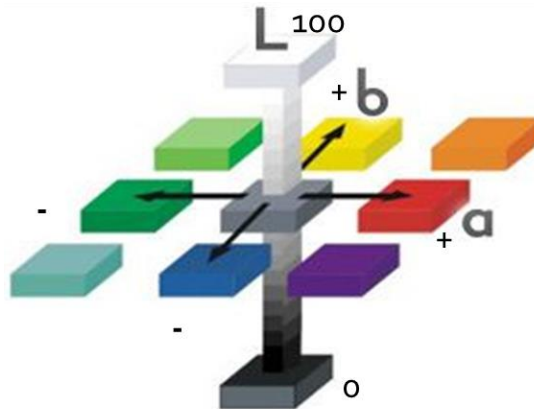
Σχήμα IV.A.5: Διακύμανση της μαθηματικής σχέσης ΔΚ των δειγμάτων ελαιολάδου.

Παρόμοιες μελέτες έδειξαν ότι οι τιμές των ποιοτικών χαρακτηριστικών του ελαιολάδου επηρεάζονται κατά κύριο λόγο από παράγοντες που θα μπορούσαν να προκαλέσουν αλλοιώσεις στον ελαιόκαρπο όπως παράσιτα, ακατάλληλες πρακτικές συγκομιδής, συνθήκες μεταφοράς και αποθήκευσης του καρπού (Kiritsakis et al., 1998). Συγκεκριμένα οι Condelli et al., (2015), ανέλυσαν δείγματα ελαιολάδου από διάφορες περιοχές της Νότιας Ιταλίας τα οποία ανήκαν στις ακόλουθες ποικιλίες: Coratina, Leccino, Maiatica, Ogliarola del Vulture και Ogliarola del Bradano. Όλα τα δείγματα δεν υπερέβησαν τα όρια του Κανονισμού αριθμ.2568/1991 για την κατηγορία «εξαιρετικά παρθένο» ελαιόλαδο. Το ίδιο παρατήρησαν και οι Ouni et al. (2011), για ελαιόλαδα της ποικιλίας Oueslati από διάφορες περιοχές της Τυνησίας και οι Borges et al. (2017), για ελαιόλαδα της ποικιλίας Arbequina που καλλιεργήθηκε σε περιοχές της Ισπανίας και της Βραζιλίας. Τέλος, οι Longobardi et al. (2012), ανέφεραν ότι ελαιόλαδα τα οποία προήλθαν από τέσσερα νησιά της Δυτικής Ελλάδας και συγκεκριμένα Κεφαλονιά, Κέρκυρα, Ζάκυνθο και Λευκάδα κατατάχθηκαν ως «εξαιρετικά παρθένα». Εξαίρεση αποτέλεσαν τα δείγματα από το νησί της Κέρκυρας τα οποία κατατάχθηκαν στην κατηγορία «λαμπάντε» λόγω της πολύ υψηλής οξύτητας γεγονός που οφείλεται στις παραδοσιακές τεχνικές συλλογής του καρπού, ο οποίος συλλέγεται κατά το τέλος της περιόδου συγκομιδής και αφού αυτός έχει πέσει με φυσικό τρόπο (μέγιστο στάδιο ωρίμανσης) σε δίχτυα ελαιοσυλλογής.

IV.B. ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που αξιολογείται από τους καταναλωτές και επηρεάζει την προτίμησή τους είναι το χρώμα. Το χρώμα φανερώνει κατά προσέγγιση το βαθμό ωριμότητας του ελαιοκάρπου, τον τρόπο έκθλιψης και παραλαβής του ελαιολάδου, τον χρόνο αποθήκευσής του αλλά και την ποικιλία του (Morello et al., 2004, Zarrouk et al., 2008, Allalout et al., 2009). Το χρώμα του ελαιολάδου ποικίλλει από βαθύ πράσινο μέχρι χρυσαφί και αυτό εξαρτάται από την περιεκτικότητα του ελαιοκάρπου σε χλωροφύλλες και καροτενοειδή. Γενικά, ελαιόκαρπος ο οποίος συλλέγεται στην αρχή της περιόδου συγκομιδής δίνει ελαιόλαδο πράσινου χρώματος το οποίο οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε χλωροφύλλες, ενώ ελαιόκαρπος ο οποίος συλλέγεται σε προχωρημένο στάδιο ωρίμανσης δίνει ελαιόλαδο χρυσαφί χρώματος στο οποίο κυριαρχούν τα καροτενοειδή. Οι ενώσεις αυτές διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο όσον αφορά στην οξειδωτική σταθερότητα του ελαιολάδου, καθώς το προστατεύουν από τις οξειδωτικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα όταν το ελαιόλαδο εκτίθεται στο φως. Επιπλέον, ελαιόκαρποι από διαφορετικές ποικιλίες που καλλιεργούνται υπό τις ίδιες περιβαλλοντικές συνθήκες παράγουν ελαιόλαδα με διαφορετική περιεκτικότητα σε χλωροφύλλες και καροτενοειδή, με αποτέλεσμα το χρώμα του ελαιολάδου να ποικίλλει (Chtourou et al., 2013).

Σύμφωνα με το Διεθνές Σύστημα CIELAB το χρώμα μπορεί να οριστεί με βάση τρεις παραμέτρους: L^* , a^* και b^* . Οι παράμετροι αυτές βασίζονται στην Θεωρία των Αντιθέτων Χρωμάτων (Opponent Color Theory) σύμφωνα με την οποία το ανθρώπινο μάτι αντιλαμβάνεται το χρώμα ως το αποτέλεσμα των συνδυασμών φωτεινό-σκοτεινό, κόκκινο-πράσινο και κίτρινο-μπλε (CIE, 2004). Το σύστημα Hunter υιοθετεί τα σύμβολα L^* , a^* , b^* για τον καθορισμό του χρώματος. Το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί στο $(+a^*)$, το πράσινο χρώμα αντιστοιχεί στο $(-a^*)$, το κίτρινο χρώμα αντιστοιχεί στο $(+b^*)$, το μπλε χρώμα αντιστοιχεί στο $(-b^*)$. Το σύμβολο L^* σχετίζεται με τη φωτεινότητα του χρώματος. Ο χρωματικός χώρος κατά Hunter με τις παραπάνω παραμέτρους φαίνεται στο Σχήμα IV.B.1.



Σχήμα IV.B.1: Χρωματικός χώρος L^* , a^* , b^* συστήματος Hunter (©Copyright HunterLab 1996).

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε μέτρηση του χρώματος με το χρωματόμετρο HunterLab. Το όργανο αποτελείται από τρία διαφορετικά ηλεκτρικά κυκλώματα, φίλτρα και φωτοκύτταρα. Φως ορισμένης έντασης εστιάζει στην επιφάνεια του δείγματος και συλλέγεται η κάθετα ανακλώμενη ακτινοβολία (μέτρο της παραμέτρου L^*) μέσω διαφράγματος σε κλειστό θάλαμο. Στο πάνω άκρο του θαλάμου υπάρχουν τρία φίλτρα (κόκκινο, πράσινο, μπλε) συνδεδεμένα με φωτοκύτταρα που μετρούν τις τιμές των παραμέτρων L^* , a^* και b^* . Τα αποτελέσματα εκφράζονται, κατόπιν μαθηματικής μετατροπής σε παραμέτρους του συστήματος Hunter ή σαν διαφορές σε σχέση με το «πρότυπο» χρώμα που μετράται πριν από το δείγμα (μέθοδος διαφορικού χρωματόμετρου, Hunter colordifference meter) (Βουδούρης και Κοντομηνάς, 1997).

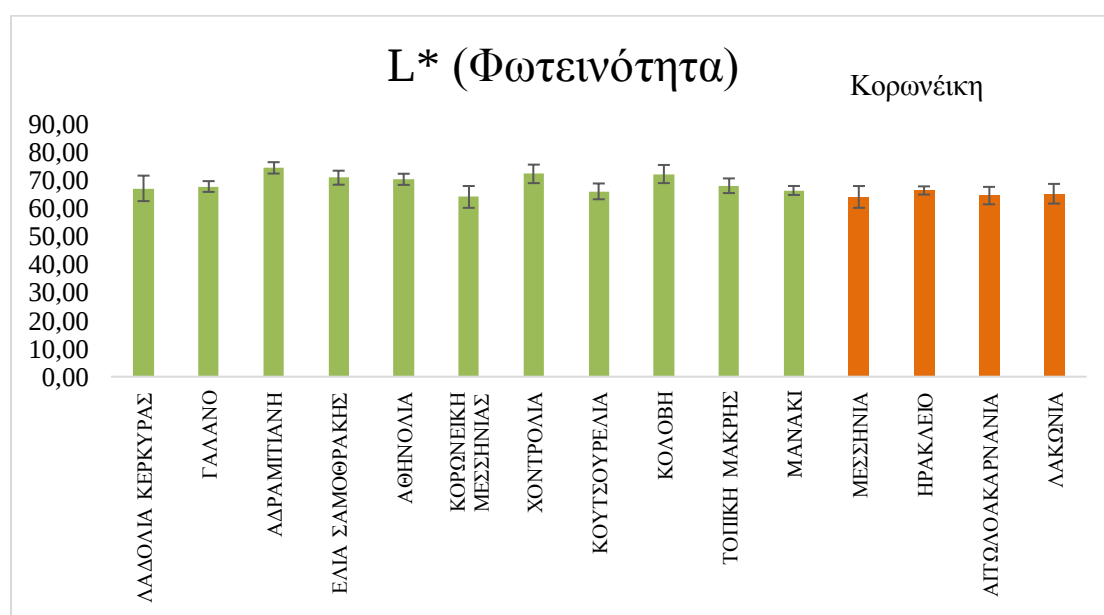
IV.B.1. Φωτεινότητα L^*

Τιμές της παραμέτρου L^* που πλησιάζουν το μηδέν δηλώνουν σκοτεινό χρώμα και τιμές που πλησιάζουν ή και αγγίζουν το εκατό δηλώνουν έντονο φωτεινό χρώμα. Τα ελαιόλαδα των έντεκα ποικιλιών παρουσίασαν διακυμάνσεις όσον αφορά στις μέσες τιμές των παραμέτρων χρώματος. Συγκεκριμένα, η παράμετρος L^* εμφάνισε τη χαμηλότερη μέση τιμή της στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη Μεσσηνίας ($64,08 \pm 3,89$), ενώ παρόμοιες μέσες τιμές εμφάνισαν τα δείγματα των ποικιλιών Κουτσουρελιά και Μανάκι ($66,07 \pm 2,82$ και $66,40 \pm 1,60$, αντίστοιχα), Λαδολιά Κερκύρας και Γαλανό ($67,14 \pm 4,55$ και $67,80 \pm 1,93$, αντίστοιχα), Κολοβή και Χοντρολιά ($72,25 \pm 3,24$ και $72,31 \pm 3,30$, αντίστοιχα) καθώς επίσης και τα δείγματα των ποικιλιών Αθηνολιά και Ελιά Σαμοθράκης ($70,37 \pm 1,99$ και $70,95 \pm 2,50$, αντίστοιχα).

Η μέγιστη μέση τιμή εμφανίστηκε στα δείγματα της ποικιλίας Αδραμιτιανή ($74,45 \pm 2,03$).

Η φωτεινότητα των δειγμάτων της ποικιλίας Κορωνέικη δεν παρουσίασε σημαντικές διακυμάνσεις καθώς η ελάχιστη μέση τιμή εμφανίστηκε στα δείγματα της Μεσσηνίας ($64,08 \pm 3,89$) και η μέγιστη στα δείγματα του Ηρακλείου ($66,38 \pm 1,47$).

Στους Πίνακες IV.B.1 και IV.B.2 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων χρώματος κατά μέση τιμή και τυπική απόκλιση στις έντεκα ποικιλίες και στις τέσσερις περιοχές προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη, αντίστοιχα. Στο Σχήμα IV.B.2 παρουσιάζεται η διακύμανση της παραμέτρου L^* για τα δείγματα των έντεκα ποικιλιών και των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη.



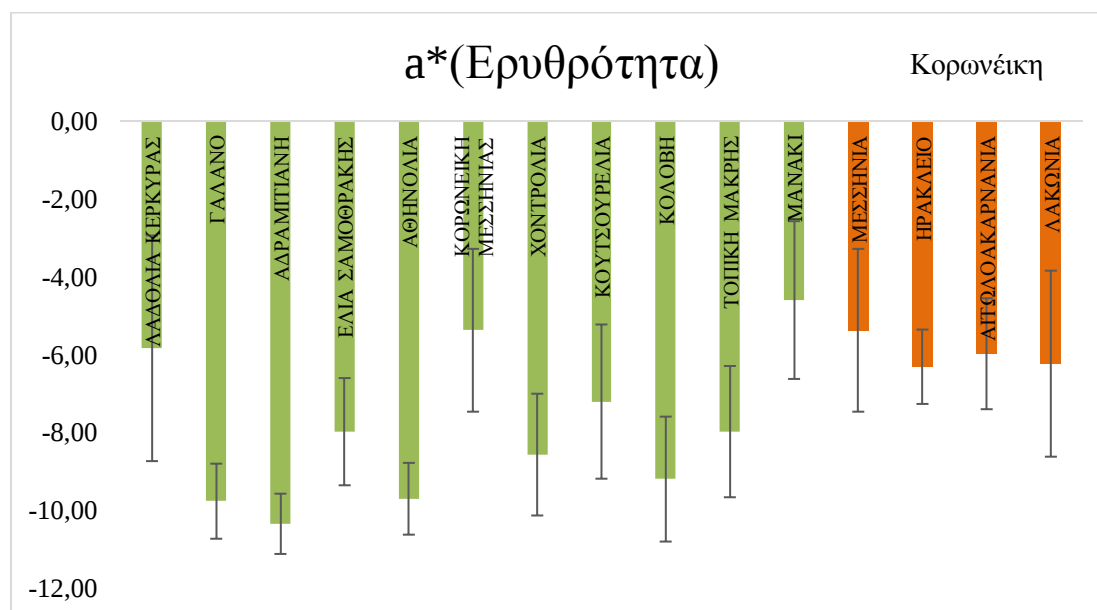
Σχήμα IV.B.2: Διακύμανση της Φωτεινότητας του χρώματος των δειγμάτων ελαιολάδου.

IV.B.2. Κόκκινο – πράσινο a^* (Ερυθρότητα)

Θετικές τιμές της παραμέτρου a^* δηλώνουν την κυριαρχία των κόκκινων αποχρώσεων, ενώ αρνητικές τιμές δηλώνουν εντονότερες πράσινες αποχρώσεις. Στα δείγματα των έντεκα ποικιλιών (Πίνακας IV.B.1) η χαμηλότερη μέση τιμή εμφανίστηκε στα δείγματα της ποικιλίας Αδραμιτιανή ($-10,35 \pm 0,77$) και η υψηλότερη στα δείγματα της ποικιλίας Μανάκι ($-4,60 \pm 2,03$). Τα δείγματα των ποικιλιών Αθηνολιά και Γαλανό εμφάνισαν παρόμοιες μέσες τιμές της παραμέτρου a^* ($-9,70 \pm 0,92$ και $-9,77 \pm 0,96$, αντίστοιχα), καθώς επίσης και οι ποικιλίες Ελιά Σαμοθράκης και Τοπική Μάκρης ($-7,98 \pm 1,38$ και $-7,98 \pm 1,69$, αντίστοιχα), αλλά και οι ποικιλίες Λαδολιά Κερκύρας και Κορωνέικη Μεσσηνίας ($-5,84 \pm 2,90$ και $-5,38 \pm 2,09$, αντίστοιχα).

Τέλος, τα δείγματα των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη δεν παρουσίασαν αξιόλογες διακυμάνσεις στις μέσες τιμές της παραμέτρου a^* , με τα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη από τη Λακωνία να εμφανίζουν την ελάχιστη μέση τιμή ($-6,23 \pm 2,39$) και τα δείγματα της Μεσσηνίας τη μέγιστη ($-5,38 \pm 2,09$).

Στο Σχήμα IV.B.2 παρουσιάζεται η διακύμανση της παραμέτρου a^* για τα δείγματα των έντεκα ποικιλιών και των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη.



Σχήμα IV.B.2: Διακύμανση της Ερυθρότητας του χρώματος των δειγμάτων ελαιολάδου.

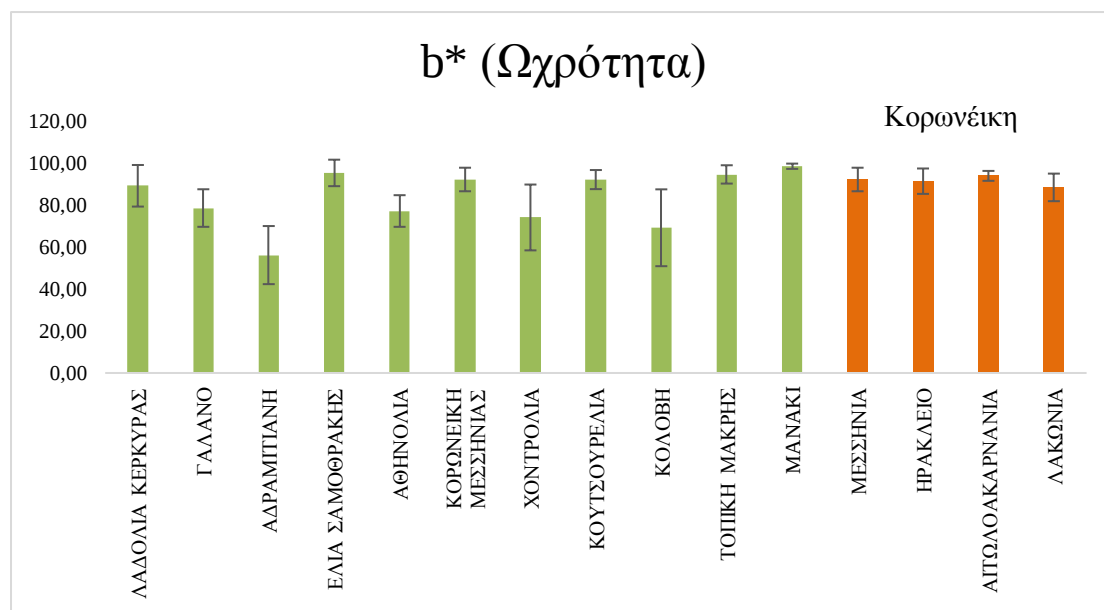
IV.B.3. Κίτρινο - μπλε b^* (Ωχρότητα)

Θετικές τιμές της παραμέτρου b^* δηλώνουν κίτρινες αποχρώσεις ενώ αρνητικές τιμές την κυριαρχία μπλε αποχρώσεων. Όσον αφορά στα δείγματα των έντεκα ποικιλιών (Πίνακας IV.B.1), τα δείγματα της ποικιλίας Αδραμιτιανή εμφάνισαν από τις πλέον χαμηλότερες μέσες τιμές για την παράμετρο b^* ($56,06 \pm 13,81$) γεγονός που φανερώνει λιγότερο κίτρινες αποχρώσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα ελαιόλαδα που μελετήθηκαν στην παρούσα μελέτη. Τις υψηλότερες μέσες τιμές της παραμέτρου b^* κατέγραψαν τα δείγματα των ποικιλιών Ελιά Σαμοθράκης ($95,12 \pm 6,30$) και Μανάκι ($98,30 \pm 1,25$). Τα δείγματα της ποικιλίας Μανάκι ανήκουν σ' αυτά με το πιο έντονο κίτρινο χρώμα στο σύνολο των ελαιολάδων που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη.

Τέλος, τα δείγματα των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη (Πίνακας IV.B.2) δεν παρουσίασαν σημαντικές διακυμάνσεις αναφορικά με τις μέσες

τιμές της παραμέτρου b^* . Η ελάχιστη μέση τιμή εμφανίστηκε στα δείγματα από την Λακωνία ($88,24 \pm 6,56$) και η μέγιστη στην Αιτωλοακαρνανία ($93,72 \pm 2,36$).

Στο Σχήμα IV.B.3 παρουσιάζεται η διακύμανση της παραμέτρου b^* για τα δείγματα των έντεκα ποικιλιών και των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη.



Σχήμα IV.B.3: Διακύμανση της Ωχρότητας του χρώματος των δειγμάτων ελαιολάδου.

Από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης φαίνεται να υπάρχει σημαντική επίδραση κυρίως της ποικιλίας στο χρώμα του ελαιολάδου, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από παρόμοιες μελέτες. Όσον αφορά στις τιμές της φωτεινότητας (L^*) οι ποικιλίες που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη εμφάνισαν σημαντικά υψηλότερες τιμές από εκείνες που ανέφεραν οι Kesen et al., (2013), για Τουρκικά ελαιόλαδα της ποικιλίας Halhali ($44,83-49,13$). Επιπλέον, αναφορικά με τις τιμές της παραμέτρου a^* , οι ίδιοι συγγραφείς ανέφεραν υψηλότερες τιμές ($1,76-1,98$) σε σχέση με τα ελαιόλαδα της παρούσας μελέτης, ενώ όσον αφορά την παράμετρο b^* οι τιμές κυμάνθηκαν σε χαμηλότερα επίπεδα ($56,3-62,2$).

Οι Chtourou et al., (2013), ανέφεραν ότι ελαιόλαδα των ποικιλιών Arbequina και Chemlali Sfax που καλλιεργήθηκαν στην Τυνησία, εμφάνισαν σημαντικές διαφορές στο χρώμα. Συγκεκριμένα, τα ελαιόλαδα της ποικιλίας Chemlali Sfax θεωρήθηκαν πιο σκοτεινόχρωμα (L^*) σε σχέση με εκείνα της ποικιλίας Arbequina ($16,19 \pm 0,10$ και $49,86 \pm 0,20$, αντίστοιχα), ενώ οι τιμές των παραμέτρων a^* και b^* εμφανίζονται υψηλότερες στην ποικιλία Arbequina ($1,43 \pm 0,10$ και $21,17 \pm 0,20$, αντίστοιχα) σε σχέση με την ποικιλία Chemlali Sfax ($1,10 \pm 0,20$ και $10,58 \pm 0,15$,

αντίστοιχα). Συνολικά τα ελαιόλαδα που μελέτησαν οι συγγραφείς εμφανίζονται σημαντικά πιο σκοτεινόχρωμα και με λιγότερο πράσινες αποχρώσεις σε σχέση με τα ελαιόλαδα της παρούσας μελέτης.

Τέλος, οι Borges et al. (2017), ανέφεραν σημαντικές διαφορές στις παραμέτρους L^* , a^* και b^* για ελαιόλαδα της ποικιλίας Arbequina με προέλευση την Ισπανία και τη Βραζιλία. Δείγματα με προέλευση από τη Βραζιλία εμφάνισαν χαμηλότερες τιμές για τις παραμέτρους L^* (19,54 έως 24,00) και b^* (4,36 έως 9,74) και υψηλότερες τιμές για την παράμετρο a^* (-0,84 έως -0,06) συγκριτικά με τις τιμές για τα ελαιόλαδα με προέλευση από την Ισπανία (24,67 έως 26,69, 11,54 - 13,39 και 0,55 έως -2,37, αντίστοιχα).

Πίνακας IV.B.1: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση των παραμέτρων χρώματος και του Συνολικού Φαινολικού Περιεχομένου των δειγμάτων ελαιολάδου των έντεκα ποικιλιών.

	<i>ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ</i>	<i>ΓΑΛΑΝΟ</i>	<i>ΑΔΡΑΜΙΤΙΑΝΗ</i>	<i>ΕΛΙΑ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ</i>	<i>ΑΘΗΝΟΛΙΑ</i>	<i>ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ ΜΕΣΣΗΝΙΑΣ</i>	<i>ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ</i>	<i>ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ</i>	<i>ΚΟΛΟΒΗ</i>	<i>ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ</i>	<i>ΜΑΝΑΚΙ</i>
<i>L*</i>	67,14±4,55 ^B	67,80±1,93 ^B	74,45±2,03 ^E	70,95±2,50 ^D	70,37±1,99 ^{CD}	64,08±3,89 ^A	72,31±3,30 ^{DE}	66,07±2,82 ^{AB}	72,25±3,24 ^{DE}	68,07±2,62 ^{BC}	66,40±1,60 ^{AB}
<i>a*</i>	-5,84±2,90 ^E	-9,77±0,96 ^{AB}	-10,35±0,77 ^A	-7,98±1,38 ^{CD}	-9,70±0,92 ^{AB}	-5,38±2,09 ^E	-8,57±1,56 ^{BCD}	-7,21±1,98 ^D	-9,20±1,60 ^{ABC}	-7,98±1,69 ^{CD}	-4,60±2,03 ^E
<i>b*</i>	89,01±9,89 ^D	78,43±8,92 ^C	56,06±13,81 ^A	95,12±6,30 ^{CD}	77,03±7,52 ^C	92,00±5,60 ^{CD}	73,95±15,65 ^{B C}	91,96±4,54 ^{CD}	69,05±18,27 ^B	94,42±4,35 ^{CD}	98,30±1,25 ^E
<i>ΣΦΠ</i>	221,08±133,28 ^{CD E}	194,50±92,49 ^{BCD}	153,52±59,48 ^{ABC}	96,30±43,93 ^A	297,11±77,14 ^F	285,04±91,11 ^{EF}	174,16±76,52 ^{BCD}	166,40±55,33 ^{BC}	241,80±76,44 ^{DEF}	132,52±37,69 ^{A B}	192,60±52,09 ^{BCD}

^{A,B,...} Τιμές με διαφορετικούς αριθμητικούς εκθέτες στην ίδια γραμμή είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA ($p < 0.05$).

Πίνακας IV.B.2: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση των παραμέτρων χρώματος και του Συνολικού Φαινολικού Περιεχομένου των δειγμάτων ελαιολάδου των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη.

	<i>ΜΕΣΣΗΝΙΑ</i>	<i>ΗΡΑΚΛΕΙΟ</i>	<i>ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ</i>	<i>ΛΑΚΩΝΙΑ</i>
<i>L*</i>	64,08±3,89 ^A	66,38±1,47 ^A	64,56±3,11 ^A	65,22±3,52 ^A
<i>a*</i>	-5,38±2,09 ^A	-6,31±0,96 ^A	-5,98±1,43 ^A	-6,23±2,39 ^A
<i>b*</i>	92,00±5,60 ^{AB}	91,19±6,04 ^{AB}	93,72±2,36 ^B	88,24±6,56 ^A
<i>ΣΦΠ</i>	285,04±91,11 ^{BC}	324,20±134,70 ^C	186,19±59,87 ^A	242,12±65,30 ^{AB}

^{A,B,...} Τιμές με διαφορετικούς αριθμητικούς εκθέτες στην ίδια γραμμή είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA ($p < 0.05$).

IV.Γ. ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

Το φαινολικό κλάσμα του ελαιολάδου είναι στην πραγματικότητα ένα πολύπλοκο μείγμα ενώσεων, κάθε μία με διαφορετική χημική δομή που λαμβάνονται από το ελαιόλαδο έπειτα από εκχύλιση με ένα πολικό σύστημα διαλυτών, συνήθως μεθανόλη και νερό. Οι φαινολικές ενώσεις που περιέχονται στο ελαιόλαδο αυξάνουν τη σταθερότητα του ελαιολάδου κατά την αποθήκευση και θέρμανση δρώντας σαν φυσικά αντιοξειδωτικά. Επιπλέον, οι φαινολικές ενώσεις είναι οι κύριες συνεισφέρουσες στη γεύση του ελαιολάδου δίνοντας τις χαρακτηριστικές πικρές και πικάντικες νότες.

Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει τραβήξει η βιολογική δράση αυτών των ενώσεων καθώς θεωρείται ότι διαθέτουν έντονη αντιοξειδωτική ικανότητα και προσφέρουν προστασία από διάφορες ασθένειες. Καρδιαγγειακές ασθένειες και στεφανιαία νόσος σχετίζονταν πάντα με παράγοντες κινδύνου όπως η υψηλή χοληστερόλη και η αρτηριακή πίεση συνδέοντας τους παράγοντες αυτούς με την κακή διατροφή. Επιδημιολογικές μελέτες υποστηρίζουν ότι διατροφή πλούσια σε ελαιόλαδο ελαττώνει τη χοληστερίνη, προλαμβάνει καρδιαγγειακές ασθένειες, βελτιώνει τη λειτουργία του εντέρου, εξισορροπεί τα επίπεδα του σακχάρου στο αίμα και προλαμβάνει διάφορες μορφές καρκίνου (Galvano et al., 2007, Barjol, 2013).

Στο συνολικό φαινολικό περιεχόμενο του ελαιολάδου περιλαμβάνονται πέρα από τις απλές φαινόλες, φαινολικά οξέα, φλαβονοειδή, λιγνάνες, γλυκοζίτες κα. Γενικά, η ποιότητα και η ποσότητα των φαινολικών ενώσεων του ελαιολάδου εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες όπως η ποικιλία του ελαιοκάρπου, ο βαθμός ωριμότητάς του, περιβαλλοντικοί παράγοντες, καλλιεργητικές φροντίδες, συνθήκες διατήρησης του ελαιοκάρπου πριν την επεξεργασία στο ελαιοτριβείο αλλά και ο τύπος του ελαιοτριβείου (δι- ή τρι- φασικό) και οι συνθήκες που εφαρμόζονται σ' αυτό (θερμοκρασία, ποσότητα νερού), συνθήκες αποθήκευσης του ελαιολάδου (φως, θερμοκρασία, συσκευασία) (Κυριτσάκης, 2007, Cerretani et al., 2009).

Ο προσδιορισμός του συνολικού φαινολικού περιεχομένου πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Folin -Ciocalteu. Πρόκειται για φωτομετρική μέθοδο που βασίζεται στην οξείδωση των φαινολικών ενώσεων από το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του ολικού φαινολικού περιεχομένου χωρίς να γίνεται διάκριση μεταξύ μονομερών, διμερών ή μεγαλύτερων φαινολικών συστατικών. Το

κύριο αντιδραστήριο της μεθόδου, το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu, είναι διάλυμα σύνθετων πολυμερών ιόντων που σχηματίζονται από φωσφο-μολυβδαινικά ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) και φωσφο-βολφραμικά ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) ετεροπολυμερή οξέα. Τα φαινολικά ιόντα οξειδώνονται με ταυτόχρονη αναγωγή των ετεροπολυμερών οξέων. Κατά την οξείδωση των φαινολών, το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu ανάγεται προς μείγμα κυανών οξειδίων του βολφραμίου (W_8O_{23}) και του μολυβδαινίου (Mo_8O_{23}). Το σχηματιζόμενο κυανό χρώμα παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση περίπου στα 725 nm και είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων. Η αλκαλικότητα ρυθμίζεται με διάλυμα Na_2CO_3 . Οι φαινολικές ουσίες που προσδιορίζονται με τον δείκτη Folin-Ciocalteu εκφράζονται πολύ συχνά σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος (GAE).

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης έδειξαν σημαντικές διακυμάνσεις τόσο μεταξύ των ποικιλιών όσο και των περιοχών προέλευσης των ελαιόλαδων που μελετήθηκαν. Τη χαμηλότερη μέση τιμή περιεκτικότητας φαινολικών συστατικών στο σύνολο των ελαιόλαδων που μελετήθηκαν, εμφάνισαν τα δείγματα της ποικιλίας Ελιά Σαμοθράκης ($96,30 \pm 43,93$ mg GAE/kg). Ακολούθησαν τα δείγματα των ποικιλιών Τοπική Μάκρης ($132,52 \pm 37,69$ mg GAE/kg), Αδραμιτιανή ($153,52 \pm 59,48$ mg GAE/kg), Κουτσουρελιά ($166,40 \pm 55,33$ mg GAE/kg), Χοντρολιά ($174,16 \pm 76,52$ mg GAE/kg), Μανάκι ($192,60 \pm 52,09$ mg GAE/kg), Γαλανό ($194,50 \pm 92,49$ mg GAE/kg), Λαδολιά Κερκύρας ($221,08 \pm 133,28$ mg GAE/kg), Κολοβή ($241,80 \pm 76,44$ mg GAE/kg) Κορωνέικη Μεσσηνίας ($285,04 \pm 91,11$ mg GAE/kg) και Αθηνολιά ($297,11 \pm 77,14$ mg GAE/kg). Η μέση τιμή της περιεκτικότητας σε φαινολικό περιεχόμενο των δειγμάτων της ποικιλίας Αθηνολιά αποτέλεσε και την υψηλότερη μέση τιμή όσον αφορά τις ποικιλίες που μελετήθηκαν.

Εξετάζοντας τα δείγματα των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη, τα δείγματα από την Αιτωλοακαρνανία εμφάνισαν τη χαμηλότερη μέση τιμή της περιεκτικότητας φαινολικού περιεχομένου ($186,19 \pm 59,87$ mg GAE/kg). Οι μέσες τιμές των περιεκτικότητων των περιοχών Λακωνία και Μεσσηνία δεν διέφεραν σημαντικά μεταξύ τους ($242,12 \pm 65,30$ mg GAE/kg και $285,04 \pm 91,11$ mg GAE/kg, αντίστοιχα). Τέλος, η υψηλότερη μέση τιμή περιεκτικότητας φαινολικού περιεχομένου που καταγράφηκε στην παρούσα μελέτη ανήκε στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη από την περιοχή του Ηρακλείου ($324,20 \pm 134,70$ mg GAE/kg).

Στους Πίνακες IV.B.1 και IV.B.2 παρουσιάζονται οι τιμές του Συνολικού Φαινολικού Περιεχομένου κατά μέση τιμή και τυπική απόκλιση για τα δείγματα των έντεκα ποικιλιών και των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη, αντίστοιχα.

Στο Σχήμα IV.B.4 παρουσιάζεται η διακύμανση της περιεκτικότητας του Συνολικού Φαινολικού Περιεχομένου για τα δείγματα των έντεκα ποικιλιών και των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη.



Σχήμα IV.B.4: Διακύμανση του Συνολικού Φαινολικού Περιεχομένου στα δείγματα ελαιολάδου.

Βιβλιογραφικά δεδομένα, αναφορικά με την περιεκτικότητα Ελληνικών ελαιολάδων σε φαινολικό περιεχόμενο, δίνουν τιμές παρόμοιες με αυτά που καταγράφηκαν στην παρούσα μελέτη. Οι Kalogeropoulos και Tsimidou (2014), μελέτησαν το φαινολικό περιεχόμενο δειγμάτων ελαιολάδου από Ελληνικές ποικιλίες και βρήκαν ότι το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο κυμάνθηκε για την Αδραμιτιανή από 23 έως 212 mg/kg, για την Κορωνέικη από 37 έως 441mg/kg για και για την Αθηνολιά από 46 έως 641mg/kg με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα να καταγράφεται και για τις δυο τελευταίες περιπτώσεις στα δείγματα από τα Χανιά Κρήτης. Οι Blekas et al., (2002), μελέτησαν το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο δειγμάτων ελαιολάδου Ελληνικών ποικιλιών και κατέγραψαν τις ακόλουθες τιμές : για την Κορωνέικη 20-339 mg/kg, για την Αθηνολιά 65-302 mg/kg, για το Μανάκι 47-50 mg/kg, για την Κολοβή 76-138 mg/kg και για τη Χοντρολιά 51-166 mg/kg. Όσον αφορά τις ποικιλίες Χοντρολιά, Μανάκι και Κολοβή οι συγγραφείς κατέγραψαν τιμές πολύ χαμηλότερες από αυτές που καταγράφηκαν στην παρούσα μελέτη. Οι Longobardi et al., (2012), σε μια προσπάθεια χαρακτηρισμού και γεωγραφικού διαχωρισμού ελαιολάδων από τέσσερα νησιά της Δυτικής Ελλάδας (Κεφαλονιά, Κέρκυρα, Ζάκυνθος και Λευκάδα) τα οποία ανήκαν σε διαφορετικές ποικιλίες (Ασπρολιά, Κορωνέικη, Λιανολιά, Μουζολιά, Ντόπια και Θιακή) μελέτησαν μεταξύ άλλων και το συνολικό φαινολικό

περιεχόμενό τους. Οι τιμές που κατέγραψαν οι συγγραφείς κυμάνθηκαν από 109,94±58,08 mgGA/kg στα δείγματα από την Κέρκυρα έως 212,59±95,34 mgGA/kg στα δείγματα από τη Ζάκυνθο.

Ποικιλίες ελιάς για την παραγωγή ελαιολάδου που καλλιεργούνται εκτός Ελλάδας παρουσιάζουν, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, παρόμοιες τιμές περιεκτικότητας σε φαινολικό περιεχόμενο, με ελάχιστες εξαιρέσεις. Οι Kesen et al., (2013), μελέτησαν δείγματα ελαιολάδου από την Τουρκική ποικιλία Halhali και βρήκαν ότι το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο κυμάνθηκε από 90,71 έως 108,61 mg/kg. Οι Tura et al., (2008), σε μία μελέτη όπου εξέτασαν δεκαοχτώ Ιταλικές ποικιλίες κατέγραψαν περιεκτικότητες σε φαινολικό περιεχόμενο από 84,1 για την ποικιλία Trepp έως 616,5 mg/kg για την ποικιλία Mitria. Οι Ouni et al., (2011), μελέτησαν ελαιόλαδα από την ποικιλία Oueslati με προέλευση από επτά περιοχές της Τυνησίας και κατέγραψαν εξαιρετικά υψηλές τιμές, 334,81±3,29 mg/kg για τα ελαιόλαδα προερχόμενα από την περιοχή Haffouz έως 859,81±0,20 mg/kg για τα ελαιόλαδα με προέλευση από την περιοχή Jbel Rihan. Οι Τυνησιακές ποικιλίες (Issaoui et al., 2010) Chemlali και Chétoui καλλιεργημένες στο Borρά και στο Νότο της Τυνησίας, έδωσαν τιμές περιεκτικότητας σε φαινολικό περιεχόμενο με μεγάλες διακυμάνσεις όσον αφορά τις δυο αυτές περιοχές. Στο Νότο καταγράφηκαν οι χαμηλότερες περιεκτικότητες σε φαινολικό περιεχόμενο (172,5 mg/kg έναντι 274,0 mg/kg για τις ποικιλίες Chemlali και Chétoui αντίστοιχα), ενώ στο Borρά η αύξηση της περιεκτικότητας ήταν εξαιρετικά σημαντική (572,5 mg/kg έναντι 551,1 mg/kg για τις ποικιλίες Chemlali και Chétoui αντίστοιχα). Τέλος, εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα από Ισπανικές ποικιλίες, που μελετήθηκαν με σκοπό να διερευνηθεί η σχέση μεταξύ των φαινολικών συστατικών και της πιθανής αντικαρκινικής τους δράσης (Garcia-Villalba et al., 2010), κατέγραψαν τιμές περιεκτικότητας σε φαινολικό περιεχόμενο (169,80–260,98 mg/kg για την ποικιλία Picual, 102,89–109,61 mg/kg για την Arbequina, και 190,20–230,60 mg/kg για την Hojiblanca) παρόμοιες με αυτές της παρούσας μελέτης.

IV.Α. ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ

Τα πιο σημαντικά συστατικά του ελαιολάδου είναι τα τριγλυκερίδια. Αποτελούνται κυρίως από ακόρεστα αλλά και κορεσμένα λιπαρά οξέα εστεροποιημένα

σχεδόν εξολοκλήρου με ένα μόριο γλυκερόλης όπου σχηματίζονται τα τριγλυκερίδια. Σε μικρότερη έκταση βρίσκονται δι-γλυκερίδια και μονο-γλυκερίδια ενώ περιέχονται και ελευθέρα λιπαρά οξέα. Τα σημαντικότερα εξ αυτών είναι τα ακόρεστα λιπαρά οξέα καθώς αποτελούν το 75-85% του συνόλου των λιπαρών οξέων. Επιπλέον, η παρουσία των trans λιπαρών οξέων στο ελαιόλαδο πρέπει να είναι χαμηλή και το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (International Olive Oil Council, IOOC) έχει θεσπίσει όρια για τις κατηγορίες βρώσιμου ελαιολάδου σύμφωνα με τις οποίες το ποσοστό για το trans ελαϊκό οξύ (ελαϊδικό) δεν πρέπει να ξεπερνάει το 0,20% ενώ το σύνολο των trans λινελαϊκού και trans λινολενικού δεν θα πρέπει να ξεπερνάει το 0,50% (IOOC, 2015).

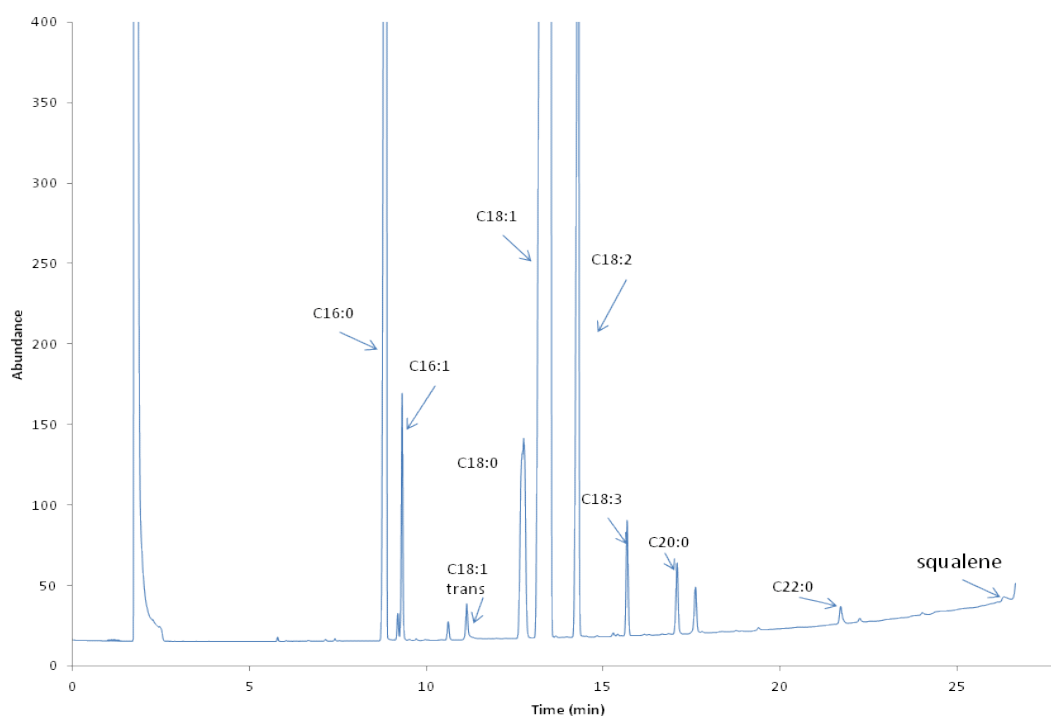
Το ποσοστό του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα εξαρτάται σημαντικά και από την ποικιλία και το βαθμό ωριμότητας του ελαιοκάρπου αλλά και από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες αναπτύσσεται το ελαιόδεντρο (Boskou et al., 2006a), ενώ σύμφωνα με τους Stefanoudaki et al., (1999), η σύσταση σε λιπαρά οξέα θα μπορούσε να θεωρηθεί ως δείκτης αυθεντικότητας του ελαιολάδου. Σύμφωνα με τους Boskou et al., (2006a), Ελληνικά, Ιταλικά και Ισπανικά ελαιόλαδα εμφανίζουν χαμηλές περιεκτικότητες σε λινελαϊκό και παλμιτικό οξύ και υψηλή σε ελαϊκό, σε αντίθεση με ελαιόλαδα από την Τυνησία που εμφανίζουν το ακριβώς αντίθετο μοτίβο, με αποτέλεσμα την κατηγοριοποίηση των ελαιολάδων σε δυο τύπους με βάση τα παραπάνω.

Το ελαιόλαδο είναι μια πολύ καλή πηγή σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα, γεγονός που το καθιστά πολύτιμο ανάμεσα σε άλλα φυτικά έλαια. Είναι το βασικό στοιχείο της Μεσογειακής Διατροφής, ενώ σύμφωνα με έρευνες παρουσιάζει σημαντικά οφέλη για την υγεία (Owen et al., 2004, Galvano et al., 2007). Σύμφωνα με τους Reboledo-Rodríguez et al., (2015), το σύνολο των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων (MUFA, Mono-Unsaturated Fatty Acids), αποτελεί σημαντική ένδειξη τόσο της θρεπτικής αξίας του ελαιολάδου αλλά και της οξειδωτικής του σταθερότητας, ενώ συνδέεται και με την πικρή γεύση που παρουσιάζει. Το σύνολο των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων του ελαιολάδου (PUFA, Poly-Unsaturated Fatty Acids), περιλαμβάνει τα πολύτιμα για την υγεία ωμέγα-3 και ωμέγα-6 λιπαρά (λινολενικό και λινελαϊκό οξύ αντίστοιχα) καθώς ο ανθρώπινος οργανισμός αδυνατεί να τα συνθέσει λόγω της απουσίας απαραίτητων ενζύμων, γεγονός που καθιστά απαραίτητη τη λήψη τους μέσω της διατροφής. Επιπλέον, ο λόγος των μονοακόρεστων προς πολυακόρεστα λιπαρά οξέα ($\frac{\Sigma MUFA}{\Sigma PUFA}$) αλλά και ο λόγος ελαϊκού προς λινελαϊκό οξύ ($\frac{C_{18:1}}{C_{18:2}}$) επηρεάζουν τα οργανοληπτικά

χαρακτηριστικά του ελαιολάδου και την ποιότητα του καθώς υψηλές τιμές αυτών δηλώνουν την αντίστασή του στην οξείδωση (Reboredo-Rodríguez et al., 2015).

Εξετάστηκαν εννέα λιπαρά οξέα παλμιτικό (C16:0), παλμιτελαϊκό (C16:1), στεατικό (C18:0), ελαϊκό (C18:1), ελαϊδικό (C18:1 trans), λινελαϊκό (C18:2), λινολενικό (C18:3), αραχιδικό (C20:0) και βεγενικό οξύ (C22:0). Τα χρωματογράφημα των λιπαρών οξέων που λήφθηκαν από τα δείγματα ελαιολάδου ήταν ποιοτικά όμοια.

Στους Πίνακες IV.Δ.1 και IV.Δ.2 παρουσιάζεται το περιεχόμενο ποσοστό σε λιπαρά οξέα των ελαιολάδων των έντεκα ποικιλιών και των τεσσάρων περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη κατά μέσο και τυπική απόκλιση. Στο Σχήμα IV.Δ.1 παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό χρωματογράφημα λιπαρών οξέων όπου φαίνεται η σειρά με την οποία εκλούνται. Τελευταίο και μετά τους μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων εκλούεται και το σκουαλένιο.



Σχήμα IV.Δ.1: Χρωματογράφημα Λιπαρών Οξέων και Σκουαλενίου δείγματος ελαιολάδου της ποικιλίας Λαδολιά Κερκύρας.

Πίνακας IV.Α.1: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση της σύστασης των λιπαρών οξέων (% ποσοστό επί του συνόλου των λιπαρών οξέων) και του περιεχομένου σκουαλένιου (% ποσοστό) των δειγμάτων ελαιολάδου των έντεκα ποικιλιών.

	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	ΓΑΛΑΝΟ	ΑΔΡΑΜΙΤΙΑΝΗ	ΕΛΙΑ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ ΜΕΣΣΗΝΙΑΣ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ	ΚΟΛΟΒΗ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ	ΜΑΝΑΚΙ
C16:0 (παλμιτικό)	14,30±1,42 ^E	11,19±0,74 ^{BC}	12,49±0,37 ^D	9,29±0,31 ^A	12,32±0,47 ^D	12,36±0,56 ^D	12,40±0,80 ^D	11,53±0,74 ^B	9,72±0,60 ^A	9,62±0,52 ^A	10,74±1,11 ^B
C16:1 (παλμιτελαϊκό)	1,32±0,31 ^E	0,68±0,17 ^B	0,68±0,09 ^B	0,34±0,06 ^A	0,86±0,09 ^C	0,83±0,09 ^C	1,08±0,26 ^D	0,89±0,12 ^C	0,44±0,08 ^A	0,42±0,10 ^A	0,58±0,24 ^B
C18:1trans (ελαϊδικό)	0,17±0,08 ^{BC}	0,08±0,01 ^A	0,34±0,10 ^D	0,10±0,04 ^A	0,36±0,07 ^D	0,18±0,11 ^C	0,09±0,01 ^A	0,12±0,06 ^{AB}	0,16±0,13 ^{BC}	0,10±0,04 ^{AB}	0,06±0,01 ^A
C18:0 (στεατικό)	2,09±0,44 ^A	3,13±0,37 ^F	3,10±0,28 ^F	2,52±0,41 ^{BC}	2,94±0,12 ^{EF}	2,73±0,19 ^{CDE}	2,35±0,22 ^B	2,92±0,37 ^{EF}	2,66±0,18 ^{CD}	2,75±0,15 ^{DE}	2,81±0,17 ^{DE}
C18:1 (ελαϊκό)	70,61±1,76 ^A	76,08±0,95 ^{CDE}	70,13±1,28 ^A	75,28±1,63 ^C	75,73±0,93 ^{CD}	76,61±1,16 ^{DE}	73,40±2,89 ^B	77,04±1,18 ^E	75,28±0,91 ^C	75,32±1,32 ^C	72,93±2,11 ^B
C18:2 (λινελαϊκό)	10,20±0,69 ^{CD}	7,69±0,57 ^B	11,97±1,23 ^F	11,14±1,48 ^{EF}	6,66±0,59 ^A	6,06±0,69 ^A	9,43±2,16 ^C	6,28±0,92 ^A	10,35±0,56 ^{DE}	10,53±1,22 ^{DE}	11,85±1,41 ^F
C18:3 (λινολενικό)	0,84±0,07 ^E	0,57±0,07 ^B	0,74±0,08 ^D	0,90±0,05 ^F	0,65±0,10 ^C	0,72±0,05 ^D	0,74±0,08 ^D	0,71±0,08 ^D	0,91±0,07 ^F	0,82±0,03 ^E	0,51±0,04 ^A
C20:0 (αραχιδικό)	0,42±0,04 ^{AB}	0,53±0,03 ^E	0,52±0,03 ^E	0,40±0,03 ^A	0,45±0,04 ^{BCD}	0,48±0,04 ^D	0,46±0,03 ^{BCD}	0,46±0,12 ^{CD}	0,44±0,02 ^{ABC}	0,41±0,01 ^A	0,47±0,02 ^{CD}
C22:0 (βεχενικό)	0,05±0,03 ^D	0,05±0,01 ^C _D	0,03±0,01 ^{AB}	0,04±0,01 ^{AB}	0,03±0,01 ^A	0,04±0,01 ^{ABC}	0,06±0,01 ^D	0,04±0,00 ^{BC}	0,04±0,01 ^{BC}	0,03±0,01 ^{AB}	0,05±0,01 ^D
C18:1/C18:2	6,96±0,62 ^{AB}	9,95±0,86 ^D	5,93±0,69 ^A	6,88±0,97 ^{AB}	11,47±1,21 ^C	12,82±1,56 ^F	8,21±2,03 ^C	12,51±1,82 ^F	7,29±0,44 ^{BC}	7,27±1,01 ^{BC}	6,24±0,91 ^{AB}
ΣMUFA	72,10±1,55 ^A	76,85±0,90 ^{CDE}	71,14±1,19 ^A	75,72±1,66 ^C	76,95±0,92 ^{DEF}	77,62±1,15 ^{EF}	74,57±2,68 ^B	78,06±1,10 ^F	75,88±0,88 ^{CD}	75,84±1,33 ^{CD}	73,57±1,95 ^B
ΣPUFA	11,04±0,72 ^D	8,26±0,55 ^B	12,71±1,26 ^F	12,04±1,49 ^{EF}	7,31±0,57 ^A	6,77±0,69 ^A	10,17±2,15 ^C	6,99±0,96 ^A	11,26±0,57 ^{DE}	11,35±1,23 ^{DE}	12,36±1,42 ^F
ΣMUFA/ΣPUFA	6,57±0,56 ^{AB}	9,34±0,74 ^D	5,65±0,63 ^A	6,38±0,85 ^{AB}	10,60±1,00 ^E	11,59±1,29 ^F	7,68±1,76 ^C	11,36±1,54 ^{EF}	6,76±0,39 ^B	6,78±0,89 ^B	6,04±0,85 ^{AB}
Σκουαλένιο	0,37±0,11 ^{AB}	0,83±0,08 ^F	0,42±0,07 ^B	0,78±0,07 ^{EF}	0,28±0,09 ^A	0,59±0,08 ^C	0,67±0,28 ^{CD}	0,64±0,11 ^{CD}	0,32±0,04 ^A	0,70±0,04 ^{DE}	0,63±0,10 ^{CD}

^{A,B,...} Τιμές με διαφορετικούς αριθμητικούς εκθέτες στην ίδια γραμμή είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA ($p < 0.05$).

Πίνακας IV.Α.2: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση της σύστασης των λιπαρών οξέων (% ποσοστό επί του συνόλου των λιπαρών οξέων) και του περιεχομένου σκουαλενίου (% ποσοστό) των δειγμάτων ελαιολάδου των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη.

	ΜΕΣΣΗΝΙΑ	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ	ΛΑΚΩΝΙΑ
C16:0 (παλμιτικό)	12,36±0,56 ^A	12,08±0,30 ^A	12,21±0,63 ^A	12,45±0,77 ^A
C16:1 (παλμιτελαϊκό)	0,83±0,09 ^B	0,76±0,03 ^A	0,93±0,07 ^C	0,88±0,12 ^{BC}
C18:1trans (ελαϊδικό)	0,18±0,11 ^C	0,11±0,04 ^A	0,13±0,06 ^{AB}	0,17±0,10 ^{AB}
C18:0 (στεατικό)	2,73±0,19 ^A	3,01±0,12 ^B	2,77±0,21 ^A	2,70±0,21 ^A
C18:1 (ελαϊκό)	76,61±1,16 ^B	75,45±0,76 ^A	76,55±0,91 ^B	76,12±1,30 ^{AB}
C18:2 (λινελαϊκό)	6,06±0,69 ^A	7,33±0,74 ^C	6,15±0,90 ^A	6,47±0,65 ^A
C18:3 (λινολενικό)	0,72±0,05 ^A	0,72±0,02 ^A	0,74±0,04 ^A	0,70±0,08 ^A
C20:0 (αραχιδικό)	0,48±0,04 ^A	0,51±0,01 ^B	0,49±0,02 ^A	0,47±0,02 ^A
C22:0 (βεχενικό)	0,04±0,01 ^A	0,04±0,01 ^A	0,04±0,01 ^A	0,03±0,01 ^A
C18:1/C18:2	12,82±1,56 ^B	10,40±1,12 ^A	12,69±1,82 ^B	11,89±1,40 ^B
Σ _{MUFA}	77,62±1,15 ^B	76,31±0,75 ^A	77,60±0,84 ^B	77,17±1,21 ^B
Σ _{PUFA}	6,77±0,69 ^A	8,05±0,73 ^B	6,89±0,91 ^A	7,17±0,64 ^A
Σ _{MUFA} /Σ _{PUFA}	11,59±1,29 ^B	9,56±0,93 ^A	11,43±1,49 ^B	10,85±1,13 ^B
Σκουαλένιο	0,59±0,08 ^B	0,45±0,07 ^A	0,61±0,04 ^B	0,49±0,13 ^A

^{A,B,...} Τιμές με διαφορετικούς αριθμητικούς εκθέτες στην ίδια γραμμή είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA ($p < 0.05$).

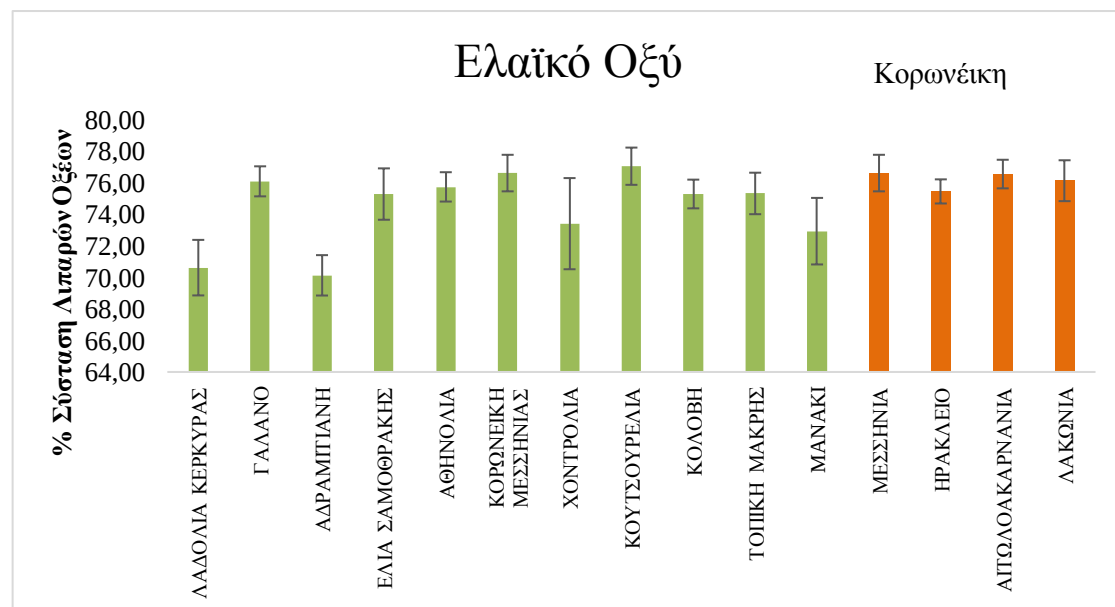
Οι περιεκτικότητες των λιπαρών οξέων παρουσίασαν σημαντικές διακυμάνσεις μεταξύ των μελετώμενων ποικιλιών. Τα λιπαρά οξέα με το μεγαλύτερο ποσοστό σε όλα τα ελαιόλαδα που εξετάστηκαν ήταν το στεατικό, λινελαϊκό, παλμιτικό και ελαϊκό, ενώ τα υπόλοιπα λιπαρά οξέα προσδιορίστηκαν σε χαμηλά ποσοστά. Ακόμα μελετήθηκαν οι λόγοι των συνόλων των μονοακόρεστων προς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα αλλά και ο λόγος του ελαϊκού προς το λινελαϊκό οξύ.

Στα δείγματα των έντεκα ποικιλιών, η μέση τιμή του περιεχόμενου στεατικού οξέος κυμάνθηκε από $2,09\% \pm 0,44$ στα δείγματα της ποικιλίας Λαδολιά Κερκύρας έως $3,13\% \pm 0,37$ στα δείγματα της ποικιλίας Γαλανό. Ακολούθως, η μέση τιμή του περιεχόμενου λινελαϊκού οξέος κυμάνθηκε από $6,06\% \pm 0,69$ στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη Μεσσηνίας έως $11,97\% \pm 1,23$ στα δείγματα της ποικιλίας Αδραμιτιανή, ενώ το περιεχόμενο σε παλμιτικό οξύ κυμάνθηκε από $9,29\% \pm 0,31$ στην ποικιλία Ελιά Σαμοθράκης έως $14,30\% \pm 1,42$ στα δείγματα της ποικιλίας Λαδολιά Κερκύρας. Επιπλέον, όσον αφορά στο ελαϊκό οξύ, το μεγαλύτερο ποσοτικά λιπαρό οξύ του ελαιολάδου, κυμάνθηκε από $70,13\% \pm 1,28$ στα δείγματα της ποικιλίας Αδραμιτιανή έως $77,04\% \pm 1,18$ στα δείγματα της ποικιλίας Κουτσουρελιά. Η παρουσία του ελαϊδικού οξέος, trans- ελαϊκό οξύ, στα δείγματα των έντεκα ποικιλιών ήταν επίσης σημαντική, η χαμηλότερη μέση τιμή του καταγράφηκε στα δείγματα της ποικιλίας Μανάκι ($0,06\% \pm 0,01$) ενώ τα δείγματα των ποικιλιών Αδραμιτιανή και Αθηνολιά κατέγραψαν τιμές ($0,34\% \pm 0,10$ και $0,36\% \pm 0,07$, αντίστοιχα) οι οποίες υπερέβησαν το όριο ($\leq 0,20\%$) του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου (IOOC, 2015). Τέλος, όσον αφορά στους λόγους μονοακόρεστων προς πολυακόρεστα λιπαρά οξέα αλλά και ελαϊκού προς λινελαϊκό οξύ τις χαμηλότερες μέσες τιμές εμφάνισαν τα δείγματα της ποικιλίας Αδραμιτιανή ($5,65 \pm 0,63$ και $5,93 \pm 0,69$, αντίστοιχα) ενώ τις υψηλότερες τα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη Μεσσηνίας ($11,59 \pm 1,29$ και $12,82 \pm 1,56$, αντίστοιχα).

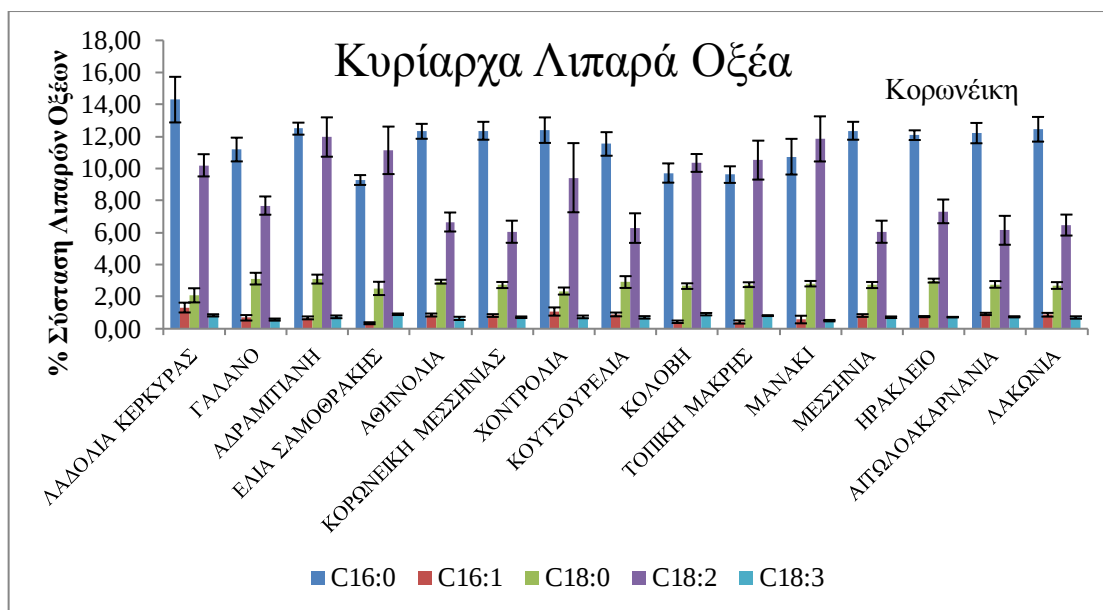
Τέλος, στα δείγματα ελαιολάδου των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη, οι διακυμάνσεις των ποσοστών των λιπαρών οξέων ήταν μικρές. Συγκεκριμένα, η μέση τιμή ποσοστού σε περιεχόμενο στεατικό οξύ κυμάνθηκε από $2,70\% \pm 0,21$ στα δείγματα με προέλευση από τη Λακωνία έως $3,01\% \pm 0,12$ στα δείγματα από το Ηράκλειο. Το λινελαϊκό οξύ κυμάνθηκε από $6,06\% \pm 0,69$ στα δείγματα από τη Μεσσηνία έως $7,33\% \pm 0,74$ στα δείγματα από το Ηράκλειο τα οποία εμφάνισαν και τη χαμηλότερη μέση τιμή ποσοστού σε παλμιτικό ($12,08\% \pm 0,30$) ενώ την

υψηλότερη εμφάνισαν τα δείγματα με προέλευση από τη Λακωνία ($12,45\% \pm 0,77$). Τέλος, το ελαϊκό οξύ δεν παρουσίασε σημαντικές διακυμάνσεις μεταξύ των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη με τη χαμηλότερη μέση τιμή ποσοστού να καταγράφεται στα δείγματα από το Ηράκλειο ($75,45\% \pm 0,76$). Τα δείγματα των υπολοίπων περιοχών κατέγραψαν παρόμοιες μέσες τιμές (Λακωνία $76,12\% \pm 1,30$ και Αιτωλοακαρνανία $76,55\% \pm 0,91$) ενώ η υψηλότερη μέση τιμή ελαϊκού οξέος καταγράφηκε στα δείγματα από τη Μεσσηνία ($76,61\% \pm 1,16$). Επιπλέον, το Ηράκλειο και η Μεσσηνία εμφάνισαν τη χαμηλότερη ($0,11\% \pm 0,04$) και την υψηλότερη ($0,18\% \pm 0,11$) μέση τιμή του ελαϊδικού οξέος, αντίστοιχα. Σταθερότητα παρατηρήθηκε και στους λόγους μονο- προς πολυακόρεστα λιπαρά οξέα και ελαϊκού προς λινελαϊκό οξύ στα δείγματα, με εξαίρεση τα δείγματα από το Ηράκλειο καθώς εμφάνισαν σχετικά χαμηλές μέσες τιμές ($9,56 \pm 0,93$ και $10,40 \pm 1,12$, αντίστοιχα). Τα δείγματα των υπολοίπων περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη κυμάνθηκαν σε παρόμοια επίπεδα με τα δείγματα από τη Μεσσηνία να εμφανίζουν τις υψηλότερες μέσες τιμές των λόγων ($11,59 \pm 1,29$ και $12,82 \pm 1,56$, αντίστοιχα).

Στα Σχήματα IV.Δ.2 και IV.Δ.3 παρουσιάζεται η διακύμανση της ποσοστιαίας σύστασης του ελαϊκού και των κυρίαρχων λιπαρών οξέων αντίστοιχα, στα δείγματα ελαιολάδου των έντεκα ποικιλιών και στις περιοχές προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη.



Σχήμα IV.Δ.2: Διακύμανση της ποσοστιαίας σύστασης του ελαϊκού οξέος στα δείγματα ελαιολάδου.



Σχήμα IV.Α.3: Διακύμανση της ποσοστιαίας σύστασης των κυρίαρχων λιπαρών οξέων στα δείγματα ελαιολάδου.

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης συμφωνούν απόλυτα με βιβλιογραφικά δεδομένα σύμφωνα με τα οποία η σύσταση των λιπαρών οξέων επηρεάζεται σημαντικά από την ποικιλία του ελαιοκάρπου. Αντίθετα, τα αποτελέσματα που προέκυψαν αναφορικά με την περιοχή προέλευσης του ελαιολάδου βρίσκονται εν μέρει σε αντίθεση με τη βιβλιογραφία, καθώς έδειξαν ότι η σύσταση των λιπαρών οξέων δεν παρουσίασε σημαντικές μεταβολές στις διαφορετικές περιοχές προέλευσης.

Οι Stefanoudaki et al., (1999), μελέτησαν το προφίλ των λιπαρών οξέων δυο ποικιλιών (Κορωνέικη και Μαστοειδή) από την Κρήτη αλλά από διαφορετικές παραγωγικές ζώνες. Οι ερευνητές παρατήρησαν ότι τα δείγματα Κορωνέικης εμφάνισαν υψηλότερα ποσοστά ελαϊκού οξέος και χαμηλότερα παλμιτικού και λινελαϊκού σε σύγκριση με τα δείγματα της ποικιλίας Μαστοειδούς. Επιπλέον, παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά στη σύσταση των λιπαρών οξέων αναφορικά με την περιοχή προέλευσης τόσο της ποικιλίας Κορωνέικη όσο και της Μαστοειδούς. Συγκεκριμένα, στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη υπήρξαν σημαντικές διαφορές στις συγκεντρώσεις του παλμιτικού, του παλμιτελαϊκού, του στεατικού, του ελαϊκού και του λινελαϊκού οξέος, ενώ στα δείγματα της ποικιλίας Μαστοειδούς μεταξύ άλλων υπήρξαν διαφορές στις συγκεντρώσεις του παλμιτικού, του παλμιτελαϊκού, του στεατικού, του λινολενικού και του βεχενικού οξέος. Και στις δυο περιπτώσεις η συγκέντρωση του παλμιτελαϊκού οξέος μειώθηκε σημαντικά με την αύξηση του υψόμετρου.

Οι Longobardi et al., (2012), παρατήρησαν σημαντικές μεταβολές στη σύσταση των λιπαρών οξέων ελαιόλαδων από τέσσερα νησιά της Δυτικής Ελλάδας (Κεφαλονιά, Κέρκυρα, Ζάκυνθος και Λευκάδα). Τα ελαιόλαδα αυτά ανήκαν στις ποικιλίες Ασπρολιά, Κορωνέικη, Λιανολιά, Μουζολιά, Ντόπια και Θιακή και διαχωρίστηκαν με βάση τη γεωγραφική τους προέλευση. Τα κυρίαρχα λιπαρά οξέα ήταν το παλμιτικό, στεατικό, λινελαϊκό και ελαϊκό οξύ. Μεταξύ αυτών, σημαντικές ήταν οι διαφορές που παρατηρήθηκαν στο παλμιτικό (από 11,70%±0,50 στη Λευκάδα έως 13,47%±1,35 στην Κέρκυρα), στο λινελαϊκό (από 7,95%±1,70 στην Κεφαλονιά έως 9,21%±1,70 στην Κέρκυρα) και στο ελαϊκό οξύ (από 71,76%±2,47 στην Κέρκυρα έως 73,32%±2,62 στην Λευκάδα).

Οι Reboredo-Rodriguez et al., (2015), μελέτησαν δυο γνωστές Ισπανικές ποικιλίες, τις Arbequina και Picual ως προς τη σύσταση των λιπαρών οξέων τους, αλλά και τη διαφοροποίηση της σύστασης αυτής όταν οι ελαιόκαρποι τους αναμιγνύονται σε μικρό ποσοστό με την ποικιλία, γνωστή ως Local από την περιοχή Γαλικία της Βορειοδυτικής Ισπανίας. Όσον αφορά στη σύσταση των λιπαρών οξέων των ελαιόλαδων που προήλθαν από την επεξεργασία ελαιοκάρπων 100% από τις αντίστοιχες ποικιλίες, παρατήρησαν σημαντικές διαφορές. Η μικρότερη συγκέντρωση του ελαϊκού οξέος καταγράφηκε στην ποικιλία Local (71,07%±0,04) και ακολούθησαν οι ποικιλίες Arbequina (76,09%±0,11) και Picual (82,61%±0,004), ενώ σημαντικές ήταν και οι διαφοροποιήσεις του παλμιτικού (Picual: 9,72%±0,02, Arbequina: 11,47%±0,11 και Local: 12,90%±0,01), παλμιτελαϊκού (Picual: 0,72%±0,01, Arbequina: 0,77%±0,01 και Local: 1,28%±0,02) και λινελαϊκού οξέος (Picual: 2,85%±0,01, Arbequina: 7,30%±0,01 και Local: 10,51%±0,00). Τέλος, διαφοροποιήσεις κατέγραψαν και οι λόγοι μονο- προς πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (Local: 6,4, Arbequina: 9,8 και Picual: 24) και ελαϊκό προς λινελαϊκό οξύ (Local: 6,8, Arbequina: 10,4 και Picual: 29).

Οι D' Imperio et al., (2007), μελέτησαν ένα σχετικά μεγάλο όγκο δειγμάτων ελαιόλαδων από είκοσι δυο ποικιλίες από τη Σικελία σε διάρκεια εννέα ετών (1004 δείγματα). Όσον αφορά στην ποικιλία προέλευσης αξιόλογες ήταν οι διαφοροποιήσεις του ελαϊκού και λινελαϊκού οξέος για τις έξι κύριες ποικιλίες της περιοχής (Biancolilla, Cerasuolo, Minuta, Ogliarola messinese, Santagatese και Tonda iblea). Σημαντική ήταν η παρατήρηση των ερευνητών ότι ποικιλίες που παρουσιάζουν ομοιότητες στη σύσταση των λιπαρών οξέων πιθανόν να διαθέτουν παρόμοιο γενότυπο, γεγονός που

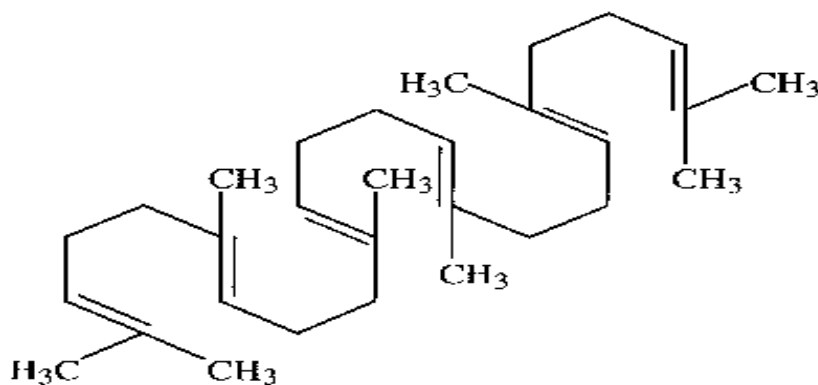
τους βοήθησε σε συνδυασμό με το στατιστικό μοντέλο που χρησιμοποίησαν (Principal Component Analysis) να κατατάζουν ελαιόλαδα με άγνωστη προέλευση.

Οι Ouni et al., (2011), μελέτησαν την επίδραση της γεωγραφικής προέλευσης στη σύσταση των λιπαρών οξέων ελαιολάδων της Τυνησιακής ποικιλίας Oueslati. Οι διαφορές μεταξύ των επικρατέστερων λιπαρών οξέων, ελαϊκού (από 68,15%±0,96 στην περιοχή Haffouz έως 74,73%±1,31 στην περιοχή Jbel Rihan), λινελαϊκού (από 6,72%±0,73 στην περιοχή Jbel Rihan έως 14,94%±0,59 στην Haffouz) και παλμιτικού οξέος (από 12,45%±0,15 στην περιοχή Sfax έως 15,26%±2,23 στην Jbel Rihan), ήταν σημαντικές μεταξύ των έξι μελετώμενων περιοχών και πιθανόν να οφείλονται σε επίδραση περιβαλλοντικών παραγόντων αλλά και ωριμότητας του ελαιοκάρπου.

Τέλος, η επίδραση της περιοχής προέλευσης ελαιολάδων μελετήθηκε και από τους Issaoui et al., (2010). Τα ελαιόλαδα που εξέτασαν ανήκαν στις ποικιλίες Chetaoui και Chemlali με προέλευση τη Βόρεια και τη Νότια Τυνησία. Οι ερευνητές παρατήρησαν ότι η ανάλυση της σύνθεσης των λιπαρών οξέων έδειξε μεγάλες διαφορές για τα δείγματα από την ποικιλία Chemlali μεταξύ της Νότιας και της Βόρειας Τυνησίας (παλμιτικό 18,4 έναντι 10,6%, παλμιτελαϊκό 2,8 έναντι 0,3%, στεατικό 1,9 έναντι 3,1%, ελαϊκό 54,6 έναντι 66,8% και λινελαϊκό οξύ 20,1 έναντι 15,8% για τη Νότια και τη Βόρεια Τυνησία αντίστοιχα) σε σύγκριση με τα δείγματα της ποικιλίας Chetaoui όπου οι διακυμάνσεις ήταν ελάχιστες.

IV.E. ΣΚΟΥΑΛΕΝΙΟ

Το σκουαλένιο είναι ένας τριτερπενικός υδρογονάνθρακας (Σχήμα IV.E.1) και αποτελεί την κυρίαρχη ένωση του ασαπωνοποίητου κλάσματος (40% κατά βάρος) του ελαιολάδου. Αποτελεί την πρόδρομη ένωση για τη βιοσύνθεση των στερολών και παρουσιάζει έντονη αντικαρκινική δράση και κυρίως δρα προστατευτικά έναντι του καρκίνου του μαστού. Επιδημιολογικές μελέτες έδειξαν ότι γυναίκες από την Ελλάδα οι οποίες κατανάλωναν ελαιόλαδο περισσότερο από μια φορά την ημέρα είχαν 25% λιγότερες πιθανότητες να εμφανίσουν καρκίνο του μαστού. Επιπλέον, το σκουαλένιο παρουσιάζει και προστατευτική δράση έναντι των καρδιαγγειακών παθήσεων δρώντας ως φυσικό αντιοξειδωτικό παρά το γεγονός ότι η αντιοξειδωτική του δράση περιγράφεται ως χαμηλή (Newark, 1997, Beltrán et al., 2016).



Σχήμα IV.E.1: Δομή του σκουαλένιου (Κυριτσάκης, 2007).

Το σκουαλένιο συμβάλλει στη σταθερότητα του ελαιολάδου όταν αυτό εκτίθεται στο φως αλλά φαίνεται να μην έχει προστατευτική δράση κατά την αποθήκευσή του στο σκοτάδι και σε θερμοκρασία δωματίου (Psomiadou και Tsimidou, 1999). Το ελαιόλαδο περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό σκουαλένιου με περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 136 έως 708 mg/100g ελαίου, συγκριτικά με τα υπόλοιπα φυτικά έλαια και βρίσκεται σε μεγαλύτερες ποσότητες στο «εξαιρετικά παρθένο» ελαιόλαδο (Κυριτσάκης, 2007). Η διακύμανση της περιεκτικότητας του σκουαλένιου πιθανόν να οφείλεται σε παράγοντες όπως η ποικιλία και η ωριμότητα του ελαιοκάρπου αλλά και οι κλιματολογικές συνθήκες και το σύστημα εκχύλισης ελαιολάδου, ενώ έρευνες έχουν δείξει ότι η περιεκτικότητα του σκουαλένιου μειώνεται με την αύξηση της ωριμότητας του ελαιοκάρπου (Giacometti και Milin, 2001, Samaniego-Sanchez et al., 2010, Laroussi-Mezghani et al., 2015).

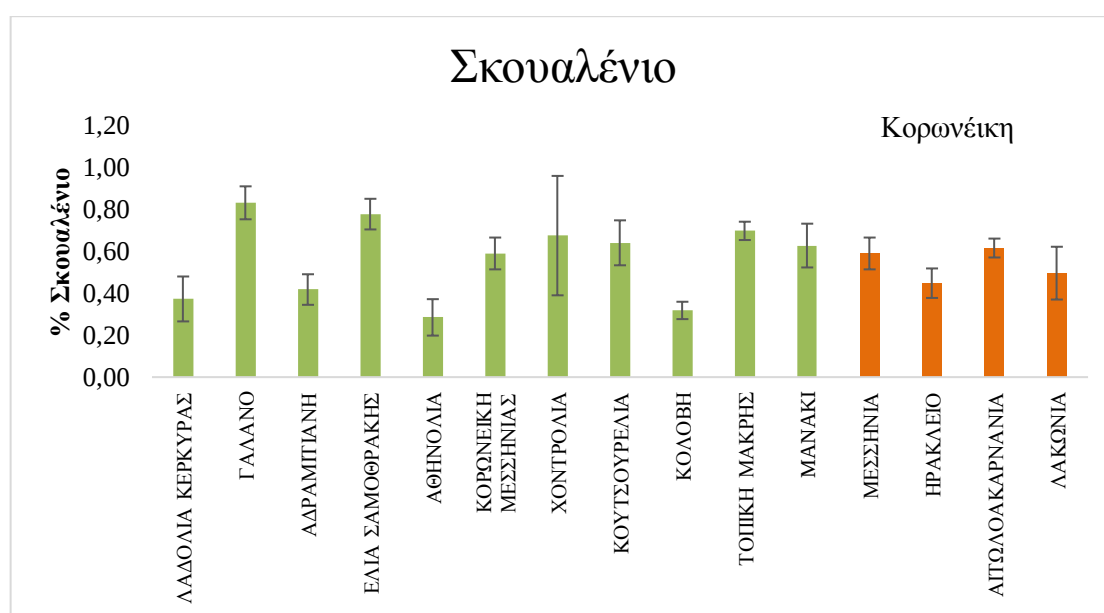
Στους Πίνακες IV.Δ.1 και IV.Δ.2 παρουσιάζονται τα ποσοστά του περιεχόμενου σκουαλένιου στα δείγματα ελαιολάδου των έντεκα ποικιλιών και των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη, κατά μέσο όρο και τυπική απόκλιση.

Το ποσοστό του περιεχόμενου σκουαλένιου στα δείγματα των έντεκα ποικιλιών εμφάνισε σημαντικές διακυμάνσεις. Συγκεκριμένα, τα χαμηλότερα ποσοστά σε σκουαλένιο εμφάνισαν τα δείγματα της ποικιλίας Αθηνολιά ($0,28\% \pm 0,09$), Κολοβή ($0,32\% \pm 0,04$), Λαδολιά Κερκύρας ($0,37\% \pm 0,11$), Αδραμιτιανή ($0,42\% \pm 0,07$) και Κορωνέικη Μεσσηνίας ($0,59\% \pm 0,08$). Οι μέσες τιμές των ποσοστών σε σκουαλένιο των υπολοίπων ποικιλιών κυμάνθηκαν σε σταθερά μεταξύ τους επίπεδα (Μανάκι $0,63\% \pm 0,10$, Κουτσουρελιά $0,64\% \pm 0,11$ και Χοντρολιά $0,67\% \pm 0,28$), ενώ την υψηλότερη μέση τιμή ποσοστού κατέγραψαν τα δείγματα της ποικιλίας Τοπική

Μάκρης ($0,70\% \pm 0,04$). Οι υψηλότερες μέσες τιμές σε σκουαλένιο καταγράφηκαν στα δείγματα των ποικιλιών Ελιά Σαμοθράκης ($0,78\% \pm 0,07$) και Γαλανό ($0,83\% \pm 0,08$).

Τέλος, όσον αφορά στα δείγματα ελαιολάδου των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη όπως φαίνεται και στο Σχήμα IV.E.2 τη χαμηλότερη μέση τιμή εμφάνισαν τα δείγματα από το Ηράκλειο ($0,45\% \pm 0,07$) και ακολούθησαν με μικρή διαφορά τα δείγματα από τη Λακωνία ($0,49\% \pm 0,13$). Την υψηλότερη μέση τιμή ποσοστού σε σκουαλένιο εμφάνισαν τα δείγματα με προέλευση από την Αιτωλοακαρνανία ($0,61\% \pm 0,04$).

Στο Σχήμα IV.E.2 παρουσιάζεται η διακύμανση του ποσοστού του περιεχόμενου σκουαλένιου στα δείγματα ελαιολάδου.



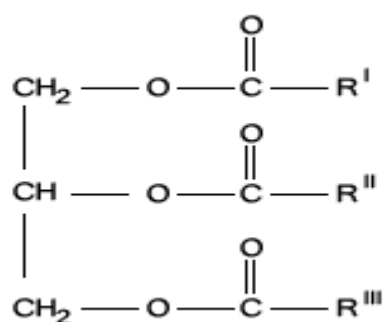
Σχήμα IV.E.2: Διακύμανση του ποσοστού Σκουαλένιου στα δείγματα ελαιολάδου.

Τα βιβλιογραφικά δεδομένα τα οποία είναι διαθέσιμα σχετικά με το σκουαλένιο, στο μεγαλύτερο μέρος τους εξετάζουν τη σύνδεση μεταξύ της περιεκτικότητάς του με παράγοντες όπως ο βαθμός ωριμότητας του ελαιοκάρπου, κλιματολογικές συνθήκες και οι καλλιεργητικές πρακτικές, καθιστώντας δύσκολη την εκτίμηση της διακύμανσης του ελαιολάδου σε σκουαλένιο αναφορικά με την ποικιλία προέλευσης (Beltrán et al., 2016). Οι Laroussi-Mezghani et al., (2015), μελέτησαν τα χαρακτηριστικά έξι Τυνησιακών ποικιλιών ως προς τη σύνθεση των λιπαρών οξέων και άλλων μικροσυστατικών, μεταξύ αυτών και το σκουαλένιο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ποσοστό του σκουαλένιου διαφέρει σημαντικά σε δείγματα ελαιολάδου διαφορετικών ποικιλιών (Chemchali 0,68%, Oueslati 0,52%, Chetoui και Zarrazi

0,46%, Chemlali Sfax και Zalmati 0,28%). Επιπλέον, οι Beltrán et al., (2016), μελέτησαν το περιεχόμενο σε σκουαλένιο είκοσι οκτώ ποικιλιών από τη Παγκόσμια Συλλογή Γενετικού Υλικού Ελιάς (World Olive Germplasm Collection) η οποία βρίσκεται στην Κόρδοβα της Ισπανίας και θεωρείται ως το σημείο αναφοράς ως προς τη συλλογή ποικιλιών ελιάς. Οι ερευνητές κατέγραψαν σημαντικές διακυμάνσεις μεταξύ των μελετώμενων ποικιλιών με το εύρος να κυμαίνεται από 110 mg/100g στην ποικιλία Picual έως 839 mg/100g στην ποικιλία Castellana και οι δυο με προέλευση την Ισπανία. Στην μελέτη αυτή δεν εξετάστηκαν Ελληνικές ποικιλίες. Τέλος, οι Laroussi-Mezghani et al., (2015), αφού μελέτησαν τα χαρακτηριστικά οκτώ αυτόχθονων Τυνησιακών ποικιλιών (Chemchali, Chemlali Sfax, Chemlali Zarzis, Chetoui, Oueslati, Sayali, Zalmati και Zarrazi) δύο διαδοχικών ετών καλλιέργειας, κατέγραψαν σημαντικές διακυμάνσεις στην περιεκτικότητα του σκουαλένιου με την χαμηλότερη τιμή να καταγράφουν τα δείγματα της ποικιλίας Chemlali Zarzis (2,00 g/kg) και την υψηλότερη τα δείγματα της ποικιλίας Sayali (5,37 g/kg). Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μελέτη των μικροσυστατικών του ελαιολάδου, συμπεριλαμβανομένου και του σκουαλένιου, φαίνεται να είναι ένα αποτελεσματικό εργαλείο για την εξακρίβωση της αυθεντικότητας των ελαιόλαδων.

IV.ΣΤ. ΤΡΙΓΛΥΚΕΡΙΔΙΑ

Το ελαιόλαδο αποτελείται κατά 98% από τριγλυκερίδια, δηλαδή εστέρες της γλυκερόλης με λιπαρά οξέα (Σχήμα IV.ΣΤ.1).



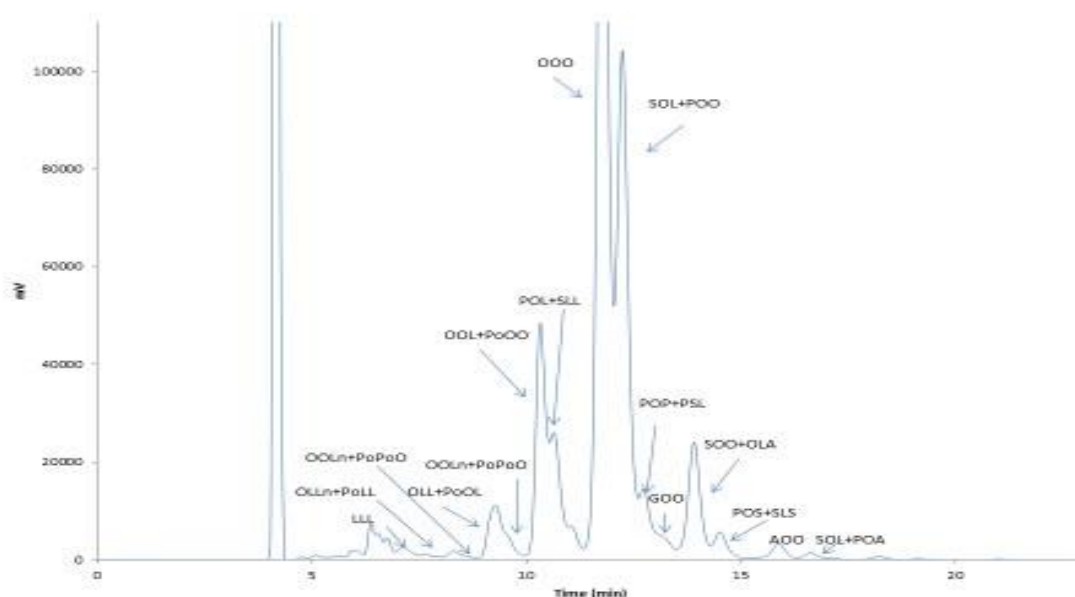
Σχήμα IV.ΣΤ.1: Δομή τριγλυκεριδίου (Κυριτσάκης, 2007).

Τα επικρατέστερα εξ αυτών είναι η τριελαΐνη (OOO), η παλμιτοδιελαΐνη (POO), η λινολεϋλοδιελαΐνη (OOL), η παλμιτολινολεϋλοελαΐνη (POL) και η

στεατοδιελαΐνη (SOO). Είναι χαρακτηριστικό ότι τα κύρια τριγλυκερίδια του ελαιολάδου είναι αυτά στα οποία απαντά το ελαϊκό οξύ και αποτελούν το 70-80% του βάρους του ελαιολάδου και επειδή αυτά είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου, το ελαιόλαδο παραμένει σε υγρή μορφή σε θερμοκρασία δωματίου (Κυριτσάκης, 2007).

Τα χρωματογραφήματα των τριγλυκεριδίων που λήφθηκαν από τα δείγματα ελαιολάδου ήταν ποιοτικά όμοια. Στο Σχήμα IV.ΣΤ.2 παρουσιάζεται η σειρά έκλουσης των τριγλυκεριδίων ή των μειγμάτων αυτών η οποία καθορίζεται από τον ισοδύναμο αριθμό άνθρακα ECN και είναι η ακόλουθη: ECN42 (LLL, OLLn+PoLL, PLLn) < ECN44 (OLL+PoOL, OOLn+PoPoO) < ECN46 (OOL+PoOO, POL+SLL) < ECN48 (OOO, SOL+POO, POP+PSL) < ECN50 (GOO, SOO+OLA, POS+SLS) < ECN52 (AOO, SOS+POA).

Στο χρωματογράφημα καταγράφηκαν 15 κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν στα 25 τριγλυκερίδια που ταυτοποιήθηκαν : LLL, OLLn, PoLL, PLLn, OLL, PoOL, OOLn, PoPoO, OOL, PoOO, POL, SLL, OOO, SOL, POO, POP, PSL, GOO, SOO, OLA, POS, SLS, AOO, SOS, POA.



Σχήμα IV.ΣΤ.2: Χρωματογράφημα τριγλυκεριδίων και των μειγμάτων αυτών (δείγμα Λαδολιά Κέρκυρας).

Στους Πίνακες IV.ΣΤ.1 και IV.ΣΤ.2 παρουσιάζεται η μέση τιμή και τυπική απόκλιση της εκατοστιαίας σύστασης των τριγλυκεριδίων, των δειγμάτων ελαιολάδου.

Πίνακας IV.ΣΤ.1: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση της εκατοστιαίας σύστασης των τριγλυκεριδίων (% επί του συνόλου των τριγλυκεριδίων) των δειγμάτων ελαιολάδου των έντεκα ποικιλιών.

	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ	ΓΑΛΑΝΟ	ΛΑΡΑΜΙΤΙΑΝΗ	ΕΛΙΑ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ	ΑΘΗΝΟΛΙΑ	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ ΜΕΣΣΗΝΙΑΣ	ΧΟΝΤΡΟΛΙΑ	ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΛΙΑ	ΚΟΛΟΒΗ	ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ	ΜΑΝΑΚΙ
LLL	0,17±0,17 ^C	0,05±0,03 ^{AB}	0,08±0,07 ^{AB}	0,10±0,09 ^{AB}	0,08±0,05 ^{AB}	0,04±0,03 ^A	0,12±0,14 ^{BC}	0,09±0,05 ^{AB}	0,06±0,02 ^{AB}	0,07±0,04 ^{AB}	0,09±0,07 ^{AB}
OLLn+PoLL	0,46±0,28 ^{DE}	0,22±0,03 ^A	0,47±0,11 ^{DE}	0,56±0,13 ^F	0,23±0,04 ^{AB}	0,25±0,05 ^{AB}	0,38±0,14 ^{CD}	0,22±0,08 ^A	0,48±0,06 ^{DE}	0,49±0,10 ^{EF}	0,33±0,08 ^{BC}
PLLn	0,26±0,33 ^{BC}	0,06±0,01 ^A	0,28±0,54 ^C	0,15±0,03 ^{ABC}	0,07±0,02 ^{AB}	0,09±0,05 ^{ABC}	0,13±0,05 ^{ABC}	0,16±0,39 ^{ABC}	0,13±0,03 ^{ABC}	0,14±0,04 ^{ABC}	0,14±0,12 ^{ABC}
OLL+PoOL	4,04±0,56 ^C	2,76±0,25 ^A	3,73±0,50 ^{BC}	4,61±0,58 ^D	2,66±0,25 ^A	2,46±0,21 ^A	3,41±0,72 ^B	2,48±0,52 ^A	4,39±0,33 ^D	4,00±0,32 ^C	3,73±0,59 ^{BC}
OOLn+PoPoO	1,41±0,22 ^{CDE}	0,71±0,07 ^A	2,60±1,50 ^F	1,37±0,49 ^{BCDE}	0,79±0,10 ^{AB}	0,82±0,12 ^{ABC}	1,35±0,69 ^{BCD} _E	1,14±1,42 ^{ABCD}	1,16±0,19 ^{ABCD}	1,57±0,58 ^{DE}	1,79±0,52 ^E
OOL+PoOO	13,97±0,52 ^C	12,36±0,64 ^B	15,01±1,40 ^D	16,17±1,27 ^E	10,67±0,68 ^A	9,86±0,77 ^A	13,67±1,88 ^C	10,61±1,26 ^A	16,08±0,88 ^E	15,37±1,10 ^{DE}	17,33±1,40 ^F
POL+SLL	10,57±1,27 ^D	6,11±0,50 ^{AB}	9,86±1,66 ^D	6,40±0,53 ^{AB}	6,67±0,47 ^B	5,73±0,59 ^A	8,07±1,84 ^C	5,65±1,01 ^A	6,47±0,61 ^{AB}	6,41±0,55 ^{AB}	7,97±1,23 ^C
OOO	34,11±2,87 ^A	42,79±1,84 ^{CD}	33,90±1,96 ^A	42,65±2,12 ^{CD}	40,99±1,77 ^C	42,85±1,87 ^{CD}	39,05±4,25 ^B	44,01±2,09 ^C	42,64±1,57 ^{CD}	42,76±1,74 ^{CD}	38,55±2,95 ^B
SOL+POO	24,65±1,40 ^E	22,83±1,23 ^C	22,39±0,58 ^C	18,91±1,03 ^A	25,29±0,76 ^{EF}	25,74±0,75 ^F	23,20±1,45 ^{CD}	23,80±1,21 ^D	19,00±0,86 ^A	19,51±0,99 ^{AB}	19,99±0,91 ^B
POP+PSL	4,38±0,70 ^F	2,79±0,38 ^C	3,11±0,39 ^D	1,94±0,19 ^A	3,63±0,35 ^E	3,66±0,26 ^E	3,39±0,51 ^{DE}	3,12±0,41 ^D	2,06±0,30 ^A	2,14±0,37 ^{AB}	2,39±0,44 ^B
GOO	0,89±0,69 ^{AB}	0,92±0,06 ^{AB}	0,91±0,13 ^{AB}	0,97±0,13 ^{AB}	1,00±0,16 ^B	0,73±0,08 ^A	0,80±0,37 ^A	0,73±0,12 ^{AB}	0,86±0,15 ^{AB}	0,79±0,08 ^{AB}	0,74±0,19 ^A
SOO+OLA	3,32±1,09 ^A	5,79±0,61 ^G	5,30±0,57 ^{EF}	4,51±0,57 ^{BC}	5,46±0,24 ^{FG}	5,23±0,29 ^{DEF}	4,23±0,71 ^B	5,44±0,69 ^{FG}	4,77±0,36 ^{CD}	4,87±0,20 ^{CDE}	4,86±0,46 ^{CDE}
POS+SLS	0,98±0,22 ^{BC}	1,31±0,16 ^E	1,30±0,22 ^E	0,82±0,12 ^A	1,41±0,09 ^E	1,32±0,10 ^E	1,08±0,20 ^{CD}	1,29±0,19 ^E	0,96±0,16 ^{BC}	0,94±0,07 ^B	1,10±0,05 ^D
AOO	0,58±0,19 ^A	0,92±0,06 ^F	0,83±0,07 ^D	0,63±0,09 ^{AB}	0,74±0,07 ^D	0,87±0,05 ^{EF}	0,79±0,16 ^{DE}	0,87±0,09 ^{EF}	0,72±0,07 ^{CD}	0,66±0,06 ^{BC}	0,74±0,10 ^{CD}
SOS+POA	0,22±0,09 ^A	0,39±0,05 ^{EF}	0,22±0,08 ^A	0,22±0,09 ^A	0,31±0,07 ^{BCD}	0,35±0,05 ^{DEF}	0,33±0,10 ^{CDE}	0,40±0,12 ^F	0,23±0,07 ^A	0,27±0,05 ^{ABC}	0,25±0,02 ^{AB}
ECN42	0,88±0,63 ^E	0,33±0,06 ^A	0,84±0,53 ^E	0,81±0,13 ^{DE}	0,39±0,10 ^{AB}	0,38±0,07 ^{AB}	0,63±0,27 ^{BCD} _E	0,47±0,42 ^{ABC}	0,67±0,08 ^{CDE}	0,71±0,16 ^{CDE}	0,56±0,21 ^{ABCD}
ECN44	5,44±0,67 ^C	3,47±0,27 ^A	6,33±1,29 ^D	5,97±0,93 ^{CD}	3,45±0,30 ^A	3,28±0,30 ^A	4,76±1,30 ^B	3,62±1,29 ^A	5,55±0,39 ^C	5,57±0,72 ^C	5,52±0,99 ^C
ECN46	24,54±1,34 ^E	18,47±0,88 ^C	24,87±3,00 ^E	22,58±1,75 ^D	17,3±1,06 ^{BC}	15,59±1,31 ^A	21,74±3,59 ^D	16,26±2,10 ^{AB}	22,55±1,13 ^D	21,78±1,45 ^D	25,29±2,15 ^E
ECN48	63,14±1,94 ^B	68,41±1,60 ^D	59,40±1,90 ^A	63,49±3,07 ^B	69,90±1,20 ^{DE}	72,24±1,81 ^F	65,64±4,94 ^C	70,93±1,60 ^{EF}	63,71±1,08 ^B	64,42±2,30 ^{BC}	60,93±2,80 ^A
ECN50	5,20±1,06 ^A	8,02±0,72 ^F	7,51±0,78 ^{DEF}	6,29±0,62 ^{BC}	7,87±0,38 ^{EF}	7,28±0,34 ^D	6,11±0,82 ^B	7,46±0,85 ^{DE}	6,59±0,57 ^{BC}	6,60±0,28 ^{BC}	6,70±0,69 ^C
ECN52	0,80±0,27 ^A	1,30±0,11 ^F	1,05±0,15 ^{CD}	0,85±0,17 ^{AB}	1,05±0,13 ^{CD}	1,22±0,09 ^{EF}	1,12±0,25 ^{DE}	1,27±0,20 ^F	0,94±0,13 ^{BC}	0,93±0,10 ^{ABC}	0,99±0,11 ^{CD}

^{A,B,...} Τιμές με διαφορετικούς αριθμητικούς εκθέτες στην ίδια γραμμή είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA (p<0.05).

Πίνακας IV.ΣΤ.2: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση της εκατοστιαίας σύστασης των τριγλυκεριδίων (% επί του συνόλου των τριγλυκεριδίων) των δειγμάτων ελαιολάδου των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη.

	<i>ΜΕΣΣΗΝΙΑ</i>	<i>ΗΡΑΚΛΕΙΟ</i>	<i>ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ</i>	<i>ΛΑΚΩΝΙΑ</i>
<i>LLL</i>	0,04±0,03 ^A	0,11±0,03 ^B	0,09±0,03 ^B	0,10±0,08 ^B
<i>OLLn+PoOL</i>	0,25±0,05 ^A	0,32±0,04 ^B	0,31±0,20 ^B	0,24±0,07 ^A
<i>PLLn</i>	0,09±0,05 ^A	0,09±0,02 ^A	0,11±0,08 ^A	0,13±0,14 ^A
<i>OLL+PoOL</i>	2,46±0,21 ^A	3,00±0,21 ^B	2,58±0,50 ^A	2,59±0,28 ^A
<i>OOLn+PoPoO</i>	0,82±0,12 ^A	0,81±0,12 ^A	0,93±0,11 ^A	0,84±0,15 ^A
<i>OOL+PoOO</i>	9,86±0,77 ^A	11,35±0,84 ^C	9,93±0,63 ^A	10,47±0,65 ^B
<i>POL+SLL</i>	5,73±0,59 ^A	6,43±0,44 ^C	5,80±0,47 ^{AB}	6,21±0,77 ^{BC}
<i>OOO</i>	42,85±1,87 ^B	41,42±1,39 ^A	42,98±1,49 ^B	41,89±2,14 ^{AB}
<i>SOL+POO</i>	25,74±0,75 ^B	24,48±0,50 ^A	25,20±1,21 ^B	25,34±1,12 ^B
<i>POP+PSL</i>	3,66±0,26 ^B	3,34±0,14 ^A	3,56±0,40 ^{AB}	3,70±0,45 ^B
<i>GOO</i>	0,73±0,08 ^B	0,59±0,09 ^A	0,75±0,08 ^B	0,78±0,18 ^B
<i>SOO+OLA</i>	5,23±0,29 ^A	5,54±0,12 ^B	5,23±0,34 ^A	5,15±0,32 ^A
<i>POS+SLS</i>	1,32±0,10 ^A	1,37±0,07 ^A	1,30±0,07 ^A	1,39±0,26 ^A
<i>AOO</i>	0,87±0,05 ^A	0,88±0,04 ^A	0,85±0,03 ^A	0,85±0,16 ^A
<i>SOS+POA</i>	0,35±0,05 ^B	0,26±0,18 ^A	0,38±0,03 ^B	0,33±0,07 ^B
<i>ECN42</i>	0,38±0,07 ^A	0,52±0,06 ^B	0,51±0,27 ^B	0,46±0,20 ^{AB}
<i>ECN44</i>	3,28±0,30 ^A	3,81±0,27 ^B	3,52±0,56 ^A	3,43±0,35 ^A
<i>ECN46</i>	15,59±1,31 ^A	17,79±1,25 ^C	15,73±0,97 ^A	16,69±1,31 ^B
<i>ECN48</i>	72,24±1,81 ^C	69,24±1,76 ^A	71,74±1,47 ^B	70,94±1,76 ^{BC}
<i>ECN50</i>	7,28±0,34 ^A	7,50±0,22 ^A	7,28±0,36 ^A	7,32±0,58 ^A
<i>ECN52</i>	1,22±0,09 ^A	1,14±0,21 ^A	1,23±0,06 ^A	1,18±0,18 ^A

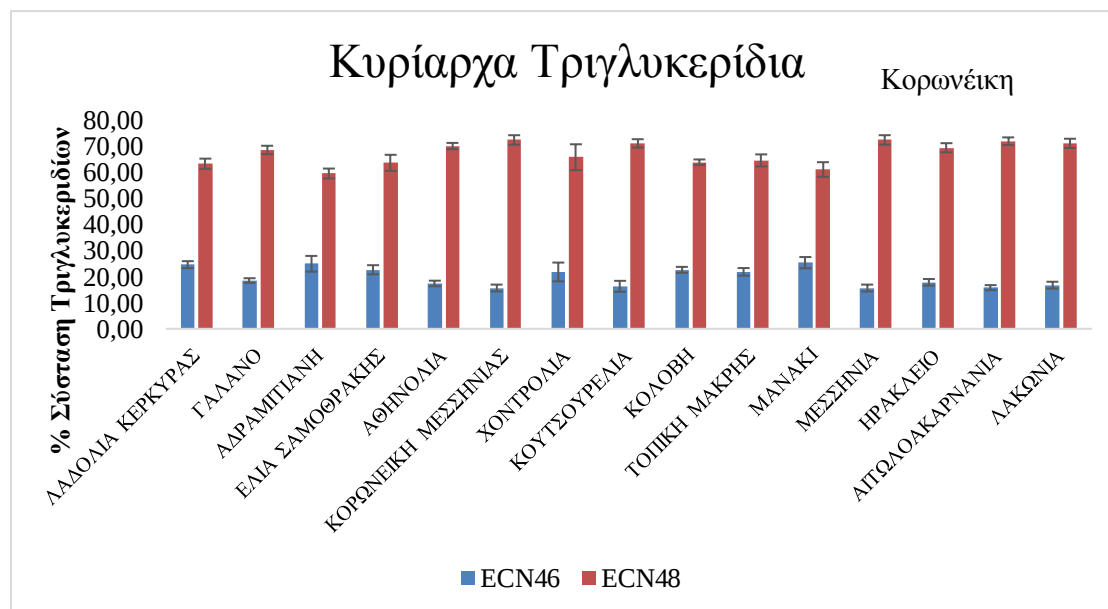
^{A,B,...} Τιμές με διαφορετικούς αριθμητικούς εκθέτες στην ίδια γραμμή είναι στατιστικά σημαντικές όπως προκύπτει από την εφαρμογή της ANOVA ($p<0.05$).

Τα σημαντικότερα τριγλυκερίδια είναι τα ακόλουθα: OOO, SOL+POO, OOL+PoOO, POL+SLL, SOO+OLA, POP+PSL, τα οποία εμφανίζουν και τα μεγαλύτερα ποσοστά, γεγονός που εξηγείται από την παρουσία του ελαϊκού οξέος σ' αυτά. Αναλυτικότερα, στα δείγματα των ποικιλιών, τα τριγλυκερίδια POP+PSL κυμάνθηκαν από $1,94\% \pm 0,19$ στα δείγματα της ποικιλίας Ελιά Σαμοθράκης έως $4,38\% \pm 0,70$ στα δείγματα της ποικιλίας Λαδολιά Κερκύρας. Ακολούθησαν τα SOO+OLA τα οποία κατέγραψαν μέσες τιμές που κυμάνθηκαν από $3,32\% \pm 1,09$ στα δείγματα της Λαδολιάς Κερκύρας έως $5,79\% \pm 0,61$ στα δείγματα της ποικιλίας Γαλανό και τα POL+SLL που κυμάνθηκαν από $5,73\% \pm 0,59$ στην Κορωνέικη Μεσσηνίας έως $10,57\% \pm 1,27$ στην Λαδολιά Κερκύρας. Η λινελαϊνοδιελαΐνη (OOL) αποτελεί το τρίτο σημαντικότερο τριγλυκερίδιο του ελαιολάδου και εμφανίζει κοινή κορυφή στο χρωματογράφημα με την παλμιτελαϊνοδιελαΐνη (PoOO). Η μέση τιμή του μείγματος OOL+PoOO βρέθηκε να κυμαίνεται από $9,86\% \pm 0,77$ στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη Μεσσηνίας έως $17,33\% \pm 1,40$ στα δείγματα της ποικιλίας Μανάκι. Το δεύτερο σημαντικότερο τριγλυκερίδιο του ελαιολάδου είναι η παλμιτοδιελαΐνη (POO) η οποία εμφανίζεται σαν μείγμα με τη στεατοελαϊνολινελαΐνη (SOL). Το ποσοστό του μείγματος SOL+ POO κυμάνθηκε από $18,91\% \pm 1,03$ στα δείγματα της ποικιλίας Ελιά Σαμοθράκης έως $25,74\% \pm 0,75$ στα δείγματα της Κορωνέικης Μεσσηνίας. Τέλος, το σημαντικότερο τριγλυκερίδιο και αυτό που εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό στο ελαιόλαδο είναι η τριελαΐνη (OOO) η οποία κυμάνθηκε από $33,90\% \pm 1,96$ στα δείγματα της ποικιλίας Αδραμιτιανή έως $44,01\% \pm 2,09$ στα δείγματα της ποικιλίας Κουτσουρελιά. Οι ομάδες των τριγλυκεριδίων με ECN44, ECN46, ECN48 και ECN50 παρουσίασαν τα υψηλότερα ποσοστά σ' όλα τα δείγματα των ελαιολάδων που μελετήθηκαν. Στα δείγματα ελαιολάδου των έντεκα ποικιλιών οι ομάδες των τριγλυκεριδίων αυξήθηκαν σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά: ECN44 ($3,28\% \pm 0,30$ έως $6,33\% \pm 1,29$ στην Κορωνέικη Μεσσηνίας και την Αδραμιτιανή, αντίστοιχα), ECN50 ($5,20\% \pm 1,06$ έως $7,87\% \pm 0,38$ στην Λαδολιά Κερκύρας και την Αθηνολιά, αντίστοιχα), ECN46 ($15,59\% \pm 1,31$ έως $25,29\% \pm 2,15$ στην Κορωνέικη Μεσσηνίας και το Μανάκι, αντίστοιχα) και ECN48 ($59,40\% \pm 1,90$ έως $72,24\% \pm 1,81$ στην Αδραμιτιανή και την Κορωνέικη Μεσσηνίας, αντίστοιχα).

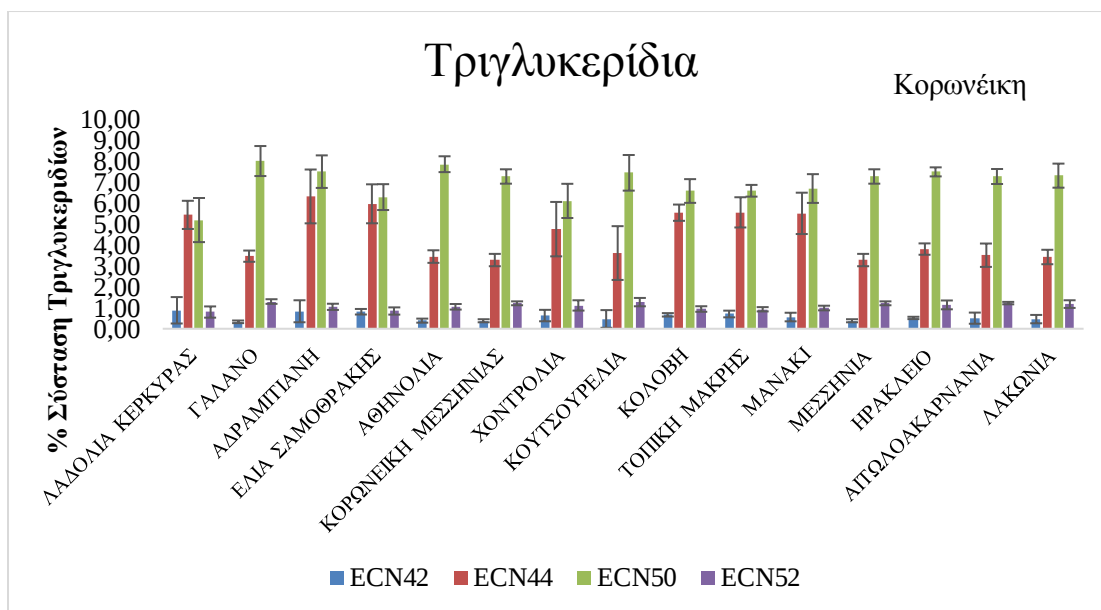
Τέλος, όσον αφορά στα δείγματα ελαιολάδου των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη τα τριγλυκερίδια δεν παρουσίασαν αξιολογες μεταβολές. Τα

σημαντικότερα εξ αυτών SOL+POO και OOO παρέμειναν σε σταθερά επίπεδα με εξαίρεση το μείγμα OOL+PoOO, όπου παρουσίασε κάποια μεταβολή μεταξύ των περιοχών προέλευσης. Συγκεκριμένα, το μείγμα τριγλυκεριδίων OOL+PoOO κυμάνθηκε από $9,86\% \pm 0,77$ στα δείγματα από την περιοχή της Μεσσηνίας έως $11,35\% \pm 0,84$ στα δείγματα από το Ηράκλειο. Το μείγμα SOL+POO κυμάνθηκε από $24,48\% \pm 0,50$ στα δείγματα του Ηρακλείου έως $25,74\% \pm 0,75$ στα δείγματα από την Μεσσηνία ενώ η τριελαΐνη (OOO) κυμάνθηκε από $41,42\% \pm 1,39$ στα δείγματα Κορωνέικης από το Ηράκλειο έως $42,98\% \pm 1,49$ στα δείγματα από την Αιτωλοακαρνανία. Σε σταθερά επίπεδα μεταξύ των περιοχών προέλευσης κυμάνθηκαν και οι ομάδες τριγλυκεριδίων, ECN44 ($3,28\% \pm 0,30$ έως $3,81\% \pm 0,27$ στη Μεσσηνία και το Ηράκλειο, αντίστοιχα), ECN50 ($7,28\% \pm 0,34$ έως $7,50\% \pm 0,22$ στη Μεσσηνία και το Ηράκλειο, αντίστοιχα), ECN46 ($15,59\% \pm 1,31$ έως $17,79\% \pm 1,25$ στη Μεσσηνία και το Ηράκλειο, αντίστοιχα) και ECN48 ($69,24\% \pm 1,76$ έως $72,24\% \pm 1,81$ στο Ηράκλειο και τη Μεσσηνία, αντίστοιχα).

Στα Σχήματα IV.ΣΤ.3 και IV.ΣΤ.4 παρουσιάζεται η διακύμανση των κυρίαρχων και των υπολοίπων τριγλυκεριδίων αντίστοιχα, ομαδοποιημένων ως προς τον ισοδύναμο αριθμό ατόμων άνθρακα των δειγμάτων ελαιολάδου.



Σχήμα IV.ΣΤ.3: Διακύμανση των ομάδων τριγλυκεριδίων ECN 46 και ECN 48 των δειγμάτων ελαιολάδου.



Σχήμα IV.ΣΤ.4: Διακύμανση των ομάδων τριγλυκεριδίων ECN 42, ECN 44, ECN 50 και ECN 52 των δειγμάτων ελαιολάδου.

Οι Aranda et al., (2004), μελέτησαν τα χαρακτηριστικά του παρθένου ελαιολάδου της ποικιλίας Cornicabra και τη συνέκριναν με άλλες Ισπανικές ποικιλίες. Οι διαφοροποιήσεις που καταγράφηκαν από τους ερευνητές στα τριγλυκερίδια του ελαιολάδου ήταν και εδώ σημαντικές. Αναφορικά με τα κυριότερα τριγλυκερίδια του ελαιολάδου, το μείγμα SOL+POO κατέγραψε τις ακόλουθες τιμές: $20,1\% \pm 1,63$ στην ποικιλία Hojiblanca, $20,8\% \pm 1,33$ στην Cornicabra, $22,8\% \pm 1,37$ στην Picual και τέλος την υψηλότερη $23,2\% \pm 0,89$ στην Arbequina. Η τριελαΐνη (OOO) εμφάνισε το χαμηλότερο ποσοστό στην ποικιλία Arbequina ($35,5\% \pm 2,61$) και ακολούθησαν με σειρά αυξανόμενου ποσοστού οι ποικιλίες Hojiblanca ($45,4\% \pm 2,94$), Picual ($48,5\% \pm 1,63$) και Cornicabra ($51,7\% \pm 1,84$). Όσον αφορά τις ομάδες τριγλυκεριδίων, τα μεγαλύτερα ποσοστά καταγράφηκαν στις ομάδες ECN46 (από $12,5\% \pm 1,33$ για την Picual έως $25,4\% \pm 1,45$ για την Arbequina) και ECN48 (από $62,7\% \pm 2,06$ για την Picual έως $74,7\% \pm 1,62$ για την Cornicabra).

Τέλος, οι Haddada et al., (2007), σε μια προσπάθεια περιγραφής της σύνθεσης ελαιόλαδων από έξι Τυνησιακές ποικιλίες, μελέτησαν μεταξύ άλλων και τα τριγλυκερίδια αυτών. Το μείγμα των POL+SLL εμφάνισε τιμές σχετικά υψηλότερες σε σχέση με αυτές της παρούσας μελέτης (Regregui: $12,05\% \pm 0,04$, Rekhami: $14,07\% \pm 0,15$, Jarbouï: $8,71\% \pm 0,02$, Neb Jmel: $7,63\% \pm 0,06$, Chetoui: $7,22\% \pm 0,01$ και Ain Jarboua: $7,76\% \pm 0,06$), ενώ όσον αφορά στη τριελαΐνη (OOO) οι τιμές που

καταγράφηκαν ήταν αρκετά χαμηλότερες (Regregui: 25,54%±0,002, Rekhami: 21,70%±0,05, Jarbou: 34,07%±0,05, Neb Jmel: 39,37%±0,04, Chetoui: 39,03%±0,05 και Ain Jarboua: 37,23%±0,07).

Οι Stefanoudaki et al., (1997), μελέτησαν τις ποικιλίες Κορωνέικη και Μαστοειδή με προέλευση από διαφορετικές περιοχές των Χανίων της Κρήτης. Τα ποσοστά των κυριότερων τριγλυκεριδίων εμφάνισαν αξιόλογες διαφοροποιήσεις μεταξύ των δύο ποικιλιών. Το μείγμα τριγλυκεριδίων SOL+POO κυμάνθηκε από 20,1%±0,554 στα δείγματα της ποικιλίας Μαστοειδούς έως 24,6%±0,428 στην Κορωνέικη, ενώ η τριελαΐνη (OOO) κυμάνθηκε από 41,20%±0,364 στην Κορωνέικη έως 52,0%±0,397 στη Μαστοειδή. Επιπλέον, χαρακτηριστικό είναι ότι και στην παρούσα μελέτη ομάδες τριγλυκεριδίων με ECN42 και ECN52 κυμάνθηκαν σε πολύ χαμηλά ποσοστά.

Τα ανωτέρω βιβλιογραφικά δεδομένα είναι σε συμφωνία με αυτά της παρούσας μελέτης όπου καταγράφηκαν αξιόλογες διακυμάνσεις στη σύσταση των τριγλυκεριδίων δειγμάτων ελαιολάδου από διαφορετικές ποικιλίες. Οι διαφοροποιήσεις αυτές δείχνουν σημαντική επίδραση της ποικιλίας της ελιάς στη σύσταση των τριγλυκεριδίων του ελαιολάδου.

Όσον αφορά στην επίδραση της περιοχής προέλευσης οι Stefanoudaki et al., (1997), ανέφεραν σημαντικές διαφοροποιήσεις στη σύσταση των τριγλυκεριδίων των μονοποικιλιακών ελαιολάδων από διαφορετικές περιοχές. Συγκεκριμένα, το ποσοστό της τριελαΐνης (OOO) για την Κορωνέικη κυμάνθηκε από 41,20%±0,364 έως 50,06%±0,385, ενώ το ποσοστό του μείγματος τριγλυκεριδίων SOL+POO κυμάνθηκε από 23,1%±0,420 έως 24,6%±0,428. Τα δεδομένα αυτά βρίσκονται σε μερική αντίθεση με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης όπου δεν καταγράφηκε σημαντική επίδραση της περιοχής προέλευσης στη σύσταση των τριγλυκεριδίων.

IV.Z. ΠΤΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Το ξεχωριστό άρωμα και η γεύση του ελαιολάδου είναι το αποτέλεσμα ενός πολύπλοκου συνδυασμού ενώσεων, πτητικών και μη πτητικών, καθεμία από τις οποίες βρίσκονται σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις. Σύμφωνα με τους Angerosa et al., (2004), οι πτητικές και μη πτητικές ενώσεις υπάρχουν στον ελαιόκαρπο και περνάνε στο ελαιόλαδο κατά τη διαδικασία της μηχανικής εκχύλισης. Οι μη πτητικές ενώσεις

είναι κάποιες φαινολικές ενώσεις οι οποίες διεγείρουν τους γευστικούς υποδοχείς και τις ελεύθερες απολήξεις του τρίδυμου νεύρου προκαλώντας την αίσθηση του πικρού και την καυστικότητα ή αλλιώς την πικάντικη γεύση. Από την άλλη πλευρά, οι πτητικές ενώσεις διεγείρουν τους οσφρητικούς υποδοχείς και είναι υπεύθυνοι για το συνολικό άρωμα του ελαιολάδου.

Οι πτητικές ενώσεις εξαρτώνται κυρίως από την ποιότητα του ελαιολάδου αλλά και από την ποικιλία της ελιάς, τις κλιματολογικές και εδαφολογικές συνθήκες στις οποίες αναπτύχθηκε και από το βαθμό ωρίμανσης του ελαιοκάρπου. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση των αρωματικών συστατικών στο ελαιολάδο σημειώνεται την περίοδο κατά την οποία ο καρπός από το έντονο πράσινο χρώμα περνά στο ελαφρώς μελανό/ιώδες. Στα πτητικά συστατικά που συνεισφέρουν στο άρωμα του ελαιολάδου συγκαταλέγονται αλδεΐδες, αλκοόλες, κετόνες και υδρογονάνθρακες και είναι το αποτέλεσμα μιας αλληλουχίας ενζυμικών αντιδράσεων που καθορίζονται από τη θερμοκρασία και το pH (Κυριτσάκης, 2007). Οι ενώσεις που βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία στο ελαιολάδο και συμβάλλουν θετικά στα άρωμά του είναι ενώσεις με πέντε (C5) και έξι άτομα άνθρακα (C6) και κυρίως οι γραμμικές κορεσμένες και ακόρεστες C6 αλδεΐδες που αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος του πτητικού κλάσματος ενός υψηλής ποιότητας ελαιολάδου (έως και 75%). Οι C6 αλκοόλες και αλδεΐδες σχετίζονται με τη «γλυκύτητα» του αρώματος και οι C5 συμβάλλουν επίσης θετικά παρέχοντας την αίσθηση του «πικάντικου» που σχετίζεται με την πικράδα. Ακόμα, οι C5-C7 κετόνες, συνδέονται επίσης με τα θετικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου (Kalua et al., 2007). Άλλες ενώσεις που συνεισφέρουν στο άρωμα όπως οι C7-C11 μονοακόρεστες αλδεΐδες ή οι C6-C10 διενάλες ή οι C5 διακλαδισμένες αλδεΐδες και αλκοόλες αλλά και μερικές C8 κετόνες οι οποίες μπορούν να φτάσουν σε υψηλές συγκεντρώσεις επηρεάζουν αρνητικά τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου. Οι C5 και C6 ενώσεις παράγονται ενζυμικά από πολυακόρεστα λιπαρά οξέα μέσω μιας πορείας γνωστής και ως πορεία της λιποξυγενάσης και οι συγκεντρώσεις τους εξαρτώνται σημαντικά από το επίπεδο και τη δραστηριότητα κάθε ενζύμου που λαμβάνει μέρος στην ανωτέρω πορεία. Εν συντομία, η πορεία της λιποξυγενάσης περιλαμβάνει μια σειρά ενζύμων τα οποία οξειδώνουν (λιποξυγενάση) και διασπούν (υπεροξειδική λύση) τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (λινελαϊκό και λινολενικό οξύ) ώστε να δώσουν αλδεΐδες. Στη συνέχεια οι αλδεΐδες αυτές ανάγονται προς αλκοόλες (αλκοολική αφυδρογονάση) και

ακολουθώς οι αλκοόλες εστεροποιούνται (αλκοολική ακυλοτρανσφεράση) δίνοντας εστέρες (Angerosa et al., 2004).

Τα δείγματα ελαιολάδου που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη ήταν πλούσια σε πτητικά συστατικά τα οποία παρουσίασαν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των έντεκα ποικιλιών αλλά και μεταξύ των περιοχών προέλευσης των δειγμάτων της ποικιλίας Κορωνέικη. Το πλουσιότερο πτητικό κλάσμα καταγράφηκε στα δείγματα της Λαδολιάς Κερκύρας με συνολική περιεκτικότητα $47,82 \pm 8,92$ mg/kg ενώ φτωχότερο πτητικό κλάσμα καταγράφηκε στα δείγματα της ποικιλίας Μανάκι με συνολική περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά $14,44 \pm 2,09$ mg/kg, ενώ στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη πλουσιότερο πτητικό κλάσμα καταγράφηκε στα δείγματα από τη Αιτωλοακαρνανία με συνολική περιεκτικότητα $31,94 \pm 8,15$ mg/kg.

Στους Πίνακες IV.Z.1 και IV.Z.2 παρουσιάζονται αναλυτικά οι πτητικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν κατά μέση τιμή και τυπική απόκλιση, το άθροισμα των κατηγοριών ενώσεων, καθώς και το σύνολο των πτητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν στις έντεκα ποικιλίες και τις περιοχές προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη.

Στο Σχήμα IV.Z.1 παρουσιάζεται η διακύμανση του συνολικού πτητικού κλάσματος των δειγμάτων ελαιολάδου.



Σχήμα IV.Z.1: Διακύμανση αθροίσματος πτητικών συστατικών των δειγμάτων ελαιολάδου.

Πίνακας IV.Z.1: Μέση τιμή (mg/kg) και τυπική απόκλιση των πτητικών συστατικών των έντεκα ποικυλίων.

	RI*	RINIST**	ΛΑΔΟΛΙΑ ΚΕΡΚΥΡΑΣ		ΓΑΛΛΑΝΟ		ΑΔΡΑΜΙΤΙΑΝΗ		ΕΛΙΑ ΣΑΜΟΘΡΑΚΗΣ		ΑΘΗΝΟΛΙΑ	
			M.T.	±T.A.	M.T.	±T.A.	M.T.	±T.A.	M.T.	±T.A.	M.T.	±T.A.
	Αλκοόλες											
Αιθανόλη	<500	-	0,11	0,09	0,24	0,03	1,35	1,02	0,08	0,01	0,29	0,03
1-Πεντεν-3-όλη	682	686	0,07	0,06	0,08	0,05	0,06	0,05	0,01	0,01	0,07	0,06
2-Μεθυλο-1-βουτανόλη	740	748					0,04	0,03			0,01	0,01
Πεντανόλη	768	766	0,02	0,01			0,03	0,02				
(Z)-2-Πεντανόλη	770	767	0,03	0,02			0,01	0,01			0,01	0,01
(Z)-3-Εξενόλη	853	856			0,03	0,02	0,02	0,01				
(E)-2-Εξενόλη	867	862	0,83	0,51	0,52	0,39	0,51	0,04	1,39	0,84	0,33	0,12
Εξανόλη	870	862	0,46	0,31	0,33	0,02	0,60	0,51	1,22	1,06	0,32	0,20
Σύνολο			1,51	0,30	1,20	0,19	2,62	0,48	2,70	0,60	1,03	0,15
	Αλδεΐδες											
3-Μεθυλοβουτανάλη	656	650	0,01	0,01			0,01	0,01			0,01	0,01
Πεντανάλη	699	695	0,12	0,11	0,07	0,01	0,14	0,01	0,15	0,09	0,02	0,01
(E)-2-Πεντενάλη	758	754	0,01	0,01	0,01	0,01						
(Z)-3-Εξενάλη	800	795	0,09	0,06	0,12	0,01			0,03	0,02	0,01	0,01
Εξανάλη	803	798	3,78	2,98	1,78	1,28	2,45	1,28	2,38	0,91	2,54	0,94
(E)-2-Εξενάλη	858	852	19,13	11,78	8,19	5,98	2,91	1,91	14,65	6,45	7,01	5,59
Επτανάλη	904	899	0,27	0,22	0,04	0,02	0,06	0,05	0,04	0,02	0,14	0,11
(E)-2-Επτενάλη	961	963	0,26	0,25	0,03	0,02	0,06	0,02	0,08	0,03	0,09	0,04
(E,E)-2,4-Εξαδιενάλη	916	916	0,09	0,06	0,10	0,01			0,08	0,02		
Βενζαλδεΐδη	974	970	0,03	0,02			0,01	0,01			0,01	0,02
(E,E)-2,4-Επταδιενάλη	1002	1008	0,16	0,11	0,38	0,02	0,09	0,03	0,21	0,03	0,14	0,01
Οκτανάλη	1006	1004	0,08	0,06	0,14	0,12	0,07	0,05	0,02	0,01	0,10	0,10

Εννεανάλη	1108	1099	1,20	1,01	0,24	0,11	0,44	0,21	0,29	0,02	1,03	0,71
Σύνολο			25,25	5,27	11,04	2,25	6,24	0,99	17,94	4,04	11,10	1,98
	Κετόνες											
Ακετόνη	<500	-	3,20	1,68			1,78	1,38			2,05	1,99
1-Πεντεν-3-όνη	685	678	0,04	0,02	0,23	0,12	0,02	0,01	0,01	0,01	0,07	0,01
2-Πεντανόνη	686	689	0,01	0,01			0,03	0,01	0,06	0,02	0,05	0,01
3-Πεντανόνη	696	694	0,04	0,02	0,14	0,01	0,10	0,06	0,07	0,06	0,06	0,04
2-Επτανόνη	891	889	0,01	0,01	0,01	0,01	0,27	0,11			0,01	0,01
6-Μεθυλ-5-επτεν-2-όνη	986	985	0,25	0,21	0,08	0,01	0,26	0,12	0,06	0,04	0,06	0,03
2-Οκτανόνη	992	989	0,02	0,01			0,28	0,12			0,01	0,01
3,5-Οκταδιεν-2-όνη	1073	1076	0,01	0,01	0,01	0,01					0,01	0,01
Σύνολο			3,58	1,12	0,48	0,09	2,75	0,59	0,21	0,03	2,32	0,71
	Εστέρες											
Οξικός αιθυλεστέρας	611	614					0,04	0,02			0,01	0,01
Οξικός (Ζ)-3-εξενυλεστέρας	1004	1005	0,31	0,13			0,26	0,11	0,26	0,12	0,23	0,11
Οξικός εξυλεστέρας	1010	1011	0,07	0,04			0,08	0,01	0,09	0,07	0,06	0,03
Σύνολο			0,38	0,16			0,38	0,12	0,35	0,13	0,30	0,12
	Αιθέρες											
Διαιθυλαιθέρας	<500	-	0,08	0,06	0,01	0,01					0,10	0,01
Εξανικός μεθυλαιθέρας	831	793					0,01	0,02	0,87	0,43		
(Ζ)-3-Εξυλομεθυλαιθέρας	832	801					0,01	0,02	0,35	0,12		
Σύνολο			0,08	0,04	0,01	0,06	0,02	0,00	1,22	0,44	0,10	0,06
	Υδρογονάνθρακες											
Πεντάνιο	500	500	0,03	0,02			0,03	0,01				
2-Μεθυλο-1,3-βουταδιένιο	<500	-	0,03	0,02					0,01	0,02		
Εξάνιο	600	600	0,20	0,12			0,07	0,03			0,79	0,15

Ισοοκτάνιο	689	668	10,37	7,70	1,08	1,01	0,02	0,01	4,44	2,33	0,51	0,32
Επτάνιο	700	700	0,17	0,11			0,20	0,11			0,18	0,01
Τολουόλιο	773	771	0,26	0,13			0,01	0,01			0,01	0,01
Οκτένιο	793	792	0,07	0,04			0,04	0,02	0,03	0,01	0,07	0,01
Οκτάνιο	800	800					0,42	0,12	0,12	0,01		
2-Οκτένιο	817	815	0,15	0,13			0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01
(3E)-1,3-Οκταδιένιο	830	829	0,01	0,02							0,01	0,01
Ξυλόλιο	879	870	0,31	0,12			0,02	0,01			0,01	0,02
2-Προπένυλο, κυκλοπεντάνιο	898	850	0,05	0,02	0,11	0,05	0,03	0,02	0,08	0,05	0,02	0,01
Στυρόλιο	901	895	0,17	0,11			0,06	0,04	0,02	0,01	0,04	0,02
Εννεάνιο	900	900					0,13	0,09	0,01	0,01		
3-Αιθυλ-1,5-οκταδιένιο	939	949	0,27	0,20	0,62	0,12	0,21	0,09	0,43	0,12	0,20	0,01
1,3,5-Τριμεθυλοβενζόλιο	978	976	0,05	0,01					0,03	0,01		
4,8-Διμεθυλο-1,7- εννεαδιένιο	998	1026	0,17	0,10	0,53	0,21	0,14	0,01	0,33	0,11	0,15	0,01
Δεκάνιο	1000	1000					0,15	0,01			0,01	0,01
Ενδεκάνιο	1100	1100			0,19	0,04	0,12	0,01				
(E)-4,8-Διμέθυλο-1,3,7- εννεατριένιο	1116	-	0,39	0,30	0,06	0,02	0,01	0,01	0,41	0,12	0,19	0,01
Δωδεκάνιο	1200	1200			0,12	0,02	0,01	0,01				
Μεθυλοκυκλοδεκάνιο	1208	1202	0,60	0,41	1,37	0,9	3,45	1,53	0,23	0,11	0,07	0,03
Σύνολο			13,28	2,14	4,07	0,37	5,12	0,71	6,13	0,92	2,28	0,19
Τερπένια												
α-Πινένιο	945	932	0,66	0,42			4,00	2,01	0,03	0,01		
p-Κυμόλιο	1037	1026	0,05	0,04			0,05	0,04	0,05	0,01	0,04	0,02
δ-3-Καρένιο	1021	1010	0,13	0,10			0,13	0,01	0,01	0,01		
dl-Λεμονένιο	1041	1035	0,67	0,10	0,03	0,01	0,42	0,12	0,87	0,11	0,09	0,03
(E)-β-Οκιμένιο	1049	1038	2,01	1,11	0,41	0,29	0,26	0,11	0,16	0,12	0,01	0,01

(E,E)-2,6-Διμεθυλο-2,4,6-οκτατριένιο	1146	1129	0,05	0,02			0,01	0,01				
α-copaene	1404	1392	0,01	0,01	0,75	0,31	0,03	0,01	0,10	0,09	0,01	0,01
(E)-β-Φαρνεσένιο	1467	1471					0,03	0,01				
(E,E)-α-Φαρνεσένιο	1512	1509	0,15	0,10	0,14	0,01	0,52	0,41	0,33	0,01		
α-Μουουρολένιο	1526	1530	0,02	0,01	0,07	0,06	0,01	0,01				
Σύνολο			3,74	0,63	1,40	0,25	5,46	1,23	1,55	0,27	0,14	0,03
Χλωροφόρμιο	623	622	0,02	0,02							0,01	0,01
Σύνολο Πτητικών			47,82	8,92	18,20	3,79	22,59	2,56	30,09	6,07	17,27	3,74

*,** Βιβλιογραφική και Πειραματική τιμή σχετικών δεικτών κατακράτησης (RI)

Συνέχεια του **Πίνακα IV.Ζ.1**

	RI*	RINIST**	ΚΟΡΩΝΕΙΚΗ ΜΕΣΣΗΝΙΑΣ		ΧΟΝΤΡΟΔΙΑ		ΚΟΥΤΣΟΥΡΕΔΙΑ		ΚΟΛΟΒΗ		ΤΟΠΙΚΗ ΜΑΚΡΗΣ		ΜΑΝΑΚΙ	
			M.T.	±T.A.	M.T.	±T.A.	M.T.	±T.A.	M.T.	±T.A.	M.T.	±T.A.	M.T.	±T.A.
	Αλκοόλες													
Αιθανόλη	<500	-	0,82	0,12	0,13	0,01	0,20	0,01	2,28	2,01	0,02	0,01	1,32	0,71
1-Πεντεν-3-όλη	682	686	0,13	0,09	0,03	0,02	0,17	0,10	0,10	0,07	0,09	0,05	0,08	0,04
Πεντανόλη	768	766	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06	0,03	0,05	0,02			0,02	0,01
(Z)-2-Πεντανόλη	770	767	0,09	0,08			0,06	0,01	0,10	0,09	0,03	0,02		
(Z)-3-Εξενόλη	853	856	0,01	0,01										
(E)-2-Εξενόλη	867	862	0,71	0,22	1,34	1,10	1,39	1,05	0,42	0,13	0,86	0,6	0,63	0,13
Εξανόλη	870	862	0,32	0,12	0,63	0,15	0,92	0,12	1,71	1,08	0,66	0,41	1,34	0,57
Σύνολο			2,08	0,33	2,14	0,48	2,84	0,52	4,66	0,89	1,65	0,35	3,39	0,60
	Αλδεϋδες													
3-Μεθυλοβουτανάλη	656	650	0,01	0,03	1,09	0,98	0,04	0,02	0,01	0,01				
Πεντανάλη	699	695	0,06	0,05	0,01	0,01	0,07	0,02	0,04	0,02	0,15	0,01	0,01	0,01
(E)-2-Πεντενάλη	758	754	0,01	0,01			0,03	0,02	0,01	0,01	0,07	0,05		
(Z)-3-Εξενάλη	800	795	0,02	0,01	0,10	0,01	0,17	0,01	0,06	0,04	0,18	0,01		
Εξανάλη	803	798	1,36	0,16	1,42	0,27	1,57	1,02	1,44	1,01	3,19	1,06	1,10	1,01
(E)-2-Εξενάλη	858	852	8,86	4,87	14,63	10,80	18,04	10,14	5,51	3,06	27,64	4,37	4,49	2,57
Επτανάλη	904	899	0,03	0,01	0,01	0,01	0,06	0,03	0,02	0,01	0,06	0,05		
(E)-2-Επτενάλη	961	963	0,01	0,01	0,05	0,01	0,07	0,01			0,14	0,01		
(E,E)-2,4-Εξαδιενάλη	916	916	0,04	0,02	0,06	0,02	0,29	0,02	0,01	0,01	0,32	0,11		
Βενζαλδεϋδη	974	970	0,01	0,01			0,06	0,01			0,02	0,01		
(E,E)-2,4-Επταδιενάλη	1002	1008	0,19	0,11	0,39	0,12	0,46	0,12	0,29	0,02	0,37	0,12	0,18	0,06
Οκτανάλη	1006	1004	0,01	0,01	0,01	0,01	0,08	0,02	0,04	0,01	0,01	0,01		
Εννεανάλη	1108	1099	0,26	0,02	0,11	0,01	0,34	0,12	0,25	0,11	0,33	0,11	0,07	0,06

Σύνολο			10,85	2,44	17,87	4,01	21,27	4,95	7,66	1,53	32,48	7,60	5,84	1,25
Κετόνες														
Ακετόνη	<500	-	1,78	0,78	3,67	2,54	0,32	0,11	2,41	0,71	1,44	1,01	0,36	0,31
1-Πεντεν-3-όνη	685	678	0,17	0,01	0,05	0,02	0,27	0,02	0,07	0,02	0,28	0,01	0,03	0,02
2-Πεντανόνη	686	689	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06	0,02	0,07	0,03				
3-Πεντανόνη	696	694	0,12	0,01	0,12	0,01	0,22	0,01	0,41	0,03	0,11	0,08	0,19	0,07
2-Επτανόνη	891	889	0,01	0,01			0,03	0,01	0,01	0,04				
6-Μεθυλ-5-επτεν-2-όνη	986	985	0,04	0,02	0,03	0,02	0,12	0,08	0,05	0,01	0,13	0,09		
2-Οκτανόνη	992	989	0,01	0,01										
Σύνολο			2,14	0,61	3,78	1,26	1,02	0,13	3,02	0,83	1,96	0,49	0,57	0,13
Εστέρες														
Οξικός αιθυλεστέρας	611	614	0,01	0,01										
Οξικός (Ζ)-3-εξενυλεστέρας	1004	1005	3,27	1,93			1,88	1,28	2,70	1,11	0,43	0,31	2,02	0,11
Οξικός εξυλεστέρας	1010	1011	0,80	0,51			0,69	0,41	0,61	0,28	0,09	0,07	0,85	0,36
Σύνολο			4,08	1,70			2,57	0,95	3,31	1,42	0,52	0,22	2,87	1,02
Αιθέρες														
Διαιθυλαιθέρας	<500	-	0,01	0,01	0,09	0,08	0,04	0,02	0,04	0,02	0,09	0,07	0,03	0,02
Εξανικός μεθυλαιθέρας	831	793							0,19	0,11	1,12	0,61	0,06	0,04
(Ζ)-3-Εξυλομεθυλαιθέρας	832	801							0,02	0,01	0,35	0,21		
Σύνολο			0,01	0,01	0,09	0,05	0,04	0,02	0,26	0,09	1,56	0,54	0,08	0,03
Υδρογονάνθρακες														
2-Μεθυλο-1,3-βουταδιένιο	<500	-	0,04	0,02			0,01	0,01			0,03	0,01		
(Ζ)-1,3-Πενταδιένιο	<500	-	0,02	0,01			0,06	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01		
Εξάνιο	600	600	0,03	0,01	0,65	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,07	0,04		
Ισοοκτάνιο	689	668	0,03	0,01	14,64	11,78	0,71	0,12			1,34	1,01	0,15	0,07
Επτάνιο	700	700	0,02	0,01	0,25	0,1	0,02	0,01	0,09	0,06	0,08	0,02		

Τολουόλιο	773	771	0,12	0,01	0,02	0,01	0,20	0,01	0,11	0,11	0,07	0,02	0,01	0,01
Οκτένιο	793	792	0,01	0,01										
Ξυλόλιο	879	870	0,16	0,01	0,01	0,01	0,25	0,11	0,09	0,01	0,03	0,01		
2-Προπένυλο, κυκλοπεντάνιο	898	850	0,06	0,04	0,04	0,01	0,11	0,04	0,08	0,05	0,24	0,09	0,02	0,01
Στυρόλιο	901	895	0,01	0,01										
3-Αιθυλ-1,5-οκταδιένιο	939	949	0,54	0,11	0,37	0,12	0,59	0,21	0,41	0,21	0,86	0,13	0,28	0,08
1,3,5-Τριμεθυλοβενζόλιο	978	976	0,02	0,01										
4,8-Διμεθυλο-1,7- εννεαδιένιο	998	1026	0,25	0,11	0,40	0,12	0,55	0,31	0,35	0,12	0,57	0,15	0,25	0,08
(E)-4,8-Διμεθυλο-1,3,7- εννεατριένιο	1116	-	0,28	0,11	0,02	0,01	0,20	0,12	0,05	0,02	0,55	0,12		
Μεθυλοκυκλοδεκάνιο	1208	1202	0,70	0,25	0,77	0,24	0,35	0,11	0,16	0,12	0,28	0,12	0,88	0,25
Σύνολο			2,29	0,18	17,17	3,04	3,06	0,22	1,38	0,11	4,14	0,34	1,60	0,19
Τερπένια														
α-Πινένιο	945	932			0,03	0,01	0,05	0,01	0,16	0,07	0,06	0,03	0,03	0,01
p-Κυμόλιο	1037	1026			0,01	0,01	0,01	0,01	0,18	0,06	0,04	0,01		
dl-Λεμονένιο	1041	1035	0,10	0,08	0,06	0,04	0,08	0,02	3,52	1,39	0,04	0,01		
(E)-β-Οκιμένιο	1049	1038	0,05	0,01	0,29	0,11	0,20	0,11	0,17	0,05	0,26	0,08	0,02	0,01
α-copaene	1404	1392	0,01	0,01	0,17	0,01	0,04	0,02	0,02	0,02	0,18	0,05	0,04	0,01
(E,E)-α-Φαρνεσένιο	1512	1509			0,15	0,01	0,08	0,06	0,06	0,04	0,28	0,17		
α-Μουουρολένιο	1526	1530			0,01	0,01	0,01	0,01			0,01	0,01		
Σύνολο			0,16	0,03	0,72	0,10	0,48	0,06	4,10	1,09	0,87	0,11	0,08	0,01
Σύνολο Πτητικών			21,61	3,59	41,78	7,70	31,28	7,13	24,39	2,53	43,18	11,02	14,44	2,09

*,** Βιβλιογραφική και Πειραματική τιμή σχετικών δεικτών κατακράτησης (RI)

Πίνακας IV.Z.2: Μέση τιμή (mg/kg) και τυπική απόκλιση των πτητικών συστατικών των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη.

	RI*	RINIST**	ΜΕΣΣΗΝΙΑ		ΗΡΑΚΛΕΙΟ		ΑΙΤΩΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑ		ΛΑΚΩΝΙΑ	
			M.T.	±T.A.	M.T.	±T.A.	M.T.	±T.A.	M.T.	±T.A.
Αιθανόλη 1-Πεντεν-3-όλη 2-Μεθυλο-1-βουτανόλη Πεντανόλη (Z)-2-Πεντανόλη (Z)-3-Εξενόλη (E)-2-Εξενόλη Εξανόλη Σύνολο	Αλκοόλες									
	<500	-	0,82	0,11	0,31	0,21	0,13	0,01	0,77	0,21
	682	686	0,13	0,09	0,16	0,12	0,22	0,09	0,12	0,06
	740	748			0,01	0,01			0,01	0,01
	768	766	0,01	0,01	0,04	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01
	770	767	0,09	0,08	0,04	0,01	0,17	0,07	0,07	0,04
	853	856	0,01	0,01			0,03	0,01	0,02	0,01
	867	862	0,71	0,21	0,21	0,11	0,86	0,51	0,58	0,14
	870	862	0,32	0,11	0,73	0,21	0,53	0,14	0,52	0,41
			2,08	0,33	1,50	0,24	1,95	0,30	2,11	0,31
3-Μεθυλοβουτανάλη Πεντανάλη (E)-2-Πεντενάλη (Z)-3-Εξενάλη Εξανάλη (E)-2-Εξενάλη Επτανάλη (E)-2-Επτενάλη (E,E)-2,4-Εξαδιενάλη Βενζαλδεϋδη (E,E)-2,4-Επταδιενάλη Οκτανάλη Εννεανάλη Σύνολο	Αλδεϋδες									
	656	650	0,01	0,01			0,03	0,01	0,01	0,01
	699	695	0,06	0,02	0,05	0,02	0,02	0,01	0,06	0,04
	758	754	0,01	0,01			0,04	0,01	0,01	0,01
	800	795	0,02	0,01			0,19	0,11	0,02	0,01
	803	798	1,36	0,61	1,40	1,09	1,61	0,41	1,79	0,96
	858	852	8,86	4,89	4,60	1,87	18,53	5,34	6,07	2,85
	904	899	0,03	0,01	0,09	0,02	0,07	0,02	0,13	0,01
	961	963	0,01	0,01			0,04	0,03	0,08	0,04
	916	916	0,04	0,02			0,34	0,21		
	974	970	0,01	0,01			0,02	0,01	0,02	0,01
	1002	1008	0,19	0,09	0,17	0,10	0,51	0,31	0,24	0,20
	1006	1004	0,01	0,01			0,05	0,01	0,06	0,03
	1108	1099	0,26	0,14	1,05	0,51	0,33	0,21	0,94	0,12
		10,87	2,44	7,37	1,29	21,78	5,08	9,42	1,69	
Ακετόνη 1-Πεντεν-3-όνη 2-Πεντανόνη 3-Πεντανόνη 2-Επτανόνη	Κετόνες									
	<500	-	1,78	0,99	2,09	1,11	0,53	0,11	1,60	1,33
	685	678	0,17	0,11	0,11	0,01	0,33	0,02	0,10	0,01
	686	689	0,01	0,01	0,01	0,01			0,06	0,02
	696	694	0,12	0,01	0,29	0,12	0,16	0,01	0,15	0,01
	891	889	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01

6-Μεθυλ-5-επτεν-2-όνη	986	985	0,04	0,03	0,28	0,12	0,08	0,06	0,10	0,08
2-Οκτανόνη	992	989	0,01	0,01	0,03	0,01			0,02	0,01
Σύνολο			2,14	0,65	2,81	0,75	1,10	0,20	2,14	0,61
	Εστέρες									
Οξικός αιθυλεστέρας	611	614	0,01	0,01			0,02	0,01	0,02	0,01
Οξικός (Ζ)-3-εξενυλεστέρας	1004	1005	3,27	2,00	3,96	1,56	2,85	1,13	2,93	1,85
Οξικός εξυλεστέρας	1010	1011	0,80	0,51	0,96	0,32	0,74	0,24	0,71	0,13
Σύνολο			4,08	1,70	4,92	2,07	3,61	1,47	3,66	1,52
	Αιθέρες									
Διαιθυλαιθέρας	<500	-	0,01	0,01	0,06	0,01	0,04	0,01	0,06	0,04
	Υδρογονάνθρακες									
Πεντάνιο	<500	-			0,01	0,01			0,01	0,01
2-Μεθυλο-1,3-βουταδιένιο	<500	-	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
(Ζ)-1,3-Πενταδιένιο	<500	-	0,02	0,01	0,06	0,01	0,05	0,02	0,03	0,02
Εξάνιο	600	600	0,03	0,01	0,04	0,02	0,16	0,02	0,18	0,02
Ισοοκτάνιο	689	668	0,03	0,01	0,01	0,01	0,05	0,02	0,24	0,10
Επτάνιο	700	700	0,02	0,01	0,07	0,01	0,05	0,01	0,11	0,01
Τολουόλιο	773	771	0,12	0,01	0,13	0,01	0,30	0,11	0,17	0,01
Οκτένιο	793	792	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01
Οκτάνιο	800	800			0,46	0,15			0,04	0,03
2-Οκτένιο	817	815			0,07	0,02				
Ξυλόλιο	879	870	0,16	0,01	0,08	0,01	0,29	0,12	0,17	0,11
2-Προπένυλο, κυκλοπεντάνιο	898	850	0,06	0,02	0,08	0,04	0,13	0,05	0,07	0,05
Στυρόλιο	901	895	0,01	0,01					0,01	0,01
3-Αιθυλ-1,5-οκταδιένιο	939	949	0,54	0,12	1,80	0,89	0,68	0,13	0,44	0,12
1,3,5-Τριμεθυλοβενζόλιο	978	976	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01		
4,8-Διμεθυλο-1,7-εννεαδιένιο	998	1026	0,25	0,21	0,13	0,01	0,60	0,13	0,35	0,12
(Ε)-4,8-Διμέθυλο-1,3,7-εννεατριένιο	1116	-	0,28	0,11	0,97	0,01	0,24	0,11	0,27	0,08
Μεθυλοκυκλοδεκάνιο	1208	1202	0,70	0,57	1,27	0,19	0,55	0,49	0,57	0,55
Σύνολο			2,29	0,20	5,22	0,52	3,13	0,22	2,70	0,17
	Τερπένια									
α-Πινένιο	945	932			0,02	0,01			0,01	0,01
δ-3-Καρένιο	1021	1010					0,01	0,01		
p-Κυμόλιο	1037	1026					0,01	0,01	0,04	0,02

dl-Λεμονένιο	1041	1035	0,10	0,03	0,01	0,01	0,21	0,11	0,07	0,03
(E)-β-Οκιμένιο	1049	1038	0,05	0,02	0,05	0,04	0,13	0,01	0,03	0,01
α-copaene	1404	1392	0,01	0,01	0,06	0,005	0,01	0,01	0,01	0,01
Σύνολο			0,16	0,04	0,13	0,02	0,37	0,09	0,16	0,03
Σύνολο Πτητικών			21,62	3,76	21,94	2,67	31,94	8,15	20,19	3,18

*,** Βιβλιογραφική και Πειραματική τιμή σχετικών δεικτών κατακράτησης (RI)

Συνολικά ταυτοποιήθηκαν εξήντα οκτώ πτητικές ενώσεις στις έντεκα ποικιλίες και πενήντα έξι στις περιοχές προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη.

IV.Z.1. Αλδεΐδες.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι αλδεΐδες αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοτικό κλάσμα των πτητικών συστατικών του ελαιολάδου. Οι περισσότερες προέρχονται από την πορεία της λιποξυγενάσης και τη δράση του ενζύμου υπεροξειδική λυάση το οποίο διασπά τα υπεροξείδια των λιπαρών οξέων με αποτέλεσμα την παραγωγή αλδεϋδών αλλά και οξοοξέων. Συγκεκριμένα, η υπεροξειδική λυάση αποδίδει C6 αλδεΐδες και C12 ω-οξοοξέα από τα 13-υδροϋπεροξείδια του λινολενικού και λινελαϊκού οξέος, ή C9 αλδεΐδες και C9 ω-οξοοξέα από τα 9-υδροϋπεροξείδια των ίδιων λιπαρών οξέων. Η μορφή του ενζύμου που χρησιμοποιεί τα 13-υδροϋπεροξείδια σαν υπόστρωμα είναι περισσότερο διαδεδομένη στο φυτικό βασίλειο και είναι υπεύθυνη για την παραγωγή C6 αλδεϋδών στις οποίες οφείλεται το χαρακτηριστικό «πράσινο» άρωμα του ελαιολάδου. Η υπεροξειδική λυάση αποδίδει C6 κορεσμένες αλδεΐδες (εξανάλη) από τα 13-υδροϋπεροξείδια του λινελαϊκού και C6 ακόρεστες ((Z)-3-εξανάλη) από τα αντίστοιχα υδροϋπεροξείδια του λινολενικού οξέος. Η ακόρεστη (Z)-3-εξανάλη όμως ισομερίζεται, καθότι ασταθής, παράγοντας την (E)-2-εξανάλη. Υψηλά επίπεδα υπεροξειδικής λυάσης έχουν ανιχνευθεί σε πράσινους ελαιοκάρπους στα αρχικά στάδια ανάπτυξής τους, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι η μείωση των C6 πτητικών ενώσεων που παρατηρείται σε ώριμους ελαιοκάρπους να οφείλεται σε μειωμένη δραστηριότητα του ενζύμου αλλά σε έλλειψη του αρχικού υποστρώματος (Kalua et al., 2007).

Στα ελαιόλαδα της παρούσας μελέτης οι αλδεΐδες αποτέλεσαν το μεγαλύτερο ποσοτικό κλάσμα των πτητικών ενώσεων. Στο Σχήμα IV.Z.2 παρουσιάζεται η διακύμανση του συνολικού κλάσματος των αλδεϋδών των δειγμάτων ελαιόλαδων. Παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ποσό των αλδεϋδών καταγράφηκε στα δείγματα της ποικιλίας Τοπική Μάκρης με συνολική περιεκτικότητα $32,48 \pm 7,60$ mg/kg και ακολούθησαν τα δείγματα της ποικιλίας Λαδολιά Κερκύρας ($25,25 \pm 5,27$ mg/kg) ενώ στα δείγματα ελαιολάδου της ποικιλίας Κορωνέικη την υψηλότερη περιεκτικότητα κατέγραψαν τα δείγματα με προέλευση από την Αιτωλοακαρνανία ($21,78 \pm 5,08$ mg/kg). Οι ενώσεις με τη σημαντικότερη παρουσία στο κλάσμα των

αλδεϋδών ήταν η πεντανάλη, (E)-2-πεντενάλη, (Z)-3-εξενάλη, εξανάλη, (E)-2-εξενάλη, επτανάλη, (E,E)-2,4-εξαδιενάλη, (E)-2-επτενάλη, (E,E)-2,4-επταδιενάλη, οκτανάλη και η εννεανάλη.



Σχήμα IV.Z.2: Διακύμανση αθροίσματος αλδεϋδών στα δείγματα ελαιολάδου.

Οι ενώσεις που εμφανίζονται σε μεγαλύτερη αφθονία στο κλάσμα των αλδεϋδών είναι οι C6 αλδεϋδες εξανάλη και (E)-2-εξενάλη. Η εξανάλη προσδίδει στο άρωμα του ελαιολάδου χαρακτηριστικές νότες πράσινου, μήλου και γρασιδιού και η (E)-2-εξενάλη σχετίζεται με πιο ευχάριστες νότες πράσινου, αμύγδαλου, πράσινου μήλου και κομμένου γρασιδιού (Angerosa et al., 2004), ενώ σύμφωνα με τους Angerosa, (2002) και Pouliarekou et al., (2011) θα μπορούσε να θεωρηθεί ως ένας χρήσιμος δείκτης για τη διαφοροποίηση των ελαιολάδων με βάση την ποικιλία του ελαιοκάρπου, ενώ σημαντική είναι και η παρουσία της σε καλής ποιότητας ελαιόλαδα (Κυριτσάκης, 2007).

Στα δείγματα ελαιολάδου της παρούσας μελέτης οι συγκεντρώσεις της (E)-2-εξενάλης κατέγραψαν τις υψηλότερες μέσες τιμές ενώ ακολούθησε η εξανάλη και η (Z)-3-εξενάλη σε χαμηλότερα όμως επίπεδα. Η εξανάλη στα δείγματα των έντεκα ποικιλιών κυμάνθηκε από $1,10 \pm 1,01$ mg/kg στην ποικιλία Μανάκι έως $3,78 \pm 2,98$ mg/kg στα δείγματα της ποικιλίας Λαδολιά Κερκύρας. Τα δείγματα ελαιολάδου της ποικιλίας Κορωνέικη κατέγραψαν μέσες τιμές για την εξανάλη που παρέμειναν σε χαμηλότερα επίπεδα, τουλάχιστον ως προς τις μέγιστες τιμές σε σχέση με αυτές των έντεκα ποικιλιών, καθώς κυμάνθηκε από $1,40 \pm 1,09$ mg/kg στα δείγματα με προέλευση από το Ηράκλειο έως $1,79 \pm 0,96$ mg/kg στα δείγματα από τη Λακωνία.

Η (E)-2-εξενάλη κυμάνθηκε από $2,91 \pm 1,91$ mg/kg στην ποικιλία Αδραμιτιανή έως $27,64 \pm 4,37$ mg/kg στα δείγματα της ποικιλίας Τοπική Μάκρης. Τέλος, στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη με διαφορετική γεωγραφική προέλευση, η (E)-2-εξενάλη εμφάνισε και εκεί αξιόλογες διακυμάνσεις με τη χαμηλότερη μέση τιμή να εμφανίζεται στα δείγματα από το Ηράκλειο ($4,60 \pm 1,87$ mg/kg) και την υψηλότερη στα δείγματα από την Αιτωλοακαρνανία ($18,53 \pm 5,34$ mg/kg).

Η C5-αλδεΐδη, (E)-2-πεντενάλη προέρχεται από την πορεία της λιποξυγενάσης και τη δράση των αλκόξυ ριζών στα 13-υδροϋπεροξειδία του λινολενικού οξέος παράγοντας την αντίστοιχη αλκοόλη ((Z)-2-πεντενόλη) η οποία στη συνέχεια οξειδώνεται. Η (E)-2-πεντενάλη δεν ανιχνεύθηκε στις ποικιλίες Αδραμιτιανή, Ελιά Σαμοθράκης, Αθηνολιά, Χοντρολιά και Μανάκι, ενώ παρουσίασε χαμηλότερες μέσες τιμές περιεκτικότητας στις ποικιλίες Κολοβή, Κορωνέικη Μεσσηνίας και Γαλανό ($0,01 \pm 0,01$ mg/kg, $0,01 \pm 0,01$ mg/kg και $0,01 \pm 0,01$ mg/kg, αντίστοιχα) και την υψηλότερη στην ποικιλία Τοπική Μάκρης ($0,07 \pm 0,05$ mg/kg). Όσον αφορά στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη από διαφορετικές περιοχές προέλευσης, η (E)-2-πεντενάλη δεν ανιχνεύθηκε στα δείγματα του Ηρακλείου καταγράφοντας την ελάχιστη και μέγιστη μέση τιμή περιεκτικότητάς της στις περιοχές της Λακωνίας και της Αιτωλοακαρνανίας ($0,01 \pm 0,01$ mg/kg και $0,04 \pm 0,01$ mg/kg, αντίστοιχα).

Σύμφωνα με τους Morales et al., (1997) και Kiritsakis, (1998), η πεντανάλη, οκτανάλη, η εννεανάλη αλλά και η εξανάλη είναι οι κύριες ενώσεις που αναπτύσσονται σε ελαιόλαδα που έχουν οξειδωθεί, ενώ στα δείγματα της παρούσας μελέτης οι τρεις πρώτες βρέθηκαν σε σχετικά χαμηλά επίπεδα. Εξ αυτών η πεντανάλη και η εννεανάλη ήταν παρούσες σε όλα τα δείγματα ελαιολάδου της παρούσας μελέτης, ενώ στα δείγματα της ποικιλίας Μανάκι δεν ανιχνεύθηκαν επτανάλη και οκτανάλη. Επίσης, η οκτανάλη δεν ανιχνεύθηκε στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη με προέλευση από το Ηράκλειο. Η πεντανάλη κυμάνθηκε από $0,02 \pm 0,01$ mg/kg στην ποικιλία Αθηνολιά έως $0,15 \pm 0,09$ mg/kg στην ποικιλία Ελιά Σαμοθράκης. Στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη η πεντανάλη κυμάνθηκε σε χαμηλότερα επίπεδα με τη χαμηλότερη και υψηλότερη μέση τιμή να καταγράφονται στα δείγματα από τις περιοχές της Αιτωλοακαρνανίας και της Μεσσηνίας αντίστοιχα ($0,02 \pm 0,01$ mg/kg και $0,06 \pm 0,02$ mg/kg). Από την άλλη πλευρά, οι μέσες τιμές περιεκτικότητας της εννεανάλης κυμάνθηκαν σε υψηλότερα επίπεδα σε σχέση με την πεντανάλη. Συγκεκριμένα, η χαμηλότερη μέση τιμή καταγράφηκε στα δείγματα της ποικιλίας Μανάκι και η υψηλότερη στα δείγματα της ποικιλίας Λαδολιά Κερκύρας ($0,07 \pm 0,06$ mg/kg και

1,20±1,01 mg/kg, αντίστοιχα) και στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη η εννεανάλη κυμάνθηκε από 0,26±0,14 mg/kg στα δείγματα με προέλευση τη Μεσσηνία έως 1,05±0,51 mg/kg στα δείγματα με προέλευση το Ηράκλειο.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα της εξανάλης που παρατηρήθηκε στα δείγματα των έντεκα ποικιλιών δεν συνδέεται απαραίτητα με οξειδωμένα ή σε ελαιόλαδα στα αρχικά στάδια οξείδωσης. Σύμφωνα με τους Morales et al., (1997) και Vichi et al., (2003), τα επίπεδα εξανάλης δεν είναι δυνατόν να διαχωρίσουν τα οξειδωμένα από τα «παρθένα» ελαιόλαδα καθώς προέρχονται τόσο από την ενζυμική πορεία της λιποξυγενάσης αλλά και από πορείες χημικής οξείδωσης του ελαιολάδου. Συγκεκριμένα, ορισμένα δείγματα ποικιλιών έχουν καταταχθεί ως «παρθένα» ελαιόλαδα καθώς εμφάνισαν τιμές ελεύθερης οξύτητας (Λαδολιά Κερκύρας: 1,34%±1,52, Αδραμιτιανή: 1,81%±1,56 και Ελιά Σαμοθράκης: 0,86%±0,63) και συντελεστή απορρόφησης K_{232} (Λαδολιά Κερκύρας: 2,76±1,02) μεγαλύτερες από το όριο του Κανονισμού ΕΚ2568/1991 για τα «εξαιρετικά παρθένα» ελαιόλαδα.

IV.Z.2. Αλκοόλες.

Οι C6-αλκοόλες είναι αυτές οι οποίες βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία στο κλάσμα των αλκοολών και προέρχονται από την πορεία της λιποξυγενάσης και τη δράση του ενζύμου αλκοολική αφυδρογονάση η οποία καταλύει την αντιστρεπτή αντίδραση της αναγωγής των αλδευδών. Το ένζυμο αυτό είναι ευρέως διαδεδομένο στο φυτικό βασίλειο και η δράση του φαίνεται να μειώνεται όταν ο ελαιοκαρπος μετατρέπεται σε μελανό/ιώδες κατά τη διαδικασία της ωρίμανσης, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μείωση στην περιεκτικότητα των C6 αλκοολών σε ελαιόλαδα που προέρχονται από ώριμους ελαιοκάρπους (Sanchez και Salas, 2000, Luaces et al., 2003).

Στο κλάσμα των αλκοολών των δειγμάτων ελαιολάδων που μελετήθηκαν απαντώνται κυρίως C5 και C6 αλκοόλες οι οποίες προέρχονται από την ενζυμική πορεία της λιποξυγενάσης και συνδέονται με το ευχάριστο φρουτώδες και τα «πράσινα» χαρακτηριστικά του αρώματος του ελαιολάδου. Το μεγαλύτερο άθροισμα των αλκοολών στα δείγματα των έντεκα ποικιλιών κατέγραψε η ποικιλία Κολοβή (4,66±0,89 mg/kg) και στα δείγματα των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη, τα δείγματα από τη Μεσσηνία και Λακωνία (2,08±0,33 mg/kg και

2,11±0,31 mg/kg, αντίστοιχα). Στα δείγματα ελαιολάδου της παρούσας μελέτης οι αλκοόλες με τη μεγαλύτερη μέση τιμή περιεκτικότητας ήταν η αιθανόλη, η 1-πεντεν-3-όλη, η (E)-2-εξενόλη, η (Z)-3-εξενόλη και η εξανόλη.

Στο Σχήμα IV.Z.3 παρουσιάζεται η διακύμανση του συνολικού κλάσματος των αλκοολών στα δείγματα της παρούσας μελέτης.



Σχήμα IV.Z.3: Διακύμανση αθροίσματος αλκοολών στα δείγματα ελαιολάδου.

Οι C5-αλκοόλες προέρχονται από την πορεία της λιποξυγενάσης έπειτα από τη δράση των αλκόξυ ριζών στα 13-υδροϋπεροξειδία του λινολενικού οξέος, τα οποία στη συνέχεια συνδέονται με ύδροξυ ρίζες παράγοντας τις αντίστοιχες αλκοόλες. Η 1-πεντεν-3-όλη, C5-αλκοόλη, ήταν παρούσα σε όλα τα δείγματα ελαιολάδου των έντεκα ποικιλιών και κυμάνθηκε από 0,01±0,01 mg/kg στα δείγματα της Ελιάς Σαμοθράκης έως 0,17±0,10 mg/kg στην Κουτσοιουρελιά. Τις υψηλότερες μέσες τιμές η 1-πεντεν-3-όλη κατέγραψε στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη με τις μέσες τιμές της να κυμαίνονται από 0,12±0,06 mg/kg στα δείγματα από τη Λακωνία έως 0,22±0,09 mg/kg στα δείγματα της Αιτωλοακαρνανίας.

Η περιεκτικότητα της (E)-2-εξενόλη, σύμφωνα με τους Kalua et al., (2007) και Kesen et al., (2013), εξαρτάται από το ένζυμο αλκοολική αφυδρογονάση και τη διαθεσιμότητά του στην ποικιλία, ενώ καταλύει τη μη αντιστρεπτή αντίδραση της αναγωγής των αλδεϋδών σε αλκοόλες. Η (E)-2-εξενόλη είναι υπεύθυνη για τις χαρακτηριστικές «πράσινες» νότες αρώματος και τη στυπτική-πικρή γεύση του ελαιολάδου. Αποτέλεσε μία από τις επικρατέστερες ενώσεις στο κλάσμα των αλκοολών και παρουσίασε αξιόλογες διακυμάνσεις κυρίως μεταξύ των ποικιλιών. Η

μέση τιμή περιεκτικότητας της (E)-2-εξενόλης στα δείγματα των έντεκα ποικιλιών κυμάνθηκε από $0,33 \pm 0,12$ mg/kg στην ποικιλία Αθηνολιά έως $1,39 \pm 1,05$ mg/kg στην Κουτσουρελιά, ενώ σε χαμηλότερα επίπεδα κυμάνθηκε στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη, καταγράφοντας τη χαμηλότερη μέση τιμή περιεκτικότητας στα δείγματα από την περιοχή του Ηρακλείου ($0,21 \pm 0,11$ mg/kg) και την υψηλότερη στα δείγματα από την Αιτωλοακαρνανία ($0,86 \pm 0,51$ mg/kg).

Η (Z)-3-εξενόλη προκύπτει από τη δράση της αλκοολικής αφυδρογονάσης επί της (Z)-3-εξενάλης και η οργανοληπτική της αίσθηση χαρακτηρίζεται ως πράσινη-φυλλώδης (Kalua et al., 2007). Στα δείγματα των έντεκα ποικιλιών ανιχνεύθηκε μόνο στις ποικιλίες Κορωνέικη Μεσσηνίας, Αδραμιτιανή και Γαλανό ($0,01 \pm 0,01$ mg/kg, $0,02 \pm 0,01$ mg/kg και $0,03 \pm 0,02$ mg/kg, αντίστοιχα) ενώ στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη, ανιχνεύθηκε στις περιοχές Μεσσηνία, Λακωνία και Αιτωλοακαρνανία ($0,01 \pm 0,01$ mg/kg, $0,02 \pm 0,01$ mg/kg και $0,03 \pm 0,01$ mg/kg, αντίστοιχα). Η απουσία της συγκεκριμένης αλκοόλης θα μπορούσε πιθανόν να δικαιολογηθεί είτε από την πλήρη ισομερίωση της πρόδρομης (Z)-3-εξενάλης σε (E)-2-εξενάλη, είτε από την πλήρη μετατροπή της στον αντίστοιχο εστέρα, γεγονός που εξαρτάται και στις δυο περιπτώσεις από τη διαθεσιμότητα και τη δραστηριότητα των αντίστοιχων ενζύμων (αλκοολική αφυδρογονάση και cis-3:trans-2 ισομεράση, αντίστοιχα).

Η εξανόλη ήταν επίσης παρούσα σε όλα τα δείγματα ελαιολάδου της παρούσας μελέτης, εμφανίζοντας σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των ποικιλιών, ενώ σύμφωνα με τους Tanouti et al., (2012), θα μπορούσε να θεωρηθεί ως ένα χρήσιμο εργαλείο για τη διαφοροποίηση των ελαιολάδων με βάση την ποικιλία προέλευσης και το βαθμό ωριμότητας του ελαιοκάρπου. Η οργανοληπτική αίσθηση της εξανόλης θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως φρουτώδης, με νότες μπανάνας και γρασιδιού. Στα δείγματα των ποικιλιών, η εξανόλη κατέγραψε τη χαμηλότερη μέση τιμή της περιεκτικότητάς της στην Κορωνέικη Μεσσηνίας και την υψηλότερη στην Κολοβή ($0,32 \pm 0,12$ mg/kg και $1,71 \pm 1,08$ mg/kg, αντίστοιχα). Στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη δεν παρουσίασε σημαντικές διαφοροποιήσεις καθώς η χαμηλότερη μέση τιμή καταγράφηκε στα δείγματα με προέλευση από τη Μεσσηνία ($0,32 \pm 0,11$ mg/kg) και η υψηλότερη στα δείγματα από το Ηράκλειο ($0,73 \pm 0,21$ mg/kg), ενώ τα δείγματα από την Αιτωλοακαρνανία και τη Λακωνία εμφάνισαν παρόμοιες μέσες τιμές ($0,53 \pm 0,14$ mg/kg και $0,52 \pm 0,41$ mg/kg, αντίστοιχα).

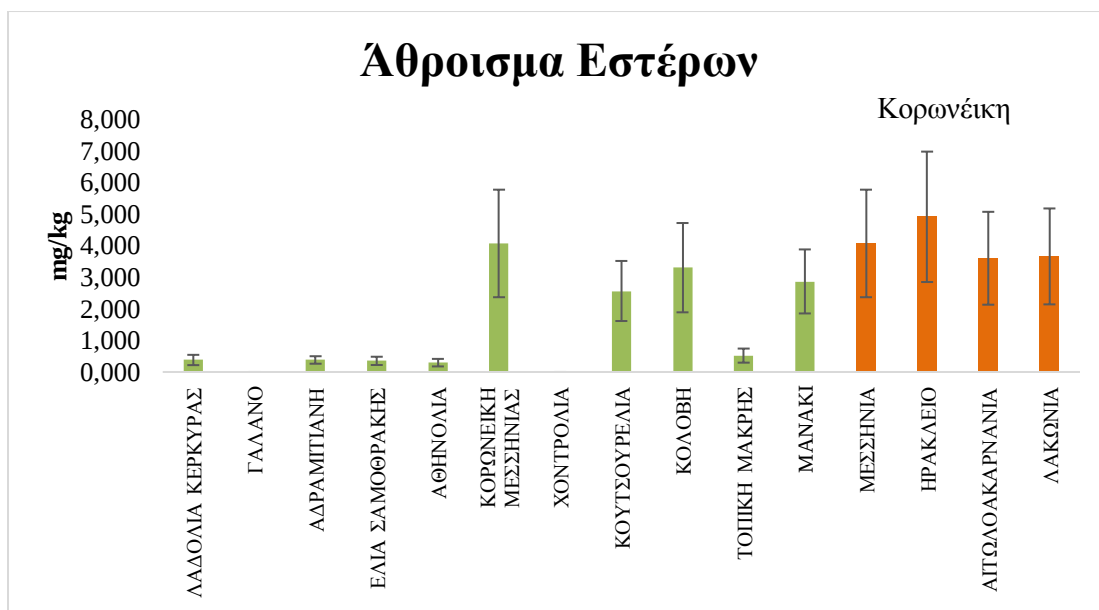
Τέλος, σημαντική ήταν η παρουσία της αιθανόλης στο κλάσμα των αλκοολών, η οποία σύμφωνα με τους Kalua et al., (2007), προκύπτει έπειτα από τη διαδικασία

ζύμωσης η οποία λαμβάνει χώρα στον ελαιόκαρπο πριν την εξαγωγή του ελαιολάδου και προσδίδει στο άρωμα νότες που θυμίζουν κρασί. Στα δείγματα των ποικιλιών η αιθανόλη κυμάνθηκε από $0,08 \pm 0,01$ mg/kg στην ποικιλία Ελιά Σαμοθράκης έως $2,28 \pm 2,01$ mg/kg στα δείγματα της ποικιλίας Κολοβή, ενώ στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη, η αιθανόλη κατέγραψε τη χαμηλότερη και την υψηλότερη μέση τιμή της περιεκτικότητάς της στα δείγματα των περιοχών Αιτωλοακαρνανίας και Μεσσηνίας αντίστοιχα ($0,13 \pm 0,01$ mg/kg και $0,82 \pm 0,11$ mg/kg αντίστοιχα).

IV.Z.3. Εστέρες

Παρά το μικρό ποσοστό που καταλαμβάνουν στο συνολικό πτητικό κλάσμα του ελαιολάδου, η συνεισφορά των εστέρων στο άρωμα είναι εξαιρετικά σημαντική. Προκύπτουν από την πορεία της λιποξυγενάσης και τη δράση του ενζύμου αλκοολική ακετυλοτρανσφεράση χρησιμοποιώντας σαν υπόστρωμα τις αλκοόλες που προέκυψαν από το ένζυμο αλκοολική αφυδρογονάση. Το ένζυμο αλκοολική ακετυλο-τρανσφεράση καταλύει την παραγωγή οξικών εστέρων μέσω των παραγώγων του ακέτυλο-CoA. Οι εστέρες που προκύπτουν από την ανωτέρω πορεία είναι ο οξικός εξυλεστέρας και ο οξικός (Z)-3-εξενυλεστέρας και προσδίδουν στο ελαιόλαδο ευχάριστες, γλυκές και φρουτώδεις νότες. Σημαντική ήταν η παρουσία των εστέρων στα ελαιόλαδα των έντεκα ποικιλιών αλλά κυρίως στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη. Συγκεκριμένα, το μεγαλύτερο ποσό των εστέρων κατέγραψαν τα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη Μεσσηνίας ($4,08 \pm 1,70$ mg/kg) και το χαμηλότερο τα δείγματα των ποικιλιών Ελιά Σαμοθράκης και Αθηνολιά ($0,35 \pm 0,13$ mg/kg και $0,30 \pm 0,12$ mg/kg, αντίστοιχα) με τα δείγματα των υπολοίπων ποικιλιών της Ομάδας να κυμαίνονται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα. Σε υψηλότερα επίπεδα κυμάνθηκαν συνολικά οι εστέρες στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη με το Ηράκλειο να καταγράφει το μεγαλύτερο ποσό της παρούσας μελέτης ($4,92 \pm 2,07$ mg/kg) και την Αιτωλοακαρνανία το χαμηλότερο συνολικό ποσό της ποικιλίας ($3,61 \pm 1,47$ mg/kg).

Στο Σχήμα IV.Z.4 παρουσιάζεται η διακύμανση του συνολικού κλάσματος των εστέρων στα δείγματα της παρούσας μελέτης.



Σχήμα IV.Z.4: Διακύμανση αθροίσματος εστέρων στα δείγματα ελαιολάδου.

Ο οξικός εξυλεστέρας προκύπτει, όπως έχει ήδη αναφερθεί από τη δράση του ενζύμου αλκοολική ακετυλοτρανσφεράση, χρησιμοποιώντας σαν υπόστρωμα την εξανόλη. Στα δείγματα των ποικιλιών, η μεγαλύτερη μέση τιμή περιεκτικότητάς του καταγράφηκε στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη Μεσσηνίας ($0,80 \pm 0,51$ mg/kg) και η χαμηλότερη στα δείγματα της ποικιλίας Αθηνολιά ($0,06 \pm 0,03$ mg/kg). Στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη την υψηλότερη και τη χαμηλότερη μέση τιμή εμφάνισαν τα δείγματα των περιοχών Ηρακλείου και Λακωνίας ($0,96 \pm 0,32$ mg/kg και $0,71 \pm 0,13$ mg/kg, αντίστοιχα).

Το ίδιο μοτίβο παρατηρήθηκε και για τον οξικό (Z)-3-εξενυλεστέρα. Συγκεκριμένα, στα δείγματα των ποικιλιών, οι υψηλότερες και χαμηλότερες μέσες τιμές περιεκτικότητας εμφανίστηκαν στα δείγματα της Κορωνέικη Μεσσηνίας και της Αθηνολιάς ($3,27 \pm 1,93$ mg/kg και $0,23 \pm 0,11$ mg/kg αντίστοιχα) και στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη στις περιοχές Ηράκλειο και Αιτωλοακαρνανία ($3,96 \pm 1,56$ mg/kg και $2,85 \pm 1,13$ mg/kg αντίστοιχα).

Στις ποικιλίες Κουτσουρελιά, Κολοβή, Τοπική Μάκρης και Μανάκι αισθητή ήταν η παρουσία του οξικού (Z)-3-εξενυλεστέρα, παρά την απουσία της πρόδρομης (Z)-3-εξενόλης. Αυτό πιθανόν να οφείλεται σε αυξημένη δραστηριότητα του ενζύμου αλκοολική ακετυλοτρανσφεράση με αποτέλεσμα την πλήρη μετατροπή της πρόδρομης αλκοόλης στον αντίστοιχο εστέρα.

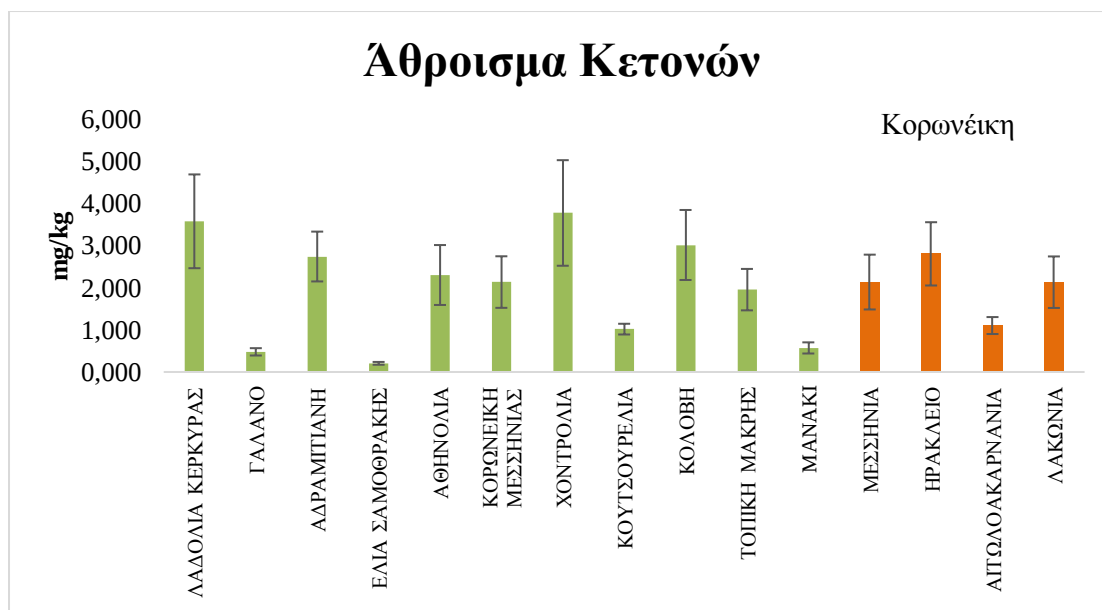
Σημαντική παρατήρηση ήταν η απουσία εστέρων σε δείγματα συγκεκριμένων ποικιλιών, στο Γαλανό και στη Χοντρολιά παρά την παρουσία στο πτητικό κλάσμα

των αντίστοιχων πρόδρομων αλκοολών (Γαλανό εξανόλη: $0,33 \pm 0,02$ mg/kg και (Z)-3-εξενόλη: $0,03 \pm 0,02$ mg/kg και Χοντρολιά εξανόλη: $0,63 \pm 0,15$ mg/kg). Η απουσία εστέρων στο πτητικό κλάσμα του ελαιολάδου συγκεκριμένων ποικιλιών πιθανόν να οφείλεται στη δράση του ενζύμου αλκοολική ακετυλοτρανφεράση. Η δραστηριότητα του συγκεκριμένου ενζύμου επηρεάζεται σημαντικά από το pH (6,8-8) και τη θερμοκρασία (35° C), αλλά και τη διαθεσιμότητα του κατάλληλου υποστρώματος δηλαδή των πρόδρομων αλκοολών. Σύμφωνα με τους Kalua et al., (2007), αύξηση της δράσης του ενζύμου αλκοολική ακετυλοτρανφεράση μπορεί να ενισχυθεί μέσω της επιλογής της κατάλληλης ποικιλίας και της τροποποίησης των συνθηκών κατά τις οποίες γίνεται η εξαγωγή του ελαιολάδου, δηλαδή λειτουργία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ώστε να αποτρέπουν την απενεργοποίηση των ενζύμων και να προωθούν την αντίδραση εστεροποίησης.

IV.Z.4. Κετόνες

Το μεγαλύτερο μέρος των κετονών στο πτητικό κλάσμα του ελαιολάδου προκύπτουν τόσο από την πορεία της λιποξυγενάσης όσο και από διαδικασίες ομολυτικής διάσπασης των 13-υδροϋπεροξειδίων αλλά και από τη δράση ορισμένων μικροοργανισμών στον ελαιόκαρπο. Στα δείγματα της παρούσας μελέτης η συνολική περιεκτικότητα των κετονών παρουσίασε σημαντικές διακυμάνσεις, με τις μεγαλύτερες συνολικές περιεκτικότητες των κετονών να καταγράφονται στην ποικιλία Χοντρολιά ($3,78 \pm 1,26$ mg/kg) και στην περιοχή του Ηρακλείου ($2,81 \pm 0,75$ mg/kg) για τα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη.

Στο Σχήμα IV.Z.5 παρουσιάζεται η διακύμανση του συνολικού κλάσματος των κετονών στα δείγματα της παρούσας μελέτης.



Σχήμα IV.Z.5: Διακύμανση αθροίσματος κετονών στα δείγματα ελαιολάδου.

Αρκετές από τις C5-C7 κετόνες του ελαιολάδου είναι συνδεδεμένες με ευχάριστα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (Pouliarekou et al., 2011). Η 1-πεντεν-3-όνη προέρχεται από την πορεία της λιποξυγενάσης μέσω της δράσης των αλκόξυ ριζών στα 13-υδροϋπεροξειδία του λινολενικού οξέος και προσδίδει στο άρωμα του ελαιολάδου χαρακτηριστικές πικρές και πικάντικες νότες (Angerosa et al., 2004). Στα δείγματα των ποικιλιών, η ελάχιστη και μέγιστη τιμή της 1-πεντεν-3-όνης εμφανίστηκε στις ποικιλίες Ελιά Σαμοθράκης και Τοπική Μάκρης ($0,01 \pm 0,01$ mg/kg και $0,28 \pm 0,01$ mg/kg, αντίστοιχα), ενώ στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη κατέγραψε τη χαμηλότερη και την υψηλότερη τιμή στις περιοχές Λακωνία και Αιτωλοακαρνανία ($0,10 \pm 0,01$ mg/kg και $0,33 \pm 0,02$ mg/kg, αντίστοιχα). Οι κετόνες που προκύπτουν από διαδικασίες ομολυτικής διάσπασης είναι οι 2-πεντανόνη και η 3-πεντανόνη, επίσης υπεύθυνες για τις πράσινες νότες του αρώματος (Tanouti et al., 2012). Η 2-πεντανόνη ήταν απύσχα από τις ποικιλίες Γαλανό, Τοπική Μάκρης και Μανάκι και την περιοχή της Αιτωλοακαρνανίας για την ποικιλία Κορωνέικη, ενώ η 3-πεντανόνη ήταν παρούσα σ' όλα τα δείγματα της παρούσας μελέτης. Οι υψηλότερες μέσες τιμές περιεκτικότητας της 2-πεντανόνης και της 3-πεντανόνης εμφανίστηκαν στις ποικιλίες Κολοβή ($0,07 \pm 0,03$ και $0,41 \pm 0,03$, αντίστοιχα) και στις περιοχές Λακωνίας και Ηρακλείου ($0,06 \pm 0,02$ και $0,29 \pm 0,12$, αντίστοιχα) για την ποικιλία Κορωνέικη.

Ακόμα, σημαντική ήταν και η παρουσία της 6-μεθυλο-5-επτεν-2-όνης σε όλα τα δείγματα της παρούσας μελέτης με εξαίρεση τα δείγματα της ποικιλίας Μανάκι. Η

συγκεκριμένη κετόνη οφείλει την ύπαρξή της στο πτητικό κλάσμα του ελαιολάδου στην παρουσία μικροοργανισμών του γένους *Pseudomonas*, οι οποίοι διασπών τερπενικές αλκοόλες οι οποίες υπάρχουν στο ελαιόλαδο (Morales et al., 2005). Η οργανοληπτική αντίληψη της συγκεκριμένης ένωσης χαρακτηρίζεται ως ευχάριστη, πράσινη, φρουτώδης και πικάντικη, όταν όμως ξεπεράσει το κατώφλι οσμής (1,0 mg/kg) προσδίδει δυσάρεστο άρωμα (Morales et al., 2005, Kesen et al., 2013). Η 6-μεθυλο-5-επτεν-2-όνη εμφάνισε τις υψηλότερες μέσες τιμές περιεκτικότητάς της στα δείγματα της ποικιλίας Αδραμιτιανή ($0,26 \pm 0,12$ mg/kg) και την περιοχή του Ηρακλείου ($0,28 \pm 0,12$ mg/kg) για τα δείγματα της Κορωνέικης.

IV.Z.5. Υδρογονάνθρακες

Στους άθικτους ιστούς του ελαιοκάρπου βρίσκονται λίγα πτητικά συστατικά και κυρίως υδρογονάνθρακες οι οποίοι όμως δεν συνεισφέρουν στο άρωμα. Το μεγαλύτερο μέρος των πτητικών συστατικών σχηματίζεται αμέσως μόλις διαρραγούν οι ιστοί οπότε και αρχίζουν οι διάφορες ενζυμικές δράσεις που αναφέρθηκαν προηγουμένως (Morales et al., 2013).

Οι διακυμάνσεις που παρατηρήθηκαν στο άθροισμα των υδρογονανθράκων ήταν σημαντικές καθώς το μεγαλύτερο μέρος των δειγμάτων κυμάνθηκαν σε χαμηλά επίπεδα με εξαίρεση δύο ποικιλίες, τη Λαδολιά Κερκύρας και τη Χοντρολιά. Γενικά το άθροισμα των υδρογονανθράκων στις έντεκα ποικιλίες, κυμάνθηκε από $17,17 \pm 3,04$ mg/kg στη Χοντρολιά έως $1,38 \pm 0,11$ mg/kg στην Κολοβή, ενώ στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη το υψηλότερο και το χαμηλότερο άθροισμα υδρογονανθράκων καταγράφηκε στις περιοχές Ηρακλείου και Μεσσηνίας αντίστοιχα ($5,22 \pm 0,52$ mg/kg και $2,29 \pm 0,20$ mg/kg). Είναι χαρακτηριστικό ότι στο κλάσμα των υδρογονανθράκων των ποικιλιών Λαδολιά Κερκύρας και Χοντρολιά βρέθηκαν σημαντικές ποσότητες ισοοκτανίου ($10,37 \pm 7,70$ mg/kg και $14,64 \pm 11,78$ mg/kg, αντίστοιχα) η προέλευση του οποίου είναι άγνωστη.

Στο Σχήμα IV.Z.6 παρουσιάζεται η διακύμανση του συνολικού κλάσματος των υδρογονανθράκων στα δείγματα της παρούσας μελέτης.



Σχήμα IV.Z.6: Διακύμανση αθροίσματος υδρογονανθράκων στα δείγματα ελαιολάδου.

Από την πορεία της λιποξυγενάσης και τη δράση των αλκόξυ ριζών στα 13-υδροϋπεροξειδία του λινολενικού οξέος ενισχύεται η παραγωγή των σταθερών ριζών του 1,3-πεντενίου με αποτέλεσμα το διμερισμό τους και την παραγωγή υδρογονανθράκων με δέκα άτομα άνθρακα γνωστοί και ως διμερή του πεντενίου. Το 3-αιθυλ-1,5-οκταδιένιο, υδρογονάνθρακας που προκύπτει από την ανωτέρω πορεία, κατέγραψε σημαντικές διακυμάνσεις στα δείγματα της παρούσας μελέτης, υποδεικνύοντας επίδραση τόσο της ποικιλίας προέλευσης αλλά και της γεωγραφικής περιοχής ή των περιβαλλοντικών συνθηκών ανάπτυξης του ελαιοκάρπου στη συγκεκριμένη διακλάδωση της πορείας της λιποξυγενάσης. Συγκεκριμένα, στα δείγματα των έντεκα ποικιλιών, η υψηλότερη μέση τιμή της περιεκτικότητάς του καταγράφηκε στην ποικιλία Τοπική Μάκρης ($0,86 \pm 0,13$ mg/kg) και η χαμηλότερη στην ποικιλία Αθηνολιά ($0,20 \pm 0,01$ mg/kg). Στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη, το Ηράκλειο κατέγραψε την υψηλότερη μέση τιμή περιεκτικότητας του 3-αιθυλ-1,5-οκταδιενίου ($1,80 \pm 0,89$ mg/kg) ενώ η χαμηλότερη καταγράφηκε στην περιοχή της Λακωνίας ($0,44 \pm 0,12$ mg/kg).

Τέλος, η παρουσία ορισμένων αρωματικών και αλκυλιωμένων υδρογονανθράκων όπως τολουόλιο, ξυλόλιο και χλωροφόρμιο οφείλονται σε πιθανή επιμόλυνση από το περιβάλλον (Pouliarekou et al., 2011), ενώ οι περιεκτικότητές τους κυμάνθηκαν σε σχετικά χαμηλά επίπεδα.

IV.Z.6. Τερπένια

Τα τερπένια είναι ενώσεις ευρέως διαδεδομένες στη φύση καθώς αποτελούν συστατικά της γεύσης, του αρώματος και του χρώματος μεγάλης ποικιλίας φυτών, ενώ έχει βρεθεί ότι αλληλοεπιδρούν με επικονιαστές έλκοντας τους. Επίσης, μονοτερπένια ή σесκιτερπένια που παράγονται από τα φυτά αποτρέπουν τον ανεξέλεγκτο πολλαπλασιασμό παθογόνων βακτηρίων στους ιστούς τους ή αποτρέπουν τις επιθέσεις από έντομα (Tholl, 2015). Σύμφωνα με τους Bubola et al., (2014), ορισμένα πτητικά τερπένια έχουν προταθεί ως χρήσιμοι δείκτες για το γεωγραφικό και βοτανικό διαχωρισμό του παρθένου ελαιολάδου. Το σύνολο των τερπενίων στα δείγματα της παρούσας μελέτης παρουσίασε σημαντικές διακυμάνσεις τόσο μεταξύ των ποικιλιών όσο και μεταξύ των περιοχών προέλευσης για δεδομένη ποικιλία.

Στο Σχήμα IV.Z.7 παρουσιάζεται η διακύμανση του συνολικού κλάσματος των τερπενίων στα δείγματα της παρούσας μελέτης.



Σχήμα IV.Z.7: Διακύμανση αθροίσματος τερπενίων στα δείγματα ελαιολάδου.

Τα τερπένια που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα ελαιολάδου ήταν το α-πινένιο, δ-3-καρένιο, p-κυμόλιο, dl-λεμονένιο, (E)-β-οκιμένιο, (E,E)-αλλοοκιμένιο, α-copaene, (E)-β-φαρνεσένιο, (E,E)-α-φαρνεσένιο και α-μουουρολένιο. Τρεις ποικιλίες φαίνονται να έχουν αρκετά υψηλή περιεκτικότητα σε τερπένια, η Λαδολία Κερκύρας (3,74±0,63 mg/kg), η Αδραμιτιανή (5,46±1,23 mg/kg) και η Κολοβή (4,10±1,09 mg/kg), ενώ η περιοχή προέλευσης για την ποικιλία Κορωνέικη με την

υψηλότερη συνολική περιεκτικότητα τερπενίων είναι η Αιτωλοακαρνανία ($0,37 \pm 0,09$ mg/kg). Συγκεκριμένα, η ποικιλία Αδραμιτιανή εμφάνισε την υψηλότερη μέση τιμή περιεκτικότητας για το α -πινένιο και το (E,E)- α -φαρνεσένιο ($4,00 \pm 2,01$ mg/kg και $0,52 \pm 0,41$ mg/kg, αντίστοιχα) και η Λαδολιά Κερκύρας εμφάνισε υψηλότερη μέση τιμή για το (E)- β -οκιμένιο ($2,01 \pm 1,11$ mg/kg). Τα δείγματα της ποικιλίας Κολοβή εμφάνισαν την υψηλότερη μέση τιμή περιεκτικότητας για το dl-λεμονένιο ($3,52 \pm 1,39$ mg/kg), ενώ στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη με προέλευση από διαφορετικές περιοχές οι συνολικές περιεκτικότητες των τερπενίων κυμάνθηκαν σε χαμηλότερα επίπεδα, με το dl-λεμονένιο να εμφανίζει την υψηλότερη μέση τιμή περιεκτικότητας ($0,21 \pm 0,11$ mg/kg) στα δείγματα της Αιτωλοακαρνανίας.

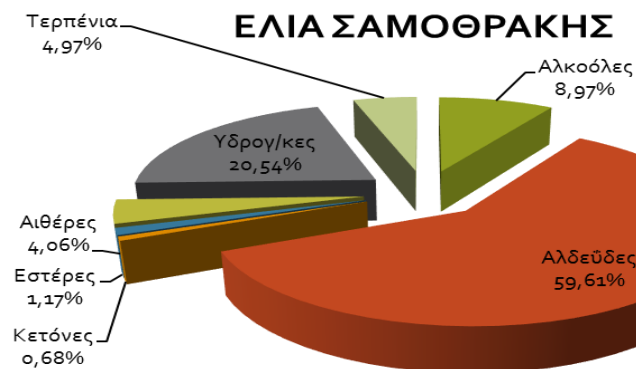
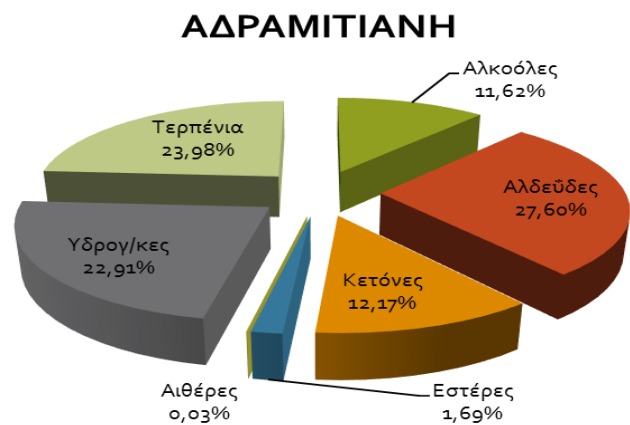
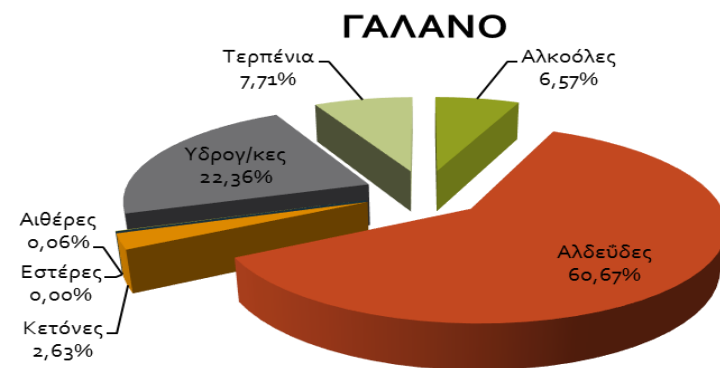
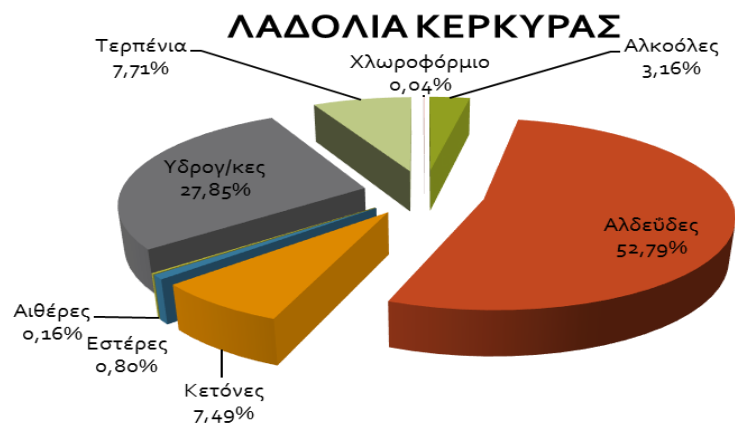
IV.Z.7. Συνεισφορά των Πτητικών Ενώσεων στο συνολικό άρωμα του ελαιολάδου

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μοναδική γεύση και το ιδιαίτερο άρωμα του ελαιολάδου είναι αποτέλεσμα μιας σειράς ενζυμικών και χημικών αντιδράσεων τα προϊόντα των οποίων είναι ως επί το πλείστον πτητικές και μη πτητικές ενώσεις. Το μεγαλύτερο ποσοστό στο πτητικό κλάσμα του ελαιολάδου καταλαμβάνουν οι αλδεΐδες, σε ποσοστό έως 75%, ενώ οι υπόλοιπες κατηγορίες ενώσεων καταλαμβάνουν μικρότερο μερίδιο στο συνολικό άρωμα. Οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται στα επίπεδα των πτητικών συστατικών εξαρτώνται σημαντικά από την ποικιλία του ελαιοκάρπου και την περιοχή προέλευσής του.

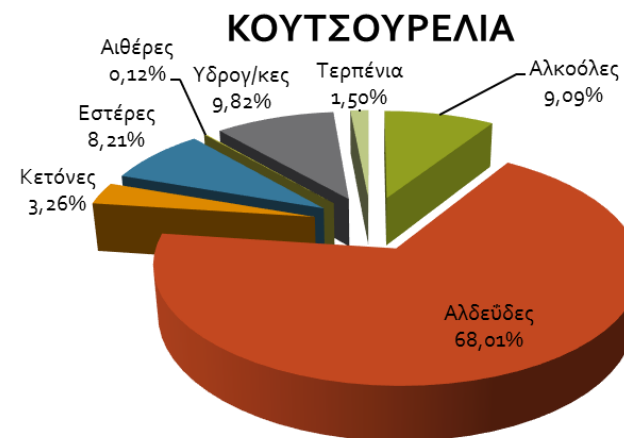
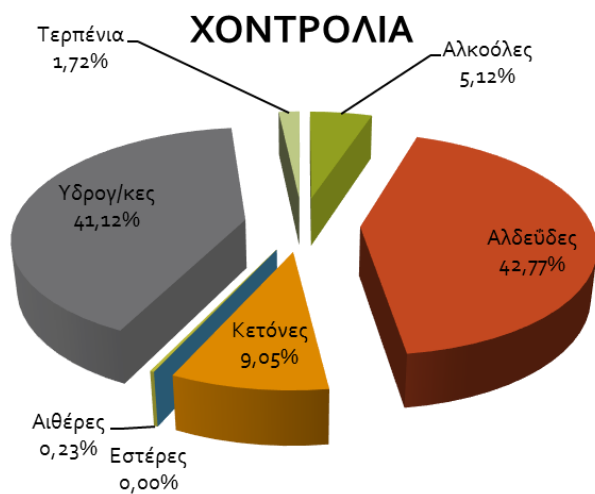
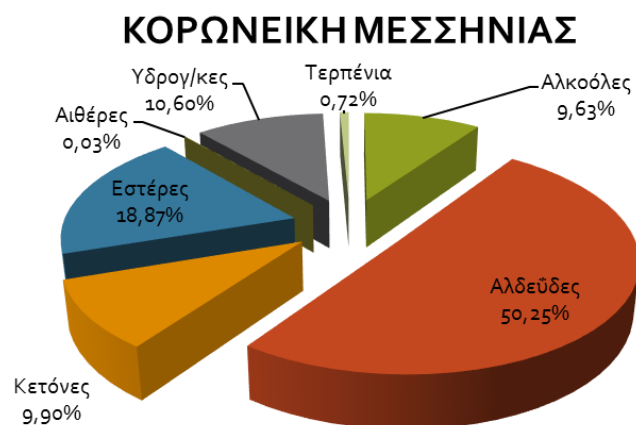
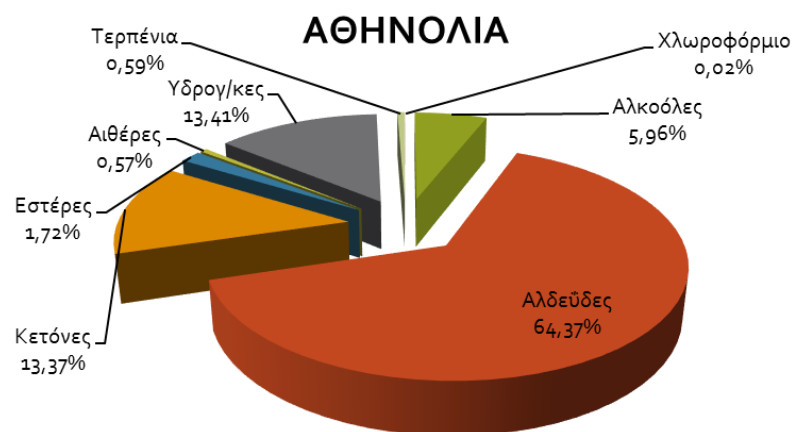
Στα δείγματα ελαιολάδου των έντεκα ποικιλιών αλλά και των τεσσάρων περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη, παρατηρήθηκε σημαντική συνεισφορά των αλδεϋδών στο συνολικό πτητικό κλάσμα. Η μεγαλύτερη συνεισφορά των αλδεϋδών στο πτητικό κλάσμα των ελαιόλαδων των έντεκα ποικιλιών καταγράφηκε στα δείγματα της ποικιλίας Τοπική Μάκρης (75,24%) και ακολούθησαν η Κουτσουρελιά (68,01%) και η Αθηνολιά (64,37%). Από την άλλη πλευρά στις υπόλοιπες ποικιλίες παρατηρείται ισχυρός ανταγωνισμός των ομάδων ενώσεων μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, στην ποικιλία Κολοβή οι αλδεΐδες καταλαμβάνουν το 31,41% του πτητικού κλάσματος με τις αλκοόλες, κετόνες, τερπένια και εστέρες να κατέχουν επίσης σημαντικό μερίδιο (19,13%, 12,39%, 16,09% και 13,57%, αντίστοιχα). Παρόμοια εικόνα παρατηρήθηκε και στην ποικιλία Μανάκι με τις αλδεΐδες να κατέχουν το 40,44%, οι αλκοόλες το 23,48%, οι υδρογονάνθρακες το 11,06% και οι

εστέρες το 19,88%. Το χαμηλότερο ποσοστό αλδεϋδών καταγράφηκε στην ποικιλία Αδραμιτιανή (27,60%) ενώ αντίθετα οι υδρογονάνθρακες και τα τερπένια κατέγραψαν σημαντικά υψηλά ποσοστά (22,91% και 23,98% αντίστοιχα). Στα δείγματα ελαιολάδου της ποικιλίας Κορωνέικη, παρατηρήθηκαν υψηλά ποσοστά εστέρων, με το μεγαλύτερο να καταγράφεται στην περιοχή του Ηρακλείου (22,36%) το οποίο σε συνδυασμό με το υψηλό ποσοστό των υδρογονανθράκων (23,74%) ανταγωνίστηκαν ισχυρά εκείνο των αλδεϋδών (33,48%) καταγράφοντας το χαμηλότερο ποσοστό της ποικιλίας. Αντίθετα, η Αιτωλοακαρνανία κατέγραψε τα υψηλότερα ποσοστά της ποικιλίας (68,11%) με τις άλλες ομάδες ενώσεων να μοιράζονται το υπόλοιπο πτητικό κλάσμα (αλκοόλες: 6,09%, κετόνες: 3,46%, υδρογονάνθρακες: 9,83%, τερπένια: 1,09% και εστέρες: 11,28%).

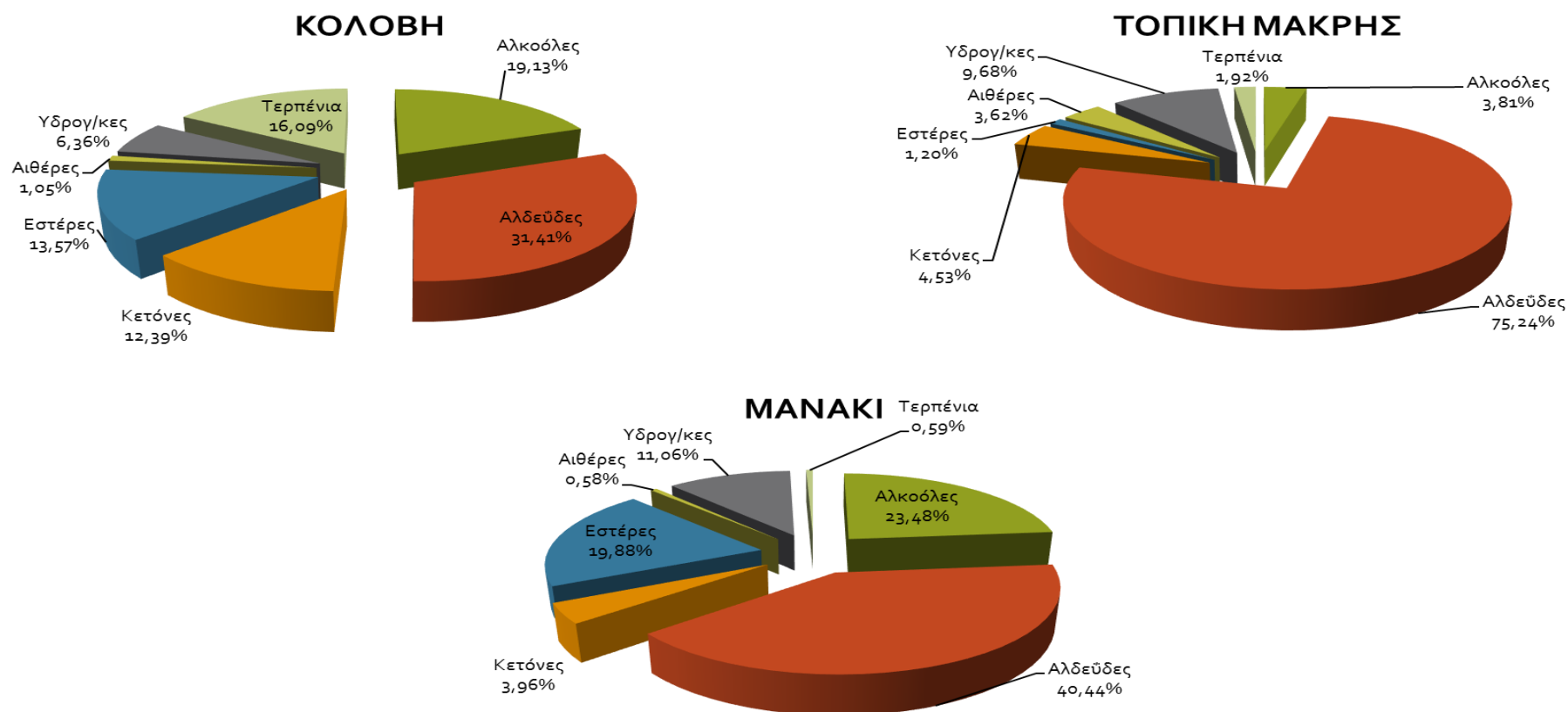
Στα Σχήματα IV.Z.8, IV.Z.9, IV.Z.10 και IV.Z.11 παρουσιάζεται η συνεισφορά των κατηγοριών ενώσεων στο συνολικό πτητικό κλάσμα των δειγμάτων ελαιολάδου της παρούσας μελέτης.



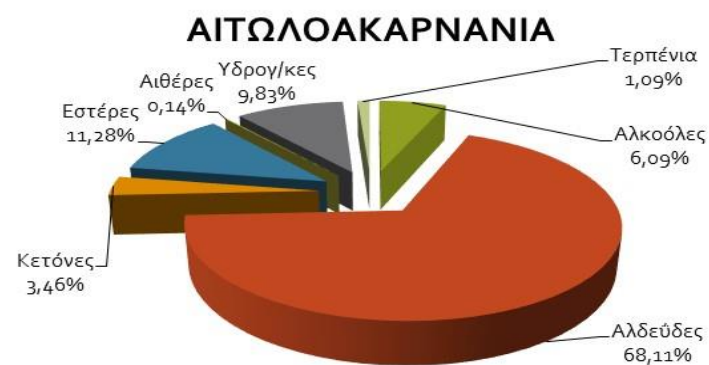
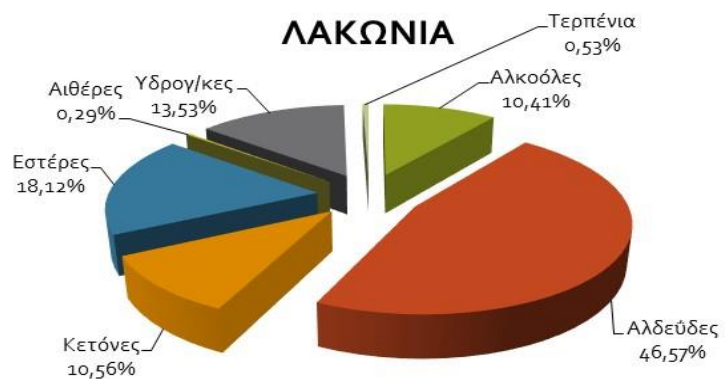
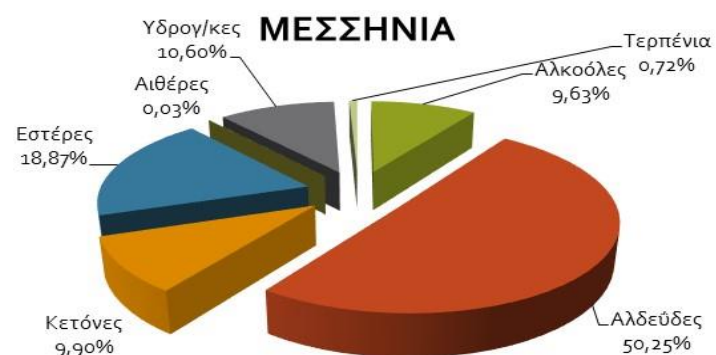
Σχήμα IV.Z.8: Συνεισφορά των κατηγοριών ενώσεων στο άρωμα ελαιολάδου των ποικιλιών Λαδολιά Κερκύρας, Γαλανό, Αδραμιτιανή και Ελιά Σαμοθράκης.



Σχήμα IV.Z.9: Συνεισφορά των κατηγοριών ενώσεων στο άρωμα ελαιολάδου των ποικιλιών Αθηνολιά, Κορωνέικη Μεσσηνίας, Χοντρολιά και Κουτσουνελιά.



Σχήμα IV.Z.10: Συνεισφορά των κατηγοριών ενώσεων στο άρωμα ελαιολάδου των ποικιλιών Κολοβή, Τοπική Μάκρης και Μανάκι.

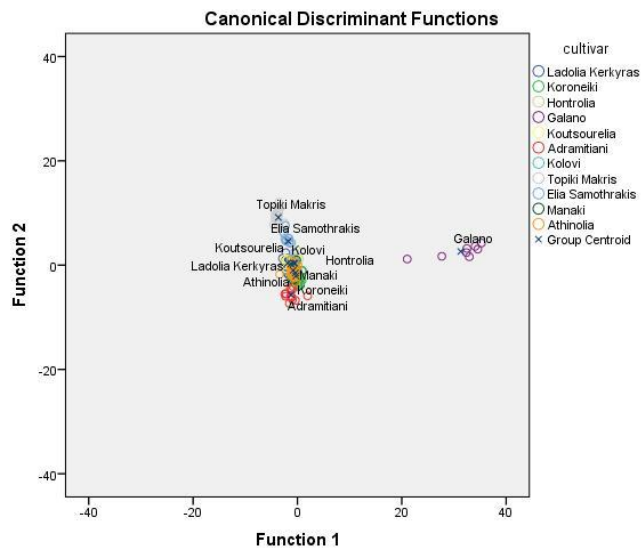


Σχήμα IV.Z.11: Συνεισφορά των κατηγοριών ενώσεων στο άρωμα ελαιολάδου των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη του Γεωγραφικού Διαχωρισμού.

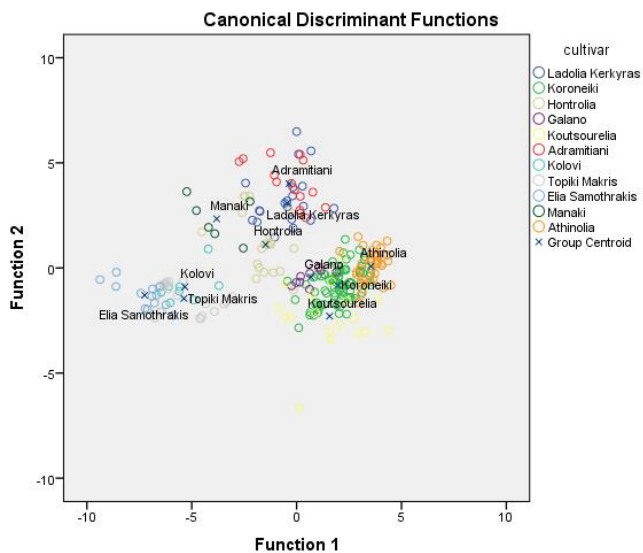
IV.H. ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ

Η αυθεντικότητα των τροφίμων είναι ένα ζήτημα που έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια και δεν αφορά μόνο τη νοθεία των τροφίμων αλλά κυρίως το χαρακτηρισμό τους, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας μέσω κατοχύρωσης σήματος ΠΟΠ ή ΠΓΕ. Για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο, είναι απαραίτητη η χρήση διάφορων αναλυτικών τεχνικών οι οποίες θα παρέχουν δεδομένα αναφορικά με τη σύσταση των τροφίμων, τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους αλλά και την ποιότητά τους. Όσον αφορά στο ελαιόλαδο, τα χαρακτηριστικά τα οποία το κάνουν μοναδικό είναι ένα σύμπλεγμα πολλών ιδιοτήτων, όπως άρωμα, γεύση, συνολικό φαινολικό περιεχόμενο, σύσταση λιπαρών οξέων. Τα ιδιαίτερα αυτά χαρακτηριστικά προκύπτουν κατά κύριο λόγο από την ποικιλία προέλευσης του ελαιοκάρπου σε συνδυασμό με κλιματολογικές συνθήκες, αγρονομικές τεχνικές, γεωγραφική περιοχή προέλευσης και είναι στενά συνδεδεμένα με την ποιότητα του ελαιολάδου. Σύμφωνα με τους Stefanoudaki et al., (1999), συγκεκριμένη σύνθεση λιπαρών οξέων θεωρείται ως ένδειξη αυθεντικότητας καθώς η σύνθεσή τους επηρεάζεται από παράγοντες όπως η ποικιλία και το στάδιο ωρίμανσης του ελαιοκάρπου, κλιματολογικές συνθήκες, γεωγραφική προέλευση, καλλιεργητικές πρακτικές.

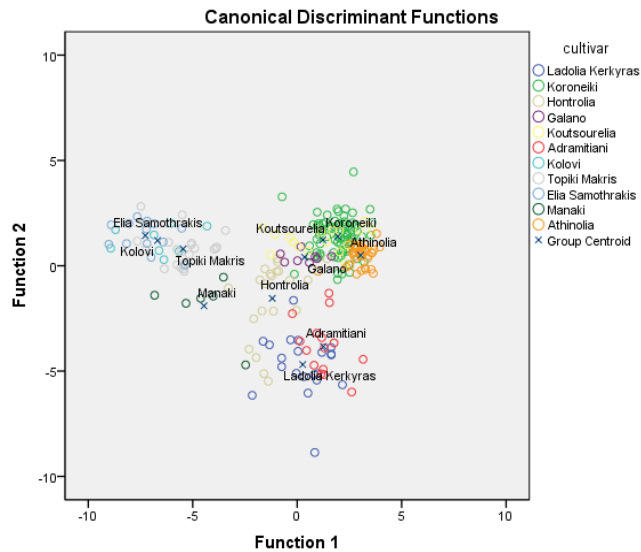
Με γνώμονα τα παραπάνω, στο σύνολο των δειγμάτων ελαιολάδου που εξετάστηκαν, μελετήθηκαν μεταξύ άλλων και τα πτητικά συστατικά, η σύσταση των λιπαρών οξέων και τριγλυκεριδίων. Τα δεδομένα αυτά στο σύνολό τους υποβλήθηκαν σε στατιστική επεξεργασία, σε ένα πολύ αρχικό στάδιο και τα διαγράμματα διασποράς που προέκυψαν έδειξαν αλληλοεπικάλυψη μεταξύ ορισμένων ποικιλιών (Σχήματα IV.H.1-4).



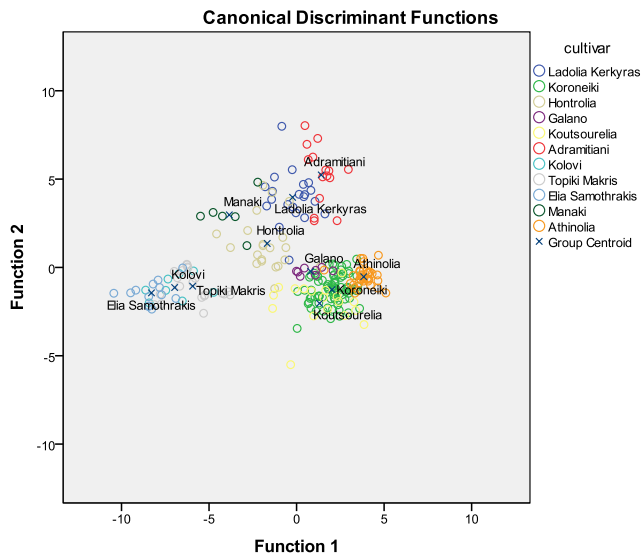
Σχήμα IV.H.1: Διάγραμμα ταξινόμησης των ελαιόλαδων ως προς την ποικιλία με βάση τα πτητικά συστατικά.



Σχήμα IV.H.2: Διάγραμμα ταξινόμησης των ελαιόλαδων ως προς την ποικιλία με βάση τη σύσταση των λιπαρών οξέων.



Σχήμα IV.H.3: Διάγραμμα ταξινόμησης των ελαιόλαδων ως προς την ποικιλία με βάση τη σύσταση των τριγλυκεριδίων.



Σχήμα IV.H.4: Διάγραμμα ταξινόμησης των ελαιόλαδων ως προς την ποικιλία με βάση το συνδυασμό της σύστασης των λιπαρών οξέων και των τριγλυκεριδίων.

Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα ταξινόμησης, γενικά υπήρξε αλληλοεπικάλυψη μεταξύ των ποικιλιών Κολοβή και Τοπική Μάκρης με την ποικιλία Ελιά Σαμοθράκης, Κορωνέικη και Γαλανό με την Κουτσοουρελιά, Χοντρολιά με τη Λαδολιά Κερκύρας. Για το λόγο αυτό θεωρήθηκε σκόπιμη η ομαδοποίηση των ποικιλιών και η επεξεργασία-εξέταση των αποτελεσμάτων τους ξεχωριστά. Κατά συνέπεια προέκυψαν τρεις Ομάδες ελαιόλαδων (Πίνακας IV.H.1), οι Ομάδες Α και Β οι οποίες εξετάζουν τα ελαιόλαδα με βάση τη βοτανική τους προέλευση και η Ομάδα Γ, η οποία εξετάζει τα ελαιόλαδα της ποικιλίας Κορωνέικη ως προς τη γεωγραφική

τους προέλευση, καθώς αποτελεί την κύρια ποικιλία ελιάς που καλλιεργείται στην Ελλάδα.

Πίνακας IV.Η.1: Κατηγοριοποίηση ελαιόλαδων με βάση τη βοτανική και γεωγραφική τους προέλευση.

Ομάδα Α	Λαδολιά Κερκύρας Γαλανό Αδραμιτιανή Ελιά Σαμοθράκης Αθηνολιά Κορωνέικη (Μεσσηνίας)
Ομάδα Β	Χοντρολιά Κουτσουρελιά Κολοβή Τοπική Μάκρης Μανάκι
Ομάδα Γ	Κορωνέικη Μεσσηνίας Κορωνέικη Ηρακλείου Κορωνέικη Αιτωλοακαρνανίας Κορωνέικη Λακωνίας

IV.Θ. ΠΟΛΥΜΕΤΑΒΛΗΤΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του στατιστικού προγράμματος SPSS 23.0. Η ανάλυση των μέσων όρων πραγματοποιήθηκε με την Πολυδιάστατη Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA). Σκοπός ήταν να καθοριστούν εκείνες οι παράμετροι οι οποίες είναι σημαντικές για τη διαφοροποίηση των δειγμάτων ελαιολάδου με βάση την ποικιλία ή τη γεωγραφική προέλευση. Ως ανεξάρτητη μεταβλητή τέθηκε κατά περίπτωση η ποικιλία ή η γεωγραφική περιοχή προέλευσης των δειγμάτων ελαιολάδου και ως εξαρτημένες κάποια από τις αναλυτικές παραμέτρους (πχ. πτητικά συστατικά, λιπαρά οξέα, τριγλυκερίδια κα αλλά και συνδυασμοί αναλυτικών παραμέτρων). Στη συνέχεια ακολούθησε Γραμμική Διαχωριστική Ανάλυση (LDA), η οποία χρησιμοποιεί τις επιλεγμένες εξαρτημένες μεταβλητές που προκύπτουν από την MANOVA με σκοπό να ερευνηθεί η πιθανότητα κατηγοριοποίησης των δειγμάτων ελαιολάδου με βάση την ποικιλία ή τη γεωγραφική περιοχή προέλευσης. Τόσο η μέθοδος της αντικατάστασης όσο και της ενδοεπικύρωσης χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των ποσοστών ορθής κατάταξης. Η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης είναι περισσότερο «απαισιόδοξη» μέθοδος υπολογισμών ορθής κατάταξης, εξαιτίας του γεγονότος ότι υπολογίζει τα ποσοστά αφήνοντας σε κάθε επανάληψη μία παρατήρηση εκτός. Δημιουργεί έτσι μία

διαχωριστική συνάρτηση και στη συνέχεια με βάση το διαχωρισμό κατατάσσει την παρατήρηση που αφέθηκε. Αυτό γίνεται για όλες τις παρατηρήσεις του δείγματος οδηγώντας έτσι σε πιο αξιόπιστο διαχωρισμό. Επιπλέον, για τον έλεγχο της ομοιογένειας των διακυμάνσεων χρησιμοποιήθηκε ο στατιστικός έλεγχος M του Box, (Box's M) βασική προϋπόθεση για να έχουμε αξιόπιστα αποτελέσματα κυρίως στην περίπτωση που τα δείγματα είναι άνισα (Field, 2009).

IV.Θ.1. ΟΜΑΔΑ Α

IV.Θ.1.1. Πτητικά Συστατικά

Το σύνολο των αποτελεσμάτων των πτητικών συστατικών επεξεργάστηκε αρχικά με την Πολυδιάστατη Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA). Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace = 4,711 $F=13,459$, $p\text{-value} < 0,001$ και Wilks' Lambda=0,001 ($F=16,216$, $p\text{-value} < 0,001$), γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυμεταβλητή επίδραση των πτητικών συστατικών στην ποικιλία του ελαιολάδου. Τα πτητικά συστατικά που βρέθηκαν σημαντικά ($p\text{-value} < 0,05$) παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας IV.Θ.1.1).

Στη συνέχεια της ανάλυσης, τα 57 σημαντικά πτητικά συστατικά αναλύθηκαν με τη βοήθεια της Διαχωριστικής Ανάλυσης (LDA) προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση του ελαιολάδου στις 6 διαφορετικές ποικιλίες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται τέσσερις στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις. (Wilks' Lambda=0,001, $X^2=1303,200$, $\beta=295$ με $p\text{-value}=0,000 < 0,05$ για την πρώτη, Wilks' Lambda=0,001, $X^2=926,161$, $\beta=232$ με $p\text{-value}=0,001 < 0,05$ για τη δεύτερη Wilks' Lambda=0,001, $X^2=644,090$, $\beta=171$ με $p\text{-value}=0,001 < 0,05$ για την τρίτη και Wilks' Lambda=0,014, $X^2=401,623$, $\beta=112$ με $p\text{-value}=0,001 < 0,05$ για την τέταρτη, αντίστοιχα). Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο 5% επίπεδο σημαντικότητας (1523,363, με $F=2,782$, $p\text{-τιμή}=0,053$), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε ποικιλία. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 53,9% της συνολικής διασποράς, η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 18,9% της συνολικής διασποράς, η τρίτη το 12% και η τέταρτη το 9,3%. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει το 94,2% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα IV.Θ.1.1 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι

φαίνεται να διαχωρίζεται καλά η ποικιλία Γαλανό και η Αδραμιτιανή με βάση τα πτητικά συστατικά.

Ο Πίνακας IV.Θ.1.2 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο τη μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 99,2% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 89% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που είναι πολύ ικανοποιητικό.

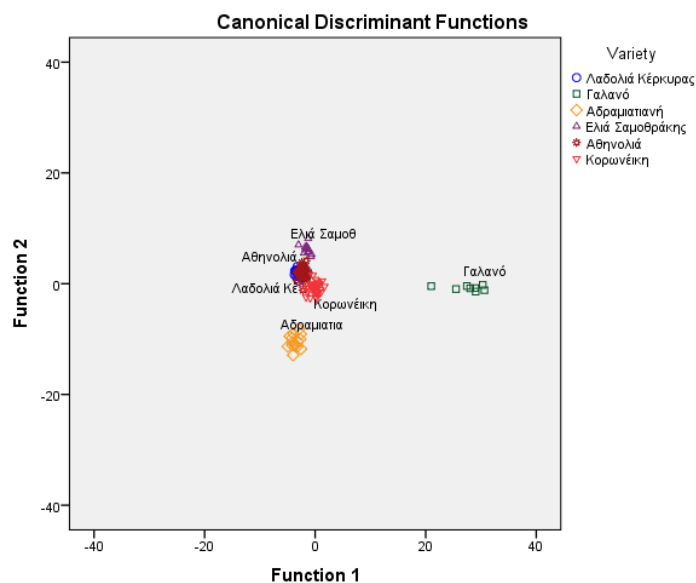
Πίνακας IV.Θ.1.1: Στατιστικά σημαντικές μεταβλητές ($p < 0,05$) -Πτητικά Συστατικά.

Πτητικά συστατικά	F	p-value
Αιθανόλη	8,783	,000
1-Πεντεν-3-όλη	6,942	,000
2-Μεθυλο-1-βουτανόλη	9,373	,000
Πεντανόλη	2,077	,073
(Z)-2-Πεντανόλη	13,950	,000
(Z)-3-Εξενόλη	2,840	,018
(E)-2-Εξενόλη	4,168	,002
Εξανόλη	5,887	,000
3-Μεθυλοβουτανάλη	,990	,427
Πεντανάλη	2,853	,018
(E)-2-Πεντενάλη	2,514	,033
(Z)-3-Εξενάλη	5,603	,000
Εξανάλη	7,353	,000
(E)-2-Εξενάλη	14,088	,000
Επτανάλη	5,838	,000
(E)-2-Επτενάλη	9,864	,000
(E,E)-2,4-Εξαδιενάλη	5,781	,000
Βενζαλδεϋδη	2,382	,042
(E,E)-2,4-Επταδιενάλη	3,318	,008
Οκτανάλη	2,536	,032
Εννεανάλη	7,124	,000
Ακετονη	5,884	,000
1-Πεντεν-3-όνη	10,926	,000
2-Πεντανόνη	1,086	,372
3-Πεντανόνη	4,125	,002
2-Επτανόνη	4,780	,001
6-Μεθυλ-5-επτεν-2-όνη	6,327	,000
2-Οκτανόνη	4,528	,001
3-5-Οκταδιεν-2-όνη	2,066	,074
Οξικός, αιθυλεστέρας	7,048	,000
Οξικός (Z)-3-εξενυλεστέρας	41,632	,000
Οξικός εξυλεστέρας	30,263	,000
Διαιθυλαιθέρας	3,435	,006
Εξανικός μεθυλαιθέρας	94,614	,000
(Z)-3-Εξυλομεθυλαιθέρας	36,658	,000
Πεντάνιο	2,617	,028
2-Μεθυλο 1,3-βουταδιένιο	2,425	,039
(Z)-1,3-Πενταδιένιο	3,279	,008
Εξάνιο	4,437	,001

Ισοοκτάνιο	10,559	,000
Επτάνιο	3,482	,006
Οκτένιο	2,323	,047
Οκτάνιο	1,448	,212
2-Οκτένιο	3,827	,003
3-(Ε)-1,3-Οκταδιένιο	1,096	,366
2-Προπένυλο κυκλοπεντάνιο	5,285	,000
Εννεάνιο	8,592	,000
3-Αιθυλο 1,5-οκταδιένιο	21,603	,000
1,3,5-Τριμεθυλοβενζόλιο	1,245	,292
4,8-Διμεθυλο-1,7-εννεαδιένιο	5,370	,000
Δεκάνιο	11,064	,000
p-Κυμόλιο	3,779	,003
Ενδεκάνιο	25,865	,000
(Ε)-4,8-Διμέθυλο-1,3,7-εννεατριένιο	8,289	,000
Δωδεκάνιο	133,058	,000
Μεθυλοκυκλοδεκάνιο	57,987	,000
α-Πινένιο	9,170	,000
δ-3-Καρένιο	3,606	,004
dl-Λεμονένιο	1,335	,254
(Ε)-β-Οκιμένιο	15,378	,000
(Ε,Ε)-2,6-Διμεθυλο-2,4,6-οκτατριένιο	5,636	,000
α-copaene	122,300	,000
(Ε)-β-Φαρνεσένιο	10,302	,000
(Ε,Ε)-α-Φαρνεσένιο	28,073	,000
α-Μουουρολένιο	5,812	,000

Πίνακας IV.Θ.1.2: Αποτελέσματα διαχωρισμού και ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Α ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση τα Πτητικά Συστατικά.

		Λαδολιά Κερκύρας	Γαλανό	Αδραμιτιανή	Ελιά Σαμοθράκης	Αθηνολιά	Κορωνέικη Μεσσηνίας	Total
Original								
Count	Λαδολιά Κερκύρας	20	0	0	0	1	0	21
	Γαλανό	0	8	0	0	0	0	8
	Αδραμιτιανή	0	0	15	0	0	0	15
	Ελιά Σαμοθράκης	0	0	0	13	0	0	13
	Αθηνολιά	0	0	0	0	36	0	36
	Κορωνέικη Μεσσηνίας	0	0	0	0	0	34	34
%	Λαδολιά Κερκύρας	95,2	,0	,0	,0	4,8	,0	100,0
	Γαλανό	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	Αδραμιτιανή	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	100,0
	Ελιά Σαμοθράκης	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	100,0
	Αθηνολιά	,0	,0	,0	,0	100,0	,0	100,0
	Κορωνέικη Μεσσηνίας	,0	,0	,0	,0	,0	100,0	100,0
Cross-validated								
Count	Λαδολιά Κερκύρας	15	0	0	1	4	1	21
	Γαλανό	0	8	0	0	0	0	8
	Αδραμιτιανή	2	0	13	0	0	0	15
	Ελιά Σαμοθράκης	0	0	0	12	1	0	13
	Αθηνολιά	0	0	0	1	34	1	36
	Κορωνέικη Μεσσηνίας	1	0	0	0	2	31	34
%	Λαδολιά Κερκύρας	71,4	,0	,0	4,8	19,0	4,8	100,0
	Γαλανό	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	Αδραμιτιανή	13,3	,0	86,7	,0	,0	,0	100,0
	Ελιά Σαμοθράκης	,0	,0	,0	92,3	7,7	,0	100,0
	Αθηνολιά	,0	,0	,0	2,8	94,4	2,8	100,0
	Κορωνέικη Μεσσηνίας	2,9	,0	,0	,0	5,9	91,2	100,0



Σχήμα IV.Θ.1.1: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Α ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση τα Πηχτικά Συστατικά.

IV.Θ.1.2. Λιπαρά οξέα

Ομοίως, οι δείκτες Pillai's Trace = 3,477 $F=33,690$, $p\text{-value} < 0,001$) και Wilks' Lambda=0,001 ($F=52,405$, $p\text{-value} < 0,001$), φανερώνουν ότι υπάρχει σημαντική πολυμεταβλητή επίδραση των διαφόρων λιπαρών οξέων στην ποικιλία του ελαιολάδου.

Στη συνέχεια της ανάλυσης, τα 9 σημαντικά λιπαρά οξέα χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση του ελαιολάδου στις 6 διαφορετικές ποικιλίες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται τρεις στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις. (Wilks' Lambda=0,001, $X^2=854,662$, $\beta=40$ με $p\text{-value}=0,000 < 0,05$ για την πρώτη, Wilks' Lambda=0,013, $X^2=519,242$, $\beta=28$ με $p\text{-value}=0,001 < 0,05$, για τη δεύτερη και Wilks' Lambda=0,072, $X^2=312,371$, $\beta=18$ με $p\text{-value}=0,001 < 0,05$, για την τρίτη αντίστοιχα). Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο 5% επίπεδο σημαντικότητας (779,395, με $F=2,498$, $p\text{-value}=0,054$), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε ποικιλία. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 63,4% της συνολικής διασποράς, η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 18,9% της συνολικής διασποράς και η τρίτη το 9,4% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο

ποσοστό φτάνει το 91,6% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα IV.Θ.1.2 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζεται καθαρά μόνο η Ελιά Σαμοθράκης, και η Γαλανό, κυρίως ως προς τις μέσες τιμές, με βάση τα προφίλ λιπαρών οξέων. Η Αδραμιτιανή με τη Λαδολιά Κερκύρας ξεχωρίζουν από τις υπόλοιπες, αλλά όχι μεταξύ τους.

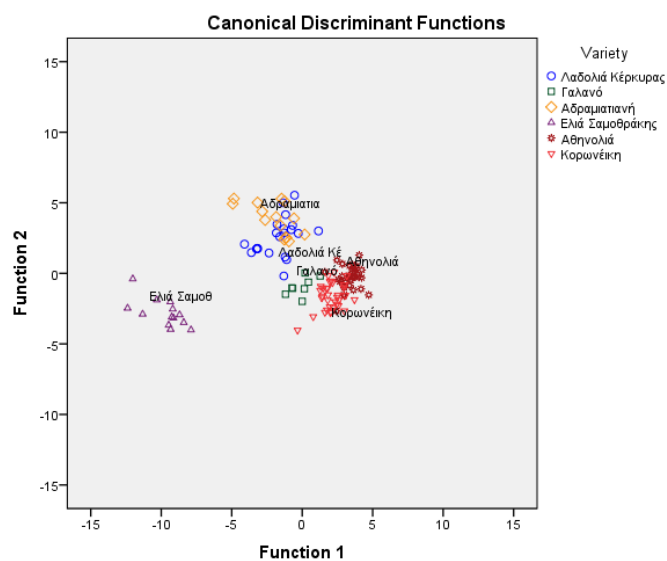
Ο Πίνακας IV.Θ.1.4 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο τη μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 96,1% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 93,7% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό.

Πίνακας IV.Θ.1.3: Στατιστικά σημαντικές μεταβλητές ($p < 0,05$) -Λιπαρά Οξέα.

Λιπαρά Οξέα	F	p-value
C16:0	78,760	,000
C16:1	75,599	,000
C18:1trans	36,076	,000
C18:0	35,350	,000
C18:1	102,590	,000
C18:2	180,849	,000
C18:3	38,006	,000
C20:0	27,589	,000
C22:0	8,857	,000

Πίνακας IV.Θ.1.4: Αποτελέσματα διαχωρισμού και ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Α ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση τα Λιπαρά Οξέα.

		Λαδολιά Κερκύρας	Γαλανό	Αδραμιτιανή	Ελιά Σαμοθράκης	Αθηνολιά	Κορωνέικη Μεσσηνίας	Total
Count	Original							
	Λαδολιά Κερκύρας	20	0	1	0	0	0	21
	Γαλανό	0	8	0	0	0	0	8
	Αδραμιτιανή	0	0	15	0	0	0	15
	Ελιά Σαμοθράκης	0	0	0	13	0	0	13
	Αθηνολιά	0	0	0	0	34	2	36
	Κορωνέικη Μεσσηνίας	0	0	0	0	2	32	34
%	Λαδολιά Κερκύρας	95,2	,0	4,8	,0	,0	,0	100,0
	Γαλανό	,0	100,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	Αδραμιτιανή	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	100,0
	Ελιά Σαμοθράκης	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	100,0
	Αθηνολιά	,0	,0	,0	,0	94,4	5,6	100,0
	Κορωνέικη Μεσσηνίας	,0	,0	,0	,0	5,9	94,1	100,0
Cross-validated								
Count	Λαδολιά Κερκύρας	20	1	0	0	0	0	21
	Γαλανό	0	7	0	0	0	1	8
	Αδραμιτιανή	0	0	15	0	0	0	15
	Ελιά Σαμοθράκης	0	0	0	13	0	0	13
	Αθηνολιά	0	0	0	0	34	2	36
	Κορωνέικη Μεσσηνίας	0	0	0	0	4	30	34
%	Λαδολιά Κερκύρας	95,2	4,8	,0	,0	,0	,0	100,0
	Γαλανό	,0	87,5	,0	,0	,0	12,5	100,0
	Αδραμιτιανή	,0	,0	100,0	,0	,0	,0	100,0
	Ελιά Σαμοθράκης	,0	,0	,0	100,0	,0	,0	100,0
	Αθηνολιά	,0	,0	,0	,0	94,4	5,6	100,0
	Κορωνέικη Μεσσηνίας	,0	,0	,0	,0	11,8	88,2	100,0



Σχήμα IV.Θ.1.2: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Α ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση τα Λιπαρά Οξέα.

IV.Θ.1.3. Τριγλυκερίδια

Στατιστική επεξεργασία των δεδομένων των τριγλυκεριδίων έδειξε ότι η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace = 3,597 ($F=20,520$, $p\text{-value}<0,001$) και Wilks' Lambda=0,001 ($F=36,532$, $p\text{-value}<0,001$), γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυμεταβλητή επίδραση των τριγλυκεριδίων στην ποικιλία του ελαιολάδου. Τα τριγλυκερίδια που βρέθηκαν σημαντικά ($p\text{-value}<0,05$) στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των ποικιλιών φαίνονται στον επόμενο πίνακα, στο 5% επίπεδο σημαντικότητας.

Στη συνέχεια της ανάλυσης, τα 15 σημαντικά τριγλυκερίδια χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση του ελαιολάδου στις 6 διαφορετικές ποικιλίες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται τρεις στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις. (Wilks' Lambda=0,001, $X^2=917,191$, $\beta=65$ με $p\text{-value}=0,000<0,05$ για την πρώτη, Wilks' Lambda=0,007, $X^2=574,333$, $\beta=48$ με $p\text{-value}=0,001<0,05$, για τη δεύτερη και Wilks' Lambda=0,085, $X^2=287,580$, $\beta=33$ με $p\text{-value}=0,001<0,05$ για την τρίτη, αντίστοιχα). Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο 5% επίπεδο σημαντικότητας (2487,166, με $F=2,998$, $p\text{-τιμή}=0,052$), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε ποικιλία. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 54,1% της συνολικής διασποράς, η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 32,3% της συνολικής διασποράς και η τρίτη το 9,1%. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει το 95,5% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα IV.Θ.1.3 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζεται καλά η ποικιλία Ελιά Σαμοθράκης με βάση τα τριγλυκερίδια, με τις ποικιλίες Λαδολιά Κερκύρας και Αδραμιτιανή να διαχωρίζονται από τις υπόλοιπες, αλλά όχι μεταξύ τους.

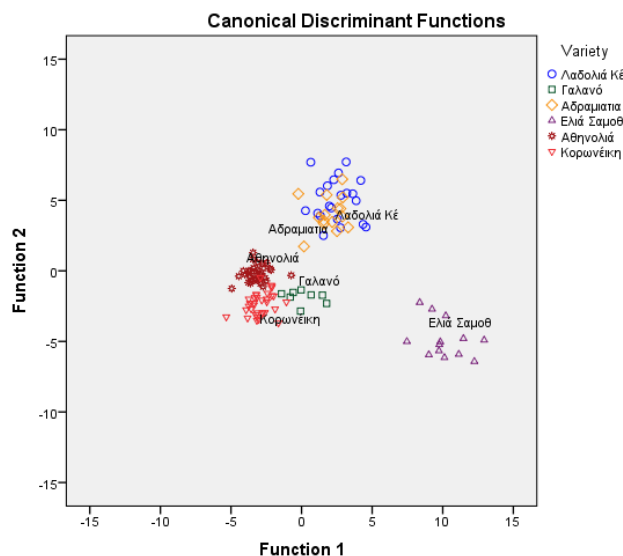
Ο Πίνακας IV.Θ.1.6 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 94,5% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 90,6% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που είναι πολύ ικανοποιητικό.

Πίνακας IV.Θ.1.5: Στατιστικά σημαντικές μεταβλητές ($p < 0,05$) -Τριγλυκερίδια.

Τριγλυκερίδια	F	p-value
LLL	5,717	,000
OLLn+PoLL	23,117	,000
PLLn	3,426	,006
OLL+PoOL	100,956	,000
OOLn+PoPoO	28,916	,000
OOL+PoOO	175,722	,000
POL+SLL	112,711	,000
OOO	80,984	,000
SOL+POO	126,683	,000
POP+PSL	67,549	,000
GOO	3,060	,012
SOO+OLA	47,173	,000
POS+SLS	46,291	,000
AOO	33,032	,000
SOS+POA	16,942	,000

Πίνακας IV.Θ.1.6: Αποτελέσματα διαχωρισμού και ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Α ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση τα Τριγλυκερίδια.

	Λαδολιά Κερκύρας	Γαλανό	Αδραμιτιανή	Ελιά Σαμοθράκης	Αθηνολιά	Κορωνέικη Μεσσηνίας	Total
Original							
Count	Λαδολιά Κερκύρας	20	0	1	0	0	21
	Γαλανό	0	7	0	0	1	8
	Αδραμιτιανή	1	0	13	0	1	15
	Ελιά Σαμοθράκης	0	0	0	13	0	13
	Αθηνολιά	0	0	0	0	33	36
	Κορωνέικη Μεσσηνίας	0	0	0	0	34	34
%	Λαδολιά Κερκύρας	95,2	,0	4,8	,0	,0	100,0
	Γαλανό	,0	87,5	,0	,0	12,5	100,0
	Αδραμιτιανή	6,7	,0	86,7	,0	,0	100,0
	Ελιά Σαμοθράκης	,0	,0	,0	100,0	,0	100,0
	Αθηνολιά	,0	,0	,0	,0	91,7	100,0
	Κορωνέικη Μεσσηνίας	,0	,0	,0	,0	,0	100,0
Cross-validated							
Count	Λαδολιά Κερκύρας	19	1	1	0	0	21
	Γαλανό	0	7	0	0	1	8
	Αδραμιτιανή	1	0	12	1	1	15
	Ελιά Σαμοθράκης	0	0	0	13	0	13
	Αθηνολιά	0	0	0	0	33	36
	Κορωνέικη Μεσσηνίας	0	0	0	0	3	34
%	Λαδολιά Κερκύρας	90,5	4,8	4,8	,0	,0	100,0
	Γαλανό	,0	87,5	,0	,0	,0	100,0
	Αδραμιτιανή	6,7	,0	80,0	6,7	6,7	100,0
	Ελιά Σαμοθράκης	,0	,0	,0	100,0	,0	100,0
	Αθηνολιά	,0	,0	,0	,0	91,7	100,0
	Κορωνέικη Μεσσηνίας	,0	,0	,0	,0	8,8	100,0



Σχήμα IV.Θ.1.3: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Α ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση τα Τριγλυκερίδια.

IV.Θ.1.4. Λοιπές Αναλύσεις

Η εφαρμογή της Πολυμεταβλητής Στατιστικής Ανάλυσης στα δεδομένα της αντικειμενικής μέτρησης του χρώματος έδωσε το σχετικά μη ικανοποιητικό 63,8%, γεγονός που καταδεικνύει ότι το χρώμα εξαρτάται σε κάποιο ποσοστό από την ποικιλία προέλευσης του ελαιοκάρπου. Όπως έχει ήδη αναφερθεί το χρώμα εξαρτάται από το βαθμό ωριμότητας του ελαιοκάρπου, τον τρόπο έκθλιψης και παραλαβής του ελαιολάδου, τον χρόνο αποθήκευσής του αλλά και την ποικιλία του (Morello et al., 2004, Zarrouk et al., 2008, Allalout et al., 2009). Οι Kaftan και Elmaci (2011), οι οποίοι μελέτησαν χρωματικούς δείκτες (Y, κίτρινο, R, ερυθρότητα και B, μπλε) δυο Τούρκικων ποικιλιών ελαιολάδου (Ayvalik και Memecik) ανέφεραν ότι δεν υπήρξε σημαντική επίδραση των δεικτών χρώματος στην ποικιλία του ελαιολάδου.

Επιπλέον, στατιστική επεξεργασία των δεδομένων των φυσικοχημικών παραμέτρων ποιότητας (οξύτητα, αριθμός υπεροξειδίων, K_{232} , K_{270} , ΔK) των δειγμάτων ελαιολάδου, οδήγησε στο μη ικανοποιητικό ποσοστό διαφοροποίησης 51,2% με τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι δεν εξαρτώνται από την ποικιλία και για το λόγο αυτό δεν χρησιμοποιήθηκαν για τη διαφοροποίηση. Αυτό είναι σε συμφωνία με τους Ranalli και Angerosa, (1996) και Kiritsakis et al., (1998), οι οποίοι αναφέρουν ότι οι φυσικοχημικές παράμετροι ποιότητας δεν εξαρτώνται από την ποικιλία αλλά κυρίως από παράγοντες που

επηρεάζουν τον ελαιόκαρπο (καλλιεργητικές πρακτικές, μέθοδος εξαγωγής του ελαιολάδου, αποθήκευση του ελαιοκάρπου πριν την μεταφορά στο ελαιοτριβείο κα).

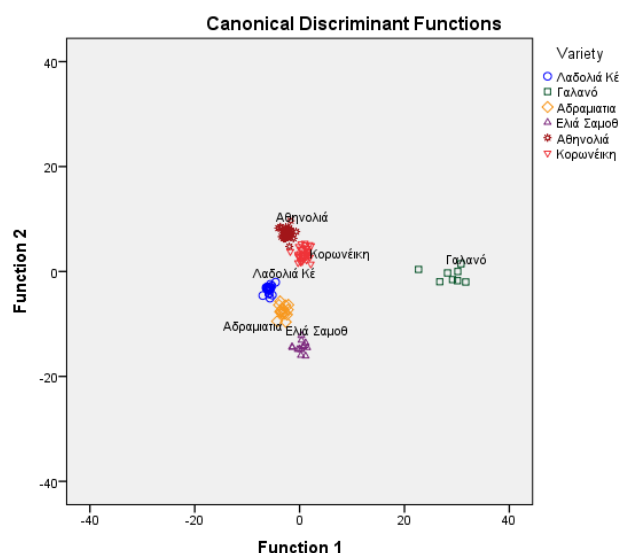
Τέλος, όσον αφορά το Συνολικό Φαινολικό Περιεχόμενο και το Σκουαλένιο, το στατιστικό μοντέλο που αναπτύχθηκε στην παρούσα μελέτη δεν ήταν δυνατόν να δώσει αποτελέσματα διαφοροποίησης για κάθε μια από αυτές λόγω του σχηματισμού μόνο μιας διαχωριστικής συνάρτησης για κάθε περίπτωση. Για το λόγο αυτό οι ανωτέρω αναλύσεις εξετάστηκαν συνδυαζόμενες με άλλες αναλυτικές παραμέτρους.

IV.Θ.1.5. Συνδυασμοί αναλυτικών παραμέτρων

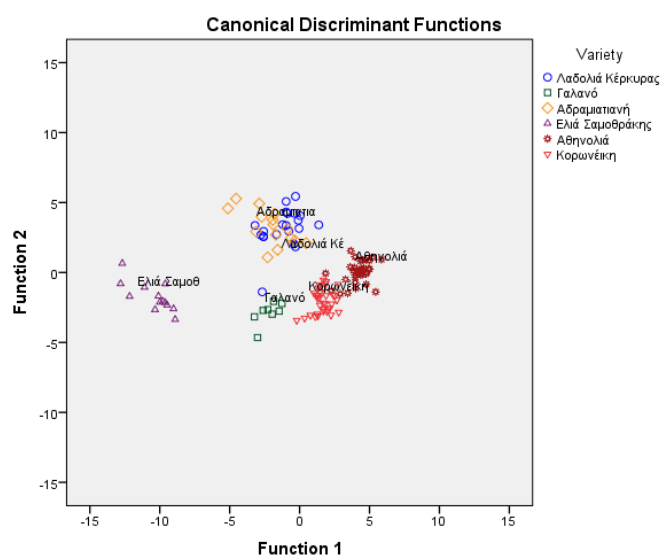
Προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερος διαχωρισμός και υψηλότερα ποσοστά ορθής ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου, λήφθηκαν υπόψη συνδυασμοί αποτελεσμάτων αναλυτικών παραμέτρων. Η στατιστική επεξεργασία που ακολουθήθηκε ήταν ακριβώς η ίδια με τις προηγούμενες περιπτώσεις. Στον Πίνακα IV.Θ.1.7 παρουσιάζονται οι συνδυασμοί αναλυτικών παραμέτρων με τα υψηλότερα ποσοστά ορθής ταξινόμησης.

Πίνακας IV.Θ.1.7: Συνδυασμοί αναλυτικών παραμέτρων, ποσοστά ορθής ταξινόμησης, κατάταξη και αριθμός δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Α που κατατάχθηκαν σωστά με τις Μεθόδους Αντικατάστασης και Ενδοεπικύρωσης.

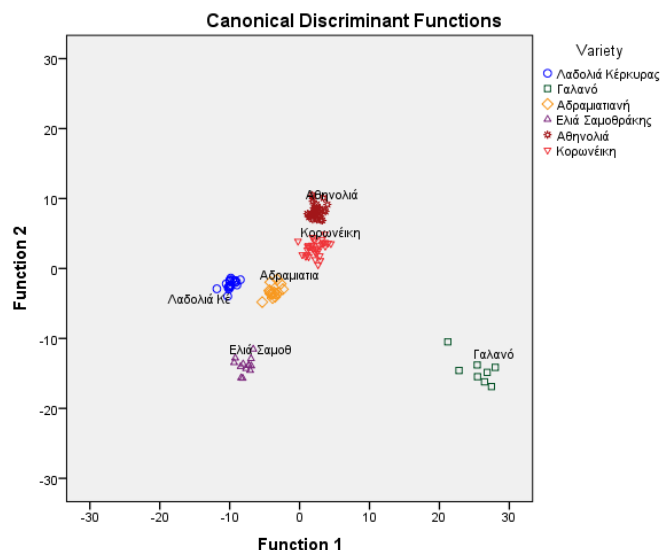
<i>Συνδυασμοί Αναλυτικών Παραμέτρων</i>	<i>Κατάταξη Δειγμάτων</i>						<i>Ορθή Ταξινόμηση</i>	
	<i>Λαδολιά Κερκύρας</i>	<i>Γαλανό</i>	<i>Αδραμιτιανή</i>	<i>Ελιά Σαμοθράκης</i>	<i>Αθηνολιά</i>	<i>Κορωνέικη Μεσσηνίας</i>	<i>Μέθοδος Αντικατάστασης</i>	<i>Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης</i>
Πτητικά Συστατικά-Τριγλυκερίδια-Λιπαρά Οξέα	81,00% (17)	100,00% (8)	93,30% (14)	100,00% (13)	94,40% (34)	94,10% (32)	100,00%	92,90%
Λιπαρά Οξέα-Συνολικό Φαινολικό Περιεχόμενο-Σκουαλένιο	95,20% (20)	87,50% (7)	100,00% (15)	100,00% (13)	91,70% (33)	94,10% (32)	96,90%	94,50%
Πτητικά Συστατικά-Λιπαρά Οξέα-Τριγλυκερίδια-Χρώμα	81,00% (17)	100,00% (8)	93,30% (14)	100,00% (13)	100,00% (36)	97,10% (33)	100,00%	95,30%
Πτητικά Συστατικά-Λιπαρά Οξέα-Χρώμα-Σκουαλένιο	85,70% (18)	100,00% (8)	93,30% (14)	100,00% (13)	97,20% (35)	100,00% (34)	100,00%	96,10%
Λιπαρά Οξέα-Χρώμα-Σκουαλένιο	95,20% (20)	100,00% (8)	100,00% (15)	100,00% (13)	94,40% (34)	100,00% (34)	97,60%	97,60%



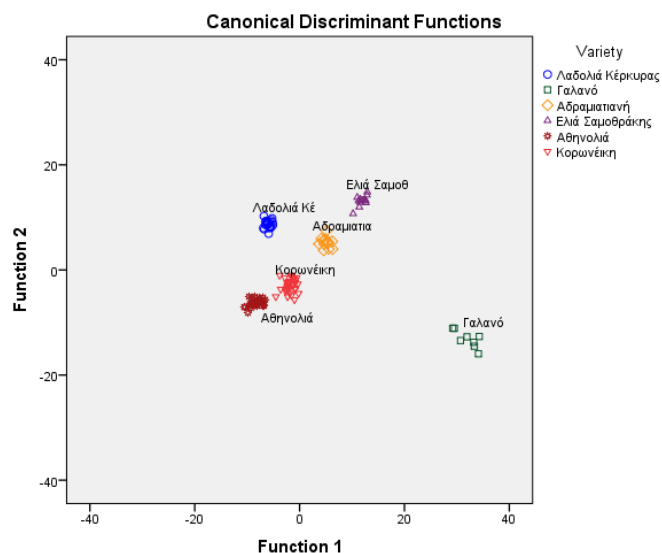
Σχήμα IV.Θ.1.4: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Α προς τη βοτανική προέλευση με βάση το συνδυασμό Πτητικών Συστατικών-Τριγλυκεριδίων-Λιπαρών Οξέων.



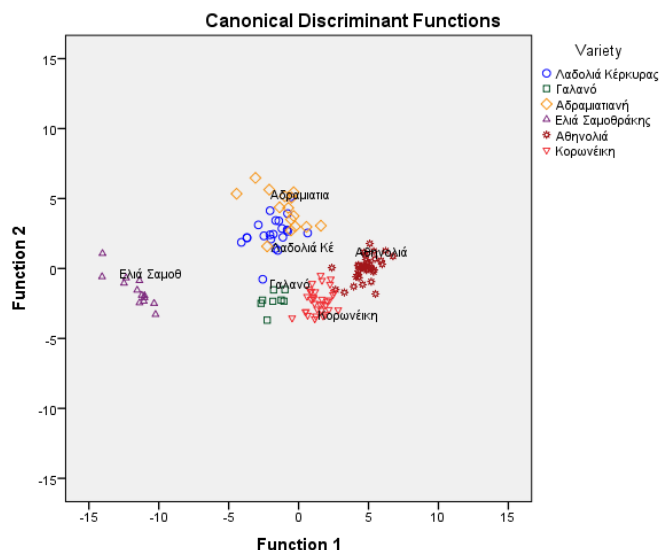
Σχήμα IV.Θ.1.5: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Α ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση το συνδυασμό Λιπαρών Οξέων- Συνολικού Φαινολικού Περιεχομένου- Σκουαλενίου.



Σχήμα IV.Θ.1.6: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Α ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση το συνδυασμό Πτητικών Συστατικών-Τριγλυκεριδίων-Λιπαρών Οξέων-Χρώματος.



Σχήμα IV.Θ.1.7: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Α ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση το συνδυασμό Πτητικών Συστατικών- Λιπαρών Οξέων-Χρώματος-Σκουαλενίου.



Σχήμα IV.Θ.1.8: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Α ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση το συνδυασμό Λιπαρών Οξέων-Χρώματος-Σκουαλενίου.

IV.Θ.2. ΟΜΑΔΑ Β

IV.Θ.2.1. Πτητικά Συστατικά

Το σύνολο των αποτελεσμάτων των πτητικών συστατικών των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Β επεξεργάστηκε αρχικά με την Πολυδιάστατη Ανάλυση Διακύμανσης (MANOVA). Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace = 3,732 $F=6,833$, $p\text{-value}<0,001$ και Wilks' Lambda=0,001 ($F=7,991$, $p\text{-value}<0,001$), γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυμεταβλητή επίδραση των διαφόρων πτητικών συστατικών στην ποικιλία του ελαιολάδου. Τα πτητικά που βρέθηκαν σημαντικά ($p\text{-value}<0,05$) στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των ποικιλιών φαίνονται στον Πίνακα IV.Θ.2.1 στο 5% επίπεδο σημαντικότητας.

Στη συνέχεια της ανάλυσης, τα 32 σημαντικά πτητικά συστατικά χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση του ελαιολάδου στις 5 διαφορετικές ποικιλίες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται τρεις στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις. (Wilks' Lambda=0,001, $X^2=429,343$, $\beta_e=132$ με $p\text{-value}=0,000<0,05$ για την πρώτη, Wilks' Lambda=0,007, $X^2=265,840$, $\beta_e=96$ με $p\text{-value}=0,001<0,05$, για τη δεύτερη και Wilks' Lambda=0,075, $X^2=140,227$, $\beta_e=62$ με $p\text{-value}=0,001<0,05$, για την τρίτη αντίστοιχα). Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο

5% επίπεδο σημαντικότητας (411,239, με $F=2,768$, $p\text{-τιμή}=0,052$), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε ποικιλία. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 56,8% της συνολικής διασποράς, η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 26,7% της συνολικής διασποράς και η τρίτη το 11,8% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει το 95,3% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα IV.Θ.2.1 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται καθαρά η Χοντρολιά, η Κουτσουρελιά και η Τοπική Μάκρης, με βάση τα πτητικά συστατικά. Η Κολοβή με το Μανάκι ξεχωρίζουν από τις υπόλοιπες, αλλά όχι μεταξύ τους.

Ο Πίνακας IV.Θ.2.2 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο τη μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 100% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 81,1% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό.

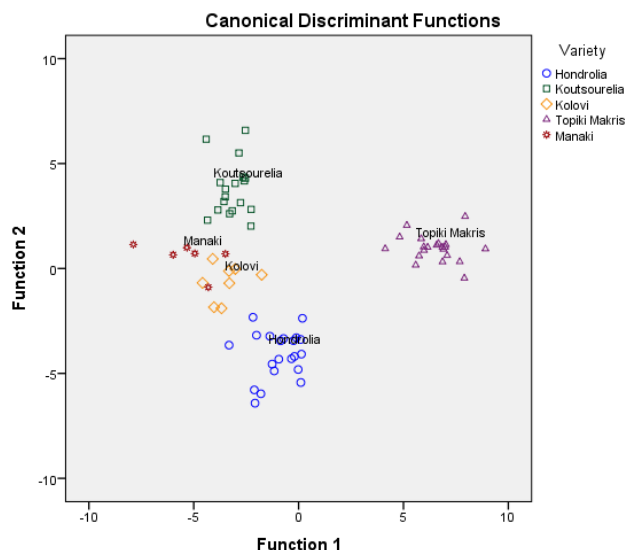
Πίνακας IV.Θ.2.1: Στατιστικά σημαντικές μεταβλητές ($p<0,05$)-Πτητικά Συστατικά.

Πτητικά συστατικά	F	p-value
Αιθανόλη	14,673	,000
1-Πεντεν-3-όλη	5,969	,000
Πεντανόλη	2,819	,032
(Z)-2-Πεντανόλη	6,504	,000
(E)-2-Εξενόλη	2,428	,056
Εξανόλη	4,224	,004
3-Μεθυλοβουτανάλη	,602	,663
Πεντανάλη	5,509	,001
(E)-2-Πεντενάλη	6,508	,000
(Z)-3-Εξενάλη	1,629	,177
Εξανάλη	11,041	,000
(E)-2-Εξενάλη	16,455	,000
Επτανάλη	2,191	,079
(E,E)-2,4-Εξαδιενάλη	11,017	,000
(E)-2-Επτενάλη	5,149	,001
Βενζαλδεϋδη	3,774	,008
(E,E)-2,4-Επταδιενάλη	1,052	,387
Οκτανάλη	1,953	,111
Εννεανάλη	2,636	,041
Ακετόνη	5,442	,001
1-Πεντεν-3-όνη	7,459	,000
2-Πεντανόνη	1,325	,269
3-Πεντανόνη	7,399	,000
2-Επτανόνη	1,092	,368
6-Μεθυλ-5-επτεν-2-όνη	3,150	,019
Οξικός (Z)-3-εξενυλεστέρας	28,755	,000
Οξικός εξυλεστέρας	35,917	,000
Διαιθυλαιθέρας	,571	,684

Εξανικός μεθυλαιθέρας	40,707	,000
(Z)-3-Εξυλομεθυλαιθέρας	13,474	,000
2-Μεθυλο-1,3-βουταδιένιο	2,464	,053
(Z)-1,3-Πενταδιένιο	3,033	,023
Εξάνιο	4,216	,004
Ισοοκτάνιο	13,224	,000
Επτάνιο	1,272	,289
2-Προπένυλο, κυκλοπεντάνιο	28,599	,000
3-Αιθυλο 1,5-οκταδιένιο	12,630	,000
4,8-Διμεθυλο-1,7-Εννεαδιένιο	1,818	,135
p-Κυμόλιο	2,696	,038
4,8-Διμεθυλο-1,7-εννεαδιένιο	45,752	,000
Μεθυλοκυκλοδεκάνιο	11,448	,000
α-Πινένιο	,885	,478
dl-Λεμονένιο	7,212	,000
(E)-β-οκιμένιο	2,342	,063
α-copaene	12,024	,000
(E,E)-α-Φαρνεσένιο	6,679	,000
α-Μουουρολένιο	,907	,465

Πίνακας IV.Θ.2.2: Αποτελέσματα διαχωρισμού και ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Β ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση τα Πτητικά Συστατικά.

		Χοντρολιά	Κουτσουρελιά	Κολοβή	Τοπική Μάκρης	Μανάκι	Total
Original							
Count	Χοντρολιά	21	0	0	0	0	21
	Κουτσουρελιά	0	18	0	0	0	18
	Κολοβή	0	0	8	0	0	8
	Τοπική Μάκρης	0	0	0	21	0	21
	Μανάκι	0	0	0	0	6	6
%	Χοντρολιά	100,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	Κουτσουρελιά	,0	100,0	,0	,0	,0	100,0
	Κολοβή	,0	,0	100,0	,0	,0	100,0
	Τοπική Μάκρης	,0	,0	,0	100,0	,0	100,0
	Μανάκι	,0	,0	,0	,0	100,0	100,0
Cross-validated							
Count	Χοντρολιά	20	0	1	0	0	21
	Κουτσουρελιά	0	14	1	0	3	18
	Κολοβή	1	2	2	1	2	8
	Τοπική Μάκρης	0	2	0	19	0	21
	Μανάκι	0	0	1	0	5	6
%	Χοντρολιά	95,2	,0	4,8	,0	,0	100,0
	Κουτσουρελιά	,0	77,8	5,6	,0	16,7	100,0
	Κολοβή	12,5	25,0	25,0	12,5	25,0	100,0
	Τοπική Μάκρης	,0	9,5	,0	90,5	,0	100,0
	Μανάκι	,0	,0	16,7	,0	83,3	100,0



Σχήμα IV.Θ.2.1: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Β ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση τα Πτητικά Συστατικά.

IV.Θ.2.2. Λιπαρά Οξέα

Όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace = 2,750 $F=17,885$, $p\text{-value}=<0,001$) και Wilks' Lambda=0,003 ($F=26,952$, $p\text{-value}=<0,001$) η ανάλυση είναι σημαντική, γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυμεταβλητή επίδραση των διαφόρων λιπαρών οξέων στην ποικιλία του ελαιολάδου. Τα λιπαρά οξέα που βρέθηκαν σημαντικά ($p\text{-value}<0,05$) φαίνονται στον Πίνακα IV.Θ.2.3.

Στη συνέχεια τα 8 σημαντικά λιπαρά οξέα χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση του ελαιολάδου στις 5 διαφορετικές ποικιλίες. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται τρεις στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις. (Wilks' Lambda=0,006, $X^2=339,200$, $\beta=28$ με $p\text{-value}=0,000<0,05$ για την πρώτη, Wilks' Lambda=0,057, $X^2=191,370$, $\beta=18$ με $p\text{-value}=0,001<0,05$, για τη δεύτερη και Wilks' Lambda=0,235, $X^2=96,956$, $\beta=10$ με $p\text{-value}=0,001<0,05$, για την τρίτη αντίστοιχα). Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο 5% επίπεδο σημαντικότητας (486,291, με $F=2,698$, $p\text{-value}=0,052$), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε ποικιλία. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 59,5% της συνολικής διασποράς, η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 22,8% της συνολικής διασποράς και η τρίτη το 14,7% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει το 96,9%

της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα IV.Θ.2.2 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται καθαρά η Χοντρολιά, η Κουτσουρελιά και η Μανάκι με βάση τα προφίλ λιπαρών οξέων. Η Κολοβή με την Τοπική Μάκρης ξεχωρίζουν από τις υπόλοιπες, αλλά όχι μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει την Χοντρολιά με την Κουτσουρελιά, από τις υπόλοιπες, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει τις συγκεκριμένες δύο (Χοντρολιά και Κουτσουρελιά).

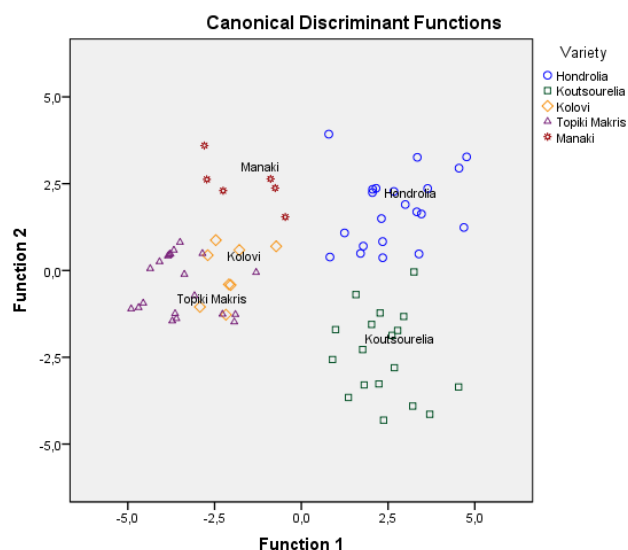
Ο Πίνακας IV.Θ.2.4 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο τη μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 94,6% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 90,5% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό.

Πίνακας IV.Θ.2.3: Στατιστικά σημαντικές μεταβλητές ($p < 0,05$) -Λιπαρά Οξέα.

Λιπαρά Οξέα	F	p-value
C16:0	46,183	,000
C16:1	47,427	,000
C18:1trans	3,265	,016
C18:0	15,504	,000
C18:1	11,624	,000
C18:2	32,251	,000
C18:3	40,214	,000
C20:0	2,439	,055
C22:0	30,815	,000

Πίνακας IV.Θ.2.4: Αποτελέσματα διαχωρισμού και ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Β ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση τα Λιπαρά Οξέα.

		Χοντρολιά	Κουτσουρελιά	Κολοβή	Τοπική Μάκρης	Μανάκι	Total
Original							
Count	Χοντρολιά	21	0	0	0	0	21
	Κουτσουρελιά	1	17	0	0	0	18
	Κολοβή	0	0	6	2	0	8
	Τοπική Μάκρης	0	0	1	20	0	21
	Μανάκι	0	0	0	0	6	6
%	Χοντρολιά	100,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	Κουτσουρελιά	5,6	94,4	,0	,0	,0	100,0
	Κολοβή	,0	,0	75,0	25,0	,0	100,0
	Τοπική Μάκρης	,0	,0	4,8	95,2	,0	100,0
	Μανάκι	,0	,0	,0	,0	100,0	100,0
Cross-validated							
Count	Χοντρολιά	21	0	0	0	0	21
	Κουτσουρελιά	2	15	0	0	1	18
	Κολοβή	0	0	6	2	0	8
	Τοπική Μάκρης	0	0	1	20	0	21
	Μανάκι	1	0	0	0	5	6
%	Χοντρολιά	100,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	Κουτσουρελιά	11,1	83,3	,0	,0	5,6	100,0
	Κολοβή	,0	,0	75,0	25,0	,0	100,0
	Τοπική Μάκρης	,0	,0	4,8	95,2	,0	100,0
	Μανάκι	16,7	,0	,0	,0	83,3	100,0



Σχήμα IV.Θ.2.2: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Β ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση τα Λιπαρά Οξέα.

IV.Θ.2.3. Τριγλυκερίδια

Παρατηρήθηκε σημαντική πολυμεταβλητή επίδραση των τριγλυκεριδίων στην ποικιλία του ελαιολάδου, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace = 2,633 F=8,116, p-value=<0,001) και Wilks' Lambda=0,003 (F=13,697, p-value=<0,001). Τα

τριγλυκερίδια που βρέθηκαν σημαντικά ($p\text{-value}<0,05$) στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των ποικιλιών φαίνονται στον Πίνακα IV.Θ.2.4.

Στη συνέχεια της ανάλυσης, τα 11 σημαντικά τριγλυκερίδια χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση του ελαιολάδου στις 6 διαφορετικές ποικιλίες. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται τρεις στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις. (Wilks' Lambda=0,005, $X^2=346,740$, $\beta=44$ με $p\text{-value}=0,000<0,05$ για την πρώτη, Wilks' Lambda=0,063, $X^2=179,608$, $\beta=30$ με $p\text{-value}=0,001<0,05$, για τη δεύτερη και Wilks' Lambda=0,358, $X^2=66,744$, $\beta=18$ με $p\text{-value}=0,001<0,05$ για την τρίτη, αντίστοιχα). Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο 5% επίπεδο σημαντικότητας (657,561, με $F=2,568$, $p\text{-τιμή}=0,052$), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε ποικιλία. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 66,4% της συνολικής διασποράς, η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 25,7% της συνολικής διασποράς και η τρίτη το 6,2%. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει το 98,3% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα IV.Θ.2.3 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται καλά οι ποικιλίες Χοντρολιά, Κουτσουρελιά και Μανάκι με βάση τα τριγλυκερίδια, με τις ποικιλίες Τοπική Μάκρης και Κολοβή να διαχωρίζονται από τις υπόλοιπες, αλλά όχι μεταξύ τους. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει τις ποικιλίες Τοπική Μάκρης και Κολοβή από τις υπόλοιπες, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει τις ποικιλίες Κουτσουρελιά και Μανάκι.

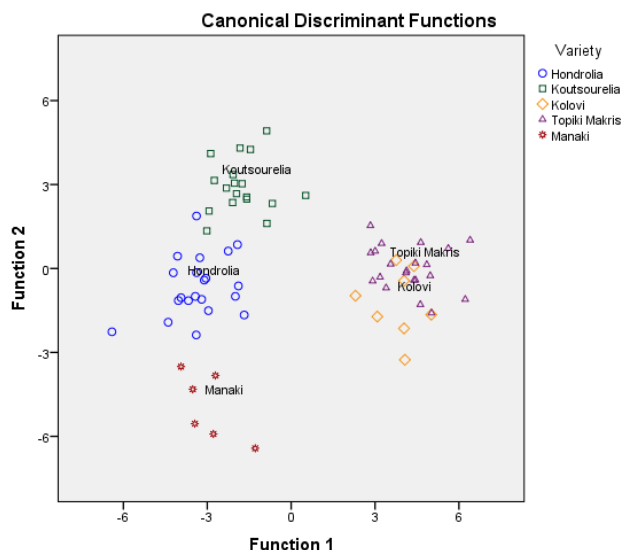
Ο Πίνακας IV.Θ.2.6 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο τη μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 97,3% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 85,1% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που είναι πολύ ικανοποιητικό.

Πίνακας IV.Θ.2.5: Στατιστικά σημαντικές μεταβλητές ($p < 0,05$) –Τριγλυκερίδια.

Τριγλυκερίδια	F	p-value
LLL	1,202	,318
OLLn+PoLL	21,358	,000
PLLn	,083	,987
OLL+PoOL	32,401	,000
OOLn+PoPoO	,977	,426
OOL+PoOO	50,936	,000
POL+SLL	13,212	,000
OOO	11,312	,000
SOL+POO	55,466	,000
POP+PSL	32,351	,000
GOO	,590	,671
SOO+OLA	12,767	,000
POS+SLS	14,869	,000
AOO	10,627	,000
SOS+POA	9,700	,000

Πίνακας IV.Θ.2.6: Αποτελέσματα διαχωρισμού και ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Β ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση τα Τριγλυκερίδια.

		Χοντρολιά	Κουτσουρελιά	Κολοβή	Τοπική Μάκρης	Μανάκι	Total
Original							
Count	Χοντρολιά	21	0	0	0	0	21
	Κουτσουρελιά	0	18	0	0	0	18
	Κολοβή	0	0	6	2	0	8
	Τοπική Μάκρης	0	0	0	21	0	21
	Μανάκι	0	0	0	0	6	6
%	Χοντρολιά	100,0	,0	,0	,0	,0	100,0
	Κουτσουρελιά	,0	100,0	,0	,0	,0	100,0
	Κολοβή	,0	,0	75,0	25,0	,0	100,0
	Τοπική Μάκρης	,0	,0	,0	100,0	,0	100,0
	Μανάκι	,0	,0	,0	,0	100,0	100,0
Cross-validated							
Count	Χοντρολιά	17	4	0	0	0	21
	Κουτσουρελιά	2	15	0	0	1	18
	Κολοβή	0	0	6	2	0	8
	Τοπική Μάκρης	0	0	1	20	0	21
	Μανάκι	1	0	0	0	5	6
%	Χοντρολιά	81,0	19,0	,0	,0	,0	100,0
	Κουτσουρελιά	11,1	83,3	,0	,0	5,6	100,0
	Κολοβή	,0	,0	75,0	25,0	,0	100,0
	Τοπική Μάκρης	,0	,0	4,8	95,2	,0	100,0
	Μανάκι	16,7	,0	,0	,0	83,3	100,0



Σχήμα IV.Θ.2.3: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Β ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση τα Τριγκυκερίδια.

IV.Θ.2.4. Λοιπές Αναλύσεις

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, βιβλιογραφικά δεδομένα (Kaftan και Elmaci, 2011), αναφέρουν ότι το χρώμα εξαρτάται σε μικρό ποσοστό από την ποικιλία προέλευσης του ελαιοκάρπου. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται εκ νέου από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης καθώς η εφαρμογή της Πολυμεταβλητής Στατιστικής Ανάλυσης στα δεδομένα της αντικειμενικής μέτρησης του χρώματος έδωσε το σχετικά μη ικανοποιητικό 66,2%.

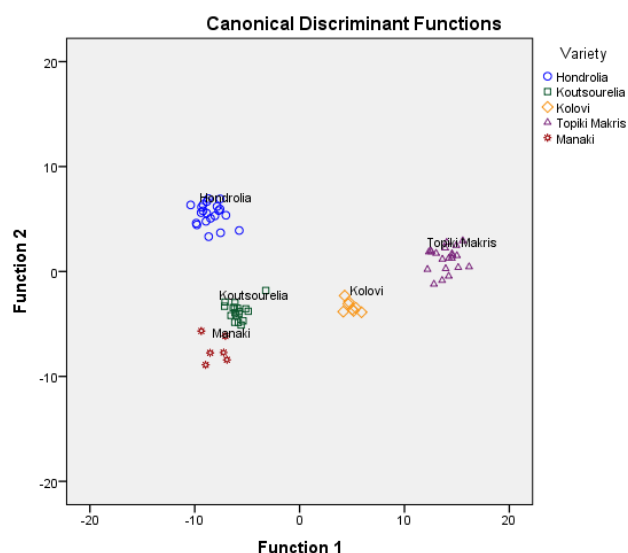
Επιπλέον, τα δεδομένα των φυσικοχημικών παραμέτρων ποιότητας (οξύτητα, αριθμός υπεροξειδίων, K_{232} , K_{270} , ΔΚ) των δειγμάτων ελαιολάδου, έπειτα από στατιστική επεξεργασία οδήγησαν στο μη ικανοποιητικό ποσοστό διαφοροποίησης 44,6% με τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι οι φυσικοχημικές παράμετροι ποιότητας δεν εξαρτώνται από την ποικιλία αλλά κυρίως από παράγοντες που επηρεάζουν τον ελαιοκάρπο (Ranalli και Angerosa, 1996, Kiritsakis et al., 1998). Τέλος, το Συνολικό Φαινολικό Περιεχόμενο και το Σκουαλένιο, παρουσιάζονται μόνο σε συνδυασμούς με άλλες αναλυτικές παραμέτρους καθώς το στατιστικό μοντέλο που αναπτύχθηκε στην παρούσα μελέτη δεν ήταν δυνατόν να δώσει αποτελέσματα διαφοροποίησης για κάθε μια από αυτές λόγω του σχηματισμού μόνο μιας διαχωριστικής συνάρτησης για κάθε περίπτωση.

IV.Θ.2.5. Συνδυασμοί Αναλυτικών Παραμέτρων

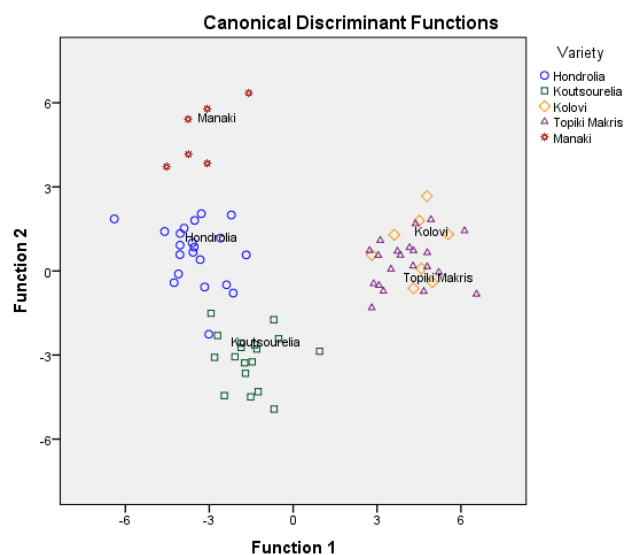
Στον Πίνακα IV.Θ.2.7 παρουσιάζονται οι συνδυασμοί αναλυτικών παραμέτρων με τα υψηλότερα ποσοστά ορθής ταξινόμησης.

Πίνακας IV.Θ.2.7: Συνδυασμοί αναλυτικών παραμέτρων, ποσοστά ορθής ταξινόμησης, κατάταξη και αριθμός δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Β που κατατάχθηκαν σωστά με τις Μεθόδους Αντικατάστασης και Ενδοεπικύρωσης.

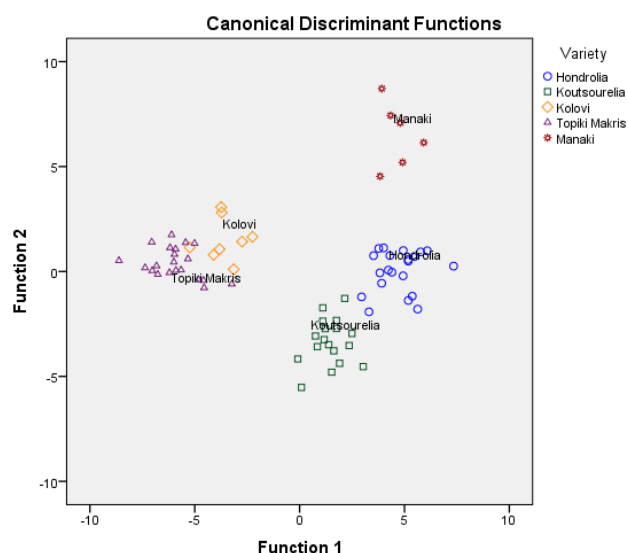
<i>Συνδυασμοί Αναλυτικών Παραμέτρων</i>	<i>Κατάταξη Δειγμάτων</i>					<i>Ορθή Ταξινόμηση</i>	
	<i>Χοντρολιά</i>	<i>Κουτσουρελιά</i>	<i>Κολοβή</i>	<i>Τοπική Μάκρης</i>	<i>Μανάκι</i>	<i>Μέθοδος Αντικατάστασης</i>	<i>Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης</i>
Πτητικά Συστατικά-Τριγλυκερίδια	95,20% (20)	77,80% (14)	62,50% (5)	95,20% (20)	100,00% (6)	100,00%	87,80%
Τριγλυκερίδια- Σκουαλένιο	85,70% (18)	88,90% (16)	100,00% (8)	95,20% (20)	83,30% (5)	98,60%	90,50%
Τριγλυκερίδια-Λιπαρά Οξέα	81,00% (17)	94,40% (17)	100,00% (8)	100,00% (21)	83,30% (5)	100,00%	91,90%
Πτητικά Συστατικά-Λιπαρά Οξέα	95,20% (20)	83,30% (15)	87,50% (7)	100,00% (21)	100,00% (6)	100,00%	93,20%
Λιπαρά Οξέα-Συνολικό Φαινολικό Περιεχόμενο	100,00% (21)	83,30% (15)	100,00% (8)	100,00% (21)	83,30% (5)	98,60%	94,60%
Λιπαρά Οξέα- Σκουαλένιο	100,00% (21)	88,90% (16)	100,00% (8)	100,00% (21)	83,30% (5)	100,00%	95,90%
Λιπαρά Οξέα-Χρώμα-Σκουαλένιο	100,00% (21)	94,40% (17)	100,00% (8)	100,00% (21)	83,30% (5)	100,00%	97,30%



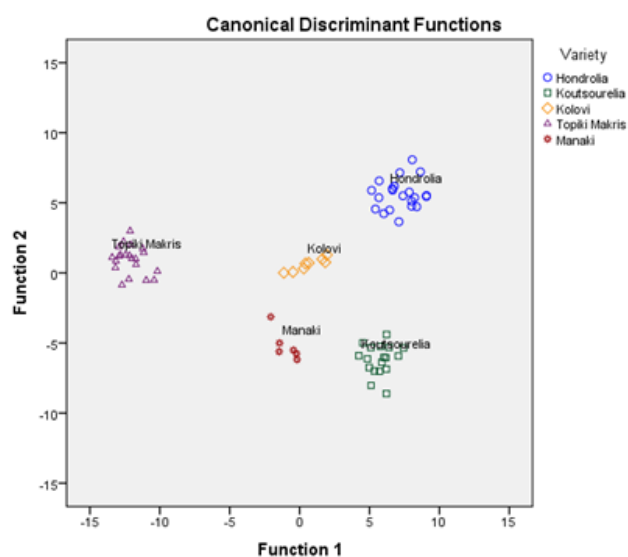
Σχήμα IV.Θ.2.4: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Β ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση το συνδυασμό των Πηκτικών Συστατικών και Τριγλυκεριδίων.



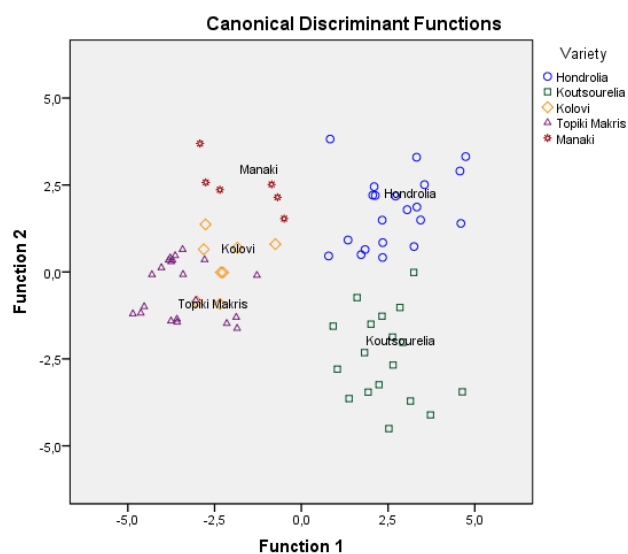
Σχήμα IV.Θ.2.5: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Β ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση το συνδυασμό Τριγλυκεριδίων και Σκουαλένιου.



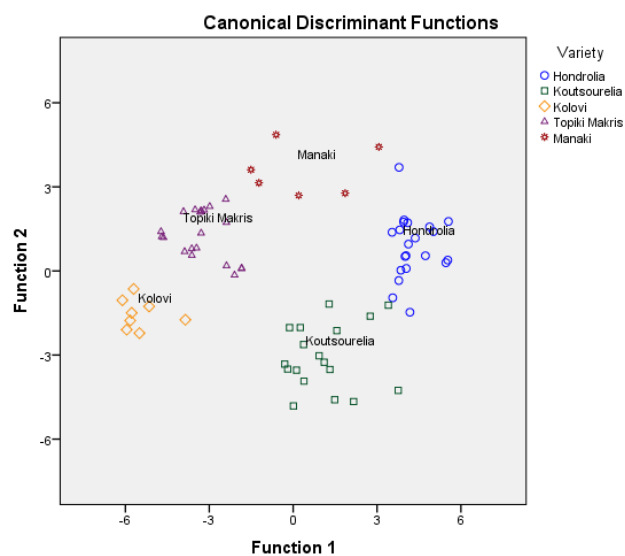
Σχήμα IV.Θ.2.6: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Β ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση το συνδυασμό των Λιπαρών Οξέων και Τριγλυκεριδίων.



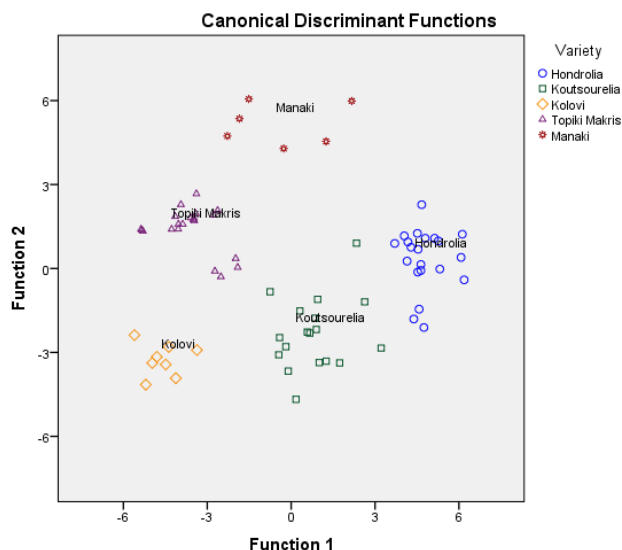
Σχήμα IV.Θ.2.7: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Β ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση το συνδυασμό των Πτητικών Συστατικών και των Λιπαρών Οξέων.



Σχήμα IV.Θ.2.8: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Β ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση το συνδυασμό των Λιπαρών Οξέων και Συνολικού Φαινολικού Περιεχομένου.



Σχήμα IV.Θ.2.9: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Β ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση το συνδυασμό των Λιπαρών Οξέων και Σκουαλενίου.



Σχήμα IV.Θ.2.10: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Β ως προς τη βοτανική προέλευση με βάση το συνδυασμό των Λιπαρών Οξέων, Χρώματος και Σκουαλενίου.

IV.Θ.3.ΟΜΑΔΑ Γ

IV.Θ.3.1. Πτητικά Συστατικά

Η ανάλυση είναι σημαντική, όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace = 2,791 ($F=4,687$, $p\text{-value}<0,001$) και Wilks' Lambda=0,001 ($F=6,143$, $p\text{-value}<0,001$), γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυμεταβλητή επίδραση των διαφόρων πτητικών συστατικών στην περιοχή προέλευσης ελαιολάδου. Τα πτητικά συστατικά που βρέθηκαν σημαντικά ($p\text{-value}<0,05$) στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των περιοχών φαίνονται στον επόμενο πίνακα, στο 5% επίπεδο σημαντικότητας.

Στη συνέχεια της ανάλυσης, τα 24 σημαντικά πτητικά συστατικά χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση του ελαιολάδου στις 4 διαφορετικές περιοχές. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δύο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις. (Wilks' Lambda=0,004, $X^2=331,827$, $\beta_e=72$ με $p\text{-value}=0,000<0,05$ για την πρώτη και Wilks' Lambda=0,070, $X^2=156,774$, $\beta_e=46$ με $p\text{-value}=0,001<0,05$, για τη δεύτερη, αντίστοιχα). Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο 5% επίπεδο σημαντικότητας (239,183, με $F=2,852$, $p\text{-τιμή}=0,053$), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε περιοχή. Η πρώτη διαχωριστική

συνάρτηση ερμηνεύει το 73% της συνολικής διασποράς και η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 22,4% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει δηλαδή το 95,5% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα IV.Θ.3.1 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται σχετικά καθαρά οι περιοχές με βάση τα πτητικά συστατικά. Ειδικά το Ηράκλειο και η Αιτωλοακαρνανία διαχωρίζονται πλήρως, ενώ η Λακωνία με τη Μεσσηνία διαχωρίζονται, βρίσκονται όμως πολύ κοντά. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει πλήρως το Ηράκλειο από την Αιτωλοακαρνανία, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει τη Λακωνία και τη Μεσσηνία από τις υπόλοιπες περιοχές.

Ο Πίνακας IV.Θ.3.2 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο τη μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 93,2% του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 79,7% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό.

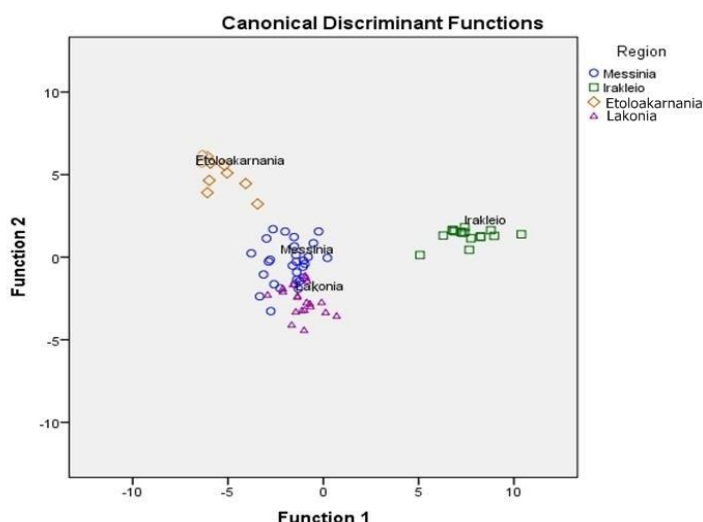
Πίνακας IV.Θ.3.1: Στατιστικά σημαντικές μεταβλητές ($p < 0,05$)-Πτητικά Συστατικά.

Πτητικά Συστατικά	F	p-value
Αιθανόλη	2,754	,049
2-Προπανόνη	,508	,678
Διαιθυλαιθέρας	1,426	,243
2-Μεθυλο, 1,3-βουταδιένιο	2,903	,041
(Z)-1,3-Πενταδιένιο	1,757	,163
Εξάνιο	7,743	,000
Οξικός αιθυλεστέρας	2,243	,091
3-Μεθυλοβουτανάλη	2,077	,111
1-Πεντεν-3-όλη	2,691	,053
1-Πεντεν-3-όνη	9,314	,000
Ισοοκτάνιο	3,029	,035
2-Πεντανόνη	1,011	,393
3-Πεντανόνη	4,474	,006
Επτάνιο	2,233	,092
Πεντανάλη	,463	,709
2-Μεθυλ, 1-βουτανόλη	2,803	,046
(E)-2-Πεντενάλη	5,711	,001
1-Πεντανόλη	1,850	,146
(Z)-2-Πεντενόλη	4,584	,005
1-Οκτένιο	,714	,547
(Z)-3-Εξενάλη	14,444	,000
Οκτάνιο	11,736	,000
Εξανάλη	,719	,544
2-Οκτένιο	6,047	,001
(Z)-3-Εξενόλη	1,489	,225
(E)-2-Εξενάλη	23,890	,000
(E)-2-Εξενόλη	1,582	,201
Εξανόλη	1,925	,133

2-Επτανόνη	,954	,419
2-Προπενυλο κυκλοπεντάνιο	2,749	,049
Επτανάλη	2,327	,082
(E,E)-2,4-Εξαδιενάλη	49,320	,000
3-Αιθυλ-1,5-οκταδιένιο	,955	,419
α-Πινένιο	1,066	,369
(E)-2-Επτενάλη	3,897	,012
Βενζαλδεΐδη	1,687	,178
1,3,5-Τριμεθυλοβενζόλιο	1,753	,164
6-Μεθυλ-5-επτεν-2-όνη	7,186	,000
2-Οκτανόνη	1,799	,155
4,8-Διμεθυλ, 1,7-εννεαδιένιο	8,596	,000
(E,E)-2,4-Επταδιενάλη	6,005	,001
Οξικός (Z)-3-εξενυλεστέρας	1,158	,332
Οκτανάλη	2,313	,083
Οξικός εξυλεστέρας	1,152	,334
p-Κυμόλιο	1,483	,227
dl-Λεμονένιο	1,151	,335
(E)-β-Οκμένιο	3,431	,022
Εννεανάλη	6,813	,000
(E)-4,8-Διμεθυλ, 1,3,7-εννεατριένιο	119,829	,000
Μέθυλοκυκλοδεκάνιο	10,794	,000
α-copaene	81,426	,000

Πίνακας IV.Θ.3.2: Αποτελέσματα διαχωρισμού και ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Γ ως προς τη γεωγραφική προέλευση με βάση τα Πτητικά Συστατικά.

		Μεσσηνία	Ηράκλειο	Αιτωλοακαρνανία	Λακωνία	Total
Original						
Count	Μεσσηνία	27	0	0	2	29
	Ηράκλειο	0	16	0	0	16
	Αιτωλοακαρνανία	0	0	9	0	9
	Λακωνία	3	0	0	17	20
%	Μεσσηνία	93,1	,0	,0	6,9	100,0
	Ηράκλειο	,0	100,0	,0	,0	100,0
	Αιτωλοακαρνανία	,0	,0	100,0	,0	100,0
	Λακωνία	15,0	,0	,0	85,0	100,0
Cross-validated						
Count	Μεσσηνία	24	0	1	4	29
	Ηράκλειο	0	16	0	0	16
	Αιτωλοακαρνανία	3	0	6	0	9
	Λακωνία	6	0	1	13	20
%	Μεσσηνία	82,8	,0	3,4	13,8	100,0
	Ηράκλειο	,0	100,0	,0	,0	100,0
	Αιτωλοακαρνανία	33,3	,0	66,7	,0	100,0
	Λακωνία	30,0	,0	5,0	65,0	100,0



Σχήμα IV.Θ.3.1: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Γ ως προς τη γεωγραφική προέλευση με βάση τα Πτητικά Συστατικά.

IV.Θ.3.2. Λιπαρά Οξέα

Όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace = 1,160, $F=5,125$, $p\text{-value} < 0,001$) και Wilks' Lambda=0,205 ($F=5,555$, $p\text{-value} < 0,001$) η ανάλυση είναι σημαντική γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυμεταβλητή επίδραση των λιπαρών οξέων στην περιοχή προέλευσης ελαιολάδου. Τα λιπαρά οξέα που βρέθηκαν σημαντικά ($p\text{-value} < 0,05$) στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των περιοχών φαίνονται στον επόμενο πίνακα, στο 5% επίπεδο σημαντικότητας.

Στη συνέχεια της ανάλυσης, τα 6 σημαντικά λιπαρά οξέα χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση του ελαιολάδου στις 4 διαφορετικές περιοχές. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δύο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις. (Wilks' Lambda=0,022, $X^2=102,228$, $\beta_e=18$ με $p\text{-value}=0,000 < 0,05$ για την πρώτη και Wilks' Lambda=0,515, $X^2=45,150$, $\beta_e=10$ με $p\text{-value}=0,001 < 0,05$, για τη δεύτερη, αντίστοιχα). Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο 5% επίπεδο σημαντικότητας (288,640, με $F=3,642$, $p\text{-τιμή}=0,053$), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε περιοχή. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 61,2% της συνολικής διασποράς και η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 31,2% της συνολικής

διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει το 92,4% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα IV.Θ.3.1 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται λίγο οι περιοχές με βάση τα λιπαρά οξέα. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει το Ηράκλειο από την Αιτωλοακαρνανία, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει τη Λακωνία και τη Μεσσηνία από τις υπόλοιπες περιοχές,.

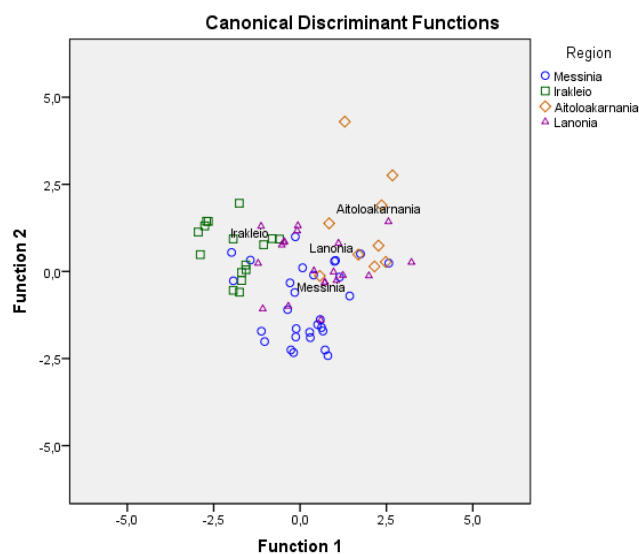
Ο Πίνακας IV.Θ.3.4 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο τη μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 74,3 % του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 64,9% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που είναι σχετικά ικανοποιητικό.

Πίνακας IV.Θ.3.3: Στατιστικά σημαντικές μεταβλητές ($p < 0,05$) - Λιπαρά Οξέα.

Λιπαρά Οξέα	F	p-value.
C16:1	1,231	,305
C18:1trans	8,778	,000
C18:0	3,182	,029
C18:1	11,383	,000
C18:2	5,355	,002
C18:3	13,813	,000
C20:0	1,157	,332
C22:0	6,483	,001
C16:1	1,215	,311

Πίνακας IV.Θ.3.4: Αποτελέσματα διαχωρισμού και ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Γ ως προς τη γεωγραφική προέλευση με βάση τα Λιπαρά Οξέα.

		Μεσσηνία	Ηράκλειο	Αιτωλοακαρνανία	Λακωνία	Total
Original						
Count	Μεσσηνία	20	3	1	5	29
	Ηράκλειο	0	16	0	0	16
	Αιτωλοακαρνανία	1	0	6	2	9
	Λακωνία	4	2	1	13	20
%	Μεσσηνία	69,0	10,3	3,4	17,2	100,0
	Ηράκλειο	,0	100,0	,0	,0	100,0
	Αιτωλοακαρνανία	11,1	,0	66,7	22,2	100,0
	Λακωνία	20,0	10,0	5,0	65,0	100,0
Cross-validated						
Count	Μεσσηνία	19	3	1	6	29
	Ηράκλειο	0	15	0	1	16
	Αιτωλοακαρνανία	1	0	4	4	9
	Λακωνία	4	4	2	10	20
%	Μεσσηνία	65,5	10,3	3,4	20,7	100,0
	Ηράκλειο	,0	93,8	,0	6,3	100,0
	Αιτωλοακαρνανία	11,1	,0	44,4	44,4	100,0
	Λακωνία	20,0	20,0	10,0	50,0	100,0



Σχήμα IV.Θ.3.2: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Γ ως προς τη γεωγραφική προέλευση με βάση τα Λιπαρά Οξέα.

IV.Θ.3.3. Τριγλυκερίδια

Όπως φανερώνουν οι δείκτες Pillai's Trace = 1,504, $F=3,855$, $p\text{-value}=<0,001$) και Wilks' Lambda=0,094 ($F=4,531$, $p\text{-value}=<0,001$) η ανάλυση είναι σημαντική γεγονός που καταδεικνύει ότι υπάρχει σημαντική πολυμεταβλητή επίδραση των τριγλυκεριδίων στην περιοχή προέλευσης ελαιολάδου. Τα τριγλυκερίδια που βρέθηκαν

σημαντικά ($p\text{-value}<0,05$) στον προσδιορισμό των διαφορών μεταξύ των περιοχών φαίνονται στον επόμενο πίνακα, στο 5% επίπεδο σημαντικότητας.

Στη συνέχεια της ανάλυσης, τα 11 σημαντικά τριγλυκερίδια, χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν μπορούν να διαχωρίσουν την προέλευση του ελαιολάδου στις 4 διαφορετικές περιοχές. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε η Διαχωριστική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δημιουργούνται δύο στατιστικά σημαντικές διαχωριστικές συναρτήσεις (Wilks' Lambda=0,149, $X^2=124,909$, $\beta=33$ με $p\text{-value}=0,000<0,05$ για την πρώτη και Wilks' Lambda=0,461, $X^2=50,786$, $\beta=20$ με $p\text{-value}=0,001<0,05$, για τη δεύτερη, αντίστοιχα). Ο έλεγχος για την ομοιογένεια των διακυμάνσεων (Box's M) είναι μη σημαντικός στο 5% επίπεδο σημαντικότητας (705,854, με $F=3,833$, $p\text{-τιμή}=0,052$), γεγονός που φανερώνει ότι υπάρχει ομοιογένεια των διακυμάνσεων των δειγμάτων για κάθε περιοχή. Η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 68% της συνολικής διασποράς και η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση ερμηνεύει το 23,9% της συνολικής διασποράς. Το συνολικό ερμηνευμένο ποσοστό φτάνει το 91,9% της συνολικής διακύμανσης που είναι πάρα πολύ ικανοποιητικό. Στο Σχήμα IV.Θ.3.3 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι φαίνεται να διαχωρίζονται λίγο οι περιοχές με βάση τα λιπαρά οξέα. Συγκεκριμένα, η πρώτη διαχωριστική συνάρτηση διαχωρίζει το Ηράκλειο, ενώ η δεύτερη διαχωριστική συνάρτηση μπορούμε να πούμε ότι διαχωρίζει τη Μεσσηνία από τις υπόλοιπες περιοχές.

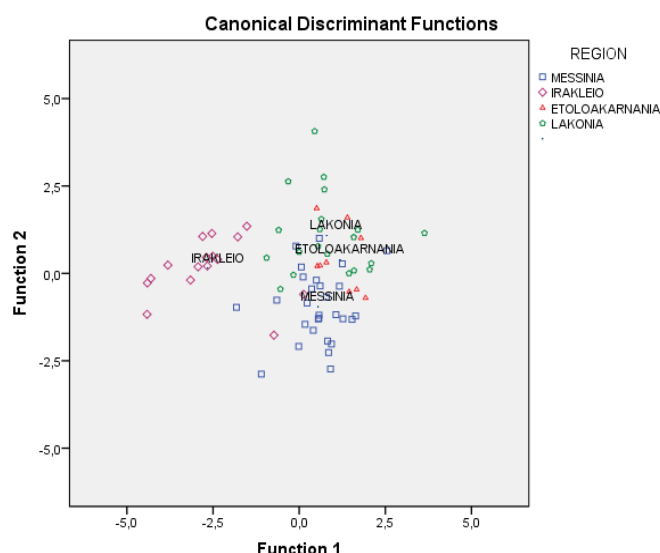
Ο Πίνακας IV.Θ.3.6 δίνει τα αποτελέσματα των κατατάξεων χρησιμοποιώντας τόσο την μέθοδο της αντικατάστασης, όσο και τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης. Παρατηρούμε ότι το 75,7 % του συνόλου των παρατηρήσεων κατατάχθηκαν σωστά, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αντικατάστασης, ενώ το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 62,2% όταν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της ενδοεπικύρωσης, που είναι σχετικά ικανοποιητικό.

Πίνακας IV.Θ.3.5: Στατιστικά σημαντικές μεταβλητές ($p < 0,05$) -Τριγλυκερίδια.

Τριγλυκερίδια	F	p-value.
LLL	6,827	,000
OLLn+PoLL	4,725	,005
PLLn	1,000	,398
OLL+PoOL	14,239	,000
OOLn+PoPoO	2,355	,079
OOL+PoOO	17,981	,000
POL+SLL	7,240	,000
OOO	3,682	,016
SOL+POO	7,283	,000
POP+PSL	3,862	,013
GOO	8,195	,000
SOO+OLA	7,339	,000
POS+SLS	1,494	,224
AOO	,413	,744
SOS+POA	3,836	,013

Πίνακας IV.Θ.3.6: Αποτελέσματα διαχωρισμού και ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Γ ως προς τη γεωγραφική προέλευση με βάση τα Τριγλυκερίδια.

		Μεσσηνία	Ηράκλειο	Αιτωλοακαρνανία	Λακωνία	Total
Original						
Count	Μεσσηνία	24	1	1	3	29
	Ηράκλειο	2	14	0	0	16
	Αιτωλοακαρνανία	4	0	3	2	9
	Λακωνία	4	1	0	15	20
%	Μεσσηνία	82,8	3,4	3,4	10,3	100,0
	Ηράκλειο	12,5	87,5	,0	,0	100,0
	Αιτωλοακαρνανία	44,4	,0	33,3	22,2	100,0
	Λακωνία	20,0	5,0	,0	75,0	100,0
Cross-validated						
Count	Μεσσηνία	23	1	1	4	29
	Ηράκλειο	2	14	0	0	16
	Αιτωλοακαρνανία	6	1	0	2	9
	Λακωνία	7	2	2	9	20
%	Μεσσηνία	79,3	3,4	3,4	13,8	100,0
	Ηράκλειο	12,5	87,5	,0	,0	100,0
	Αιτωλοακαρνανία	66,7	11,1	,0	22,2	100,0
	Λακωνία	35,0	10,0	10,0	45,0	100,0



Σχήμα IV.Θ.3.3: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Γ ως προς τη γεωγραφική προέλευση με βάση τα Τριγλυκερίδια.

IV.Θ.3.4. Λοιπές Αναλύσεις

Το χρώμα εξαρτάται σημαντικά από το βαθμό ωριμότητας του ελαιοκάρπου, τον τρόπο έκθλιψης και παραλαβής του ελαιολάδου, τον χρόνο αποθήκευσής του αλλά και την ποικιλία του (Morello et al., 2004, Zarrouk et al., 2008, Allalout et al., 2009). Το χρώμα δεδομένης ποικιλίας με προέλευση από διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές διαφέρει σημαντικά ως προς του συντελεστές L^* , a^* και b^* (Chtourou et al., 2013, Borges et al., 2017). Η εφαρμογή όμως του στατιστικού μοντέλου που αναπτύχθηκε στην παρούσα μελέτη έδειξε ότι από τους τρεις χρωματικούς δείκτες του Συστήματος HunterLab μόνο ο δείκτης b^* βρέθηκε στατιστικά σημαντικός. Το γεγονός αυτό όμως κρίνεται απαγορευτικό ως προς τη χρήση των δεδομένων της αντικειμενικής μέτρησης του χρώματος για τη διαφοροποίηση της γεωγραφικής προέλευσης του ελαιολάδου, λόγω της δημιουργίας μιας μόνο διαχωριστικής συνάρτησης. Ομοίως, για το Συνολικό Φαινολικό Περιεχόμενο και το Σκουαλένιο τα οποία εξετάστηκαν μόνο σε συνδυασμούς με άλλες αναλυτικές παραμέτρους.

Επιπλέον, τα δεδομένα των φυσικοχημικών παραμέτρων ποιότητας (οξύτητα, αριθμός υπεροξειδίων, K_{232} , K_{270} , ΔΚ) των δειγμάτων ελαιολάδου, έπειτα από στατιστική επεξεργασία οδήγησαν στο μη ικανοποιητικό ποσοστό διαφοροποίησης 62,2% με τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης, επιβεβαιώνοντας εκ νέου ότι οι

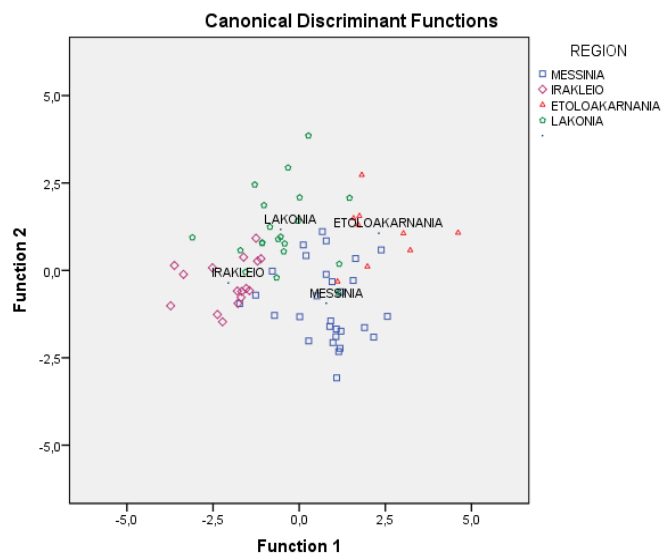
φυσικοχημικές παράμετροι ποιότητας εξαρτώνται κυρίως από παράγοντες που επηρεάζουν τον ελαιόκαρπο (Ranalli και Angerosa, 1996, Kiritsakis et al., 1998).

IV.Θ.3.5. Συνδυασμοί Αναλυτικών Παραμέτρων

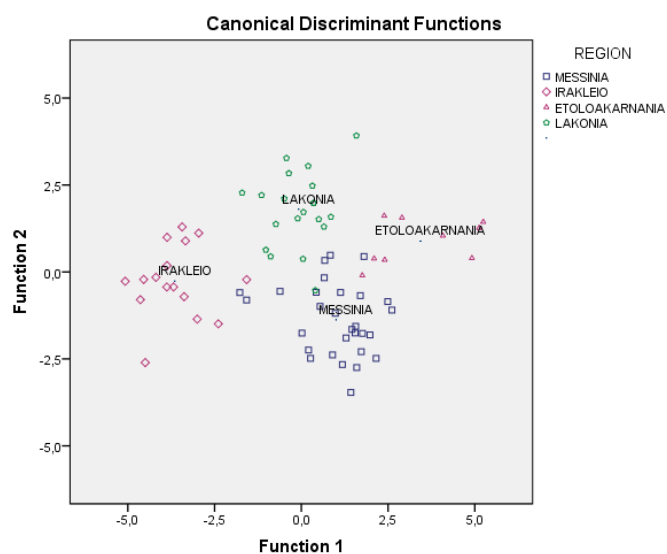
Στον Πίνακα IV.Θ.3.7 παρουσιάζονται οι συνδυασμοί αναλυτικών παραμέτρων με τα υψηλότερα ποσοστά ορθής ταξινόμησης.

Πίνακας IV.Θ.3.7: Συνδυασμοί αναλυτικών παραμέτρων, ποσοστά ορθής ταξινόμησης, κατάταξη και αριθμός δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Γ που κατατάχθηκαν σωστά με τις Μεθόδους Αντικατάστασης και Ενδοεπικύρωσης.

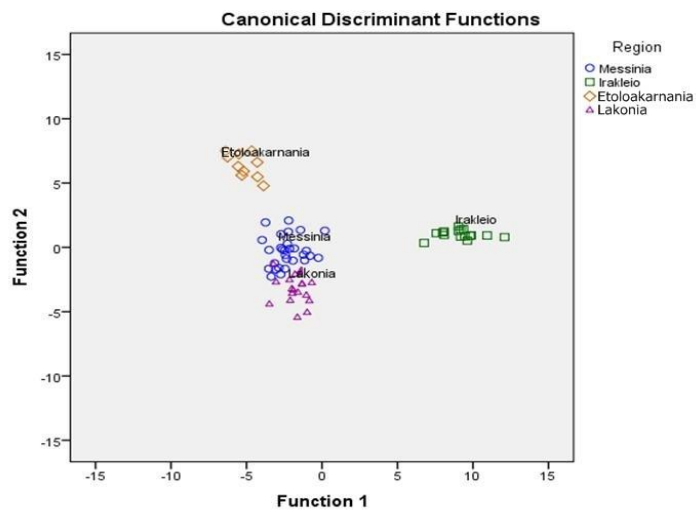
<i>Συνδυασμοί Αναλυτικών Παραμέτρων</i>	<i>Κατάταξη Δειγμάτων</i>				<i>Ορθή Ταξινόμηση</i>	
	<i>Μεσσηνία</i>	<i>Ηράκλειο</i>	<i>Αιτωλοακαρνανία</i>	<i>Λακωνία</i>	<i>Μέθοδος Αντικατάστασης</i>	<i>Μέθοδος Ενδοεπικύρωσης</i>
Λιπαρά Οξέα-Σκουαλένιο-Συνολικό Φαινολικό Περιεχόμενο-Χρώμα	69,00% (20)	93,80% (15)	55,60% (5)	75,00% (15)	82,40%	74,30%
Τριγλυκερίδια-Λιπαρά Οξέα-Σκουαλένιο-Συνολικό Φαινολικό Περιεχόμενο-Χρώμα	75,90% (22)	87,50% (14)	55,60% (5)	75,00% (15)	90,50%	75,70%
Πτητικά Συστατικά-Λιπαρά Οξέα	86,20% (25)	100,00% (16)	77,80% (7)	60,00% (12)	97,30%	81,10%
Πτητικά Συστατικά-Τριγλυκερίδια	86,20% (25)	93,80% (15)	77,80% (7)	70,00% (14)	100,00%	82,40%
Πτητικά Συστατικά-Τριγλυκερίδια-Λιπαρά Οξέα-Σκουαλένιο-Συνολικό Φαινολικό Περιεχόμενο-Χρώμα	86,20% (25)	87,50% (14)	88,90% (8)	75,00% (15)	100,00%	83,80%
Πτητικά Συστατικά-Τριγλυκερίδια-Λιπαρά Οξέα	82,80% (24)	100,00% (16)	77,80% (7)	85,00% (17)	100,00%	86,50%
Πτητικά Συστατικά - Χρώμα	86,20% (25)	100,00% (16)	66,70% (6)	90,00% (18)	95,90%	87,80%



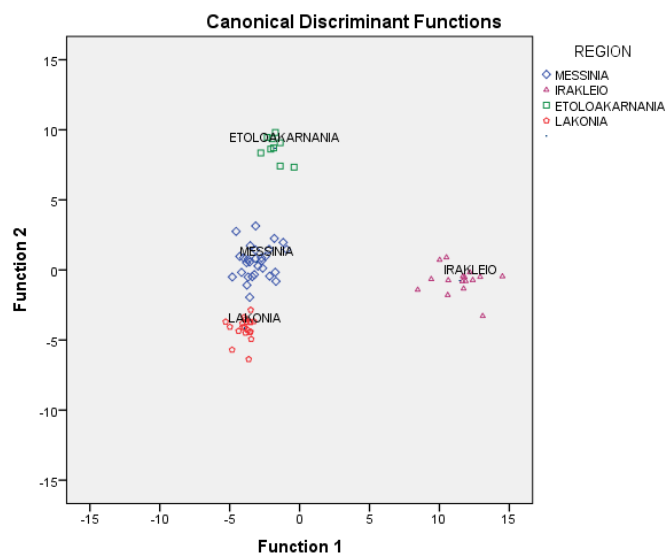
Σχήμα IV.Θ.3.4: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Γ προς τη γεωγραφική προέλευση με βάση το συνδυασμό των Λιπαρών Οξέων-Σκουαλενίου-Συνολικού Φαινολικού Περιεχόμενου-Χρώματος.



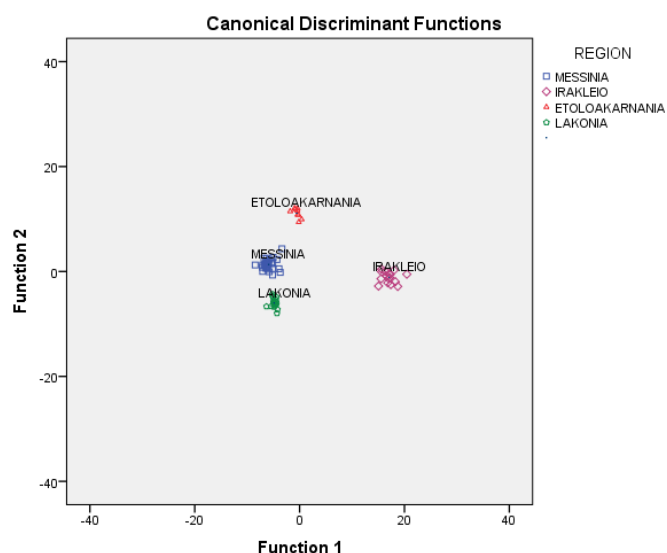
Σχήμα IV.Θ.3.5: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Γ ως προς τη γεωγραφική προέλευση με βάση το συνδυασμό των Τριγλυκεριδίων-Λιπαρών Οξέων-Σκουαλενίου-Συνολικού Φαινολικού Περιεχόμενου-Χρώματος.



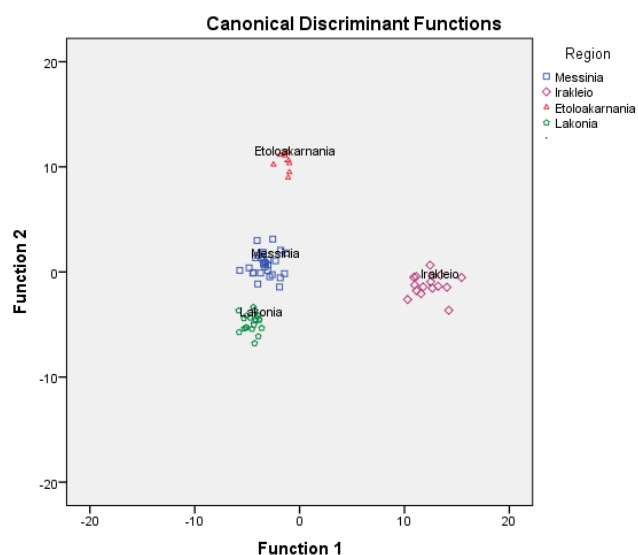
Σχήμα IV.Θ.3.6: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Γ ως προς τη γεωγραφική προέλευση με βάση το συνδυασμό των Πτητικών Συστατικών-Λιπαρών Οξέων.



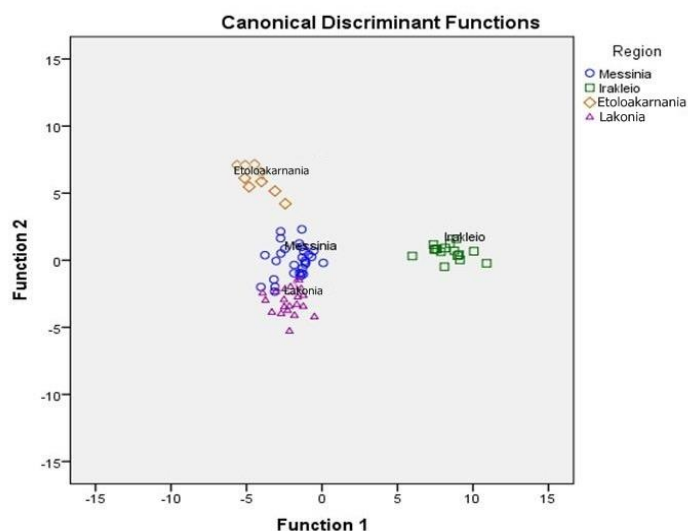
Σχήμα IV.Θ.3.7: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Γ ως προς τη γεωγραφική προέλευση με βάση το συνδυασμό των Πτητικών Συστατικών-Τριγλυκεριδίων.



Σχήμα IV.Θ.3.8: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Γ ως προς τη γεωγραφική προέλευση με βάση το συνδυασμό των Πτητικών Συστατικών-Τριγλυκεριδίων-Λιπαρών Οξέων-Σκουαλένιου-Συνολικού Φαινολικού Περιεχόμενου-Χρώματος.



Σχήμα IV.Θ.3.9: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Γ ως προς τη γεωγραφική προέλευση με βάση το συνδυασμό των Πτητικών Συστατικών-Τριγλυκεριδίων-Λιπαρών Οξέων.



Σχήμα IV.Θ.3.10: Διάγραμμα ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Γ ως προς τη γεωγραφική προέλευση με βάση το συνδυασμό των Πτητικών Συστατικών-Χρώματος.

IV.Θ.4. ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

IV.Θ.4.1. Ομάδα Α

Με κριτήριο το βοτανικό διαχωρισμό των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Α, παρατηρήθηκε ότι 113 δείγματα κατατάχθηκαν σωστά (89,0%) σε σύνολο 127, όταν χρησιμοποιήθηκαν ως ποσοτικές μεταβλητές τα πτητικά συστατικά. Όπως είναι φανερό και από το Σχήμα IV.Θ.1.1 αλλά και τον Πίνακα IV.Θ.1.2, το σύνολο των δειγμάτων των ποικιλιών Γαλανό και Αδραμιτιανή κατατάχθηκαν σωστά ενώ δεν φαίνεται να υπάρχει ικανοποιητικός διαχωρισμός των ποικιλιών Λαδολιά Κερκύρας και Αθηνολιά. Ομοίως, όταν χρησιμοποιήθηκαν ως ποσοτικές μεταβλητές τα λιπαρά οξέα, τα δείγματα ελαιολάδου που κατατάχθηκαν σωστά ήταν 119 (93,7%), ποσοστό πολύ ικανοποιητικό. Όπως παρατηρείται και στον Πίνακα IV.Θ.1.4 μόνο τα δείγματα της ποικιλίας Ελιά Σαμοθράκης κατατάχθηκαν σωστά στο σύνολό τους. Από το Σχήμα IV.Θ.1.2 φαίνεται ότι υπάρχει διαχωρισμός των ποικιλιών Ελιά Σαμοθράκης και Γαλανό, παρά το γεγονός ότι η τελευταία βρίσκεται αρκετά κοντά με τις ποικιλίες Αθηνολιά και Κορωνέικη Μεσσηνίας. Το ποσοστό κατάταξης των δειγμάτων ελαιολάδου που επιτεύχθηκε με χρήση των τριγλυκεριδίων ως ποσοτικές μεταβλητές ήταν ελαφρώς χαμηλότερο (90,6%), γεγονός που δηλώνει ότι 115 δείγματα κατατάχθηκαν σωστά. Από αυτά μόνο τα δείγματα της ποικιλίας Ελιά Σαμοθράκης κατατάχθηκαν σωστά στο σύνολό τους (Πίνακας IV.Θ.1.6), ενώ ακόμα διαχωρίστηκαν Αθηνολιά, Κορωνέικη Μεσσηνίας και Γαλανό.

Η χρήση συνδυασμών αναλυτικών παραμέτρων ως ποσοτικές μεταβλητές αύξησε το ποσοστό ορθής ταξινόμησης των δειγμάτων ελαιολάδου σε σχέση με τη χρήση των αντιστοίχων μεμονωμένων αναλυτικών παραμέτρων. Οι συνδυασμοί με τα μεγαλύτερα ποσοστά ορθής ταξινόμησης που επιτεύχθηκαν ήταν εκείνοι των πτητικών συστατικών με τριγλυκερίδια, λιπαρά οξέα, χρώμα και σκουαλένιο (πτητικά-λιπαρά οξέα-τριγλυκερίδια: 92,90%, πτητικά-λιπαρά-τριγλυκερίδια-χρώμα: 95,30%), αλλά και ο συνδυασμός λιπαρών οξέων, χρώματος και σκουαλένιου (97,60%). Γενικά παρατηρείται ότι στους συνδυασμούς που χρησιμοποιήθηκαν τα πτητικά συστατικά ως μια εκ των ποσοτικών μεταβλητών υπήρξε πλήρης διαχωρισμός των ποικιλιών της Ομάδας Α όπως φαίνεται και στα αντίστοιχα διαγράμματα κατανομής που προέκυψαν (Σχήματα IV.Θ.1.4, IV.Θ.1.6 και IV.Θ.1.7), ενώ στους υπόλοιπους φαίνεται κάποια αλληλοεπικάλυψη των ποικιλιών Λαδολιά Κερκύρας και Αδραμιτιανή.

IV.Θ.4.2. Ομάδα Β

Χρήση των πτητικών συστατικών ως ποσοτικές μεταβλητές για το βοτανικό διαχωρισμό των δειγμάτων ελαιολάδου της Ομάδας Β έδειξε ότι 60 δείγματα κατατάχθηκαν σωστά σε σύνολο 74 (81,10%). Όπως είναι φανερό και από το Σχήμα IV.Θ.2.1 τρεις από τις πέντε ποικιλίες της Ομάδας Β (Χοντρολιά, Κουτσουρελιά και Τοπική Μάκρης) διαχωρίζονται ξεκάθαρα καθώς το μεγαλύτερο μέρος των δειγμάτων αυτών των ποικιλιών (Πίνακας IV.Θ.2.2) έχουν καταταχθεί σωστά (Χοντρολιά: 20, Κουτσουρελιά: 14 και Τοπική Μάκρης: 19). Στη συνέχεια, εξετάζοντας ως ποσοτικές μεταβλητές τα λιπαρά οξέα, το ποσοστό ορθής ταξινόμησης αυξήθηκε στο 90,50% καθώς ο αριθμός των δειγμάτων ελαιολάδου που κατατάχθηκε σωστά αυξήθηκε στα 70 από τα συνολικά 74 δείγματα της Ομάδας Β. Το διάγραμμα κατανομής (Σχήμα IV.Θ.2.2), το οποίο προέκυψε στη συγκεκριμένη περίπτωση, δείχνει σαφή διαχωρισμό των ποικιλιών Χοντρολιά, Κουτσουρελιά και Μανάκι, ενώ σύμφωνα με τον Πίνακα IV.Θ.2.4 το σύνολο των δειγμάτων της ποικιλίας Χοντρολιά (21) κατατάχθηκε σωστά αλλά και το μεγαλύτερο μέρος των δειγμάτων των ποικιλιών Κουτσουρελιά και Μανάκι (15 και 5, αντίστοιχα). Τα τριγλυκερίδια από την άλλη πλευρά έδωσαν ποσοστό ορθής ταξινόμησης 85,10% καθώς 63 δείγματα ελαιολάδου κατατάχθηκαν σωστά. Συγκεκριμένα, 20 δείγματα της ποικιλίας Τοπική Μάκρης κατατάχθηκαν σωστά και ακολούθησαν οι ποικιλίες Χοντρολιά με 17, Κουτσουρελιά με 15, Κολοβή

με 6 και Μανάκι με 6 (Πίνακας IV.Θ.2.6). Το διάγραμμα κατανομής που προέκυψε (Σχήμα IV.Θ.2.3) με ποσοτικές μεταβλητές τα τριγλυκερίδια έδειξε ότι διαχωρίζονται ξεκάθαρα οι ποικιλίες Χοντρολιά, Κουτσουρελιά και Μανάκι, ενώ οι ποικιλίες Κολοβή και Τοπική Μάκρης αλληλοεπικαλύπτονται.

Οι συνδυασμοί με τα υψηλότερα ποσοστά ορθής κατάταξης ήταν εκείνοι των τριγλυκεριδίων με τα πτητικά συστατικά (87,80%), το σκουαλένιο (90,50%) και τα λιπαρά οξέα (91,90%), αλλά και των λιπαρών οξέων με τα πτητικά συστατικά (93,20%), το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο (94,60%), το σκουαλένιο (95,90%) και το χρώμα και το σκουαλένιο (97,30%). Οι ποικιλίες οι οποίες κατατάσσονται σωστά σύμφωνα με τους παραπάνω συνδυασμούς είναι η Χοντρολιά, η Κουτσουρελιά και το Μανάκι, ενώ οι ποικιλίες Κολοβή και Τοπική Μάκρης αλληλοεπικαλύπτονται στις περιπτώσεις των συνδυασμών των λιπαρών οξέων-τριγλυκεριδίων, λιπαρών οξέων-συνολικό φαινολικό περιεχόμενο και των τριγλυκεριδίων-σκουαλένιου. Επιπλέον, παρατηρείται ότι στους συνδυασμούς που χρησιμοποιήθηκαν τα πτητικά συστατικά ως μια από τις ποσοτικές μεταβλητές επιτεύχθηκε κατάταξη των δειγμάτων στις σωστές ποικιλίες και κατά συνέπεια καλύτερος διαχωρισμός (Σχήματα IV.Θ.2.4 και IV.Θ.2.7).

IV.Θ.4.3. Ομάδα Γ

Με κριτήριο το γεωγραφικό διαχωρισμό των δειγμάτων ελαιολάδου της ποικιλίας Κορωνέικη παρατηρήθηκε ότι όταν χρησιμοποιήθηκαν ως ποσοτικές μεταβλητές τα πτητικά συστατικά, 59 δείγματα κατατάχθηκαν στη σωστή περιοχή (Πίνακας IV.Θ.3.2) σε σύνολο 74 (79,90%), με τα δείγματα από το Ηράκλειο Κρήτης να κατατάσσονται κατά 100% σωστά. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα IV.Θ.3.1 τα δείγματα με προέλευση από το Ηράκλειο αλλά και εκείνα από την Αιτωλοακαρνανία διαχωρίστηκαν από τις υπόλοιπες περιοχές, ενώ η Μεσσηνία και η Λακωνία εμφανίζονται αρκετά κοντά μεταξύ τους. Χρήση των λιπαρών οξέων ως ποσοτικές μεταβλητές για το γεωγραφικό διαχωρισμό της ποικιλίας Κορωνέικη μείωσε το ποσοστό ορθής ταξινόμησης (64,90%), καθώς ο αριθμός των δειγμάτων ελαιολάδου που κατατάχθηκε στη σωστή περιοχή επίσης μειώθηκε στα 48 δείγματα σε σύνολο 74 (Πίνακας IV.Θ.3.4). Το διάγραμμα κατανομής που προέκυψε (Σχήμα IV.Θ.3.2) δείχνει μια αρκετά μεγάλη διασπορά των δειγμάτων ελαιολάδου με αποτέλεσμα να υπάρχει αλληλοεπικάλυψη αρκετών δειγμάτων από την περιοχή της Λακωνίας με δείγματα από

τις υπόλοιπες περιοχές. Παρόμοια εικόνα παρατηρήθηκε και με χρήση των τριγλυκεριδίων ως ποσοτικές μεταβλητές για το γεωγραφικό διαχωρισμό. Ο αριθμός των δειγμάτων που κατατάχθηκαν στη σωστή περιοχή μειώθηκε στα 46 από τα συνολικά 74, με αποτέλεσμα το ποσοστό ορθής ταξινόμησης να μειωθεί ακόμα περισσότερο (62,20%). Όπως φαίνεται από τον Πίνακα IV.Θ.3.6 αλλά και από το Σχήμα IV.Θ.3.3 τα περισσότερα δείγματα με προέλευση από το Ηράκλειο Κρήτης κατατάχθηκαν σωστά ενώ τα δείγματα των υπολοίπων περιοχών αλληλοεπικαλύπτονται.

Στον Πίνακα IV.Θ.3.7 φαίνονται οι συνδυασμοί με τα υψηλότερα ποσοστά ορθής ταξινόμησης. Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα κατανομής που προέκυψαν για κάθε συνδυασμό αναλυτικών παραμέτρων (Σχήματα IV.Θ.3.4-IV.Θ.3.10), τα δείγματα ελαιολάδου κατατάσσονται στις σωστές περιοχές όταν στο συνδυασμό συμμετέχουν τα πτητικά συστατικά στις ποσοτικές μεταβλητές δίνοντας καλύτερο διαχωρισμό των περιοχών προέλευσης των δειγμάτων ελαιολάδου.

Γενικά, παρατηρήθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκαν τα πτητικά συστατικά ως μια εκ των ποσοτικών μεταβλητών, τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν καλύτερα όσον αφορά την ταξινόμηση των δειγμάτων ελαιολάδου στις σωστές ποικιλίες ή περιοχές, ενώ τα αντίστοιχα διαγράμματα κατανομής έδειξαν σαφή διαχωρισμό των ποικιλιών ή περιοχών στις συγκεκριμένες περιπτώσεις.

IV.Θ.4.4. Σύγκριση με τη βιβλιογραφία

Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με εκείνα των Pouliarekou et al., (2011), οι οποίοι μελέτησαν το πτητικό προφίλ ελαιολάδων με προέλευση από τη Δυτική Ελλάδα και προσπάθησαν να τα διαχωρίσουν τόσο με βάση την ποικιλία (Κορωνέικη, Ντόπια, Θιακή, Ασπρολιά, Λιανολιά Κερκύρας) όσο και την περιοχή (Ζάκυνθος, Κεφαλονιά, Λευκάδα και Κέρκυρα). Συγκεκριμένα, αρχικά 53 πτητικές ενώσεις ταυτοποιήθηκαν και ημι-ποσοτικοποιήθηκαν με την τεχνική μικροεκχύλισης στερεάς φάσης δια του υπερκείμενου χώρου (HS-SPME-GC/MS). Με τη βοήθεια της διαχωριστικής ανάλυσης (LDA) και χρησιμοποιώντας μόνο τις επιλεγμένες-στατιστικά σημαντικές μεταβλητές τα δείγματα ελαιολάδου διαχωρίστηκαν ικανοποιητικά, πετυχαίνοντας ποσοστό ορθής ταξινόμησης 74% για το βοτανικό και 87,2% για το γεωγραφικό διαχωρισμό. Οι Ouni et al., (2011), μελέτησαν τα πτητικά συστατικά δειγμάτων

ελαιολάδου της ποικιλίας Oueslati από διαφορετικές περιοχές της Τυνησίας. Ταυτοποιήθηκαν 27 πτητικές ενώσεις, κυρίως αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες, εστέρες και υδρογονάνθρακες. Στη συγκεκριμένη μελέτη οι ερευνητές κατέγραψαν σημαντικές διαφορές στην αναλογία των πτητικών ενώσεων σε ελαιόλαδα από διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές. Παρά το γεγονός ότι δεν αναφέρονται ποσοστά διαφοροποίησης, οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα πτητικά συστατικά αποτελούν ισχυρό δείκτη για τη γεωγραφική διαφοροποίηση μονοποικιλιακών ελαιόλαδων. Οι Vichi et al., (2003), μελέτησαν τα πτητικά συστατικά ελαιόλαδων από δυο γεωγραφικές περιοχές της Βόρειας Ιταλίας σε συνδυασμό με Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA). Το ποσοστό ταξινόμησης που επιτεύχθηκε ήταν 100% βασιζόμενοι κυρίως στην παραδοχή ότι περιβαλλοντικές συνθήκες όπως βροχοπτώσεις, κλίμα και εδαφολογικά χαρακτηριστικά επηρεάζουν απευθείας την παραγωγή των πτητικών ενώσεων. Οι Aranda et al., (2004), μελέτησαν το προφίλ λιπαρών οξέων και τα τριγλυκερίδια τεσσάρων Ισπανικών ποικιλιών (Cornicabra, Arbequina, Picual και Hojiblanca). Η εφαρμογή της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (Principal Component Analysis) και της Διαχωριστικής Ανάλυσης (DA) έδειξε ότι το ποσοστό ταξινόμησης μπορεί να ξεπεράσει το 90% με τους κατάλληλους συνδυασμούς τριγλυκεριδίων και λιπαρών οξέων. Οι De Garaffa et al., (2008), εφάρμοσαν Διαχωριστική Ανάλυση (DA) με σκοπό να διαφοροποιήσουν εννέα ποικιλίες από την Κορσική οι οποίες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ελαιολάδου ΠΟΠ (Aliva bianca, Aliva nera, Biancaghja, Bonifacio, Capanacce, Ghjermana, Raspuluta, Sabina και Zinzala). Με βάση τα τριγλυκερίδια και τα λιπαρά οξέα το 84,3% των δειγμάτων κατατάχθηκε στη σωστή ποικιλία. Οι Ollivier et al., (2003), ταξινόμησαν δείγματα Γαλλικών παρθένων ελαιόλαδων σε ποσοστό 100% εφαρμόζοντας Γραμμική Διαχωριστική Ανάλυση (LDA) και χρησιμοποιώντας 37 μεταβλητές που προέκυψαν από τα τριγλυκερίδια, τα λιπαρά οξέα και το σκουαλένιο που ανέλυσαν. Οι Stefanoudaki et al., (1997), μελέτησαν τα τριγλυκερίδια δειγμάτων ελαιολάδου από δυο σημαντικές Κρητικές ποικιλίες (Κορωνέικη και Μαστοειδής). Τα αποτελέσματα της εφαρμογής Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (PCA) και Διαχωριστικής Ανάλυσης (DA) έδωσαν ικανοποιητικό διαχωρισμό τόσο ως προς την ποικιλία όσο και ως προς τη γεωγραφική περιοχή.

V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παρούσα μελέτη, που αφορούσε τη διαφοροποίηση της βοτανικής και γεωγραφικής προέλευσης Ελληνικών ελαιόλαδων χρησιμοποιώντας ενόργανη ανάλυση και χημειομετρία, προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Όσον αφορά στις φυσικοχημικές παραμέτρους ποιότητας και συγκεκριμένα στην οξύτητα και στον αριθμό υπεροξειδίων των έντεκα ποικιλιών και των τεσσάρων περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη έδωσαν τιμές χαμηλότερες από το όριο που έχει θεσπιστεί από την Ε.Ε. για τα «εξαιρετικά παρθένα» ελαιόλαδα. Με κριτήριο τις σταθερές K_{232} , K_{270} και ΔK , οι τιμές για όλα τα δείγματα κυμάνθηκαν σε χαμηλά επίπεδα, με εξαίρεση τα δείγματα της ποικιλίας Λαδολιά Κερκύρας τα οποία κατέγραψαν σχετικά υψηλή τιμή για τον δείκτη K_{232} ($2,76 \pm 1,02$).
- Όσον αφορά την αντικειμενική μέτρηση του χρώματος, τα δείγματα της ποικιλίας Αδραμιτιανή εμφάνισαν τις υψηλότερες μέσες τιμές φωτεινότητας (L^*) και ερυθρότητας (a^*) σε σχέση με τα δείγματα των υπολοίπων ποικιλιών. Συγκεκριμένα, τα δείγματα της ποικιλίας Αδραμιτιανή εμφάνισαν χρώμα φωτεινό με περισσότερες ερυθρές αποχρώσεις σε σχέση με τις υπόλοιπες ποικιλίες που εμφάνισαν χρώμα στο οποίο κυριαρχούσαν οι πράσινες αποχρώσεις. Όσον αφορά στην παράμετρο b^* (ωχρότητα), υψηλότερες μέσες τιμές (κίτρινες αποχρώσεις) κατέγραψαν οι ποικιλίες Ελιά Σαμοθράκης και Μανάκι. Τα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη με προέλευση από διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές, κατέγραψαν τιμές παραμέτρων L^* , a^* , b^* οι οποίες δεν διαφοροποιήθηκαν σημαντικά, δηλώνοντας ότι το χρώμα αποτελεί μια παράμετρο η οποία επηρεάζεται σημαντικά από την ποικιλία και δευτερευόντως από τη γεωγραφική περιοχή προέλευσης.
- Πλουσιότερη σε φαινολικό περιεχόμενο, μεταξύ των έντεκα ποικιλιών, εμφανίζεται η ποικιλία Αθηνολιά ($297,11 \pm 77,14$ mg/kg), ενώ μεταξύ των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη πλουσιότερα εμφανίζονται τα δείγματα με προέλευση από το Ηράκλειο Κρήτης ($324,20 \pm 134,70$ mg/kg).
- Οι τιμές των λιπαρών οξέων των δειγμάτων κατέγραψαν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των έντεκα ποικιλιών, δηλώνοντας ότι εξαρτώνται σημαντικά από την ποικιλία [για την Ομάδα Α οι περιεκτικότητες όλων των λιπαρών οξέων βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές ($p\text{-value} < 0,05$), ενώ για την Ομάδα Β εξαίρεση αποτέλεσαν οι περιεκτικότητες των trans-C18:1 και C20:0 (στατιστικά μη σημαντικές, $p\text{-value} > 0,05$)]. Μεταξύ των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας

Κορωνέικη η σύσταση των λιπαρών οξέων δε παρουσίασε σημαντικές διαφοροποιήσεις.

- Σημαντικές διαφοροποιήσεις στην περιεκτικότητα του σκουαλένιου παρατηρήθηκαν τόσο μεταξύ των έντεκα ποικιλιών όσο και μεταξύ των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη.
- Οι περιεκτικότητες των τριγλυκεριδίων παρουσίασαν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των ποικιλιών [για την Ομάδα Α οι περιεκτικότητες όλων των τριγλυκεριδίων βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές ($p\text{-value}<0,05$), ενώ για την Ομάδα Β εξαίρεση αποτέλεσαν οι περιεκτικότητες των LLL, OOLn+PoPoO, PLLn και GOO (στατιστικά μη σημαντικές, $p\text{-value}>0,05$)], ενώ μεταξύ των περιοχών προέλευσης της ποικιλίας Κορωνέικη οι περιεκτικότητες των τριγλυκεριδίων καθώς και οι ομάδες αυτών (ECN) κυμάνθηκαν σε σταθερά επίπεδα.
- Πλουσιότερο πτητικό κλάσμα κατέγραψαν οι ποικιλίες Λαδολιά Κερκύρας, Χοντρολιά και Τοπική Μάκρης. Σε αφθονία βρίσκονται οι C6 αλδεΐδες, εξανάλη, (E)-2-εξενάλη και (Z)-3-εξενάλη, οι C6 και C5 αλκόολες εξανόλη, (E)-2-εξενόλη, (Z)-3-εξενόλη και 1-πεντεν-3-όλη και οι C6 εστέρες οξικός εξυλεστέρας και οξικός (Z)-3-εξενυλεστέρας. Στις ποικιλίες Γαλανό και Χοντρολιά απουσίαζαν οι εστέρες (οξικός (Z)-3-εξενυλεστέρας και οξικός εξυλεστέρας) παρά την παρουσία των πρόδρομων ενώσεων ((Z)-3-εξενόλη και εξανόλη). Οι ενώσεις αυτές επηρεάζονται σημαντικά από τη δραστηριότητα και διαθεσιμότητα των ενζύμων που συμμετέχουν στην πορεία της λιποξυγενάσης και εξαρτώνται σημαντικά από την ποικιλία, το βαθμό ωριμότητας του ελαιοκάρπου, τη γεωγραφική του προέλευση αλλά και τις συνθήκες μεταφοράς, επεξεργασίας και αποθήκευσης του ελαιοκάρπου.
- Το μεγαλύτερο μέρος του πτητικού κλάσματος αποτελείται από τις αλδεΐδες, με το μεγαλύτερο ποσοστό να καταγράφεται στην ποικιλία Τοπική Μάκρης (75,24%) και τα χαμηλότερα στις ποικιλίες Χονδρολιά, Κολοβή και Αδραμιτιανή (42,77%, 31,41% και 27,60%, αντίστοιχα).
- Τα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη με προέλευση από την Αιτωλοακαρνανία εμφάνισαν το πλουσιότερο πτητικό κλάσμα ($31,94\pm 8,15$ mg/kg) ενώ οι υπόλοιπες περιοχές κυμάνθηκαν σε χαμηλότερα επίπεδα (Μεσσηνία: $21,62\pm 3,76$ mg/kg, Λακωνία: $20,19\pm 3,18$ mg/kg και Ηράκλειο: $21,94\pm 2,67$ mg/kg). Σημαντική ήταν η παρουσία των C6 αλδεϋδών (E)-2-εξενάλη και εξανάλη αλλά και των εστέρων οξικού (Z)-3-εξενυλεστέρα και οξικού εξυλεστέρας.

- Στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη με προέλευση από το Ηράκλειο καταγράφηκε μικρό ποσοστό αλδευδών (33,48%) ενώ στα δείγματα από την Αιτωλοακαρνανία οι αλδεύδες βρέθηκαν σε ποσοστό 68,11%, στα δείγματα από τη Μεσσηνία σε ποσοστό 50,25% και στα δείγματα από τη Λακωνία σε ποσοστό 46,57%.
- Το χρώμα της ποικιλίας Γαλανό χαρακτηρίζεται από έντονες φωτεινές και κίτρινες αποχρώσεις, ενώ έχει σχετικά πλούσιο φαινολικό περιεχόμενο ($194,50 \pm 92,49$ mgGAE/kg). Το πτητικό κλάσμα χαρακτηρίζεται σχετικά φτωχό σε σχέση με άλλες ποικιλίες (π.χ. Τοπική Μάκρης, Χοντρολιά), όμως είναι πλούσιο σε αλδεύδες (60,67%) και υδρογονάνθρακες (22,36%), ενώ χαρακτηριστική είναι η απουσία εστέρων παρά την ύπαρξη των πρόδρομων ενώσεων (C6 αλκοόλες και αλδεύδες).
- Το χρώμα της ποικιλίας Ελιά Σαμοθράκης χαρακτηρίζεται από πολύ έντονες φωτεινές κίτρινες αποχρώσεις και σχετικά χαμηλό φαινολικό περιεχόμενο ($96,30 \pm 43,93$ mg GAE/kg). Το πτητικό κλάσμα της ποικιλίας χαρακτηρίζεται σχετικά πλούσιο και κυριαρχείται από αλδεύδες (59,61%), υδρογονάνθρακες (20,37%), αλκοόλες (8,97%) και εστέρες (1,17%).
- Το χρώμα της ποικιλίας Τοπική Μάκρης είναι φωτεινό με έντονες κίτρινες αποχρώσεις, ενώ έχει υψηλότερο φαινολικό περιεχόμενο από την ποικιλία Ελιά Σαμοθράκης ($132,52 \pm 37,69$ mg GAE/kg). Χαρακτηριστικό του πτητικού κλάσματος είναι η έντονη παρουσία των αλδευδών (75,24%), ενώ σε χαμηλότερα επίπεδα κυμάνθηκαν οι υδρογονάνθρακες (9,59%), οι αλκοόλες (3,81%) και οι εστέρες (1,20%).
- Τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης έδειξαν ότι συνδυασμοί αναλυτικών παραμέτρων στους οποίους συμμετείχαν τα πτητικά συστατικά δίνουν διαγράμματα κατανομής με καλύτερη συσπείρωση των δειγμάτων στις αντίστοιχες ποικιλίες-περιοχές.
- Γενικότερα, μεγαλύτερα ποσοστά ορθής ταξινόμησης επιτυγχάνονται με τον συνδυασμό περισσότερων της μιας αναλυτικών παραμέτρων. Συγκεκριμένα, για την Ομάδα Α και Β υψηλότερο ποσοστό επιτεύχθηκε με το συνδυασμό λιπαρών οξέων-χρώματος-σκουαλενίου (97,6% και 97,3%, αντίστοιχα), ενώ για την Ομάδα Γ με το συνδυασμό πτητικά συστατικά-χρώμα (87,8%). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η πολύ-παραμετρική ανάλυση αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο για τη διαφοροποίηση των ποικιλιών και περιοχών προέλευσης του ελαιολάδου, καθώς οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τη μονο-παραμετρική στατιστική ανάλυση.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Agar, I. T., Hess-Pierce, B., Sourour, M. M., Kader, A. A. (1998). Quality of fruit and oil of black-ripe olives is influenced by cultivar and storage period. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 3415–3421.
- Allalout, A., Krichéne, D., Methenni, K., Taamalli, A., Oueslati, I., Daoud, D., Zarrouk, M. (2009). Characterization of virgin olive oil from super intensive Spanish and Greek varieties grown in northern Tunisia. *Scientia Horticulturae*, 120:77–83.
- 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: 639–660.
- Angerosa, F., Basti, C., Vito, R. (1999a). Virgin olive oil volatile compounds from lipoxygenase pathway and characterization of some Italian cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 836-839.
- Angerosa, F., Bréas, O., Contento, S., Guillou, C., Reniero, F., Sada, E. (1999b). Application of stable isotope ratio analysis to the characterization of the geographical origin of olive oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 1013-1017.
- Angerosa, F., Servili, M., Selvaggini, R., Taticchi, A., Esposto, S., Montedoro, G.F. (2004). Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality. *Journal of Chromatography A*, 1054:17–31.
- Aranda, F., Gómez-Alonso, S., Rivera del Àlamo, R.M., Salvador, M.D., Fregapane, G. (2004). Triglyceride, total and 2-position fatty acid composition of Cornicabra virgin olive oil: Comparison with other Spanish cultivars. *Food Chemistry*, 86:485-492.
- Baccouri, O., Cerretani, L., Bendini, A., Caboni, M.F., Zarrouk, M., Pirrone, L., Daoud Ben Miled, D. (2007). Preliminary chemical characterization of Tunisian monovarietal virgin olive oils and comparison with Sicilian ones. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 109: 1208-1217.
- Barjol J.L. (2013). Introduction In: R. Aparicio & J. Harwood (Eds.) *Handbook of olive oil, Analysis and Properties*, 2nd Ed., Springer, New York, pp 1-17.
- Beltrán, G., Bucheli, M.E., Aguilera, M. P, Belaj, A., Jimenez, A. (2016). Squalene in virgin olive oil: Screening of variability in olive Cultivars, *European Journal of Lipid Science and Technology*. 118: 1250–1253.

- Ben Temime, S., Campeol, E., Cioni, P.L., Daoud, D., Zarrouk, M. (2006). Volatile compounds from Chetoui olive oil and variations induced by growing area, *Food Chemistry*. 99:315-325.
- Blekas, G, Psomiadou, E, Tsimidou, M, Boskou, D. (2002). On the importance of total polar phenols to monitor the stability of Greek virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 104:340-346.
- Borges, T.H., Pereira, J.A., Cabrera-Vique, C., Lara, L., Oliveira, A.F., Seiquer, I. (2017). Characterization of Arbequina virgin olive oils produced in different regions of Brazil and Spain: Physicochemical properties, oxidative stability and fatty acid profile. *Food Chemistry*. 215:454–462.
- Boskou, D. (2006). Characteristics of the Olive Tree and Olive Fruit, In: Boskou D., (Ed) *Olive oil: Chemistry and Technology*, 2nd Ed., American Oil Chemists' Society Press, Illinois, pp 13-20.
- Boskou, D., Blekas, G., Tsimidou, M. (2006a). Olive Oil Composition, In: Boskou D. (Ed) *Olive oil: Chemistry and Technology*, 2nd Ed., American Oil Chemists' Society Press, Illinois, pp 41-72.
- Boskou, D., Tsimidou, M., Blekas, G. (2006b). Polar Phenolic Compounds, In: Boskou D., (Ed) *Olive oil: Chemistry and Technology*, 2nd Ed., American Oil Chemists' Society Press, Illinois, pp 73-92.
- Bruni, U., Cortesi, N., Fiorino, P. (1994). Influence of agricultural techniques, cultivar and area of origin on characteristics of virgin olive oil and on levels of some of its minor components. *Olivae*, 53: 28-41.
- Bubola, K. B., Krapac, M., Lukić, I., Sladonja, B., Autino, A., Cantini, C., Poljuha, D. (2014). Morphological and Molecular Characterization of Bova Olive Cultivar and Aroma Fingerprint of Its Oil. *Food Technology and Biotechnology*. 52: 342–350.
- Bucci, R., Margí, D.A., Margí, L.A., Marini, D., Marini, F. (2002). Chemical authentication of extra virgin olive oil varieties by supervised chemometric procedures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 413-418.
- Cavalli, J., Fernandez, X., Lizzani-Cuvelier, L., Loiseau, A. (2004). Characterization of volatile compounds of French and Spanish virgin olive oils by HS-SPME: Identification of quality-freshness markers. *Food Chemistry*, 88:152-257.

- Cerretani, L., Bendini, A., Rodriguez-Estrada, M.T., Vittadini, E., Chiavaro, E. (2009). Microwave heating of different commercial categories of olive oil: Part I. Effect on chemical oxidative stability indices and phenolic compounds. *Food Chemistry*, 115: 1381–1388.
- Chatziantoniou, S.E., Triantafyllou, D.J., Karayannakidis, P.D., Diamantopoulos, E. (2014). Traceability monitoring of Greek extra virgin olive oil by Differential Scanning Calorimetry. *Thermochimica Acta*, 576: 9-17.
- Chazu-Gillig, S. (1994). The civilization of the olive tree and cereals. *Olivae*, 53:14-22.
- Chtourou, M., Gargouri, B., Jaber, H., Abdelhedi, R., Bouaziz, M. (2013). Comparative study of olive oil quality from Chemlali Sfax versus Arbequina cultivated in Tunisia. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115:631–640.
- CIE 15: Technical Report: Colorimetry, 3rd Ed, (2004).
- Condelli, N., Caruso, M.C., Galgano, F., Russo, D., Milella, L., Favati, F. (2015). Prediction of the antioxidant activity of extra virgin olive oils produced in the Mediterranean area. *Food Chemistry*, 177:233–239
- D’Imperio, M., Dugo, G., Alfa, M., Mannina, L., Segre, A. L. (2007). Statistical analysis on Sicilian olive oils. *Food Chemistry*, 102: 956–965.
- De Garaffa, V.B., Gambotti, C., Giannettini, J., Maury, J., Berti, L., Gandemer, G. (2008). Using lipid profiles and genotypes for the characterization of Corsican olive oils, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110:40-47.
- De la Puerta, R., Martinez-Dominguez, M., V. Ruiz-Gutierrez, Flavill, J.A., Hoult, J.R. (2001). Effects of Virgin Olive Oil Phenolics on Scavenging of Reactive Nitrogen Species and Upon Nitrergic Neurotransmission. *Life Sciences*, 69: 1213-1222.
- Dhifi, W., Angerosa, F., Serraiocco, A., Oumar, I., Hamrouni, I., Marzouk, B. (2005). Virgin olive oil aroma: Characterization of some Tunisian cultivars. *Food Chemistry*, 93: 697-701.
- Di Bella, G., Maisano, R., La Pera, L., Lo Turco, V., Salvo, F., Dugo, G. (2005). Statistical characterization of Sicilian olive oils from the Peloratina and Maghreb zones according to the fatty acid profile. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 9361-9368.
- Dupuy, N., Le Dréau, Y., Ollivier, D., Artaud, J., Pinatel, C., Kister, J. (2005). Origin of French virgin olive oil Registered Designation of Origins predicted by

- chemometric analysis of Synchronous Excitation-Emission Fluorescence Spectra. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 9361-9368.
- European Commission 182/2009 of 6 March 2009 amending Regulation (EC) no. 1019/2002 on marketing standards for olive oil. *Official Journal of European Union*. 2009, L63, 6–8.
- European Commission No. 2568/91 of 11 July 1992 on the characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis. *Official Journal of European Union*. 1991, L248, 1–83.
- European Union 1898/2006 of 14 December 2006 laying down detailed rules of implementation of Council Regulation (EC) No 510/2006 on the protection of geographical indications and designations of origin for agricultural products and foodstuffs. *Official Journal of European Union*. 2006, L369, 1–23.
- European Union 2081/92 of 14 July 1992 on the protection of geographical indications and designations of origin for agricultural products and foodstuffs. *Official Journal of European Union*. 1992, L208, 1–8.
- European Union 2082/92 of 14 July 1992 on certificates of specific character for agricultural products and foodstuffs. *Official Journal of European Union*. 1992, L208, 9–14.
- European Union 510/2006 of 20 March 2006 on the protection of geographical indications and designations of origin for agricultural products and foodstuffs. *Official Journal of European Union*. 2006, L93, 12–25.
- Field, A. (2009). *Discovering Statistics Using SPSS*, (3rd Ed), Sage Publications Ltd, London.
- Fiorino, P., Nizzi, F.G. (1992). The spread of olive farming. *Olivae*, 44:9-13.
- Frega, N., Bocci, F., Lercker, G. (1993). Free Fatty Acids and Diacylglycerols as Quality Parameters for Extra Virgin Olive Oil. *Rivista Italiana Sostanze Grasse* 70: 153-156.
- Fuentes, E., Bàez, M. E., Bravo, M., Cid, C., Labra, F. (2012). Determination of total phenolic content in olive oil samples by UV-visible spectrometry and multivariate calibration. *Food Analytical Methods*, 5:1311–1319.
- Galeano Diaz, T., Durán Merás, I., Sánchez Casas J., Alexandre Franco M.F. (2005). Characterization of virgin olive oils according to its triglycerides and sterol composition by chemometric methods. *Food Control*, 16: 339-347.

- Galvano, F., La Fauci, L., Graziani, G., Ferracane, R., Masella, R., Di Giacomo, C., Scacco, A., D'Archivio, M., Vanella, L., Galvano, G. (2007). Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of Italian Extra Virgin Olive Oil Monti Iblei. *Journal of Medicinal Food*, 10:650–656.
- Garcia, J. M., Gutierrez, F., Castellano, J. M., Perdiguero, S., Morilla, A., Albi, M. A. (1996). Influence of storage temperature on fruit ripening and olive oil quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44: 264–267.
- Garcia-Villalba, R., Carrasco-Pancorbo, A., Oliveras-Ferraros, C., Vázquez-Martín, A., Menéndez, J.A., Segura-Carretero, A., Fernández-Gutiérrez, A. (2010). Characterization and quantification of phenolic compounds of extra-virgin olive oils with anticancer properties by a rapid and resolute LC ESI- TOF MS method. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 51: 416–429.
- Giacometti, J., Milin, C. (2001). Composition and quantitative characteristics of virgin olive oils produced in northern Adriatic region, Republic of Croatia. *Grasas y Aceites*, 52: 397–402.
- Gurdeniz, G., Ozen, B., Tokatli, F. (2008). Classification of Turkish olive oils with respect to cultivar, geographical origin and harvest year, using fatty acid profile and mid-IR spectroscopy. *European Food Research and Technology*. 227:1275-1281.
- Haddada, F., Manai, H., Oueslati, I., Daoud, D., Sánchez, J., Osorio, E., Zarrouk, M. (2007). Fatty acid, triacylglycerol and phytosterol composition in six Tunisian olive varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 10941-10946.
- Hess, D. (1975). Fats, In: *Plant Physiology. Molecular, Biochemical, and Physiological Fundamentals of Metabolism and Development*. Hess, D., (Ed), Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, pp 89-98.
- Ilarioni, L., Proietti, P. (2014). Olive tree cultivars, In: *The Extra-Virgin Olive Oil Handbook*, Peri, C., (Ed), John Willey & Sons. Inc. New York, pp 59-67.
- Issaoui, M., Flamini, G., Brahmi, F., Dabbou, S., Hassine, K.B., Taamali, A., Chehab, H., Ellouz, M., Zarrouk, M., Hammami, M. (2010). Effect of the growing area conditions on differentiation between Chemlali and Chétoui olive oils. *Food Chemistry*, 119:220–225.
- Kaftan, A., Elmaci, Y., (2011). Aroma characterization of virgin olive oil from two Turkish olive varieties by SPME/GC/MS. *International Journal of Food Properties*, 14:1160-1169.

- Kalogeropoulos, N., Tsimidou, M.Z. (2014). Antioxidants in Greek Virgin Olive Oils. *Antioxidants*, 3:387-413.
- Kalua, C.M., Allen, M.S., Bedgood, D.R. Jr, Bishop, A.G., Prenzler, P.D., Robards, K. (2007). Olive oil volatile compounds, flavor development and quality: a critical review. *Food Chemistry*, 100: 273–286.
- Kesen, S., Kelebek, H., Selli, S. (2013). Characterization of the volatile, phenolic and antioxidant properties of monovarietal olive oil obtained from cv. Halhali. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90: 1685–1696.
- Kiosseoglou V., Kouzounas, P. (1993). The Role of Diglycerides, Monoglycerides and Free Fatty Acids in Olive Oil Minor Surface-active Lipid Interaction With Proteins at Oil-water Interface. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 14: 527-531.
- Kiritsakis A., Markakis P. (1984). Effect of olive collection regimen on olive oil quality. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 35: 677-678.
- Kiritsakis, A. K. (1998). Flavor components of olive oil - a review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75: 673–681.
- Kiritsakis, A., Nanos, G.D., Polymenopoulos, Z., Thomai, T., Sfakiotakis, E.M., (1998). Effect of fruit storage conditions on olive oil quality. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75:721–724.
- Koprivnjak, O., Procida, G., Zelinotti, T. (2000). Changes in the volatile components of virgin olive oil during fruit storage in aqueous media. *Food Chemistry*, 70: 377–384.
- Laroussi-Mezghani, S., Vanloot, P., Molinet, J., Dupuy, N., Hammami, M., Grati-Kamoun, N., Artaud, J. (2015). Authentication of Tunisian virgin olive oils by chemometric analysis of fatty acid compositions and NIR spectra. Comparison with Maghrebian and French virgin olive oils, *Food Chemistry*, 173: 122–132.
- Longobardi, F., Ventrella, A., Casiello, G., Sacco, D., Tasioula-Margari, M., Kiritsakis, A.K., Kontominas, M.G. (2012). Characterisation of the geographical origin of Western Greek virgin olive oils based on instrumental and multivariate statistical analysis. *Food Chemistry*, 133:169-175 .
- Loukas, M., Kribas, C.B. (1983). History of olive cultivars based on their genetic distances. *Journal of Horticultural Sciences*, 58:121-127.
- Luaces, P., Perez, A. G., Sanz, C. (2003). Role of olive seed in the biogenesis of virgin olive oil aroma. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 4741–4745.

- Mannina, L., Fontanazza, G., Patumi, M., Ansanelli, G., Segre, A. (2001a). Italian and Argentine olive oils: A NMR and gas chromatographic study. *Grasas y Aceites*, 52: 380–388.
- Mannina, L., Patumi, M., Proietti, N., Bassi, D., Serge, A. (2001b). Geographical characterization of Italian extra virgin olive oils using High-Field ^1H -NMR Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 2687-2696.
- Morales, M. T., Aparicio, R. (1999). Effect of extraction conditions on sensory quality of virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76: 295–300.
- Morales, M.T., Aparicio-Ruiz, R., Aparicio, R., (2013), Chromatographic Methodologies: Compounds for Olive Oil Odor Issues. In: *Handbook of Olive Oil. Analysis and Properties*. Aparicio, R., Harwood, J., (Eds), Springer, 2nd Ed., New York, pp 261-310.
- Morales, M.T., Luna, G., Aparicio, R. (2005). Comparative study of virgin olive oil sensory defects, *Food Chemistry*, 91: 293-301.
- Morales, M.T., Rios, J.J., Aparicio, R. (1997). Changes in the volatile composition of virgin olive oil during oxidation: flavors and off-flavors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45: 2666–2673.
- Morello, J.R., Motilva, M.J., Tovar, M.J., Romero, M.P. (2004). Changes in commercial virgin olive oil (cv Arbequina) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction. *Food Chemistry*, 82:357-364.
- Newark H. L. (1997). Review: Squalene, olive oil, and cancer risk: A review and hypothesis, *Cancer epidemiology, Biomarkers and prevention*, 6: 1101-1103.
- Ollivier, I., Artuad, J., Pinatel, C., Durbec, J.P., Guérère M. (2003). Triacylglycerol and fatty acid composition of French virgin olive oils. Characterization by chemometrics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51: 5723-5731.
- Osman, M., Metzidakis, I., Gerasopoulos, D., Kiritsakis, A. (1994). Qualitative changes in olive oil of fruits collected from trees grown at two altitudes. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 71:187-190.
- Ouni, Y., Flamini, G., Issaoui, M., Nabil, B.Y., Cioni, P.L., Hammami, M., Douja, D., Zarrouk, M. (2011). Volatile compounds and compositional quality of virgin olive oil from Oueslati variety: Influence of geographical origin. *Food Chemistry*, 124:1770-1776.

- Owen, R. W., Haubner, R., Wurtele, G., Hull, W. E., Spiegelhalder B, Bartsch H. (2004). Olives and olive oil in cancer prevention. *European Journal of Cancer Prevention*, 13: 319–326.
- Pasqualone, A., Di Rienzo, V., Blanco, A., Summo, C., Caponio, F., Montemurro, C. (2012). Characterization of virgin olive oil from Leucocarpa cultivar by chemical and DNA analysis. *Food Research International*, 47: 188–193.
- Perez-Camino, C., Moreda, W., Cert, A. (2001). Effects of Olive Fruit Quality and Oil Storage Practices on the Diacylglycerol Content of Virgin Olive Oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49: 699-704.
- Pouliarekou, E., Badeka, A., Tasioula-Margari, M., Kontakos, S., Longobardi, F., Kontominas, M.G. (2011). Characterization and classification of Western Greek olive oils according to cultivar and geographical origin based on volatile compounds. *Journal Chromatography A*, 1218:7534–7542.
- Psomiadou, E., Tsimidou, M. (1999). On the role of squalene in olive oil stability *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47:4025–4032.
- Ranalli, A., Angerosa, F., (1996). Integral centrifuges for olive oil extraction. The qualitative characteristics of products, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73: 417-422.
- Ranalli, A., Contento, S., Schiavone, C., Simone, N. (2001). Malaxing temperature affects volatile and phenol composition as well as other analytical features of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103: 228–238.
- Reboredo-Rodríguez, P., González-Barreiro, C., Cancho-Grande, B., Fregapane, G., Salvador, M.D., Simal-Gándara, J. (2015). Characterization of extra virgin olive oils from Galician autochthonous varieties and their co-crushings with Arbequina and Picual cv. *Food Chemistry*, 176:493–503.
- Sacchi, R., Mannina, L., Fiordiponti, P., Barone, P., Paolilli, L., Patumi, M., Serge, A. (1998). Characterization of Italian extra virgin olive oil using ¹H-NMR spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 3947-3951.
- Samaniego-Sanchez, C., Quesada-Granados, J. J., Lopez-Garcia de la Serrana, H., Lopez-Martinez, M. C. (2010). β -Carotene, squalene and waxes determined by chromatographic method in Picual extra virgin olive oil obtained by a new cold extraction system. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23: 671–676.

- Sanchez, J., Salas, J. J. (2000). Biogenesis of olive oil aroma. In: J. Harwood & R. Aparicio (Eds.) Handbook of olive oil: Analysis and properties. 1st Ed., Aspen publications, Inc. Gaithersburg, Maryland, USA, pp 79-99.
- SPSS, v.23.0, IBM, Armonk, New York, USA, 2014.
- Spyros, A., Philippidis A., Dais, P. (2004). Kinetics of Diglyceride Formation and Isomerization in Virgin Olive Oils by Employing ³¹P NMR Spectroscopy. Formulation of a Quantitative Measure to Assess Olive Oil Storage History. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52:157-164.
- Stefanoudaki, E., Kotsifaki, F., Koutsaftakis, A. (1997). The potential of HPLC triglyceride profiles for the classification of Cretan olive oils, Food Chemistry, 60: 425-432.
- Stefanoudaki, E., Kotsifaki, F., Koutsaftakis, A. (1999). Classification of virgin olive oils of the two major Cretan cultivars based on their fatty acid composition. Journal of the American Oil Chemists' Society. 76: 623-626.
- Tanouti, K., Serghini-Caid, H., Sindic, M., Wathelet, J.P., Bouseta, A., Elamrani, A. (2012). Volatile compounds, profiles of virgin olive oils produced in the eastern Morocco: oxidative stability and sensory defects. Journal of Food Research, 1:194–206.
- Tholl, D. (2015). Biosynthesis and Biological Functions of Terpenoids in Plants, In: J. Schrader & J. Bohlmann (Eds.) Biotechnology of Isoprenoids, Springer International Publishing, Switzerland, pp 63–106.
- Tripoli, E., Giammanco, M., Tabacchi, G., Di Majo, D., Giammanco, S., La Guardia, M. (2005). The phenolic compounds of olive oil: structure, biological activity and beneficial effects on human health, Nutrition Research Reviews, 18: 98–112.
- Tsimidou, M., Karakostas, K. (1993). Geographical classification of Greek virgin olive oil by non-parametric multivariate evaluation of fatty acid composition. Journal of the Science of Food and Agriculture, 62: 253-257.
- Tuck, K.L., Hayball, P.J. (2002). Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects. Journal of Nutritional Biochemistry 13: 636–644.
- Tura, D., Failla, O., Bassi, D., Pedó, S., Serraiocco, A. (2008). Cultivar influence on virgin olive (*Olea europea* L.) oil flavor based on aromatic compounds and sensorial profile. Scientia Horticulturae, 118: 139–148.

- Vichi, S., Guadayol, J., Caixach, J., López-Tamames, E., Buxaderas, S. (2006). Monoterpene and sesquiterpene hydrocarbons of virgin olive oil by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1125: 117-123.
- Vichi, S., Pizzale, L., Conte, L.S., Buxaderas, S., López-Tamames, E. (2003). Solid-Phase Microextraction in the Analysis of Virgin Olive Oil Volatile Fraction: Characterization of Virgin Olive Oils from Two Distinct Geographical Areas of Northern Italy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51:6572-6577.
- Vossen, P. (2007). Olive Oil: History, Production, and Characteristics of the World's Classic Oils, *Hort Science*, 42:1093-1100.
- Zarrouk, W., Haddada, F. M., Baccouri, B., Oueslati, I., Taamali, W., Fernandez, X., Lizzani-Cuvellier, L., Daoud, D., Zarrouk, M. (2008). Characterization of virgin olive oil from Southern Tunisia. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 110: 81-88.
- Zeiner, M., Steffan, I., Cindric, I. (2005). Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: A pilot study on the geographical characterization. *Microchemical Journal*. 81: 171-176.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Βουδούρης Ε., Κοντομηνάς Μ. (1997). Εισαγωγή στη Χημεία των Τροφίμων, ΟΕΔΒ, Αθήνα.
- Κυριτσάκης, Α. (2007). Ελαιόλαδο συμβατικό και βιολογικό, βρώσιμη ελιά-πάστα ελιάς, Δ' Έκδοση, Εκδόσεις ΑγροΤύπος, Θεσσαλονίκη.
- Κωνσταντίνου, Π. (2013). Ελαιόλαδο, Χημικά Χρονικά, 75:14-21.
- Νιαβής, Κ., Χρυσοχέρης, Φρ. (1958). Σπουδαί της φυσιολογίας του ελαιοκάρπου. Μέρος Ι. Αύξησης του ελαιοκάρπου και ελαιογένεσις, Αθήνα.
- Ποντίκης, Κ. (2000). Ειδική Δενδροκομία Ελαιοκομία Τόμος Τρίτος. Εκδόσεις Α. Σταμούλης, Αβέρωφ 2, Αθήνα, Ελλάδα.
- Σαράντου, Σ. (2008). Μεταπτυχιακή Διατριβή: Ποιοτική Έρευνα στο ελληνικό ελαιόλαδο : Η περίπτωση του «προφίλ» του ελληνικού ελαιολάδου από την πλευρά της οξύτητας, των λιπαρών οξέων και των τριγλυκεριδίων, σε 25 ελαιοκομικούς συνεταιρισμούς της χώρας, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Τμήμα Οικιακής Οικονομίας και Οικολογίας, Αθήνα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟΥ

Αγρότυπος (2013), <http://www.agrotypos.gr/index.asp?mod=articles&id=80146>.

Πρόσβαση 30 Σεπτεμβρίου 2016.

International Olive Oil Council (2015), <http://www.internationaloliveoil.org>.

Πρόσβαση Σεπτέμβριος 2015.

International Olive Oil Council, Trade standard applying to olive oils and olive-pomace oils. COI/T.15 NC No 3/REV, <http://www.internationaloliveoil.org>. Πρόσβαση Δεκέμβριος 2015.

ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

- Differentiation of Greek extra virgin olive oils according to cultivar based on volatile compound analysis and fatty acid composition, Kosma I., Badeka A., Vatavali K., Kontakos S., Kontominas M., **European Journal of Lipid Science and Technology**, Volume 118, Issue 6, 2016, Pages 849-861.
- Characterization and classification of extra virgin olive oil from five less known Greek olive cultivars, Kosma I., Vavoura M., Kontakos S., Karabagias I., Kontominas M., Kiritsakis A., Badeka A., **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Volume 93, Issue 6, 2016, Pages 837-848.
- Geographical Differentiation of Greek Extra Virgin Olive Oil from Late-Harvested Koroneiki Cultivar Fruits, Ioanna Kosma, Kornilia Vatavali, Stavros Kontakos, Michael Kontominas, Apostolos Kiritsakis, Anastasia Badeka, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Volume 94, Issue 11, 2017, Pages 1373-1384.
- Chapter 5: Characterization and differentiation of Greek virgin olive oils from five cultivars based on selected physicochemical parameters combined with chemometrics, Ioanna Kosma, Anastasia Badeka, Stavros Kontakos, Michael Kontominas. **Olive oil Authentication and Adulteration**, Nova Publishers, New York. Υπό έκδοση (2018).
- Chapter 13: Application of physicochemical parameters combined with chemometrics for the differentiation of geographical origin of extra virgin olive oils of the Koroneiki cultivar, Ioanna Kosma, Anastasia Badeka, Stavros Kontakos, Michael Kontominas. **Olive oil Authentication and Adulteration**, Nova Publishers, New York. Υπό έκδοση (2018).

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

- «Διαφοροποίηση της βοτανικής προέλευσης δειγμάτων ελληνικών ελαιόλαδων με ενόργανη ανάλυση και χημειομετρία», Ι.Σ. Κοσμά, Ι.Κ. Καραμπάγιας, Σ. Κοντάκος, Μ.Γ. Κοντομηνάς, Α.Β. Μπαδέκα, **12^ο Συνέδριο Χημείας Ελλάδας-Κύπρου, 8-10 Μαΐου 2015** (προφορική παρουσίαση).
- «Γεωγραφική διαφοροποίηση δειγμάτων ελληνικού εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου από την ποικιλία Κορωνέικη», Ι.Σ. Κοσμά, Κ.Α. Βαταβάλη, Σ.Κοντάκος, Μ.Γ. Κοντομηνάς, Α.Β. Μπαδέκα, **5^ο Συνέδριο Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 29-30 Σεπτεμβρίου 2017** (προφορική παρουσίαση).