



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ
ΣΕ ΟΛΙΚΕΣ ΦΑΙΝΟΛΕΣ ΤΡΙΩΝ ΠΟΙΚΙΛΙΩΝ ΕΛΙΑΣ**

Αΐντα Γκιόνι

Επιβλέπων: Χαράλαμπος Καριπίδης

Άρτα, Μάιος, 2023

**DETERMINATION OF OLIVE OIL TOTAL PHENOL CONTENT ON
THREE OLIVE VARIETIES**

Εγκρίθηκε από τριμελή εξεταστική επιτροπή

Άρτα, Μαΐου 2023

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ

1. Επιβλέπων καθηγητής

Χαράλαμπος Καριπίδης

Καθηγητής

2. Μέλος επιτροπής

.....

.....

3. Μέλος επιτροπής

.....

.....

© Γκίονι, Αϊντα, 2023.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Δήλωση μη λογοκλοπής

Δηλώνω υπεύθυνα και γνωρίζοντας τις κυρώσεις του Ν. 2121/1993 περί Πνευματικής Ιδιοκτησίας, ότι η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία είναι εξ ολοκλήρου αποτέλεσμα δικής μου ερευνητικής εργασίας, δεν αποτελεί προϊόν αντιγραφής ούτε προέρχεται από ανάθεση σε τρίτους. Όλες οι πηγές που χρησιμοποιήθηκαν (κάθε είδους, μορφής και προέλευσης) για τη συγγραφή της περιλαμβάνονται στη βιβλιογραφία.

Γκιόνι, Αϊντα

Υπογραφή



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Καριπίδη Χαράλαμπο για την καθοδήγησή του καθώς και την οικογένειά μου για την υπομονή και τη συμπαράσταση καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου και της εκπόνησης της πτυχιακής μου εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τον τέταρτο αιώνα π.Χ., ο Ιπποκράτης δήλωσε: "Αφήστε τα τρόφιμα να είναι η ιατρική σας και η ιατρική σας να είναι το φαγητό σας", καθώς ήθελε να δείξει την έννοια της επιλογής της σωστής ανθρώπινης διατροφής. Η μεσογειακή διατροφή είναι πλούσια σε λαχανικά, δημητριακά, φρούτα, ψάρια, γάλα και ελαιόλαδο. Το ελαιόλαδο έχει μοναδικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και αποτελεί το βασικό συστατικό της εν λόγω διατροφής της Μεσογείου, η οποία συμβάλλει στα οφέλη που σχετίζονται με την υγεία.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη, η διερεύνηση και κατ' επέκταση ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε ολικές φαινόλες σε διάφορα δείγματα ελαιόλαδου προερχόμενα από τρεις ποικιλίες ελιάς, Κορωνέικη, Αμφίσσης και Καλαμών, πέντε διαφορετικών περιοχών της χώρας μας, ήτοι Γραμμενίτσα Άρτας, Δίστρατο Άρτας, Γλυκή Θεσπρωτίας, Βρεστό Ηλείας και Ράχες Φθιώτιδας. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν επτά δείγματα, τα οποία συλλέχθηκαν αμέσως μετά την τελική φάση παραλαβής του ελαιόλαδου. Δύο δείγματα προέρχονταν από ελαιοτριβεία δύο φάσεων επεξεργασίας της ελαιοζύμης και τα υπόλοιπα πέντε, από ελαιοτριβεία τριών φάσεων. Όλα τα δείγματα ήταν παρθένα ελαιόλαδα με οξύτητα που κυμαινόταν από 0,5 έως 1,5% σε ισοδύναμο ελαϊκού οξέος. Στα δείγματα αυτά πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε ολικές φαινόλες με την μέθοδο Folin-Ciocalteu στο μεθανολικό τους εκχύλισμα.

Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι, μεταξύ των επτά δειγμάτων ελαιόλαδου, υπάρχουν πολύ μεγάλες διαφορές στην περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες. Οι εν λόγω διαφορές οφείλονται στο ότι αξιολογήθηκαν ελαιόλαδα που προέρχονταν από διαφορετικές περιοχές και διαφορετικές ποικιλίες ελιάς ενώ τόσο ο τρόπος επεξεργασίας της ελαιοζύμης όσο και η ποιότητα του ελαιόκαρπου φαίνεται ότι επηρεάζουν σημαντικά την περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες του τελικού προϊόντος και κατ' επέκταση την ποιότητά του. Επιπλέον συμπεραίνεται, ότι βάσει των τιμών της TPC, η ποικιλία της ελιάς έχει σημαντικότερη επίδραση στην περιεκτικότητα του ελαιόλαδου σε φαινολικά συστατικά, σε σχέση με την περιοχή καλλιέργειας. Συνεπώς, οι ολικές φαινόλες αποτελούν ένα σημαντικό κλάσμα ουσιών που περιέχονται στο ελαιόλαδο και του προσδίδουν ιδιαίτερη γεύση και άρωμα σε συνδυασμό με την υψηλή διατροφική αξία.

Λέξεις – κλειδιά: επεξεργασία ελαιόκαρπου, ελαιόλαδο, ολικές φαινόλες, φασματοφωτομετρία, μέθοδος Folin-Ciocalteu.

ABSTRACT

In the fourth century B.C., Hippocrates said: “Let food be the medicine and medicine be the food,” as he wanted to point the meaning of choosing the right human diet. The Mediterranean diet is rich in vegetables, cereals, fruit, fish, milk and olive oil. Olive oil has unique organoleptic characteristics and is the main ingredient of Mediterranean diet which is recognized to contribute to its health benefits.

The purpose of this work is to study, investigate and therefore determine the of total phenols content in various samples of olive oil derived from three varieties of olive, Koroneiki, Amphissis and Kalamos, five different areas of our country, such as Grammenitsa Artas, Distrato Artas, Glyki Thesprotias, Bresto Ilias and Raches Fthiotidas. In total, seven samples were used which were collected shortly after the final phase of the extraction of olive oil. Two samples came from two-phase olive mills and the remaining five from three-phase olive mills. All samples were virgin olive oils with acidity ranging from 0.5 to 1.5% in equivalent oleic acid. In these samples took place the determination of the content of total phenols with the Folin-Ciocalteu method in their methanolic extract.

The results of the study have shown that among the seven samples of olive oil there are very large differences in total phenols content. These differences are due to the fact that olive oils were evaluated from different areas and different olive varieties, while both the way of processing the olive and the quality of the olives appear to significantly affect the total phenols content of the final product and therefore its quality. In addition, it is concluded that on the basis of TPC prices, the olive variety has a significant effect on the olive oil content of phenolic ingredients than the cultivation area. Consequently, total phenols are an important fraction of substances contained in olive oil and give it a special taste and aroma in combination with high nutritional value.

Keywords: procession of olive, olive oil, total phenols, spectrophotometry, Folin-Ciocalteu method.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	v
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	vi
ABSTRACT	vii
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	viii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	xi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	xii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1. Το ελαιόλαδο	2
1.1 Κατηγορίες ελαιόλαδου.....	4
1.1.1 Παρθένο ελαιόλαδο.....	4
1.1.2 Εξευγενισμένο ελαιόλαδο.....	4
1.1.3 Αναμεμιγμένο ελαιόλαδο	4
1.1.4 Βιομηχανικά λάδια.....	5
1.2 Το ελαιόλαδο στην Ελλάδα	5
1.3 Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιόλαδου	6
1.3.1 Χρώμα ελαιόλαδου	7
1.3.2 Γεύση.....	7
1.3.3 Οσμή.....	7
1.4 Στάδια παραγωγής ελαιόλαδου.....	8
2. Χημική σύσταση ελαιόλαδου	11
2.1 Κατηγορίες των συστατικών του ελαιόλαδου	13
2.2 Σύνθεση του ελαιόλαδου σε λιπαρά οξέα	13
2.3 Τριγλυκερίδια	15
2.4 Ασαπωνοποιητικά συστατικά του ελαιόλαδου.....	17
2.4.1 Υδρογονάνθρακες	17

2.4.2 Στερόλες	18
2.4.3 Τοκοφερόλες.....	19
2.4.4 Φαινόλες	20
2.4.5 Μη γλυκεριδικοί εστέρες λιπαρών οξέων	27
2.4.6 Καροτινοειδείς χρωστικές	27
2.4.7 Δι-υδροξυ-τριτερπενικές αλκοόλες.....	28
2.4.8 4α-Μεθυλικές στερόλες.....	28
2.4.9 Χρωστικές.....	29
2.4.10 Φωσφολίπη	29
2.4.11 Ιχνοστοιχεία	30
2.5 Ταξινόμηση φαινολικών ενώσεων στο ελαιόλαδο	30
2.5.1 Οφέλη της υδροξυτυροσόλης στην υγεία.....	31
2.5.2 Οφέλη της ελαιοευρωπαϊνης στην υγεία	31
2.5.3 Οφέλη του καφεϊκού οξέος στην υγεία	32
2.6 Αρωματικά συστατικά του ελαιόλαδου	32
3. Ποιότητα ελαιόλαδου.....	33
3.1 Κριτήρια ποιότητας ελαιόλαδου.....	33
3.1.1 Οξύτητα	34
3.1.2 Οξείδωση	34
3.1.3 Χρώμα	35
3.1.4 Γεύση και άρωμα	36
3.1.5 Νοθεία	36
3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα του ελαιόλαδου	36
4. Κανόνες εμπορίας και επισήμανσης ελαιόλαδου	39
4.1 Επισήμανση ελαιόλαδου	39
5. Τρόπος επεξεργασίας της ελιάς και επίδραση στη σύσταση του ελαιόλαδου	41
5.1 Εξαγωγή ελαιόλαδου.....	41

5.2 Αποθήκευση ελαιόλαδου.....	45
5.3 Σύστημα βιώσιμης επεξεργασίας ελαιόλαδου - Επισκόπηση της αξίας βελτιστοποίησης	46
6. Διατροφική αξία ελαιόλαδου.....	48
6.1 Η προσφορά των πολυφαινόλων στην υγεία.....	49
7. Πειραματικό μέρος.....	52
7.1 Σκοπός.....	52
7.2 Υλικά και Μέθοδοι	52
7.2.1 Προσδιορισμός περιεχόμενου σε ολικές φαινόλες με την μέθοδο Folin-Ciocalteu ...	53
7.2.2 Κατασκευή καμπύλης αναφοράς ισοδύναμης ποσότητας Γαλλικού οξέος για τον προσδιορισμό των ολικών φαινολικών ουσιών.....	54
7.2.3 Τρόπος εργασίας για τον προσδιορισμό των ολικών φαινόλων στα μεθανολικά εκχυλίσματα των δειγμάτων ελαιόλαδου.....	56
7.3 Αποτελέσματα.....	56
7.4. Συζήτηση	58
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	61

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Περιεκτικότητες των λιπαρών ελαίων στο ελαιόλαδο	14
Πίνακας 2. Φαινολικές ενώσεις στο παρθένο ελαιόλαδο	25
Πίνακας 3. Χημικές ιδιότητες ποικιλιών ελιάς	37
Πίνακας 4. Χαρακτηριστικά ελαιόκαρπου βάσει σταδίου ανάπτυξης	38
Πίνακας 5. Χαρακτηριστικά προέλευσης, τρόπος παραλαβής, ογκομετρούμενη οξύτητα και περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες (TPC) σε ισοδύναμα Γαλλικού οξέος (μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις) επτά δειγμάτων ελαιόλαδου. Οι μέσοι που συνοδεύονται από το ίδιο γράμμα δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ($\alpha=0,05$).....	57

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Το ελαιόδεντρο	2
Εικόνα 2. Ελαιόλαδο	3
Εικόνα 3. Μερίδιο της παραγωγής ελαιόλαδου στη γεωργία	6
Εικόνα 4. Στάδια παραγωγής ελαιόλαδου	10
Εικόνα 5. Χημική σύσταση ελαιόλαδου	12
Εικόνα 6. Σύνθεση του ελαιόλαδου σε λιπαρά οξέα	15
Εικόνα 7. Τριγλυκερίδιο	16
Εικόνα 8. Σκουαλένιο	18
Εικόνα 9. Στερόλες	19
Εικόνα 10. Α - Τοκοφερόλη	20
Εικόνα 11. Γραφική απεικόνιση (αριστερά) και τρισδιάστατη δομή (δεξιά) του μορίου της φαινόλης	21
Εικόνα 12. Δομή της ελαιοευρωπαϊνης και του καφεϊκού οξέως	23
Εικόνα 13. Δομή της υδροξυ-τυροσόλης και της τυροσόλης	24
Εικόνα 14. Οι κυριότερες ολικές φαινόλες του ελαιόλαδου	26
Εικόνα 15. Το πολυφαινολικό περιεχόμενο του ελαιόλαδου ανάλογα με την τεχνολογική διαδικασία της παραγωγής του	27
Εικόνα 16. Β - καροτίνιο	28
Εικόνα 17. Παραδοσιακά υδραυλικά πιεστήρια	43
Εικόνα 18. Τριφασικός διαχωριστήρας	44
Εικόνα 19. Διφασικός διαχωριστήρας	44
Εικόνα 20. Διατροφική πυραμίδα	49
Εικόνα 21. Διαδικασία παραλαβής του μεθανολικού εκχυλίσματος	53
Εικόνα 22. Μεταβολή της έντασης του χρωματισμού του αντιδραστηρίου Folin σε	

διάφορες συγκεντρώσεις Γαλλικού οξέος	54
Εικόνα 23. Καμπύλη αναφοράς, που αποδίδει τη σχέση μεταξύ ποσότητας γαλλικού οξέος και απορρόφησης φωτός σε μήκος κύματος 750nm, μετά την αντίδραση με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu	55
Εικόνα 24. Περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες ως ισοδύναμα Γαλλικού οξέος στα επτά δείγματα ελαιόλαδου τριών ποικιλιών ελιάς. (1 και 7: Αμφίσσης, 3 και 6: Καλαμών, 2: Κορωνέϊκη τριών φάσεων, 4 και 5: Κορωνέϊκη δύο φάσεων)	58

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ελαία ή ελιά, ως σύμβολο του μεσογειακού πολιτισμού, ως «το δώρο των θεών» κατά τα αρχαία χρόνια, αποτέλεσε τη βάση για την ανάπτυξη πολλών πολιτισμών εδώ και πολλούς αιώνες (Εικ. 1). Στο πλαίσιο αρχαιολογικών ερευνών, ευρήματα όπως λίθινα τμήματα πιεστηρίων και πιθάρια για την αποθήκευση του ελαιόλαδου αποδεικνύουν ότι οι ελιές καλλιεργούνταν και χρησιμοποιούνταν για το λάδι τους από τους Ασσύριους στην Περσία και τη Βόρεια Μεσοποταμία πριν το 5.000 π.Χ. (Harwood & Aparicio, 2000).

Το δέντρο της ελιάς διαδόθηκε από τους Φοίνικες στην Κύπρο, την Κρήτη, τα νησιά του Αιγαίου και τη Νότια Ιταλία και από εκεί διέδωσαν οι Έλληνες και οι Ρωμαίοι το ελαιόδεντρο στην Ευρώπη κατά τις κατακτήσεις τους. Στα χρόνια δε της Μινωικής και της Μυκηναϊκής εποχής, η ελιά και το ελαιόλαδο διαδραμάτισαν εξέχοντα ρόλο στην οικονομία των εν λόγω λαών (Θεριός, 2005). Με την πάροδο του χρόνου, η καλλιέργεια της ελιάς εξαπλώθηκε σε ολόκληρη τη Μεσόγειο και ειδικότερα στην Ελλάδα, την Ισπανία και την Ιταλία (Jimenez-Lopez et al., 2020) καθώς και σε άλλες περιοχές της Υψηλίου όπως στη Νότια Αφρική, την Αυστραλία, την Ιαπωνία και την Κίνα (Μπαλατσούρας, 1999).

Η επίσημη ονομασία της ελιάς είναι *Olea europaea* (Ανδρικόπουλος, 1999), ένα δέντρο που προσαρμόζεται σε ξηρά και θερμά καλοκαίρια και παρουσιάζει ιδιαίτερη αντοχή σε θερμοκρασίες που αγγίζουν τους 0°C. Το ελαιόδεντρο ανθοφορεί στα τέλη της Άνοιξης, κατά τους μήνες Απρίλιο έως Μάιο και η συγκομιδή του καρπού λαμβάνει χώρα από τα τέλη Νοεμβρίου μέχρι τον Φεβρουάριο του επόμενου έτους για τις πιο νότιες περιοχές. Ωστόσο, η ελιά, η οποία μπορεί να ζήσει μέχρι και 700 χρόνια, αρχίζει να παράγει καρπό μετά τα 15 χρόνια (Tsimidou et al., 2003).



Εικόνα 1. Το ελαιόδεντρο

1. Το ελαιόλαδο

Το ελαιόλαδο (Εικ. 2) είναι το έλαιο που παράγεται από τον καρπό του δέντρου της ελιάς αποκλειστικά με χρήση μηχανικών ή φυσικών μέσων υπό συνθήκες που δεν υποβαθμίζουν τη βιολογική αξία των συστατικών του, και το οποίο δεν έχει δεχτεί περαιτέρω διεργασίες εκτός από το πλύσιμο, την καθίζηση, τη φυγοκέντρηση και τη διήθηση (International Olive Council, 2019). Αποτελεί μια από τις πρώτες λιπαρές ουσίες που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος σε καθαρή μορφή για τη διατροφή του. Ήταν η ουσία που έθρεψε τους λαούς γύρω από τη Μεσόγειο από τα βάθη των αιώνων μέχρι σήμερα και εξασφάλισε, στο πλαίσιο μιας ορθολογικής διατροφής, μακροζωία, απaráμιλλη δραστηριότητα και συνεχή πρόοδο (Μπαλατσούρας, 1997). Από την αρχαιότητα λοιπόν έως και σήμερα, το ελαιόλαδο αποτελεί ένα πολύτιμο προϊόν υψηλής βιολογικής και διατροφικής αξίας για τον άνθρωπο καθώς και ένα εθνικό προϊόν μεγάλης οικονομικής σημασίας για τη χώρα μας (Κυριτσάκης, 2007).

Η γνώση για την αξία του ελαιόλαδου επεκτείνεται και πλείστες έρευνες παγκοσμίως λαμβάνουν χώρα αποδεικνύοντας ότι το ελαιόλαδο υπερέχει των υπόλοιπων ελαίων και καταδεικνύοντας συνάμα τις προστατευτικές, για τη λειτουργία του ανθρώπινου

οργανισμού, ιδιότητές του. Τα τελευταία χρόνια, η Μεσογειακή διατροφή και το ελαιόλαδο, που έχει καθοριστικό ρόλο σε αυτή λόγω των ευεργετικών ιδιοτήτων του και τη σημαντική συμβολή του στην υγεία, συστήνεται ολοένα και περισσότερο από τους επιστήμονες υγείας σε όλο τον κόσμο. Είναι πλέον πλήρως εξακριβωμένο ότι το ελαιόλαδο ενισχύει την καλή υγεία στον άνθρωπο ενώ μπορεί να λειτουργήσει και «θεραπευτικά» σε κάποιες χρόνιες ασθένειες που τον προσβάλουν.

Η βέλτιστη εποχή για τη συγκομιδή του ελαιόκαρπου για την παραγωγή του ελαιόλαδου συμπίπτει με τη μεταβολή του χρώματος από πρασινοκίτρινο σε μαυροϊώδες. Άγουρος ελαιόκαρπος δίνει ελαιόλαδο με έντονο πράσινο χρώμα και πικρίζουσα γεύση. Η παραμονή του ελαιόκαρπου στο δέντρο έχει ως συνέπεια την αύξηση της οξύτητας, την αλλαγή του χρώματος και μεταβολές στα αρωματικά συστατικά. Μετά τη συγκομιδή τους, οι καρποί της ελιάς φυλάσσονται σε καλώς αεριζόμενους χώρους όπου η θερμοκρασία διατηρείται κάτω από τους 25°C και η σχετική υγρασία σε 75% και σε ειδικά μέσα συσκευασίας, όπως σακιά από νήμα γιούτας με οπές που επιτρέπουν τον αερισμό του είτε διάτρητα τελάρα (Harwood & Aparicio, 2000).



Εικόνα 2. Ελαιόλαδο

1.1 Κατηγορίες ελαιόλαδου

Στο πλαίσιο της Διάσκεψης των Ηνωμένων Εθνών για το ελαιόλαδο που έλαβε χώρα στη Γενεύη το 1961, το ελαιόλαδο ταξινομήθηκε σε τέσσερις (4) ομάδες βάσει της μεθόδου παρασκευής και της περιεκτικότητάς του σε λιπαρά οξέα (Raina, 2003): το παρθένο ελαιόλαδο (virgin olive oil), το εξευγενισμένο ελαιόλαδο, το αναμεμιγμένο ελαιόλαδο και τα βιομηχανικά λάδια. Τα κυριότερα ποιοτικά κριτήρια είναι η οξύτητα, ο βαθμός οξειδωσης και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (οσμή, γεύση, χρώμα).

1.1.1 Παρθένο ελαιόλαδο

Το παρθένο ελαιόλαδο λαμβάνεται από τον ελαιόκαρπο μόνο με μηχανικές μεθόδους ή άλλες φυσικές επεξεργασίες με συνθήκες που δεν προκαλούν αλλοίωση του ελαίου και επιπροσθέτως δεν έχει υποστεί καμία άλλη επεξεργασία πλην της πλύσης, της μετάγγισης, της φυγοκέντρωσης και της διήθησης. Ταξινομείται δε σε υποκατηγορίες βάσει χαρακτηριστικών που αφορούν την οξύτητα, τον οργανοληπτικό έλεγχο, την απουσία ελαττωμάτων, στις οποίες εντάσσονται το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο (ελαιόλαδο που το ελαϊκό οξύ δεν υπερβαίνει το 1g/100g), το παρθένο ελαιόλαδο (η περιεκτικότητά του σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει τα 2g/100g) και το κοινό παρθένο ελαιόλαδο, με περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα 3,3g/100g.

1.1.2 Εξευγενισμένο ελαιόλαδο

Εξευγενισμένο είναι το ελαιόλαδο που λαμβάνεται από τον εξευγενισμό παρθένων ελαιολάδων του οποίου η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει τα 0,3g/100g. Το εξευγενισμένο ελαιόλαδο μπορεί να ονομαστεί «καθαρό» όταν εξευγενίζεται από παρθένο έλαιο και «δεύτερης ποιότητας» όταν εξευγενίζεται από εκχύλισμα διαλύτη.

1.1.3 Αναμεμιγμένο ελαιόλαδο

Το αναμεμιγμένο ελαιόλαδο αποτελείται από ένα μείγμα παρθένου και εξευγενισμένου ελαιόλαδου. Η περιεκτικότητά του αναμεμιγμένου ελαιόλαδου σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει το 1g/100g.

1.1.4 Βιομηχανικά λάδια

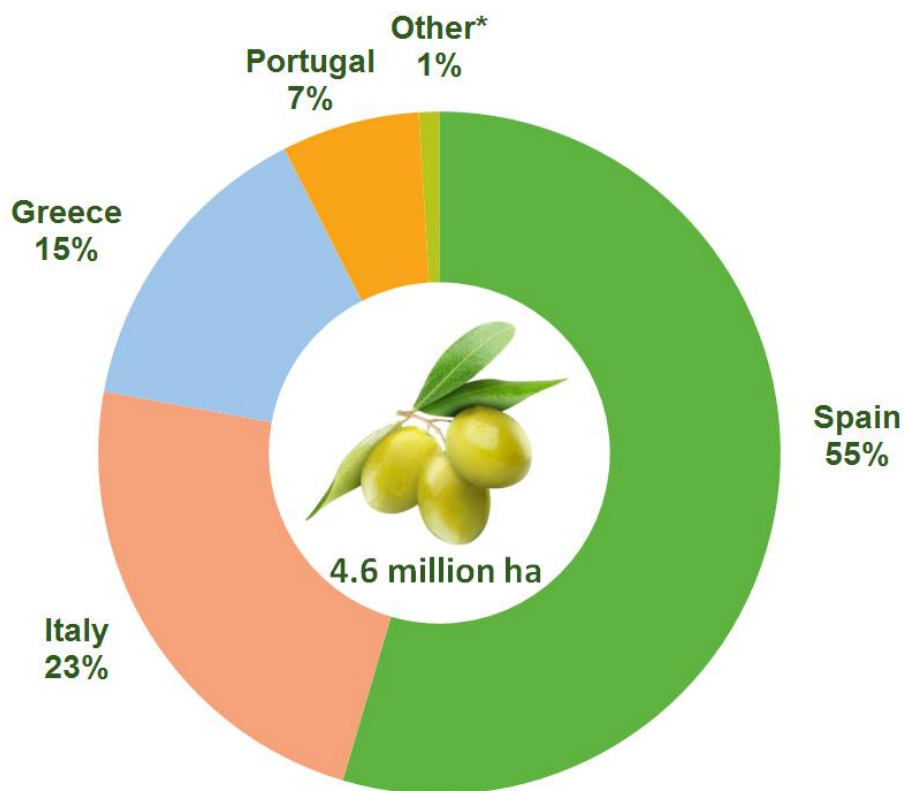
Τα βιομηχανικά λάδια είναι τα έλαια που λαμβάνονται μέσω εκχύλισης υπολείμματος ελιάς με διαλύτες. Το λάδι που παράγεται μέσω χημικής εκχύλισης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για κατανάλωση μόνο μετά το ραφινάρισμα (refining). Η μέθοδος εξευγενισμού αποσκοπεί στον καθαρισμό του εκχυλισμένου ελαίου από οποιονδήποτε υπολειπόμενο διαλύτη και άλλες ακαθαρσίες. Το ραφινάρισμένο ελαιόλαδο στερείται βιταμινών, πολυφαινόλων, φυτοστερολών και άλλων φυσικών συστατικών χαμηλού μοριακού βάρους (Gorzynik-Debicka et al., 2018).

1.2 Το ελαιόλαδο στην Ελλάδα

Η Ελλάδα, το έτος 2019, βρισκόταν στην τρίτη θέση παγκοσμίως στην παραγωγή ελαιόλαδου με ποσοστό 15% της συνολικής παραγωγής μετά την Ισπανία που παρήγαγε το 55% και την Ιταλία που παρήγαγε το 23% (Eurostat, 2019) και εξακολουθεί να παραμένει στην εν λόγω θέση μέχρι και σήμερα (Εικ. 3). Ωστόσο, το ελληνικό ελαιόλαδο κατατάσσεται στην πρώτη θέση ως ανώτερης ποιότητας έλαιο με ποσοστό 80% συγκριτικά με την Ιταλία (65%) και την Ισπανία (30%) αποτελώντας το βασικό συστατικό της υγιεινής μεσογειακής διατροφής (Vlontzos & Duquenne, 2014).

Πολλά ήταν όμως τα προβλήματα που, παρά την παγκόσμια αύξηση της ζήτησης του ελαιόλαδου, στέρησαν από τους Έλληνες παραγωγούς την ευκαιρία να επωφεληθούν από αυτή. Στα προβλήματα αυτά συγκαταλέγονται το υψηλό κόστος της ελαιοπαραγωγής, η έλλειψη τεχνολογικών υποδομών στα περισσότερα ελαιοτριβεία της χώρας, η κατακερματισμένη φύση των ελληνικών συνεταιρισμών ελαιόλαδου που δεν προσφέρεται για τυποποίηση του ποιοτικού ελέγχου, αναγκαία συνθήκη για την προώθηση του εξαιρετικού ελαιόλαδου, ο μικρός αριθμός των εταιρειών εμφιάλωσης και επισήμανσης που αδυνατούν να παρέχουν τη δυνατότητα μιας επιτυχημένης προώθησης των επώνυμων προϊόντων και η σταδιακή μείωση των επιδοτήσεων της Κ.Γ.Π. (Αλεξιάκης, 2017).

Το ελαιόλαδο είναι ένα από τα σημαντικότερα προϊόντα του ελληνικού τομέα της γεωργίας καλύπτοντας το 9% της συνολικής αξίας της παραγωγής εν' αντίθεση με την Ευρώπη που είναι στο 1%. Η Ελλάδα κατέχει την τρίτη θέση στο παγκόσμιο ελαιόλαδο με μέσο ετήσιο ρυθμό παραγωγής περίπου 0,3 εκατομμυρίων τόνων το οποίο εισφέρει περίπου 0,4% του Α.Ε.Π. ή 750 εκατομμύρια ευρώ ετησίως (Σαρπάκη, 2016).



*France, Croatia, Cyprus and Slovenia
 Note: shares do not sum to 100% due to rounding

ec.europa.eu/eurostat

Εικόνα 3. Μερίδιο της παραγωγής ελαιόλαδου στη γεωργία

1.3 Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιόλαδου

Η οργανοληπτική ποιότητα ενός τροφίμου αποτελεί μια παράμετρο που ασκεί επίδραση στην αποδοχή και την ελκυστικότητά του από τον καταναλωτή. Καθορίζεται δε από ένα σύνολο ποιοτικών χαρακτηριστικών που αξιολογούνται μέσω των αισθητηρίων οργάνων και αφορούν στην εμφάνιση, το μέγεθος, το σχήμα, το χρώμα, το ιξώδες, την σκληρότητα, την οσμή και τη γεύση. Ο αριθμός των χαρακτηριστικών αυτών μειώνεται δραστικά όσον αφορά το ελαιόλαδο καθώς ορισμένα από αυτά, όπως το μέγεθος, το σχήμα, η σκληρότητα δεν έχουν καμία σημασία στα υγρά προϊόντα ενώ άλλα όπως η θολερότητα και το ιξώδες μπορούν εύκολα να μετρηθούν μέσα από τη χρήση κατάλληλων οργάνων. Κατ' επέκταση, το χρώμα, η γεύση και η οσμή αποτελούν τις κύριες παραμέτρους για την αξιολόγηση της οργανοληπτικής ποιότητας του ελαιόλαδου (Aparicio et al., 2013).

1.3.1 Χρώμα ελαιόλαδου

Το χρώμα αποτελεί ίσως το σημαντικότερο οργανοληπτικό χαρακτηριστικό του ελαιόλαδου και εξαρτάται από την περιεκτικότητά του σε χλωροφύλλες (α και β) και καροτενοειδή (β-καροτένιο, λουτεΐνη, βιολαξανθίνη, νεοξανθίνη). Οι χλωροφύλλες προσδίδουν στα έλαια κιτρινοπράσινο χρωματισμό ενώ τα καροτενοειδή δίνουν αποχρώσεις μεταξύ κίτρινου και κόκκινου. Το επίπεδο των εν λόγω χρωστικών σχετίζεται με παράγοντες γενετικούς, το στάδιο ωρίμανσης της ελιάς καθώς και τις συνθήκες παραγωγής του ελαίου. Κατά τα πρώτα στάδια ωρίμανσης του ελαιόκαρπου οι χρωστικές μειώνονται ενώ χάνονται με την πλήρη ωριμότητα της ελιάς. Ειδικότερα, το χρώμα του παρθένου ελαιόλαδου, ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε χλωροφύλλες και καροτενοειδή, κυμαίνεται ανάμεσα σε ανοιχτό κίτρινο και σε βαθύ πράσινο.

1.3.2 Γεύση

Οι φαινολικές ενώσεις είναι κατά κύριο λόγο υπεύθυνες για την πικρή γεύση του ελαιόλαδου, η οποία και αποτελεί την πιο σημαντική γευστική αντίληψη στα παρθένα ελαιόλαδα. Το επίπεδο των φαινολικών ενώσεων στα παρθένα ελαιόλαδα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από γενετικούς παράγοντες, από το στάδιο ωρίμανσης των καρπών καθώς και από τη διαδικασία παραγωγής του ελαίου (μάλαξη, εκχύλιση). Η συγκέντρωση σε φαινολικές ουσίες αυξάνεται καθώς ο καρπός της ελιάς ωριμάζει και όταν η εν λόγω συγκέντρωση φτάσει σε πολύ υψηλό ποσοστό, ο ελαιόκαρπος αποκτά ένα σκουρόχρωμο (μωβ) χρωματισμό. Από αυτό το στάδιο και έπειτα η περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες μειώνεται.

1.3.3 Οσμή

Ως οσμή του παρθένου ελαιόλαδου ορίζεται το άθροισμα των αισθήσεων που γίνονται αντιληπτές όταν διάφορες χημικές ουσίες που μεταφέρονται στον αέρα κατά την εισπνοή και την εκπνοή διεγείρουν τους υποδοχείς όσφρησης. Βάσει ερευνητικών μελετών το ελαιόλαδο περιέχει περισσότερες από εκατό (100) πτητικές ουσίες, οι οποίες προσδιορίστηκαν από χρωματογραφία - φασματομετρία μάζας αερίου (GCMS) και ευθύνονται για το ειδικό άρωμα του παρθένου ελαιόλαδου.

Το στάδιο ωρίμανσης του καρπού κατά τη συγκομιδή επηρεάζει σημαντικά την οσμή του ελαίου. Η βέλτιστη οσμή επιτυγχάνεται όταν το ελαιόλαδο έχει τη μέγιστη περιεκτικότητα σε πτητικές ουσίες και αυτό επιτυγχάνεται σε διάφορες χρονικές στιγμές

ανάλογα με την ποικιλία της ελιάς, το σύστημα επεξεργασίας του ελαιόκαρπου και τις συνθήκες που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της παραγωγής του ελαιόλαδου. Επισημαίνεται ότι η σύνθλιψη των καρπών της ελιάς από μεταλλικούς σπαστήρες και η μάλαξη της ελαιόπαστας για μεγάλες χρονικές περιόδους και σε υψηλές θερμοκρασίες επιφέρουν αρνητικές συνέπειες στην οσμή του ελαιόλαδου. Επιπλέον, τα συστήματα εξαγωγής στα οποία η επαφή μεταξύ νερού και λαδιού είναι η ελάχιστη, όπως είναι τα συστήματα πίεσης και η διφασική φυγοκέντρωση, παρέχουν ελαιόλαδα με ισχυρότερη οσμή.

1.4 Στάδια παραγωγής ελαιόλαδου

Η αναζήτηση νέων παραγωγικών μορφών καλλιέργειας και κατ' επέκταση ο επανασχεδιασμός των ελαιώνων ήταν επιτακτική ανάγκη για τους καλλιεργητές λόγω των σοβαρών προβλημάτων που υπήρχαν στην παραδοσιακή καλλιέργεια της ελιάς (Βέμμος, 2009). Τα συστήματα καλλιέργειας που υφίστανται σήμερα στην παραγωγή του ελαιόλαδου είναι τρία, το παραδοσιακό σύστημα, το σύστημα πυκνής φύτευσης (high-density) και το σύστημα υπέρπυκνης φύτευσης (superhigh density). Στο πλαίσιο των εν λόγω συστημάτων, ο καρπός της ελιάς διέρχεται από συγκεκριμένα στάδια (Εικ. 4) για την παραγωγή του ελαιόλαδου (Κυριτσάκης, 2007):

➤ Συγκομιδή ελαιόκαρπου

Στο πρώτο στάδιο ο ελαιόκαρπος μεταφέρεται από τον ελαιώνα στο ελαιουργείο.

➤ Αποφύλλωση

Κατά το δεύτερο στάδιο λαμβάνει χώρα η απομάκρυνση των φύλλων και των κλάδων που συλλέγονται με τον ελαιόκαρπο. Επισημαίνεται ότι το βάρος τους δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το 1%. Αποτελεί μια απαραίτητη διαδικασία καθώς όταν συνθλίβονται τα φύλλα μαζί με τον καρπό, το ελαιόλαδο αποκτά πικρίζουσα γεύση. Επιπροσθέτως, η χλωροφύλλη σε μεγάλες ποσότητες επιδρά αρνητικά στη διατήρηση της ποιότητας επιφέροντας την επιτάχυνση της οξειδωσης του ελαιόλαδου.

➤ Πλύσιμο

Ακολουθεί το πλύσιμο των καρπών με νερό πόσιμο σύμφωνα με τις οδηγίες της Ε.Ε. και της εθνικής νομοθεσίας. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνονται ξένες ύλες που μεταφέρει ο

ελαιόκαρπος, όπως σκόνη, χώμα ή/και ίχνη φυτοφαρμάκων που έχουν παραμείνει κατά τους ψεκασμούς (Γαλαζούλας, 2003).

➤ *Μεταφορά*

Οι καρποί μεταφέρονται με τη χρήση μεταφορικής ταινίας που δεν προκαλεί τραυματισμό στον σπαστήρα για άλεση.

➤ *Θραύση*

Το σπάσιμο των ελαιοκάρπων γίνεται κυρίως με τη χρήση ελαιομύλων, κυλινδρόμυλων και σφυρόμυλων και σε σύντομο χρονικό διάστημα (20-30min), γεγονός που περιορίζει την επαφή του καρπού με τον αέρα, ώστε να μην ευνοείται η οξειδωτική αλλοίωση του ελαιόλαδου. Η σύνθλιψη του καρπού γίνεται για να σπάσουν τα κύτταρα και να απελευθερωθεί το λάδι για ευκολότερη εκχύλιση. Ο βαθμός άλεσης επηρεάζει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του ελαιόλαδου. Επιπλέον, οι περισσότεροι καρποί συνθλίβονται με το κουκούτσι και το μέγεθος των θραυσμάτων του κουκουτσιού ορίζει την ποιότητα της πάστας (Vossen, 2007).

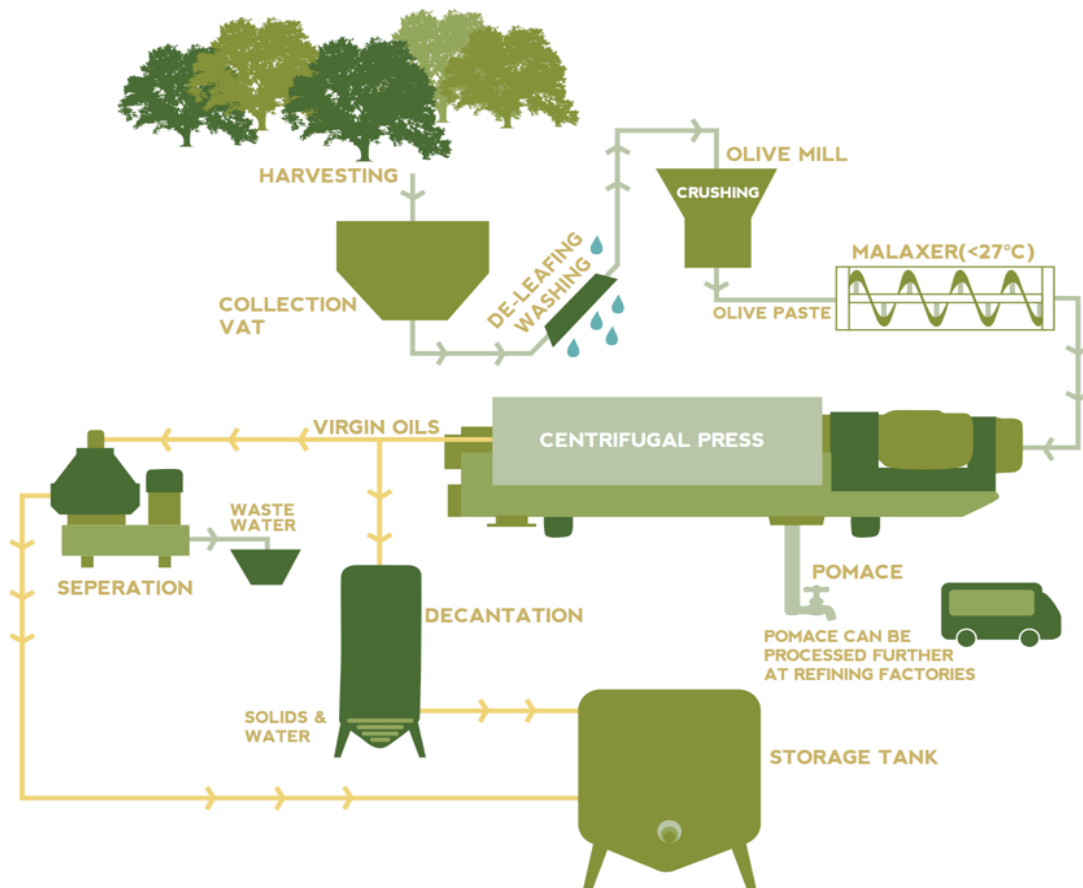
➤ *Μάλαξη*

Κατά το στάδιο αυτό, το οποίο είναι και το πιο βασικό, γίνεται η συνένωση των μικρών ελαιοσταγονιδίων σε μεγαλύτερες σταγόνες ελαιόλαδου, ώστε να διαχωριστούν πιο εύκολα από την υδατική φάση. Χρησιμοποιούνται ημισφαιρικοί ή ημικυλινδρικοί ανοξειδωτοί μαλακτήρες με διπλά τοιχώματα μέσα στα οποία κυκλοφορεί νερό, του οποίου η θερμοκρασία δεν πρέπει να ξεπερνά τους 45°C. Η θερμοκρασία της ελαιόπαστας δεν πρέπει να ξεπερνά τους 22-25°C καθώς η αύξησή της επηρεάζει τα γευστικά και αρωματικά συστατικά του ελαιόλαδου και το καθιστά ευπαθές στην τάγγιση. Ο χρόνος μάλαξης εξαρτάται από την ποικιλία της ελιάς και δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 20-30min. Η αύξηση του χρόνου μάλαξης μειώνει το περιεχόμενο σε πολυφαινόλες διότι οξειδώνονται κατά την επαφή του ελαιόλαδου με τον αέρα και κατά τη δράση ενζύμων (πολυφαινολοοξειδάσες).

➤ *Διαχωρισμός*

Κατά το τελευταίο στάδιο λαμβάνει χώρα η εξαγωγή του λαδιού από την ελαιόπαστα. Υπάρχουν τρεις μέθοδοι διαχωρισμού του ελαιόλαδου από την ελαιόπαστα, με πίεση (pressing), με φυγοκέντρωση και με διήθηση (percolation). Στις μέρες μας, ο διαχωρισμός

γίνεται με φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες απλού ή αυτόματου τύπου, η λειτουργία των οποίων στηρίζεται στη διαφορά των ειδικών βαρών των προς τον διαχωρισμό υγρών. Κατά τον διαχωρισμό μεγάλη σημασία έχει η θερμοκρασία του χρησιμοποιούμενου νερού, η οποία δεν πρέπει να ξεπερνά τους 30°C καθώς αλλοιώνονται τα οργανοληπτικά συστατικά του ελαιόλαδου και οξειδώνεται πιο γρήγορα. Αν η θερμοκρασία του νερού είναι εκτός των προβλεπόμενων ορίων, 25-30 °C, η ποιότητα επηρεάζεται σημαντικά. Η ποσότητα του νερού που προστίθεται ανάλογα με τον τύπο του ελαιοτριβείου πρέπει να κυμαίνεται από 35 έως 45%. Σημαντικό ρόλο στην ποιότητα παίζει ο καθαρισμός των διαχωριστήρων που πρέπει να γίνεται καθημερινά για τον απλό τύπο και δύο φορές την εβδομάδα για τον αυτόματο (Κυριτσάκης, 2007).



Εικόνα 4. Στάδια παραγωγής ελαιόλαδου

2. Χημική σύσταση ελαιόλαδου

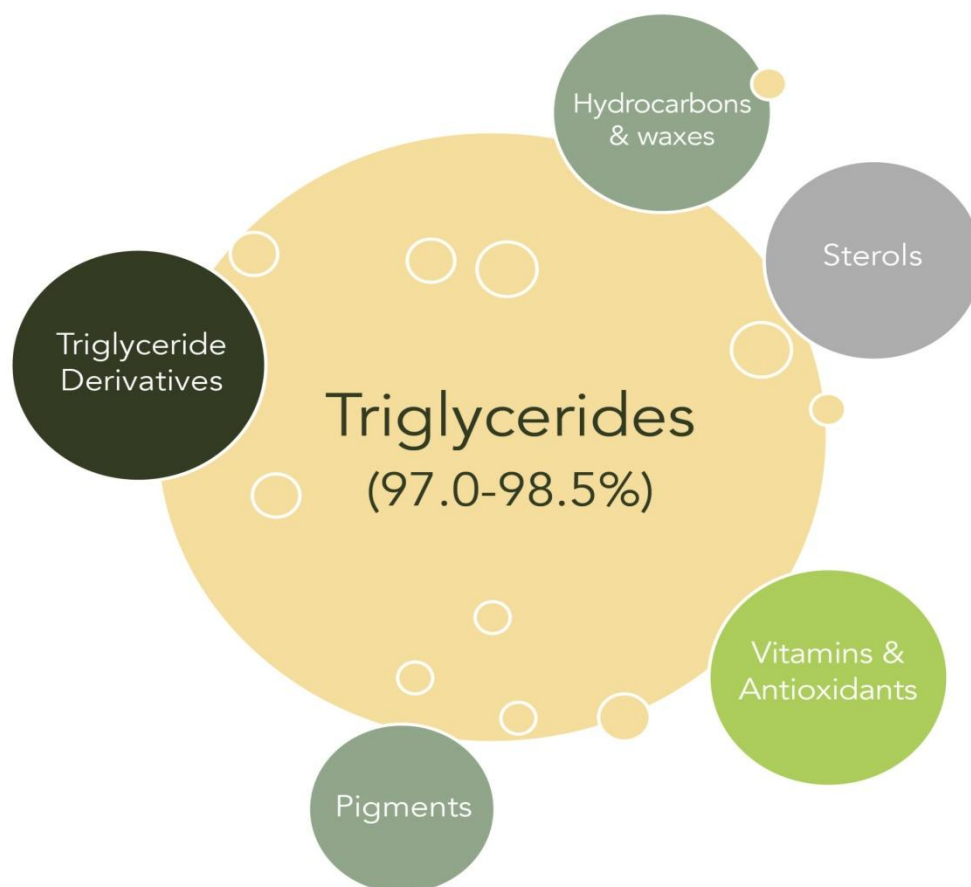
Το ελαιόλαδο συνίσταται κυρίως από σαπωνοποιήσιμο, σε ποσοστό περίπου 99% και ασαπωνοποίητο κλάσμα (περίπου 1%). Το μεγαλύτερο μέρος του ελαιόλαδου που είναι το σαπωνοποιήσιμο κλάσμα αποτελείται σε μεγάλο βαθμό από τριγλυκερίδια στα οποία και οφείλεται η λιπαρή αίσθησή του στην αφή και στο στόμα. Τα τριγλυκερίδια ονομάζονται και ουδέτερα λίπη. Μέσω της διάσπασης των τριγλυκεριδίων παράγονται ελεύθερα λιπαρά οξέα, στα οποία οφείλεται η οξύτητα του τελικού προϊόντος. Τα κορεσμένα λιπαρά οξέα είναι συνήθως στερεά ενώ τα ακόρεστα παραμένουν υγρά (ΕΦΕΤ, 2012). Εκτός από τα τριγλυκερίδια και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα άλλα συστατικά του σαπωνοποιήσιμου κλάσματος είναι τα διγλυκερίδια, τα μονογλυκερίδια, τα φωσφολιπίδια και οι εστέρες λιπαρών οξέων (University of Córdoba, 2018).

Στο σημαντικά μικρότερο ασαπωνοποίητο κλάσμα του ελαιόλαδου συγκαταλέγονται οι φαινόλες, οι τοκοφερόλες, οι υδρογονάνθρακες, οι χρωστικές, τα πτητικά, τα τερπένια, οι στερόλες κ.α., στις οποίες οφείλονται οι γευστικο-οσφραντικές του ιδιότητες. (University of Córdoba, 2018). Μεταξύ των επιμέρους συστατικών του εν λόγω κλάσματος, οι υδρογονάνθρακες, οι φαινόλες και οι τοκοφερόλες συνιστούν φυσικά αντιοξειδωτικά του ελαιόλαδου που επηρεάζουν και τη γεύση του. Οι τοκοφερόλες αποτελούν σημαντικά συστατικά του ελαιόλαδου και κατέχουν το ποσοστό του 2-3% επί του συνόλου των ασαπωνοποίητων συστατικών του. Ο ρόλος τους είναι βιολογικός, συνεισφέρουν στη σταθερότητα του ελαιόλαδου και παρουσιάζουν αντιοξειδωτική δράση (Fedeli, 1997). Η περιεκτικότητά τους στο ελαιόλαδο εξαρτάται από την ποικιλία της ελιάς.

Το χρώμα του ελαιόλαδου εξαρτάται από τη συγκέντρωση των χρωστικών όπως το καροτένιο, η χλωροφύλλη (a και b) κλπ. (ΕΦΕΤ, 2012). Η λουτεΐνη που ανήκει στις ξανθοφύλλες αποτελεί το κυριότερο καροτενοειδές. Η χλωροφύλλη είναι η χρωστική ουσία που δίνει το χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα στο ελαιόλαδο και αποτελεί και την κύρια αιτία της οξειδωτικής αλλοίωσης, αν αυτό έρθει σε επαφή με το φως (Kiritsakis & Dugan, 1985). Με την πρόοδο της ωρίμανσης του ελαιόκαρπου καθώς και με τον χρόνο αποθήκευσης του ελαιόλαδου μειώνεται η περιεκτικότητά του σε χλωροφύλλες (Interesse et al., 1971).

Η χημική σύνθεση του ελαιόλαδου (Εικ. 5) ποικίλλει ανάλογα με την τεχνολογία εξαγωγής που εφαρμόζεται ούτως ώστε να απομονωθεί το έλαιο από τον καρπό. Η

εξαγωγή του ελαιόλαδου από τον καρπό εκτελείται μέσω σύνθλιψης του καρπού και διαχωρισμό του ελαίου από τον πολτό σε συνθήκες υψηλής πίεσης, γεγονός που του αποδίδει ισχυρή ένταση χρώματος, ασθενέστερο άρωμα και υψηλότερη περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (Gorzynik-Debicka et al., 2018). Επιπροσθέτως, η σύνθεση του ελαιόλαδου δύναται να επηρεαστεί από το κλίμα, το υψόμετρο καθώς και το στάδιο ωρίμανσης του καρπού πριν τη συγκομιδή. Όσον αφορά τα λιπαρά οξέα, το ελαιόλαδο έχει παρόμοια σύνθεση με εκείνη του ηλιέλαιου που παρουσιάζει υψηλό ποσοστό σε ελαϊκό οξύ ωστόσο διαφέρει σημαντικά από κάθε είδος εδώδιμου ελαίου (Tsimidou et al., 2003).



Εικόνα 5. Χημική σύσταση ελαιόλαδου

2.1 Κατηγορίες των συστατικών του ελαιόλαδου

Τα συστατικά του ελαιόλαδου όλων των κατηγοριών μπορούν να χωριστούν σε τρεις ομάδες (Huang & Sumprio, 2008):

- ❖ Τα γλυκερίδια ή ορθότερα τις ακυλογλυκερίνες (τρι-, δι-, μονο-).
- ❖ Τις λιποδιαλυτές ουσίες με μόριο είτε απολικό, είτε αμφιπαθές ή αμφιφιλικό.
- ❖ Τις υδροδιαλυτές ουσίες, οι οποίες παρότι είναι αδιάλυτες στο λάδι, δεν μεταφέρονται στο σύνολό τους στα φυτικά υγρά, καθώς ένα ποσοστό τους μικρότερο ή μεγαλύτερο κατά περίπτωση, κατακρατείται μηχανικά από το λάδι ή βάσει ισοζυγίου που εγκαθίσταται μεταξύ της λιπαρής και της υδάτινης φάσεως.

Σύμφωνα με μια άλλη κατάταξη, εξίσου ή περισσότερο δόκιμη, τα συστατικά του ελαιόλαδου κατατάσσονται στις ακόλουθες δύο κατηγορίες (Grigg, 2001):

- ❖ Τα συστατικά του σαπωνοποιημένου τμήματος του λαδιού.
- ❖ Τα συστατικά του μη σαπωνοποιημένου (ασαπωνοποίητου) τμήματος του λαδιού.

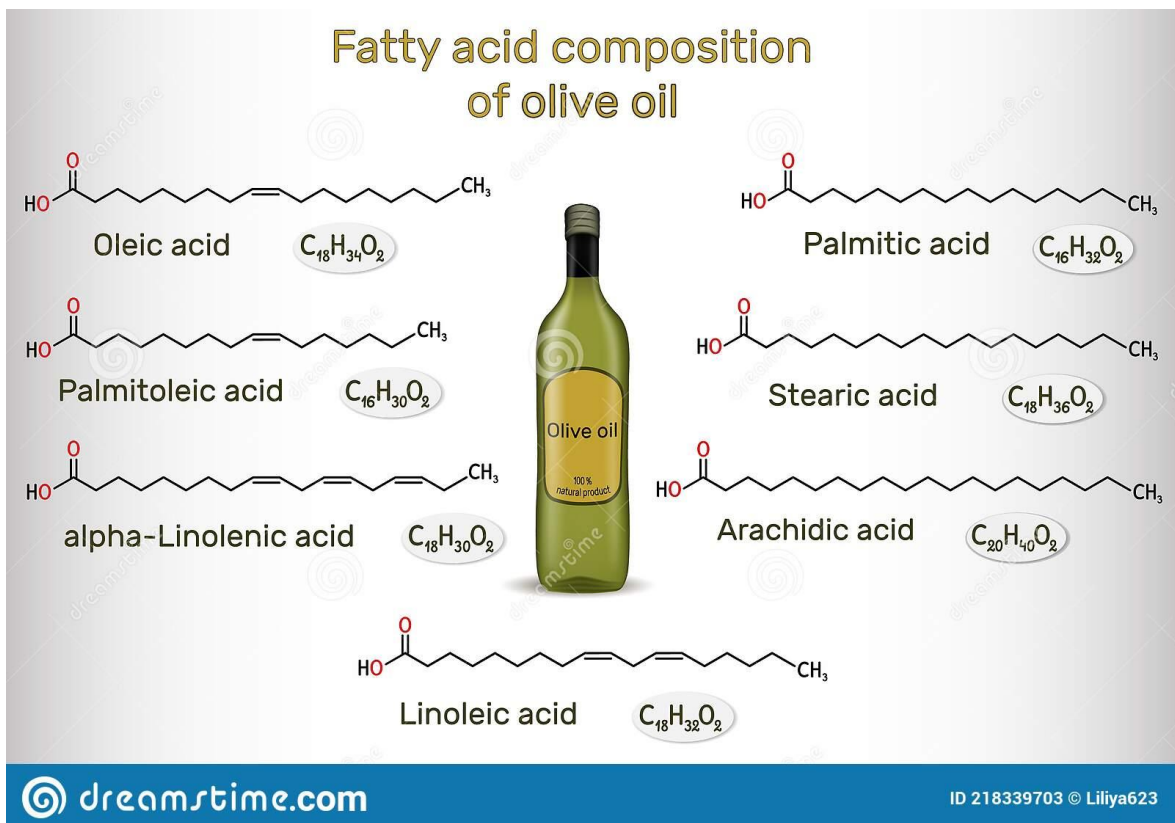
2.2 Σύνθεση του ελαιόλαδου σε λιπαρά οξέα

Η σύνθεση του ελαιόλαδου σε λιπαρά οξέα (Εικ. 6) εξαρτάται από την ποικιλία, τις κλιματολογικές συνθήκες της εκάστοτε περιοχής όπου καλλιεργούνται τα ελαιόδεντρα και από άλλους παράγοντες (Servili & Montedoro, 2002). Το μεγαλύτερο ποσοστό των λιπαρών οξέων του ελαιόλαδου συνίσταται από ακόρεστα οξέα και μεταξύ αυτών το μονοακόρεστο ελαϊκό οξύ περιέχεται σε μεγαλύτερη ποσότητα καλύπτοντας το 70 – 80% των λιπαρών οξέων. Το δεύτερο κατά σειρά ακόρεστο λιπαρό οξύ είναι το λινελαϊκό και τα λοιπά ακόρεστα λιπαρά οξέα που απαντώνται στο ελαιόλαδο σε πολύ μικρές ποσότητες είναι το λινολενικό, το αραχιδικό και το παλμιτολεϊκό. Από τα κορεσμένα οξέα, σε μεγαλύτερο ποσοστό συναντάται το παλμιτικό και ακολουθεί το στεατικό. Τα μυριστικά οξέα, επταδεκανοϊκά και εικοσανοϊκά βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες (Frankel, 2010). Στον Πίνακα 1 αποτυπώνονται οι περιεκτικότητες των λιπαρών οξέων που απαντώνται στο ελαιόλαδο (Κυριτσάκης, 2007):

Πίνακας 1. Περιεκτικότητες των λιπαρών ελαίων στο ελαιόλαδο

Λιπαρά οξέα	Περιεκτικότητα (%)
Ελαϊκό	56,0 – 83,0
Παλμιτικό	7,5 – 20,0
Λινελαϊκό	3,5 – 20,0
Στεατικό	0,5 – 5,0
Παλμιτολεϊκό	0,3 – 3,5
Λινολενικό	Ίχνη – 1,5
Μυριστικό	Ίχνη – 0,1
Αραχιδικό	Μέγ. 0,8
Βεχενικό	Μέγ. 0,2
Λιγνοκερικό	Μέγ. 1,0
Δεκαεπτανοϊκό	Μέγ. 0,5
Δεκαεπτενείκό	Μέγ. 0,6

Το ελαιόλαδο περιέχει μία σημαντική ποσότητα τοκοφερολών που έχουν τη δράση της βιταμίνης E και πολλές φαινολικές ουσίες που ενεργούν σαν αντιοξειδωτικά και προστατεύουν το προϊόν από την οξείδωση (τάγγισμα) (Ruzicka & Scampavia, 1999). Κανένα άλλο λάδι δεν περιέχει τόσα φαινολικά συστατικά όπως το ελαιόλαδο. Επιπλέον, το ελαιόλαδο περιέχει αρκετές χρωστικές ουσίες, όπως χλωροφύλλες, φαιοφυτίνες και καροτίνες στις οποίες οφείλεται κυρίως το χρώμα του (Abenzoza et al., 2012).



Εικόνα 6. Σύνθεση του ελαιόλαδου σε λιπαρά οξέα

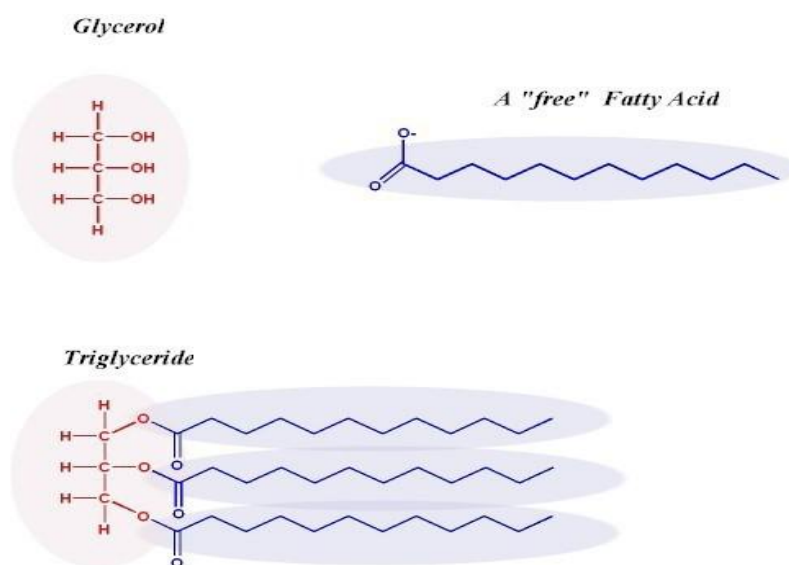
2.3 Τριγλυκερίδια

Περίπου το 98% του παρθένου ελαιόλαδου αποτελείται από τριακυλογλυκερόλες (TGAs), μια ομάδα εστέρων γλυκερόλης που περιέχουν διαφορετικά ελεύθερα λιπαρά οξέα (Tuck & Hayball, 2002). Τα τριγλυκερίδια (triglyceride) είναι οργανικές χημικές ενώσεις που σχηματίζονται από τρία ελεύθερα λιπαρά οξέα (free fatty acid) που συνδέονται σε ένα μόριο γλυκερόλης (glycerol) (Εικ. 7). Λόγω αυτής ακριβώς της σύνθεσής τους καλούνται και ως τριγλυκερίδια (Bezarianos & Tzia, 2003).

Στη σύνθεση των τριγλυκεριδίων χρησιμοποιούνται περίπου πενήντα (50) διαφορετικά λιπαρά οξέα από τα οποία τα δεκαέξι (16) είναι κορεσμένα ενώ τα υπόλοιπα χαρακτηρίζονται ως ακόρεστα. Τα κορεσμένα οξέα περιέχουν στο μόριό τους όλα τα άτομα του υδρογόνου ενώ από το μόριο των ακόρεστων λείπουν 2, 4 ή 6 άτομα υδρογόνου (Κυριτσάκης, 2007).

Το ελαϊκό οξύ αποτελεί ένα από τα βασικότερα λιπαρά οξέα του ελαιόλαδου ενώ επίσης απαντώνται το παλμιτικό οξύ, το λινελαϊκό οξύ, το λινολενικό οξύ, το στεατικό οξύ και το παλμιτολεϊκό οξύ (Boskou, 1996). Το ελαιόλαδο περιέχει 72% μονοακόρεστα λιπαρά οξέα, 14% πολυακόρεστα και 14% κορεσμένα λιπαρά οξέα. Ειδικότερα, τα σημαντικότερα λιπαρά οξέα του ελαιόλαδου είναι ακόρεστα και μεταξύ αυτών σε μεγαλύτερη αναλογία και με αύξοντα αριθμό είναι το μονοακόρεστο ελαϊκό (C18:1), το λινελαϊκό (C18:2), το λινολενικό (C18:3), το αραχιδονικό (C20:4) και το παλμιτολεϊκό οξύ (C16:1) (Τζίκα, 2008).

Τα επίπεδα των λιπαρών οξέων, με τη μορφή τριγλυκεριδίων, ποικίλουν κατά τη διάρκεια της περιόδου ωρίμανσης της ελιάς ενώ εξαρτώνται από την ποικιλία και τις συνθήκες καλλιέργειας και κλίματος. Κατά κοινή αποδοχή, ελαιόλαδα που παράγονται σε περιοχές με ψυχρό κλίμα περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ελαϊκού οξέος σε σχέση με αυτά που παράγονται σε θερμότερες περιοχές.



Εικόνα 7. Τριγλυκερίδιο

2.4 Ασαπωνοποιητικά συστατικά του ελαιόλαδου

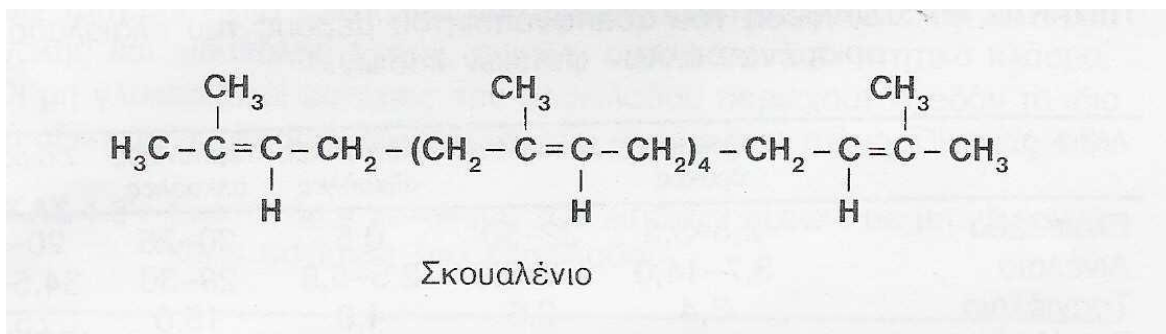
Πέραν του μίγματος τριγλυκεριδίων, στο ελαιόλαδο απαντώνται και δευτερεύουσες ενώσεις που είναι λιπόφιλες ή αμφίφιλες συμπεριλαμβανομένων των φυτοστερολών όπως η β-σιτοστερόλη, η καμπεστερόλη και οι 4-μεθυλοστερόλες αλλά και υδρογονάνθρακες, όπως το σκουαλένιο και το β-καροτένιο. Υπάρχουν επίσης λιπαρές αλκοόλες, τριτερπενικές αλκοόλες και τριτερπενικά οξέα, όπως η ερυθροδιόλη, το ελαιϊνολικό οξύ (ή το ελαϊνικό οξύ) και το μασλινικό οξύ καθώς και τοκοφερόλες, όπως η α-τοκοφερόλη και χρωστικές ουσίες. Άλλα δευτερεύοντα συστατικά του παρθένου ελαιόλαδου είναι οι εστέρες στερολών, τα γλυκερογλυκολιπίδια, τα φωσφατιτίδια, οι κήροι και οι μονο-και διακυλογλυκερόλες ((Paranikolaou et al., 2019).

2.4.1 Υδρογονάνθρακες

Στο ασαπωνοποίητο μέρος του ελαιόλαδου προσδιορίζονται διάφοροι υδρογονάνθρακες, όπως το ναφθαλίνιο και τα παράγωγα ναφθαλίνιου, η-Παραφίνες (αλκάνια) με άτομα άνθρακα από ένδεκα μέχρι τριάντα (C11-C30) καθώς και διακλαδισμένης αλυσίδας υδρογονάνθρακες που αποτελούν επίσης συστατικά του ασαπωνοποίητου μέρους του παρθένου ελαιόλαδου.

Το κύριο όμως συστατικό του κλάσματος των υδρογονανθράκων του ελαιόλαδου είναι ο τριτερπενικός υδρογονάνθρακας σκουαλένιο που αποτελεί τον πρόδρομο της βιοσύνθεσης των στερολών (Εικ. 8). Πρόκειται για έναν πολυακόρεστο υδρογονάνθρακα με τριάντα (30) άτομα άνθρακα. Το ελαιόλαδο περιέχει περισσότερο σκουαλένιο από όλες τις άλλες γνωστές λιπαρές ύλες (Grigg, 2001).

Ειδικότερα, η περιεκτικότητά του σε σκουαλένιο κυμαίνεται από 250-925mg/100g και ο προσδιορισμός του μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της νοθείας του ελαιόλαδου από άλλα λάδια (Grigg, 2001). Αξίζει να σημειωθεί ότι στις άγουρες ελιές η περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες είναι μεγαλύτερη και χαμηλότερη στις ώριμες και με το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών να απαντάται στον φλοιό του ελαιόκαρπου και λιγότερο στη σάρκα (Cicerale et al., 2010).



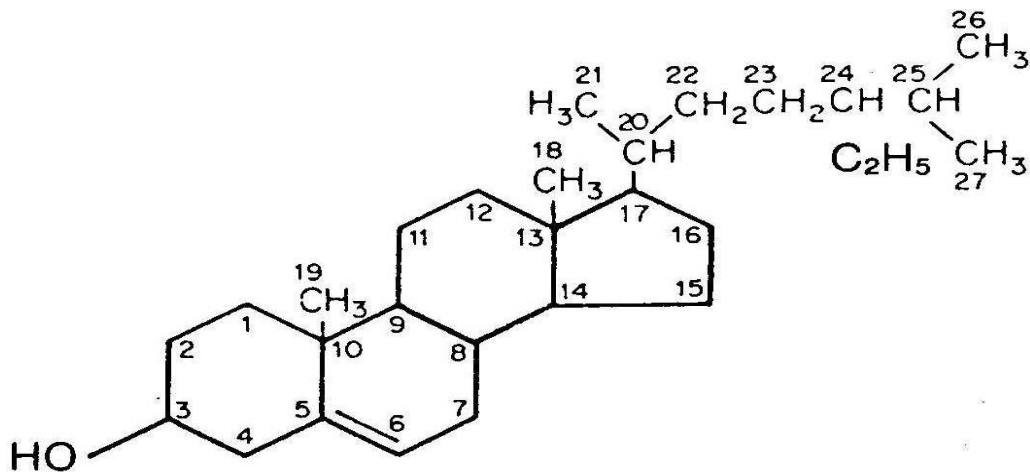
Εικόνα 8. Σκουαλένιο

2.4.2 Στερόλες

Οι στερόλες (Εικ. 9) αποτελούν μια άλλη κατηγορία συστατικών τα οποία συναντώνται στο ασαπωνοποίητο μέρος του ελαιόλαδου. Ανάλυση του κλάσματος των στερολών με αέρια-υγρή χρωματογραφία, χρησιμοποιώντας πολικό και μη πολικό διαλύτη, έδειξε ότι η σύνθεση του στερολικού κλάσματος του ελαιόλαδου είναι πιο πολύπλοκη απ' ό τι πίστευαν αρχικά. Πέρα από τα κύρια συστατικά (σιτοστερόλη, στιγμαστερόλη και Δ5-ανεμαστερόλη) βρέθηκαν και ίχνη χοληστερόλης, Δ7-ανεμαστερόλης και διάφορων άγνωστων συστατικών (El Riachy et al., 2011).

Το ελληνικό ελαιόλαδο περιέχει ίχνη χοληστερόλης, 2,0% καμπεστερόλη, 0,5% στιγμαστερόλη, 89,5% β-σιτοστερόλη και 8% ανεμαστερόλη. Αδιαμφισβήτητα η β-σιτοστερόλη καλύπτει σχεδόν το σύνολο του στερολικού κλάσματος των ελαιολάδων ανεξάρτητα από τη χώρα προέλευσης αυτών. Η συνολική περιεκτικότητα του ελαιόλαδου σε στερόλες κυμαίνεται από 180 - 265mg/100g. Κατά τον χρόνο αποθήκευσης του ελαιόλαδου και με την αύξηση της οξείδωσης παρατηρείται μείωση της περιεκτικότητας, σε στερόλες (Κυριτσάκης, 2007). Η ποσότητα της σιτοστερόλης, της καμπεστερόλης και τις στιγμαστερόλης, η οποία υπάρχει στο ελαιόλαδο, δεν σχετίζονται με την οξύτητα και τα άλλα χαρακτηριστικά του (Αλεξιάκης, 2017).

Μέσα από τον προσδιορισμό του στερολικού κλάσματος δύναται να ελεγχθεί η νοθεία του ελαιόλαδου με άλλα φυτικά λάδια. Μεγάλη ποσότητα στιγμαστερόλης στο ελαιόλαδο δείχνει την παρουσία σογιέλαιου σε αυτό. Οι επικρατέστερες στερόλες είναι η καμπεστερόλη, η στιγμαστερόλη και η β-σιτοστερόλη (El Riachy et al., 2011)



Εικόνα 9. Στερόλες

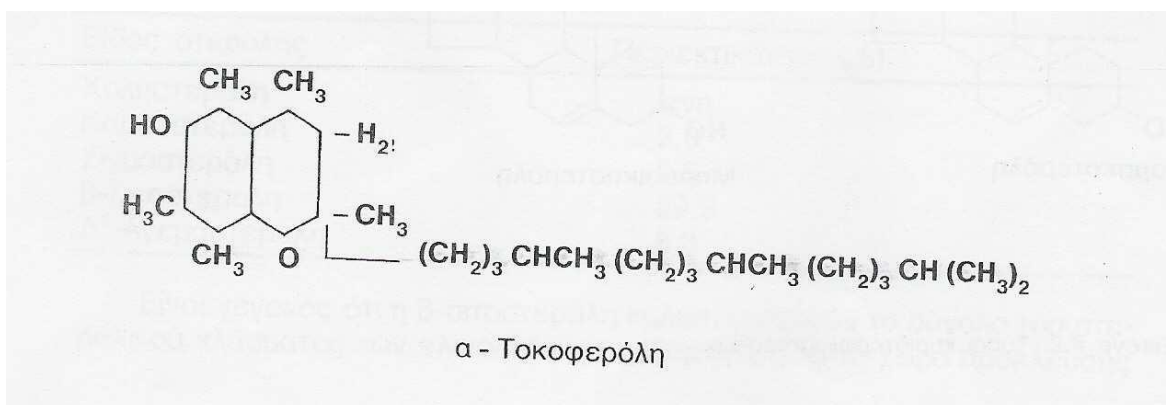
2.4.3 Τοκοφερόλες

Οι τοκοφερόλες είναι ετεροκυκλικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους που βρίσκονται σε όλα τα φυτικά λάδια αλλά απαντώνται και στα ζωικά λίπη σε μικρότερο δε ποσοστό. Διάφορα είδη τοκοφερολών έχουν προσδιοριστεί και είναι γνωστές σαν α-β-γ-δ-ε και ζ. Οι τοκοφερόλες διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη θέση στην οποία βρίσκονται οι μεθυλικές ομάδες (Reboredo-Rodriguez et al., 2014).

Από τις τοκοφερόλες οι οποίες συναντώνται στο ελαιόλαδο η «α» (Εικ. 10) βρίσκεται σε ποσοστό 88,5%, η «β» μαζί με τη «γ» σε ποσοστό 9,9% και η «δ» σε ποσοστό 1,6%. Η α-τοκοφερόλη αποτελεί τη βιταμίνη Ε που περιέχεται στο ελαιόλαδο. Γενικά, το ελαιόλαδο περιέχει κυρίως λιποδιαλυτές βιταμίνες αλλά και υδατοδιαλυτές. Τα φυτικά μάλιστα έλαια αποτελούν τη δεύτερη πηγή της βιταμίνης Κ μετά τα πράσινα λαχανικά. Η συνολική περιεκτικότητα των τοκοφερολών στο ελαιόλαδο ποικίλει. Ειδικότερα, η περιεκτικότητα του ελαιόλαδου σε α-τοκοφερόλη κυμαίνεται από 12 - 150ppm ενώ η περιεκτικότητα σε τοκοφερόλες στα ελαιόλαδα χαμηλής οξύτητας είναι μικρή. Η διακύμανση η οποία παρατηρείται στη συγκέντρωση των διαφόρων τοκοφερολών, στο ελαιόλαδο, εξηγείται από τη βαθμιαία καταστροφή τους (Cicerale et al., 2010). Επιπροσθέτως, ελαιόλαδο, το οποίο παραλαμβάνεται από τον πυρήνα της ελιάς, περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό τοκοφερολών απ' αυτό που προέρχεται από το σαρκώδες μέρος του καρπού (Reboredo-Rodriguez et al., 2014).

Όλες οι τοκοφερόλες αποτελούν φυσικά αντιοξειδωτικά των λαδιών αφού παρουσιάζουν αντιοξειδωτική δράση, η οποία αυξάνεται από την α προς τη δ. Η σταθερότητα μάλιστα του ελαιόλαδου στην οξείδωση οφείλεται, κατά μεγάλο μέρος, στην παρουσία των τοκοφερολών οι οποίες και οξειδώνονται εύκολα. Εκτός από την αντιοξειδωτική τους δράση, οι τοκοφερόλες παρουσιάζουν και βιταμινική ενέργεια η οποία αυξάνεται αντίθετα με την αντιοξειδωτική τους ικανότητα, δηλαδή από τη δ προς την α (El Riachy et al., 2011).

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των τοκοφερολών στο ελαιόλαδο είναι χρήσιμος και βοηθά στην ανίχνευση της νοθείας του με άλλα φυτικά έλαια. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η παρουσία της τοκοφερόλης γ αποτελεί σαφή ένδειξη νοθείας με καλαμποκέλαιο και άλλα σπορέλαια στα οποία απαντάται σε μεγαλύτερο ποσοστό από ότι στο ελαιόλαδο (Cicerale et al., 2010).



Εικόνα 10. Α - Τοκοφερόλη

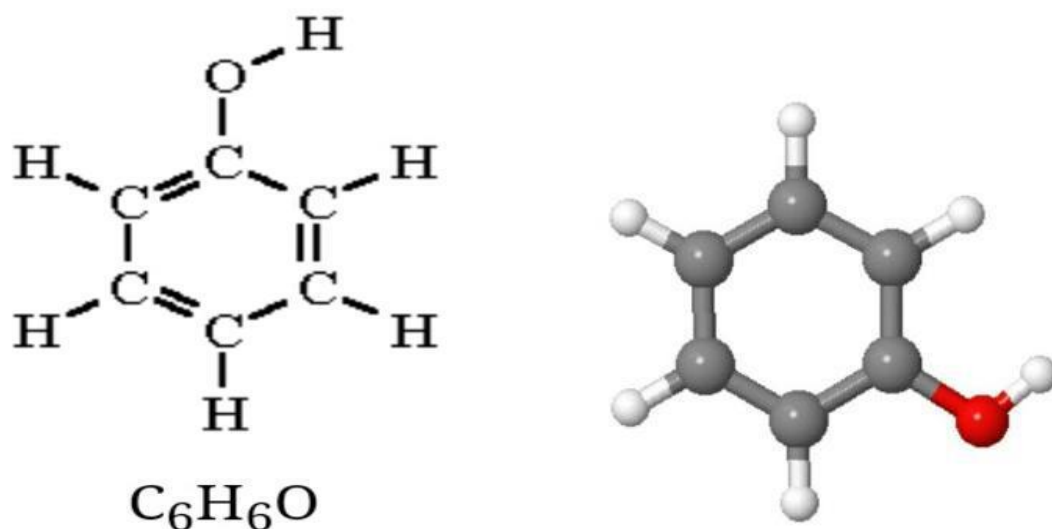
2.4.4 Φαινόλες

Μια άλλη ομάδα μορίων υψηλής διατροφικής επίδρασης που ανιχνεύεται στο παρθένο ελαιόλαδο είναι οι φαινολικές ενώσεις ή πολυφαινόλες, όπως συνήθως αποκαλούνται, όπως η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη και τα παράγωγά τους, οι οποίες επηρεάζουν τη σταθερότητα και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του (Papanikolaou et al., 2019).

Οι φαινόλες συνιστούν τη μεγαλύτερη ομάδα δευτερογενών μεταβολιτών και όπως υποδηλώνει το όνομά τους, είναι φυσικές, συνθετικές ή ημισυνθετικές οργανικές ενώσεις

με πολλές φαινολικές ομάδες στη δομή τους (Carrasco-Pancorbo et al., 2005). Αυτό σημαίνει ότι οι πολυφαινόλες συνήθως περιέχουν έναν ή περισσότερους αρωματικούς δακτύλιους με υδροξυλικές ομάδες συνδεδεμένες σε αυτούς (Gorzynik-Debicka et al., 2018). Όσον αφορά το παρθένο ελαιόλαδο, οι φαινόλες αποτελούν τα προϊόντα υδρόλυσης της ελαιουρωπεΐνης και της λιγκτροσίδης (Carrasco-Pancorbo et al., 2005).

Οι φαινόλες χαρακτηρίζονται από μια δομή έξι (6) ατόμων άνθρακα (C_6) και μία λειτουργική ομάδα (υδροξυλομάδα) ενωμένη με τον βενζολικό δακτύλιο (Εικ. 11). Περιλαμβάνουν ποικίλες ομάδες, οι οποίες καθορίζονται από τη φύση του ανθρακικού σκελετού, ήτοι οι απλές φαινόλες, οι κινόνες, οι ναφθοκινόνες, οι ανθρακινόνες, οι ξανθοκινόνες, οι κουμαρλίνες, τα φλαβονοειδή, οι τανίνες, η λιγνίνη και οι λιγνάνες (Aldred et al., 2009). Οι φαινόλες είναι πολικές ενώσεις, κατά κανόνα υδατοδιαλυτές, ελάχιστα λιποδιαλυτές και με έντονη αντιοξειδωτική δράση. Η περιεκτικότητα των αντιοξειδωτικών πολυφαινολών είναι περίπου 5mg ανά 10g ελαιόλαδου (Ruzicka, 2004). Οι φαινολικές ενώσεις του ελαιόλαδου προέρχονται κυρίως από τον ελαιόκαρπο και σε έναν μικρό βαθμό από τα φύλλα της ελιάς που δεν απομακρύνθηκαν στο στάδιο της αποφύλλωσης με συνέπεια την ταυτόχρονη άλεσή τους με τον καρπό.



Εικόνα 11. Γραφική απεικόνιση (αριστερά) και τρισδιάστατη δομή (δεξιά) του μορίου της φαινόλης

Το παρθένο ελαιόλαδο περιέχει περίπου τριάντα έξι (36) φαινολικές ενώσεις, οι βασικότερες από τις οποίες είναι η ελαιοευρωπεΐνη (oleuropei) (Εικ. 12), γνωστή και ως ελευρωπαΐνη, ελαιοευρωπαΐνη, ολευρωπαΐνη, ολευρωπεΐνη, η παράγωγή της υδροξυ-τυροσόλη (hydroxytyrosol) και η δευτερεύουσα φαινολική ένωση ελαιοκανθάλη (oleocanthal).

Επιπλέον, στο παρθένο ελαιόλαδο υπάρχουν σε μικρότερες ποσότητες φαινολικά οξέα (υδροξυκινναμικό και υδροξυβενζοϊκό οξύ) (Parkinson & Cicerale, 2016). Στο σημείο αυτό αξίζει να τονιστεί ότι η περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις διαφέρει από έλαιο σε έλαιο και επιπλέον όταν η εν λόγω περιεκτικότητα υπερβεί τα 300mg/kg, το ελαιόλαδο αποκτά μια πικρή γεύση. Ειδικότερα, η ελαιοευρωπαΐνη είναι υπεύθυνη σε μεγάλο βαθμό για την πικρότητα της γεύσης του ελαιόλαδου (Κωμαΐτης, 2004).

Οι φαινολικές ενώσεις διανέμονται ευρέως στους ιστούς των φυτών και συμβάλλουν κυρίως στο χρώμα, τη γεύση και τη στυπτικότητα τους. Η συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων δύναται να κυμαίνεται από 0,5 έως 5,0g ξηρού βάρους των φυτικών ιστών. Οι φαινολικές ενώσεις συχνά θεωρούνται δευτερογενείς μεταβολίτες του μεταβολισμού των φυτών που συμβάλλουν ελάχιστα στις φυσιολογικές ή οικολογικές τους λειτουργίες (Swanson, 2003).

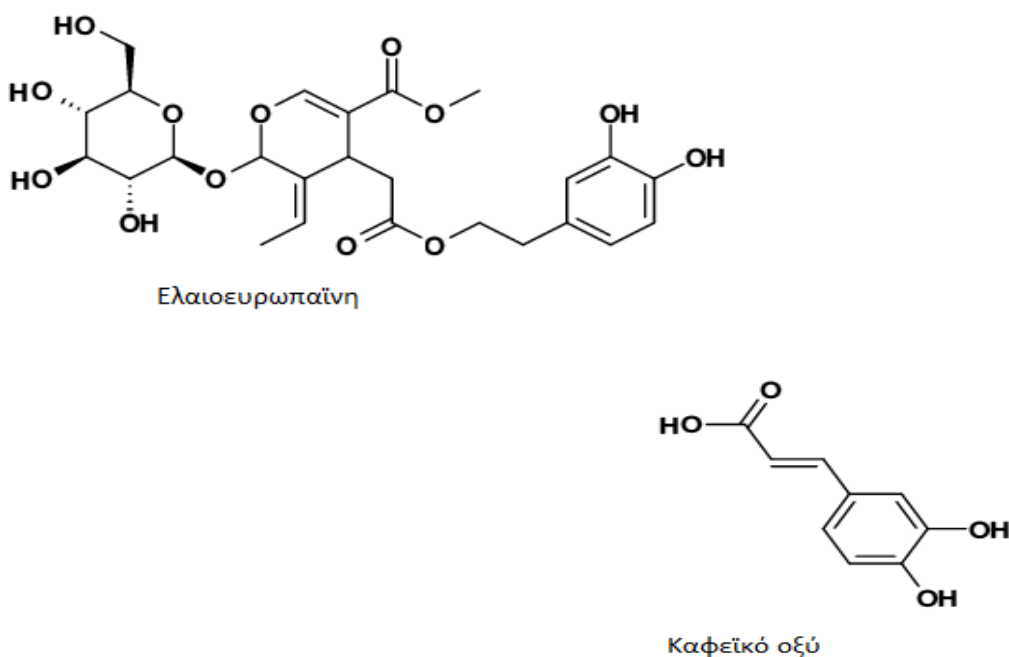
Το φαινολικό σύμπλεγμα του ελαιόλαδου μπορεί περαιτέρω να χωριστεί σε διάφορες υποκατηγορίες. Στις απλές αλλά κύριες φαινόλες συγκαταλέγονται η τυροσόλη, η υδροξυ-τυροσόλη και τα φαινολικά οξέα, όπως το καφεϊκό και το πρωτοκατεχικό (Carrasco-Pancorbo et al., 2005). Η τυροσόλη βρίσκεται σχεδόν σε όλα τα ελαιόλαδα. Στην κατηγορία των λιγνάνων συμπεριλαμβάνονται η ταξιφολίνη, η λουτεολίνη, η απιγενίνη και άλλα μόρια.

Μια άλλη υποομάδα είναι τα σεκοϊριδοειδή που είναι παράγωγα της τυροσόλης, της υδροξυ-τυροσόλης (Εικ. 13) και του ελενολικού οξέος, όπως η διαλδεϋδική μορφή του ελενολικού οξέος που συνδέεται με την υδροξυ-τυροσόλη (3,4-DHPEA-EDA ή ελαϊκίνη) και την τυροσόλη (p-HPEA-EDA ή oleocanthal). Η υποομάδα των σεκοϊριδοειδών περιλαμβάνει επίσης τα αγλυκόνια ελευρωπαΐνης και λιγκστροσίδης (3,4-DHPEA-EA, p-HPEA-EA, αντιστοίχως) και τις ισομορφές τους (Papanikolaou et al., 2019).

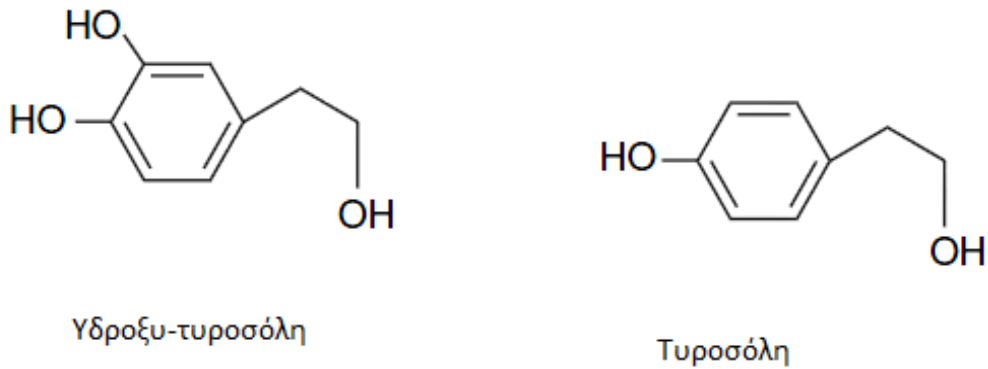
Η υψηλή περιεκτικότητα του ελαιόλαδου σε φαινόλες δρα ευεργετικά στη διάρκεια ζωής του και οι ολικές φαινόλες συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στην οξειδωτική

σταθερότητά του. Αποτελούν το «πολικό κλάσμα» του ελαιόλαδου που, καθώς εμποδίζουν την αυτοοξειδωσή του, του αποδίδουν μια εξαιρετική θερμική σταθερότητα ενώ παράλληλα του προσδίδουν χαρακτηριστικό άρωμα και γεύση (Tsimidou et al., 1992).

Επιπλέον, δρουν ως αντιοξειδωτικά στο παρθένο ελαιόλαδο δίνοντας μια ρίζα υδρογόνου στο προϊόν του πολλαπλασιασμού της οξείδωσης και ακολούθως δημιουργείται μια σταθερή ρίζα. Συνεπώς, οι ολικές φαινόλες αποτελούν εκείνα τα αντιοξειδωτικά τα οποία μαζί με τα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα προστατεύουν το ελαιόλαδο στην παρουσία υψηλών θερμοκρασιών και διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στις ευεργετικές για την υγεία ιδιότητες. Τα πιο ισχυρά αντιοξειδωτικά, μεταξύ των διαφόρων φαινολικών ενώσεων, αποτελούν η υδροξυ-τυροσόλη και το καφεϊκό οξύ (Εικ. 12) (Aparicio et al., 2013; Τζίκια, 2008; Tsimidou et al., 2003; Velasco et al., 2002).



Εικόνα 12. Δομή της ελαιοευρωπαΐνης και του καφεϊκού οξέως



Εικόνα 13. Δομή της υδροξυ-τυροσόλης και της τυροσόλης

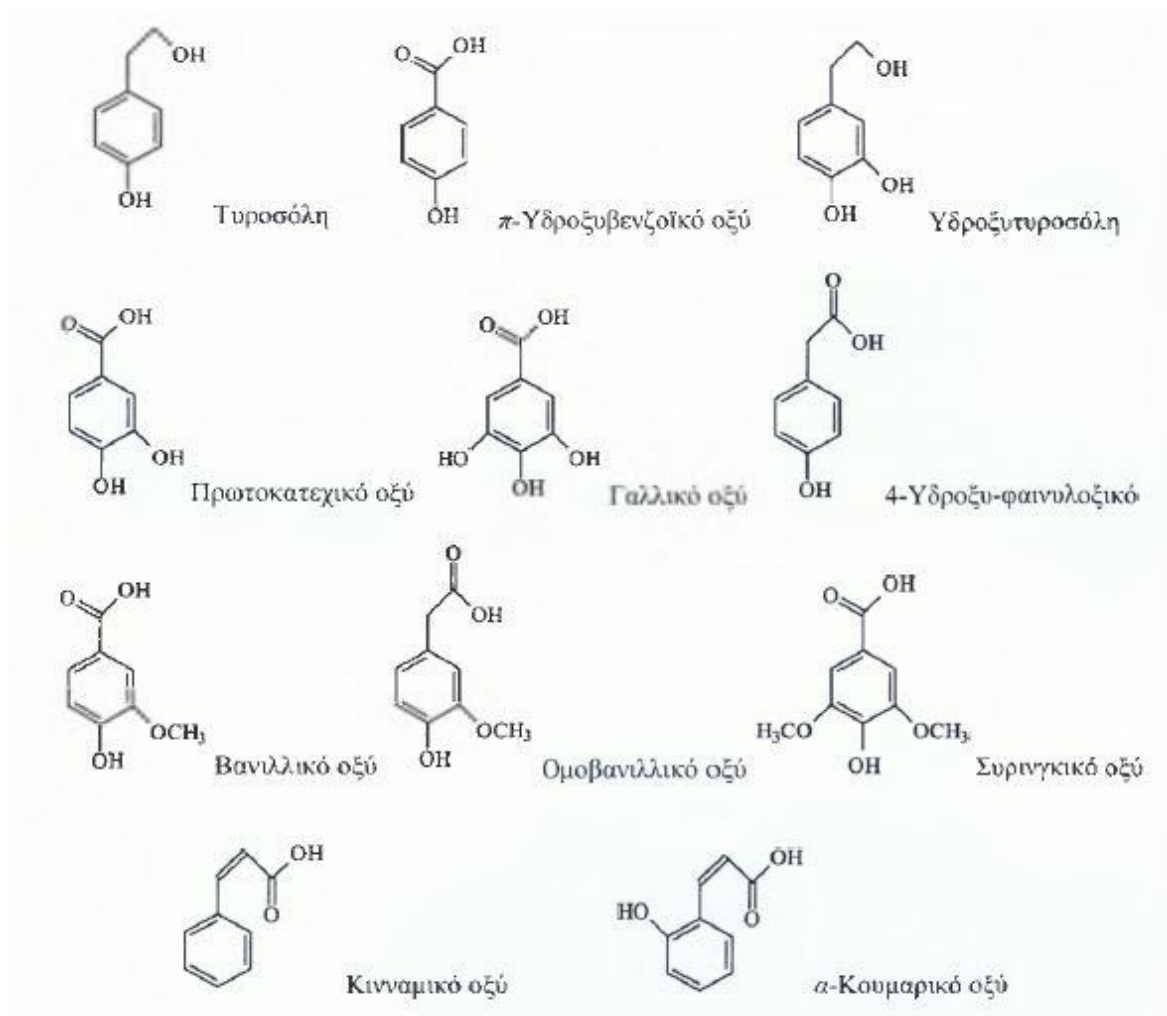
Βάσει ερευνητικών μελετών, οι παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων στο παρθένο ελαιόλαδο είναι η ποικιλία των καρπών της ελιάς, η περιοχή και οι τεχνικές γεωργικής καλλιέργειας, ο βαθμός ωριμότητας κατά τη συγκομιδή καθώς και οι διεργασίες επεξεργασίας και αποθήκευσης (Reboredo-Rodriguez et al., 2014).

Οι ελιές, οι οποίες συλλέγονται στις αρχές του έτους, έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες ενώ εκείνες που συλλέγονται προς το τέλος του έτους περιέχουν λιγότερες και έχουν πιο γλυκιά γεύση. Επίσης, η παλαιότητα του δένδρου της ελιάς έχει βρεθεί ότι επηρεάζει το φαινολικό περιεχόμενο (Parkinson & Cicerale, 2016). Επιπροσθέτως, οι διαφορετικές τεχνολογικές διαδικασίες στις οποίες υποβάλλεται το ελαιόλαδο μπορούν να διαμορφώσουν ένα κυμαινόμενο περιεχόμενο πολυφαινολών στο τελικό προϊόν.

Συνεπώς, ο πολτός των ελιών περιέχει αυτές τις φαινολικές ενώσεις, οι οποίες είναι υδρόφιλες αλλά απαντώνται και στο ελαιόλαδο (Tripoli et al., 2005). Ειδικότερα, στο παρθένο ελαιόλαδο υπάρχουν φαινολικά οξέα, φαινολικές αλκοόλες, σεκοϊριδοειδή, φλαβόνες και λιγνάνες. Στον Πίνακα 2 αναλύονται οι φαινολικές ενώσεις στο παρθένο ελαιόλαδο (Carrasco-Pancorbo et al., 2005) και στην Εικόνα 14 αποδίδονται οι δομές των κυριότερων ολικών φαινολών του ελαιόλαδου:

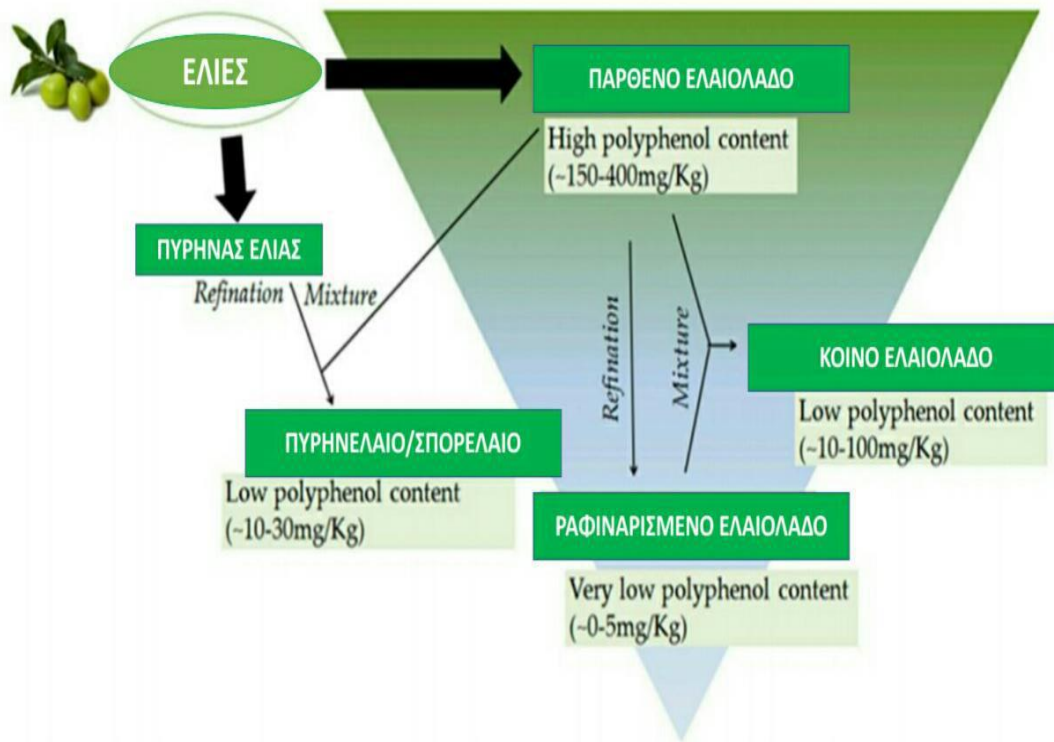
Πίνακας 2. Φαινολικές ενώσεις στο παρθένο ελαιόλαδο

Φαινολικά οξέα	Φαινολικές αλκοόλες	Φλαβόνες	Λιγνάνες	Σεκοϊριδοειδή
βανιλικό	υδροξυτυροσόλη	απιγενίνη	ακετοξυπινορεσινόλη	ελαιασίνη
συριγγικό	τυροσόλη	λουτεολίνη	πινορεσινόλη	ελαιοκανθάλη
p-κουμαρικό				άγλυκο ελευρωπαΐνης
καφεϊκό				Άγλυκο του λιγκστροσίδη
πρωτοκατεχικό				ελευρωπαΐνη
p-υδροξυβενζοϊκό				
φερουλικό				
κινναμωμικό				
βενζοϊκό				
Οξική υδροξυτυροσόλη				
γαλλικό				



Εικόνα 14. Οι κυριότερες ολικές φαινόλες του ελαιόλαδου

Στην εικόνα που ακολουθεί (Εικ. 15) αποτυπώνεται το επίπεδο των πολυφαινολών στο ελαιόλαδο που εξαρτάται από την τεχνολογική διαδικασία της παραγωγής του ελαιόλαδου.



Εικόνα 15. Το πολυφαινολικό περιεχόμενο του ελαιόλαδου ανάλογα με την τεχνολογική διαδικασία της παραγωγής του

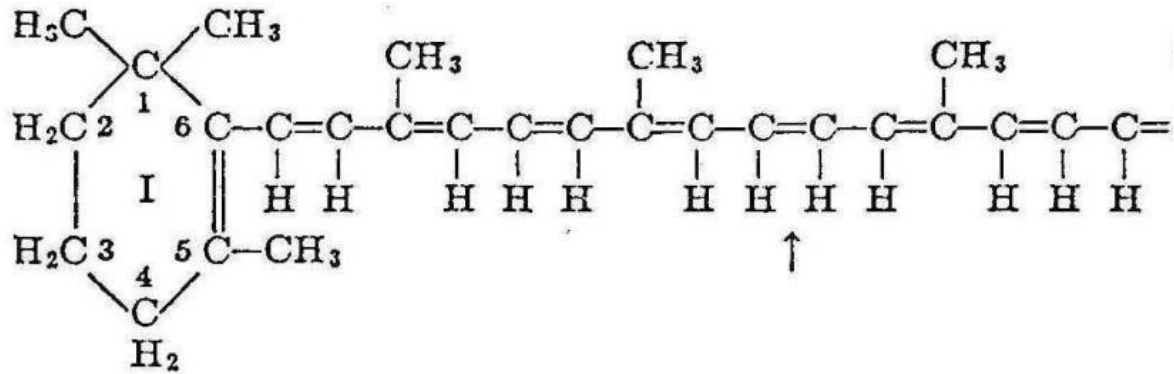
2.4.5 Μη γλυκεριδικοί εστέρες λιπαρών οξέων

Εστέρες η-αλειφατικών αλκοολών, στερολών (β-σιτοστερόλη, καμπεστερόλη, στιγμαστερόλη) και τριτερπενικών αλκοολών έχουν προσδιοριστεί στο μη γλυκεριδικό κλάσμα του ελαιόλαδου. Συνολικά το ποσοστό των τριτερπενικών αλκοολών που προσδιορίστηκε ήταν 0,1%. Εστέρες μεθανόλης και αιθανόλης έχουν επίσης εντοπιστεί στο πτητικό κλάσμα. Οι μη γλυκεριδικοί εστέρες του ελαιόλαδου περιέχουν σχεδόν τα ίδια λιπαρά οξέα τα οποία συναντώνται και στο γλυκεριδικό τμήμα (Cicerale et al., 2010).

2.4.6 Καροτινοειδείς χρωστικές

Στο ελαιόλαδο απαντώνται ποικίλα καροτινοειδή. Η ξανθοφύλλη, που είναι υδροξυλιωμένο α καροτίνιο, καλύπτει το μεγαλύτερο ποσοστό και ακολουθούν τα καροτίνια και σε ελάχιστες ποσότητες το λικοπένιο. Τα καροτίνια, είναι τρεις ισομερείς ακόρεστοι υδρογονάνθρακες (α, β και γ καροτίνη) με τύπο $C_{40}H_{56}$. Η β-καροτίνη (Εικ. 16) υπάρχει σε αναλογία 85%, η α-καροτίνη σε 15% και η γ-καροτίνη σε ίχνη. Η

περιεκτικότητα δε του ελαιόλαδου σε β-καροτίνη κυμαίνεται από 330 - 3690 (γ/kg λάδι) (El Riachy et al., 2011).



β-καροτίνιο, C₄₀ H₅₆

Εικόνα 16. Β - καροτίνιο

2.4.7 Δι-υδροξυ-τριτερπενικές αλκοόλες

Η παρουσία ενός δι-υδροξυ πεντακυκλικού τριτερπενικού συστατικού, της ερυθροδιόλης, έχει διαπιστωθεί στο ελαιόλαδο. Ανάλυση με αέρια υγρά χρωματογραφία έδειξε ότι η ερυθροδιόλη απαντάται στο ελαιόλαδο σε ποσότητα 7,2%. Ένα άλλο δι-υδροξυ τριτερπενικό συστατικό γνωστό σαν ουβαόλη έχει εντοπιστεί, επίσης στο ελαιόλαδο (Cicerale et al., 2010). Ποσοτικός προσδιορισμός της ερυθροδιόλης και της ουβαόλης, με αέρια υγρά χρωματογραφία, αποτελεί τη βάση για τη διαφοροποίηση του ελαιόλαδου από το πυρηνέλαιο (Reboredo-Rodriguez et al., 2014).

2.4.8 4α-Μεθυλικές στερόλες

Όπως και στα άλλα φυτικά έλαια έτσι και στο ελαιόλαδο μπορεί να απομονωθεί ένα μικρό κλάσμα του οποίου η πολικότητα σε χρωματογραφία λεπτής στιβάδας μοιάζει πολύ με αυτή των στερολών. Το κλάσμα περιέχει τουλάχιστο τέσσερις μεθυλικές στερόλες, οι οποίες μπορούν να προσδιοριστούν με αέρια υγρά χρωματογραφία και φασματοφωτομετρία μάζας (Cicerale et al., 2010).

2.4.9 Χρωστικές

Στο ελαιόλαδο απαντώνται και ποικίλες χρωστικές ουσίες η κυριότερη των οποίων είναι η χλωροφύλλη. Η ουσία αυτή δίνει το χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα στο ελαιόλαδο αλλά αποτελεί και την κύρια αιτία της οξειδωτικής αλλοίωσης, αν αυτό έλθει σε επαφή με το φως (El Riachy et al., 2011). Η χλωροφύλλη υπάρχει στη μορφή της a και της b χλωροφύλλης. Η a μορφή είναι κυανοπράσινη ενώ η b κιτρινοπράσινη. Και οι δυο χλωροφύλλες περιέχουν μαγνήσιο στο μόριό τους, αποικοδομούνται εύκολα και μετατρέπονται σε φαιοφυτίνες. Η χλωροφύλλη με την επίδραση οξέων μετατρέπεται εύκολα σε φαιοφυτίνη και μαγνήσιο ενώ με σαπωνοποίηση με αλκάλια μετατρέπεται σε πράσινη χλωροφυλλίνη η οποία είναι υδατοδιαλυτή (El Riachy et al., 2011).

Η b χλωροφύλλη διαφέρει από την a στο ότι έχει αλδεϋδική ομάδα αντί μεθύλιο (CH_3) στο 3 άτομο άνθρακα. Σε φρέσκα παρθένα ελαιόλαδα το συνολικό άθροισμα της χλωροφύλλης a και b κυμαίνεται από 1 - 10ppm και της φαιοφυτίνης a και b από 0,2 - 24ppm. Με την πρόοδο της ωρίμανσης του ελαιόκαρπου μειώνεται η περιεκτικότητα σε χλωροφύλλη (Cicerale et al., 2010).

Το ελαιόλαδο παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία στην ηλιακή ακτινοβολία μεταξύ 320 και 700nm. Η εν λόγω ευαισθησία οφείλεται στις χλωροφύλλες που περιέχει, οι οποίες απορροφούν την ηλιακή ακτινοβολία σ' αυτή την περιοχή του φάσματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο φως οι χλωροφύλλες και οι φαιοφυτίνες επιταχύνουν την οξείδωση βοηθώντας στο σχηματισμό οξυγόνου απλής κατάστασης ενώ στο σκοτάδι παρουσιάζουν αντιοξειδωτική δράση (Reboredo-Rodriguez et al., 2014).

2.4.10 Φωσφολίπη

Όπως και τα άλλα λάδια έτσι και το ελαιόλαδο περιέχει μικρή ποσότητα φωσφολιπιδίων που κυμαίνεται από 40 - 135ppm. Η μεγαλύτερη ποσότητα των φωσφολιπιδίων προέρχεται από τον πυρήνα του ελαιόκαρπου. Τα φωσφολίπη που απαντώνται στο ελαιόλαδο είναι η λεκιθίνη και η κεφαλίνη. Το ελαϊκό είναι το κυριότερο οξύ που συμμετέχει στο σχηματισμό του μορίου των φωσφολιπιδίων (Cicerale et al., 2010).

2.4.11 Ιχνοστοιχεία

Τα ιχνοστοιχεία, όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, απαντώνται στο νερό, το έδαφος και τον αέρα και μεταφέρονται σε μικρές ποσότητες σε ποικίλα τρόφιμα καθώς και το ελαιόλαδο (Pera et al., 2002). Τα εν λόγω ιχνοστοιχεία είναι παρόντα στο ελαιόλαδο στο πλαίσιο διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την κατεργασία της ελιάς (μόλυνση από χαλκό) και την αποθήκευση του ελαιόλαδου (μόλυνση από χαλκό ή κάδμιο) ή με την ύπαρξη βαριάς βιομηχανίας και δρόμων ταχείας κυκλοφορίας κοντά σε καλλιέργειες ελαιόδεντρων (μόλυνση από μόλυβδο). Τα ιχνοστοιχεία, πέραν της επικινδυνότητας για την υγεία του ανθρώπου, παίρνουν μέρος σε αντιδράσεις οξειδωσης των αλυσίδων των λιπαρών οξέων, δρουν ως καταλύτες και επιφέρουν σημαντική μείωση του χρόνου ζωής του ελαιόλαδου. Συνεπώς, ο προσδιορισμός τους στο ελαιόλαδο καθίσταται επιτακτική ανάγκη για τον καθορισμό της ποιότητάς του (Minioti & Georgiou, 2008).

2.5 Ταξινόμηση φαινολικών ενώσεων στο ελαιόλαδο

Οι περισσότερες από τις φαινολικές ενώσεις που έχουν ταυτοποιηθεί στη σύνθεση του παρθένου ελαιόλαδου απαντώνται σε διάφορες συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,02 έως 600mg/kg (Parkinson & Cicerale, 2016). Οι φαινόλες που υπάρχουν στο παρθένο ελαιόλαδο, όπως η ελαιοευρωπαϊνή, η υδροξυτυροσόλη, η τυροσόλη και το καφεϊκό οξύ, όπως προαναφέρθηκε, είναι ισχυρά αντιοξειδωτικά και βοηθούν στην απομάκρυνση των ελεύθερων ριζών (Perona et al., 2010). Οι φαινόλες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο, μεταξύ των οποίων η ελαιοροπίνη, η υδροξυτυροσόλη, η τυροσόλη και το καφεϊκό οξύ είναι ισχυρά αντιοξειδωτικά και δεσμευτές των ελεύθερων ριζών (Tuck & Hayball, 2002).

Οι πολυφαινόλες παρεμβαίνουν και αναστέλλουν την οξειδωση μέσω των ελεύθερων ριζών με τους εξής τρόπους (Χίου, 2003):

- ✓ Αντιδρούν με τις ελεύθερες ρίζες που παράγονται στον οργανισμό και τις εξουδετερώνουν.
- ✓ Δρουν ως δεσμευτές των μεταλλικών ιόντων μέσω της δημιουργίας ενός χηλικού συμπλόκου με το μεταλλικό ιόν.
- ✓ Αναγεννούν τη βιταμίνη E, ένα σημαντικό αντιοξειδωτικό του οργανισμού.

Οι αλλοιώσεις του δέρματος που οφείλονται στην υπερβολική έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία και το περιβαλλοντικό stress σχετίζονται άμεσα με τις επιβλαβείς λειτουργίες των ελευθέρων ριζών που σχηματίζονται στα κύτταρα του δέρματος. Τα πολυφαινολικά συστατικά του ελαιόλαδου συγκρίθηκαν με αντιοξειδωτικά συστατικά, όπως οι τοκοφερόλες, τα οποία χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία καλλυντικών και φαρμάκων ως προς τη δυνατότητα πρόληψης των δερματικών αλλοιώσεων και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι ολικές φαινόλες έχουν τη μέγιστη δράση καταστροφής των ελεύθερων ριζών (Tuck & Hayball, 2002).

Εκτός από τις αντιοξειδωτικές ιδιότητές τους, οι φαινόλες έχουν αποδειχθεί ως βέλτιστοι αντιφλεγμονώδεις παράγοντες για πολλούς κυτταρικούς τύπους, αναστέλλοντας την παραγωγή του λευκοτριενίου B4 στο επίπεδο της 5-λιποξυγενάσης (5-LOX) και μειώνοντας την παραγωγή αντιδραστικών ριζών οξυγόνου σε λευκοκύτταρα πειραματόζωων (De la Puerta et al., 1999).

Πολλές ερευνητικές μελέτες έδειξαν ότι τα οφέλη της κατανάλωσης του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου οφείλονται κυρίως στις φαινολικές αλκοόλες και τα παράγωγά τους και συγκεκριμένα στην ελαιοκανθάλη, την ελαϊκίνη, την λιγκροσίδη αγλυκόνη και την ελαιοευρωπαϊνή, γεγονός που οδήγησε στην ονομασία των εν λόγω ενώσεων ως διατροφικών φαρμάκων (Bhooshan-Pandey, 2018).

2.5.1 Οφέλη της υδροξυτυροσόλης στην υγεία

Οι ιδιότητες της υδροξυτυροσόλης σχετίζονται με την ικανότητα του μορίου να καθαρίζει τις ελεύθερες ρίζες και να ενεργοποιεί τα ενδογενή αντιοξειδωτικά συστήματα του οργανισμού. Ειδικότερα, η υδροξυτυροσόλη διεγείρει τη μιτοχονδριακή βιοσύνθεση η οποία μειώνεται σε άτομα που πάσχουν από σακχαρώδη διαβήτη (Gorzynik-Debicka et al., 2018). Επιπλέον, είναι ικανή να αναστέλλει τόσο τις φάσεις έναρξης όσο και την προαγωγή και εξέλιξη της καρκινογένεσης, γεγονός που υποδηλώνει τις χημικο-προληπτικές ιδιότητές της απέναντι στον καρκίνο και στο πλαίσιο ερευνητικών μελετών για τον ιό της ανθρώπινης επίκτητης ανοσολογικής ανεπάρκειας (HIV), αποδείχθηκε ότι η υδροξυτυροσόλη προλαμβάνει την μόλυνση (Vilaplana-Pérez et al., 2014).

2.5.2 Οφέλη της ελαιοευρωπαϊνης στην υγεία

Η ελαιοευρωπαϊνή έχει αποδειχθεί αποτελεσματική έναντι διαφόρων στελεχών βακτηρίων, ιών, μυκήτων και επίσης της μούχλας καθώς και των παρασίτων. Τα

εκχυλίσματα φύλλων και ελιάς που περιέχουν ελαιοευρωπαϊνή αποδεδειγμένα προστατεύουν την παραγωγή β-κυττάρων ινσουλίνης (INS-1) από την επιβλαβή δράση των κυτοκινών (Gorzynik-Debicka et al., 2018).

Επιπροσθέτως, η ελαιοευρωπαϊνή συμβάλλει στη μείωση της αρτηριακής πίεσης, μειώνοντας σημαντικά τη συστολική και διαστολική αρτηριακή πίεση και κατ' επέκταση στη θεραπεία της ήπιας έως μέτριας υπέρτασης. Πέρα από την υπέρταση, η ελαιοευρωπαϊνή έχει αποδειχθεί ότι έχει καρδιοπροστατευτικές, αντιφλεγμονώδεις, αντιοξειδωτικές, αντικαρκινικές και νευροπροστατευτικές λειτουργίες. Ακόμη, αποτρέπει την τοξική συσσώρευση πρωτεϊνών που εμπλέκονται στη νόσο του Alzheimer. Αναφορικά δε με τον καρκίνο, η ελαιοευρωπαϊνή είναι ένας ισχυρός αναστολέας του ανθρώπινου υποδοχέα επιδερμικού αυξητικού παράγοντα II, μια πρωτεΐνη που συχνά υπερεκφράζεται στα καρκινικά κύτταρα του μαστού ασκώντας χημειοπροληπτική επίδραση στον καρκίνο του παχέος εντέρου (Sun et al., 2017).

2.5.3 Οφέλη του καφεϊκού οξέος στην υγεία

Το καφεϊκό οξύ ανήκει στην κατηγορία των υδροξυκιναμικών οξέων και το οποίο αποτελεί εξαιρετική πηγή αντιοξειδωτικών που διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στη σταθερότητα, τη γεύση, το χρώμα και τη διατροφική βιοδιαθεσιμότητα του ελαιόλαδου (Erukainure et al., 2018).

Γενικότερα, οι ολικές φαινόλες δύναται να επιβραδύνουν την οξείδωση των λιπιδίων, αναστέλλοντας τα στάδια έναρξης και διάδοσης και απενεργοποιώντας ή απομακρύνοντας τις ελεύθερες ρίζες. Ανάλογα με το pH του εκάστοτε ελαιόλαδου, οι ολικές φαινόλες είναι σε θέση να δεσμεύουν ρίζες υπεροξυλίου και αλκοξυλίου από διάφορα είδη οξειδωτικών λιπιδίων (Cerretani & Bendini, 2010).

2.6 Αρωματικά συστατικά του ελαιόλαδου

Το ελαιόλαδο έχει χαρακτηριστικό άρωμα και πολύ ευχάριστη γεύση, γεγονός που δικαιολογείται από την παρουσία μεγάλου αριθμού γευστικών και αρωματικών συστατικών (Αλεξάκης, 2017). Βάσει ερευνητικών μελετών, έχουν εντοπιστεί σαράντα (40) περίπου συστατικά στα οποία αποδίδεται το άρωμα του καρπού της ελιάς και στα οποία περιλαμβάνονται μια σειρά από κορεσμένες αλδεϋδες που έχουν επτά (7) μέχρι δώδεκα (12) άτομα άνθρακα, από μονο-ακόρεστες αλδεϋδες και τερπενοειδείς ενώσεις.

Επιπλέον, έχουν εντοπιστεί και άλλες δύο (2) ομάδες καθοριστικές για τις προαναφερόμενες ιδιότητες, με την πρώτη ομάδα να αποτελείται κυρίως από δεκαεπτά (17) χημικά συστατικά, πολλά από τα οποία είναι ισομετρικά και την άλλη ομάδα να περιέχει διάφορα συστατικά τα οποία παρουσιάζουν κοινά χαρακτηριστικά σε ανάλυση με φασματοφωτομετρία μάζας (Cicerale et al., 2010). Μέσα από τη χρήση αέριας χρωματογραφίας σε συνδυασμό με φασματοφωτομετρία μάζας προέκυψε ότι υπάρχουν πάνω από εβδομήντα (70) συστατικά στα οποία αποδίδεται το χαρακτηριστικό άρωμα και η ιδιαίτερη γεύση του ελαιόλαδου (Samieri et al., 2011).

Σημειώνεται ότι μόνο ορισμένα από τα πτητικά συστατικά του ελαιόλαδου συμμετέχουν στη διαμόρφωση του χαρακτηριστικού αρώματός του και κυρίως εκείνα που απαντώνται σε αξιόλογα ποσοστά (Cicerale et al., 2010). Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι, κατά την πρόοδο της ωρίμανσης του ελαιόκαρπου, παρατηρούνται εναλλαγές στη συγκέντρωση των πτητικών συστατικών. Ορισμένα συστατικά αυξάνονται ενώ άλλα μειώνονται.

Επιπροσθέτως, υπάρχουν ποσοτικές διαφορές στα πτητικά συστατικά του ελαιόκαρπου μεταξύ διαφορετικών ποικιλιών και μεταξύ διαφορετικών περιοχών. Μεγαλύτερη δε συγκέντρωση των αρωματικών συστατικών του ελαιόλαδου παρατηρείται κατά την περίοδο που ο ελαιόκαρπος αρχίζει να αλλάζει χρώμα από πράσινο-κίτρινο σε μελανώδες. Η μείωση αυτών των συστατικών εντείνεται κατά τον χρόνο της αποθήκευσης του ελαιόκαρπου εξαιτίας ενζυματικών δράσεων. Κατά τον χρόνο αυτό παρατηρείται και αύξηση σε ορισμένα συστατικά, όπως είναι οι αλκοόλες και οι υδρογονάνθρακες (Reboredo-Rodriguez et al., 2014).

Αδιαμφισβήτητα, οι έρευνες αναφορικά με τα αρωματικά συστατικά του ελαιόλαδου αποτελούν τις πιο ενδιαφέρουσες καθώς παρέχουν πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά εκείνα τα οποία προσδίδουν στο ελαιόλαδο σημαντική υπεροχή έναντι των άλλων φυτικών ελαίων (Samieri et al., 2011).

3. Ποιότητα ελαιόλαδου

3.1 Κριτήρια ποιότητας ελαιόλαδου

Η αξιολόγηση της ποιότητας του ελαιόλαδου γίνεται βάσει κριτηρίων, ήτοι η οξύτητα, η οξειδωση, το χρώμα και τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά (άρωμα και

γεύση). Ο καλύτερος τρόπος ποιοτικής ταξινόμησης του ελαιόλαδου είναι αυτός ο οποίος συνδέεται με τον έλεγχο των οργανοληπτικών του χαρακτηριστικών (Cancilla et al., 2014). Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, η οξύτητα και η οξειδωση του ελαιόλαδου εξαρτώνται τόσο από τη σύστασή του όσο και από τις διάφορες αλλοιώσεις τις οποίες υφίσταται από τον σχηματισμό του στον καρπό μέχρι την κατανάλωση (Κυριτσάκης, 2007).

3.1.1 Οξύτητα

Η οξύτητα είναι το πιο βασικό κριτήριο βαθμολόγησης και αξιολόγησης του ελαιόλαδου. Συνήθως αναγράφεται στο δοχείο συσκευασίας και εκφράζεται επί τοις %. Με βάση την τιμή της οξύτητας το ελαιόλαδο διαχωρίζεται σε φαγώσιμο, η οξύτητα του οποίου είναι μικρότερη από 3,3% και σε βιομηχανικό, με οξύτητα μεγαλύτερη από 3,3%. Επιπλέον, η οξύτητα καθορίζει την ποιοτική κατάταξη, τη διαβάθμιση καθώς και την τιμή του ελαιόλαδου. Τα λιπαρά οξέα είναι είτε ελεύθερα είτε δεσμευμένα με μια αλκοόλη, τη γλυκερόλη και τα οποία διαμορφώνουν την οξύτητα του λαδιού (Clodoveo, 2012). Ωστόσο, ένα ελαιόλαδο που έχει χαμηλή οξύτητα δεν συνεπάγεται ότι είναι και καλής ποιότητας καθώς ενδέχεται να υστερεί ως προς τα άλλα κριτήρια (Servili & Montedoro, 2002).

Ο βαθμός ανάπτυξης της οξύτητας οφείλεται και σε άλλους παράγοντες οι οποίοι δύνανται να επηρεάζουν τον καρπό από νωρίς όπως ο δάκος, το πλήγωμα του καρπού κατά τη συγκομιδή, ο χρόνος και ο τρόπος αποθήκευσης του ελαιόκαρπου, η τελική σύνθλιψη του στο ελαιοτριβείο κ.α. Η εφαρμογή καλής βιομηχανικής πρακτικής κατά τη διάρκεια παραγωγής του ελαιόλαδου έχει σαν αποτέλεσμα την παραλαβή αυτού με χαμηλή οξύτητα. Υψηλότερη οξύτητα αποκτούν τα ελαιόλαδα όταν ο ελαιόκαρπος έχει αποθηκευτεί για παρατεταμένο χρονικό διάστημα. Τα ελαιόλαδα που παρουσιάζουν υψηλή οξύτητα αλλοιώνονται πιο εύκολα και πιο γρήγορα από τα λοιπά (Visioli et al., 2002).

3.1.2 Οξειδωση

Το ελαιόλαδο, όπως και όλες οι άλλες λιπαρές ύλες οι οποίες περιέχουν ακόρεστα λιπαρά οξέα, οξειδώνεται κατά την επαφή του με το οξυγόνο. Τα προϊόντα της οξειδωσης έχουν δυσάρεστη γεύση και οσμή και επιπλέον υποβαθμίζουν την ποιότητα των λιπαρών υλών και σε μεγάλες ποσότητες, σε προχωρημένο βαθμό οξειδωσης, θεωρούνται τοξικά (Cancilla et al., 2014).

Η οξείδωση επίσης προκαλεί αλλαγή στις φυσικές ιδιότητες του ελαιόλαδου όπως είναι το ιξώδες, μείωση ή απώλεια των απαραίτητων για τον άνθρωπο βασικών λιπαρών οξέων, όπως είναι το λινελαϊκό και το λινολενικό οξύ, απώλεια των λιποδιαλυτών βιταμινών και μείωση της θρεπτικής αξίας των λιπαρών υλών (Clodoveo, 2012). Ο μηχανισμός δε της οξείδωσης περιλαμβάνει τα ακόλουθα τρία στάδια:

Εισαγωγή

Κατά το στάδιο έναρξης, η οξείδωση βαίνει με αργό ρυθμό και λόγω του ότι η κατανάλωση ατμοσφαιρικού οξυγόνου είναι σχετικά μικρή, η ανεπιθύμητη οσμή και γεύση δεν είναι ακόμη αισθητές. Ο χρόνος του αρχικού σταδίου της οξείδωσης ποικίλλει για τις διάφορες κατηγορίες λιπαρών υλών αλλά και μεταξύ λιπαρών υλών αυτής της κατηγορίας και επηρεάζεται από ποικίλους παράγοντες οι οποίοι επιδρούν στον ρυθμό της αντίδρασης (Cancilla et al., 2014).

Διάδοση

Στην παρούσα φάση η οξείδωση προχωρά με αυξημένο ρυθμό και η οσμή καθώς και η γεύση του ταγγισμένου προϊόντος είναι εμφανείς (Visioli et al., 2002).

Τερματισμός

Κατά το εν λόγω στάδιο η οξείδωση τερματίζεται καθώς τα προϊόντα τα οποία σχηματίζονται είναι αδρανή και έχουν χάσει πλέον τον χαρακτήρα των ελεύθερων ριζών που είναι απαραίτητες για να προχωρήσει η οξείδωση (Frankel, 2010).

Η εφαρμογή ορθών γεωργικών πρακτικών κατά την καλλιέργεια και τη συγκομιδή, η τήρηση ορθών πρακτικών αποθήκευσης καθώς και η εφαρμογή των κανόνων ορθής βιομηχανικής πρακτικής καθ' όλη τη διαδικασία παραγωγής του ελαιόλαδου στο ελαιοτριβείο προάγουν την παραγωγή ελαιόλαδου με χαμηλό αριθμό υπεροξειδίων.

3.1.3 Χρώμα

Το χρώμα του ελαιόλαδου αποτελεί δείκτη ποιότητας και επηρεάζεται τόσο από τον χρόνο συγκομιδής του καρπού όσο και από τον τρόπο και τις συνθήκες επεξεργασίας του στο ελαιουργείο (Frankel, 2010). Ειδικότερα, όταν ο ελαιόκαρπος είναι ακόμα άγουρος, το ελαιόλαδο έχει πράσινο χρώμα και η παρουσία της χλωροφύλλης είναι σημαντική. Καθώς προχωρά όμως η ωρίμανση, το ελαιόλαδο γίνεται φαιοπράσινο προς χρυσοκίτρινο ενώ

αργότερα όταν ο καρπός είναι υπερώριμος, το λάδι αποκτά σκούρο χρωματισμό (Visioli et al., 2002).

3.1.4 Γεύση και άρωμα

Η πικρίζουσα γεύση υποδηλώνει ελαιόλαδο που ο καρπός του μαζεύτηκε πριν ωριμάσει. Η πικρή γεύση εντείνεται κατά πολύ αν παραμείνουν φύλλα ελιάς μέσα στον ελαιόκαρπο και αλεστούν μαζί του (Servili & Montedoro, 2002). Η ευχάριστη οσμή και γεύση υποδηλώνουν ιδιαίτερα γνωρίσματα τα οποία είναι δυνατόν να οφείλονται στην περιοχή όπου καλλιεργούνται τα ελαιόδεντρα αλλά και στον τρόπο καλλιέργειας. Γενικώς το ελαιόλαδο που παράγεται με ήπιους τρόπους και σύγχρονη τεχνολογία χωρίς υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει εξαιρετικά γνωρίσματα (Frankel, 2010).

3.1.5 Νοθεία

Το ελαιόλαδο είναι εύκολο να νοθευτεί με άλλα φυτικά έλαια αλλά είναι εξαιρετικά δύσκολο να συμβεί σε τυποποιημένο ελαιόλαδο που φέρει συγκεκριμένη ονομασία καθώς και τα στοιχεία του τυποποιητή. Ωστόσο, οι πιο συχνές νοθείες που έχουν παρατηρηθεί είναι αυτές που γίνονται με φτηνά σπορέλαια. Το φαινόμενο της νόθευσης με ζωικά λίπη είναι σπάνιο όπως και το φαινόμενο της νόθευσης με εστέρες (Servili & Montedoro, 2002).

3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα του ελαιόλαδου

Η ποιότητα του ελαιόλαδου συνδέεται άμεσα με παράγοντες οι οποίοι παρεμβάλλονται στα στάδια που αφορούν τον σχηματισμό του ελαιόλαδου στον καρπό, τον χρόνο συγκομιδής του ελαιόκαρπου, τον χρόνο αποθήκευσης και διατήρησής του, την επεξεργασία του ελαιόκαρπου στο ελαιουργείο και τον χρόνο αποθήκευσης και διατήρησης του ελαιόλαδου (Frankel, 2010).

Επιπλέον, παράγοντες όπως η ποικιλία και οι κλιματολογικές και εδαφολογικές συνθήκες της εκάστοτε περιοχής επιδρούν στην ποιότητα και τη χημική σύνθεση του ελαιόλαδου που σχηματίζεται στον ελαιόκαρπο (Grigg, 2001). Ειδικότερα, η ποικιλία του ελαιόκαρπου βρίσκεται σε άμεση σχέση με την ποιότητα του ελαιόλαδου και ιδιαίτερα με τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά (Lavelli, 2002). Βάσει αναλύσεων των ποικιλιών Arbequina, Coratina, Κορωνέικη και Pictual (Aparicio et al., 2013), καταγράφηκαν οι εξής χημικές ιδιότητες (Πίν. 3):

Πίνακας 3. Χημικές ιδιότητες ποικιλιών ελιάς

Ποικιλίες ελιάς	Χημικές Ιδιότητες
<i>Arbequina</i>	Υψηλές συγκεντρώσεις στις κύριες στερόλες, σε λινελαϊκό οξύ και χαμηλές συγκεντρώσεις σε ελαϊκό οξύ.
<i>Coratina</i>	Υψηλές συγκεντρώσεις σε φαινόλες, μεθυλεστέρες και τριτερπενικές αλκοόλες και χαμηλές συγκεντρώσεις σε ελαϊκό οξύ.
<i>Picual</i>	Χαμηλή συγκέντρωση σε τριτερπενικό οξύ και σε λινελαϊκό οξύ.
<i>Κορωνέικη</i>	Υψηλές συγκεντρώσεις σε όλες σχεδόν τις αλειφατικές αλκοόλες και στα λιπαρά οξέα, λινελαϊκό και αραχιδικό.

Η ωρίμανση του ελαιόκαρπου έχει επίσης σημαντικό ρόλο στην τελική ποιότητα του ελαιόλαδου επειδή η συσσώρευση των λιπαρών οξέων αυξάνεται όπως και η απόδοση σε λάδι (Aparicio et al., 2013) Ανάλογα με το στάδιο ωρίμανσης του ελαιόκαρπου, παράγεται ελαιόλαδο με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά που το προσδιορίζουν (Πίν. 4):

Πίνακας 4. Χαρακτηριστικά ελαιόκαρπου βάσει σταδίου ανάπτυξης

Στάδιο ωρίμανσης του καρπού	Χαρακτηριστικά
<u>Πρώτο στάδιο:</u> Άγουρος ελαιόκαρπος	Χρώμα πράσινο, σκληρός και άγουρος. Το λάδι που παράγει είναι συνήθως πικρό και πικάντικο λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε φαινόλες και βαθύ πράσινο λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε χλωροφύλλες.
<u>Ενδιάμεσο στάδιο ωρίμανσης:</u> Μετάβαση από άγουρο σε ώριμο ελαιόκαρπο	Ο ελαιόκαρπος, καθώς ωριμάζει, αλλάζει τον χρωματισμό του από πράσινο σε κιτρινοπράσινο. Θεωρείται το ιδανικό στάδιο για συγκομιδή με σκοπό την παραγωγή λαδιού. Το λάδι είναι φρουτώδες, λίγο πικρό και λίγο πικάντικο. Έχει μέγιστη ποσότητα σε φαινόλες και μέγιστη απόδοση.
<u>Τελευταίο στάδιο:</u> Ωριμος ελαιόκαρπος	Το χρώμα πλέον γίνεται μαύρο. Οι φαινόλες και οι χλωροφύλλες μειώνονται και αυξάνονται τα καροτένια. Το λάδι χαρακτηρίζεται ως γλυκό, έχει χρώμα χρυσαφί, είναι λιγότερο πικρό και πικάντικο και δεν είναι σταθερό (Sibbett et al., 2005).

Το κλίμα της περιοχής όπου καλλιεργείται η ελιά επηρεάζει, επίσης, τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιόλαδου. Ελιές που καλλιεργούνται σε ορεινές περιοχές παράγουν λάδι με ιδιαίτερα ευχάριστη γεύση σε σύγκριση με εκείνα των πεδινών περιοχών. Γενικά, σε περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια, η παρουσία των αρωματικών συστατικών είναι μεγάλη και η ποιότητα του ελαιόλαδου εκλεκτή (Κυριτσάκης, 2007). Επιπλέον, σε θερμότερα κλίματα, το παραγόμενο ελαιόλαδο έχει χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε ελαϊκό οξύ και υψηλότερες σε παλμιτικό, λινελαϊκό και σε μερικές περιπτώσεις α-λινολενικό οξύ.

Πολλές ερευνητικές μελέτες έχουν επισημάνει την επίδραση που ασκεί το υψόμετρο στη χημική σύνθεση του ελαιόλαδου. Ειδικότερα, τα ελαιόλαδα που προέρχονται από ελαιώνες που καλλιεργούνται σε χαμηλά ύψη έχουν υψηλές περιεκτικότητες σε στερόλες, τοκοφερόλες, φαινόλες και χαμηλές περιεκτικότητες σε χλωροφύλλες και ακόρεστα

λιπαρά οξέα σε σύγκριση με τα ελαιόλαδα που προέρχονται από ελαιώνες που καλλιεργούνται σε βουνά (Aparicio et al., 2013).

Η σύσταση του εδάφους όπου καλλιεργείται η ελιά επηρεάζει σημαντικά τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιόλαδου. Σε εδάφη ξηρά και ασβεστολιθικά τα ελαιόδεντρα δίνουν ελαιόλαδο πλουσιότερο σε αρωματικά συστατικά από ότι σε εδάφη υγρά και αργιλώδη. Εδάφη πλούσια σε φωσφόρο και κάλιο επιταχύνουν την ωρίμανση του ελαιόκαρπου και βελτιώνουν αισθητά την ποιότητα του ελαιόλαδου. Γενικότερα, στα αργιλώδη εδάφη οι ελιές δίνουν παχύρευστο ελαιόλαδο σε αντίθεση με τα ασβεστολιθικά εδάφη όπου το ελαιόλαδο που παράγεται είναι απλά ρευστό (Lavelli, 2002). Ακόμη, η συγκέντρωση του άλατος στο έδαφος επηρεάζει τη χημική σύνθεση του ελαιόλαδου. Η συγκέντρωση των αλειφατικών και τριτερπενικών αλκοολών, όπως η αναλογία λινελαϊκού/λινολενικού οξέος αυξάνονται σημαντικά όταν το έδαφος περιέχει αλάτι (Aparicio et al., 2013).

4. Κανόνες εμπορίας και επισήμανσης ελαιόλαδου

Βάσει της οδηγίας 2000/13/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου για την προσέγγιση των νομοθεσιών των κρατών μελών σχετικά με την επισήμανση, την παρουσίαση και την διαφήμιση των τροφίμων και των Κανονισμών της Ευρωπαϊκής Επιτροπής (1019/2002, 2104/2022 και 2105/2022) για τα χαρακτηριστικά, τις μεθόδους ανάλυσης και τα πρότυπα εμπορίας του ελαιόλαδου, προσδιορίζεται το ρυθμιστικό πλαίσιο που διασφαλίζει τη γνησιότητα και την ποιότητα του προϊόντος σύμφωνα με τα φυσικοχημικά και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του.

4.1 Επισήμανση ελαιόλαδου

Από τους ανωτέρω Κανονισμούς προκύπτουν οι υποχρεωτικές ενδείξεις που πρέπει να αναγράφονται στη συσκευασία του ελαιόλαδου που διακινείται στο στάδιο του λιανικού εμπορίου είναι οι ακόλουθες (ΕΦΕΤ, 2015):

- *Ονομασία πώλησης του προϊόντος*

Αναγράφεται η γενική ονομασία του προϊόντος και δεν είναι δυνατό να αντικατασταθεί με οποιοδήποτε εμπορικό ή βιομηχανικό σήμα ή με οποιαδήποτε εμπορική ονομασία. Επιπλέον, απαγορεύεται μόνο η αναγραφή της λέξης ελαιόλαδο ως ονομασία πώλησης.

- *Πληροφορίες για την κατηγορία του ελαιόλαδου*

Οι πληροφορίες αφορούν στον τρόπο και στις μεθόδους παραγωγής του ελαιόλαδου.

- *Προσδιορισμός της καταγωγής*

Ως «προσδιορισμός της καταγωγής» θεωρείται η ένδειξη ενός γεωγραφικού ονόματος επί της συσκευασίας ή επί της ετικέτας που συνδέεται με αυτό. Η ένδειξη αυτή αναγράφεται μόνο για το «εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο» και το «παρθένο ελαιόλαδο».

- *Καθαρή ποσότητα του περιεχομένου ελαιόλαδου εκφρασμένη σε μονάδες όγκου*
- *Όνομα ή εμπορική επωνυμία και διεύθυνση του υπευθύνου επιχείρησης τροφίμων.*
- *Ημερομηνία ελάχιστης διατηρησιμότητας του προϊόντος*

Δεδομένου ότι η διατηρησιμότητα του ελαιόλαδου είναι μεγαλύτερη από 3 μήνες, αλλά συνήθως όχι μεγαλύτερη από 18 μήνες, επιβάλλεται η αναγραφή του μήνα και του έτους λήξης της προθεσμίας κατανάλωσής του, ως «ανάλωση κατά προτίμηση πριν από το τέλος...»

- *Αριθμός παρτίδας*

Η ένδειξη παρτίδας είναι προαιρετική στην περίπτωση που η ημερομηνία ελάχιστης διατηρησιμότητας συμπεριλαμβάνει ένδειξη σαφή και κατά σειρά της ημέρας, του μήνα και του έτους. Ωστόσο, σε κάθε περίπτωση θα πρέπει να διασφαλίζεται η ιχνηλασιμότητα του προϊόντος.

- *Συνθήκες διατήρησης των ελαίων μακριά από το φως και τη θερμότητα*
- *Αλφαριθμητικός κωδικός έγκρισης*

Όλες οι επιχειρήσεις τυποποίησης και συσκευασίας παρθένων ελαιολάδων, ελαιολάδων και πυρηνελαίων υποχρεούνται να εγκρίνονται και να εφοδιάζονται με αλφαριθμητικό αριθμό αναγνώρισης από το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων. Η ένδειξη αυτή θα πρέπει να αναγράφεται υποχρεωτικά μαζί με την αναγραφή της καταγωγής στις περιπτώσεις των έξτρα παρθένων και παρθένων ελαιολάδων.

5. Τρόπος επεξεργασίας της ελιάς και επίδραση στη σύσταση του ελαιόλαδου

Οι ποικιλίες των δέντρων, οι συνθήκες καλλιέργειάς τους και οι τεχνικές που λαμβάνουν χώρα για την παραγωγή του ελαιόλαδου αποτελούν τους βασικούς παράγοντες για την ποιότητά του, επηρεάζοντας τη σύστασή του και κατ' επέκταση τόσο τα ποιοτικά όσο και τα ποσοτικά χαρακτηριστικά του (Romani et al., 2019).

Η βέλτιστη συγκομιδή είναι εκείνη όπου δεν τραυματίζεται ο ελαιόκαρπος και πρέπει να γίνεται στη σωστή στιγμή και συγκεκριμένα στο άριστο στάδιο ωρίμανσης το οποίο συνδέεται με την καλύτερη ποιότητα του ελαιόλαδου και τη μεγαλύτερη ελαιοπεριεκτικότητα. Η πολύ πρόωμη συγκομιδή έχει ως αποτέλεσμα λίγη ποσότητα και όχι και τόσο καλή ποιότητα ελαιόλαδου ενώ η καθυστέρηση της συγκομιδής επιφέρει παραλαβή υποβαθμισμένης ποιότητας ελαιόλαδου (Gutierrez et al., 1999).

Υπάρχουν όμως τεχνικές που εφαρμόζονται με σκοπό τη μείωση του κόστους παραγωγής, όπως η πτώση των καρπών στο έδαφος και οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας του ελαιόλαδου και την επίδραση της σύστασής του καθώς επιφέρουν την αύξηση της οξύτητάς του. Μετά από έναν σωστό τρόπο συγκομιδής, οι ελιές θα πρέπει να μεταφέρονται σε χαμηλά και καλά αεριζόμενα κοντέινερ και να αλέθονται αμέσως καθώς η παρατεταμένη αποθήκευσή τους δύναται να μειώσει την ποιότητα του ελαιόλαδου διότι λαμβάνουν χώρα διαδικασίες ζύμωσης και οξείδωσης οι οποίες περιορίζουν την περιεκτικότητά του σε φλαβονοειδή. Ο καρπός από τη στιγμή που θα συγκομιστεί από το δέντρο μέχρι τη στιγμή της επεξεργασίας είναι ζωντανός και εξακολουθεί να αναπνέει εκλύοντας σημαντικά ποσά θερμότητας που ανεβάζουν τη θερμοκρασία του διευκολύνοντας την αλλοίωση από μικροοργανισμούς.

5.1 Εξαγωγή ελαιόλαδου

Το έλαιο στους καρπούς της ελιάς βρίσκεται επί το πλείστον στα κύτταρα του μεσοκαρπίου και σε μικρότερο βαθμό μέσα στο κυτταρόπλασμα με τη μορφή μικρών λιπιδικών εγκλεισμάτων. Το έλαιο που εξάγεται με μηχανικά μέσα πρέπει να απελευθερώνεται από τους ιστούς με τέτοιο τρόπο ώστε τα σταγονίδια να μπορούν να συγχωνευθούν σε μεγαλύτερες σταγόνες. Η μάλαξη αποτελεί μια θεμελιώδη διαδικασία για την αύξηση της απόδοσης του ελαιόλαδου και αποσκοπεί στην ενίσχυση του αποτελέσματος της θραύσης του ελαιόκαρπου και τη δημιουργία μιας ομοιόμορφης

ελαιόμαζας. Στο πλαίσιο της εν λόγω διαδικασίας διασπάται το γαλάκτωμα ελαίου/νερού ώστε τα σταγονίδια ελαίου να ενωθούν για να σχηματίσουν μεγαλύτερες σταγόνες. Η ελαιόπαστα περιέχει ελαιώδη χυμό που προέρχεται από τη συνένωση των μικρών σταγονιδίων ελαιόλαδου, κομματάκια από το ξυλώδες ενδοκάρπιο (πυρήνα), φυτικά υγρά και άλλα συστατικά όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, ιχνοστοιχεία κλπ. Ο μαλακτήρας κατά την διάρκεια της μάλαξης θα πρέπει να είναι κλειστός ώστε να αποφεύγεται η απώλεια σε αρωματικά συστατικά και η οξειδωτική τάγγιση (Pettrakis, 2006).

Οι ελαιοπαραγωγοί, στην προσπάθειά τους να προσφέρουν στους καταναλωτές ένα διαυγές ελαιόλαδο, επιταχύνουν την αποσταθεροποίηση του γαλακτώματος με περαιτέρω φυγοκέντρωση και διήθηση. Πρόκειται για έναν μακροσκοπικό διαχωρισμό φάσεων, των υδρόφοβων τριγλυκεριδίων από την υδατική φάση και τις μέσα σε αυτή διαλυτοποιημένες υδρόφιλες ουσίες και αυτή η διαδικασία επηρεάζει τη σταθερότητα του ελαιόλαδου λόγω του ότι η οξείδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων συναντά λιγότερους παρεμποδιστές.

Ο διαχωρισμός του ελαιόλαδου από την ελαιοζύμη, δηλαδή ο διαχωρισμός από τη στερεή και την υγρή φάση, αφορά στη μηχανική εκχύλισή του και η οποία γίνεται με τρεις τεχνολογίες, την πίεση, τη φυγοκέντρωση ή την επιλεκτική διήθηση (Gunstone & Harwood, 2007).

✓ Πίεση

Τα συστήματα πίεσης της ελαιόμαζας αποτελούν την παλαιότερη μέθοδο εξαγωγής ελαιόλαδου. Στα υδραυλικά πιεστήρια (Εικ. 17), γνωστά και ως κλασικά καθώς χρησιμοποιούνται στα κλασικού τύπου ελαιοτριβεία, με την μέθοδο της πίεσης διαχωρίζεται η ρευστή φάση, λάδι και απόνερα ενώ ο ελαιοπυρήνας παραμένει στα διαφράγματα. Με την χρήση της εν λόγω μεθόδου εξαγονται ελαιόλαδα υψηλής ποιότητας λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας που χρησιμοποιείται κατά την διάρκεια της.

Αν και αποφεύγεται το στάδιο της μάλαξης της ελαιόμαζας με προσθήκη νερού με σκοπό την αύξηση της απόδοσης του ελαιόλαδου, ωστόσο επιβαρύνονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του λόγω της διάλυσης εν θερμώ χρωστικών και άλλων ξένων ουσιών. Επιπλέον, τα φίλτρα μπορεί εύκολα να μολυνθούν εισάγοντας ελαττώματα ζύμωσης και οξείδωσης μέσα στο λάδι (Λοϊζίδης, 2009).



Εικόνα 17. Παραδοσιακά υδραυλικά πιεστήρια

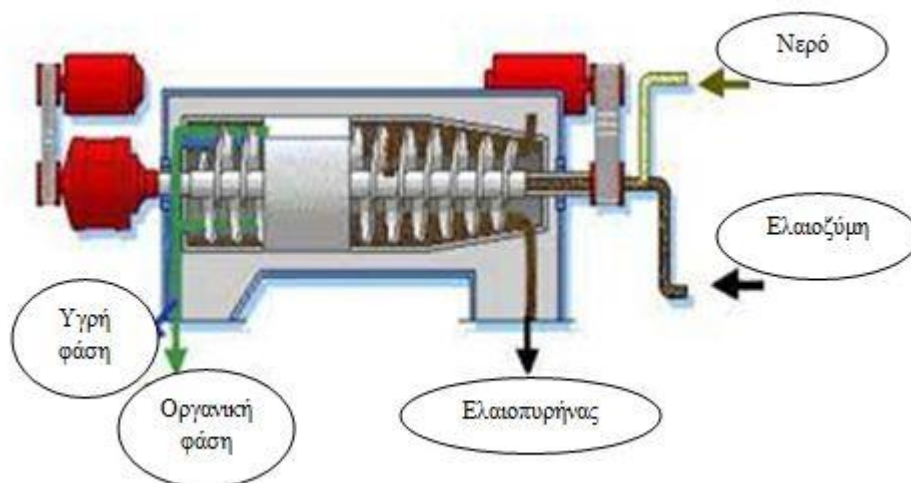
✓ *Φυγοκέντρωση*

Η φυγοκέντρωση είναι μια νέα μέθοδος διαχωρισμού του ελαιόλαδου από την ελαιόπαστα και βασίζεται στην αρχή ότι οποιαδήποτε μη αναμίξιμα υγρά με διαφορετικές πυκνότητες τείνουν να διαχωριστούν στα συστατικά τους λόγω της εξάρτησης της δύναμης της βαρύτητας από την πυκνότητα των υγρών (Ortega-Rivas, 2012). Κατά το πέρασμα της ελαιόπαστας από τον φυγοκεντρητή οριζόντιας ή κάθετης διάταξης τα συστατικά αυτά διαχωρίζονται μεταξύ τους και τελικά παραλαμβάνεται το καθένα χωριστά.

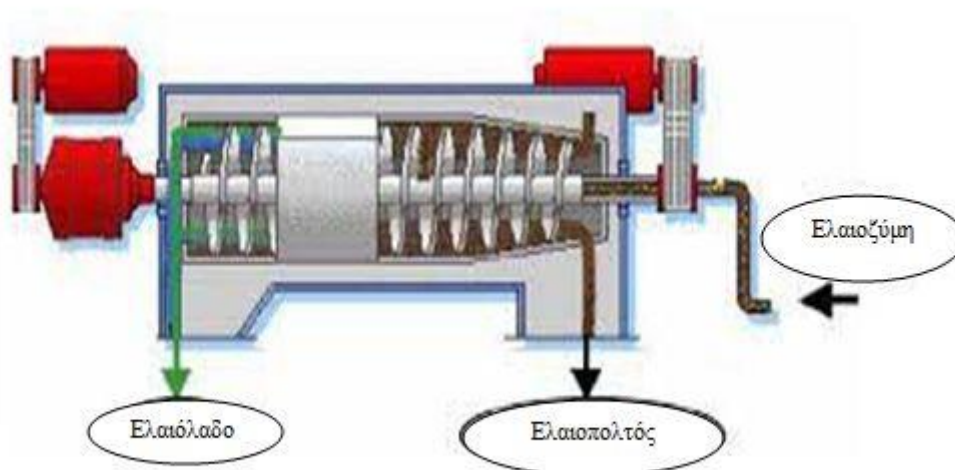
Το φυγοκεντρικό σύστημα είναι τριφασικό ή διφασικό, με την πλειονότητα των ελαιουργείων να είναι φυγοκεντρικά τριών φάσεων. Η φυγοκέντρωση τριών φάσεων (Εικ. 18) αποτελεί ένα σύστημα συνεχούς λειτουργίας κατά την οποία η ελαιόπαστα περνάει από έναν τριφασικό φυγοκεντρικό διαχωριστήρα και μερικές φορές απαιτεί την προσθήκη νερού στην ελαιόμαζα σε θερμοκρασία 20-30°C που δύναται να επηρεάσει την ποιότητα του ελαιόλαδου και την περιεκτικότητά του σε αντιοξειδωτικά και ολικές φαινόλες (Garcia et al., 2005).

Το διφασικό φυγοκεντρικό σύστημα (Εικ. 19) αποτελεί μια μεταγενέστερη παραλλαγή της μεθόδου τριών φάσεων και αναπτύχθηκε με σκοπό τη μείωση παραγωγής

αποβλήτων κατά την παράγωγη ελαιόλαδου. Στο πλαίσιο της λειτουργίας του δεν προστίθεται νερό ή προστίθεται λίγο με αποτέλεσμα το εξαγόμενο ελαιόλαδο να έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες, να έχει πιο φρουτώδη γεύση, υψηλότερη πικρότητα και οξύτητα και μικρότερη γλυκύτητα.



Εικόνα 18. Τριφασικός διαχωριστήρας



Εικόνα 19. Διφασικός διαχωριστήρας

✓ *Εκλεκτική διήθηση (SINOLEA)*

Η εν λόγω μέθοδος βασίζεται στην φυσική αρχή της διαφορετικής επιφανειακής τάσης λόγω διαφορετικής μοριακής συνοχής μεταξύ ελαίου και φυτικών υγρών. Το σύστημα αποτελείται από 6.000 περίπου μεταλλικά ελάσματα από ειδικό μέταλλο, τα οποία στηρίζονται πάνω σε μια βάση που κινείται αργά και τα οδηγεί να εισχωρήσουν μέσα στην ελαιοζύμη. Καθώς αποσύρονται από την ελαιοζύμη παρασύρουν χιλιάδες μικρά ελαιοσταγονίδια αφήνοντας το έλαιο να συλλεχθεί καθώς στάζει. Το ελαιόλαδο που λαμβάνεται από τα ελαιοτριβεία τύπου SINOLEA είναι πολύ καλής ποιότητας καθώς το έλαιο εξάγεται χωρίς την προσθήκη ζεστού νερού διατηρώντας με τον τρόπο αυτό όλα τα αρωματικά χαρακτηριστικά του και έχοντας υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες (Al-Otoom, 2014).

5.2 Αποθήκευση ελαιόλαδου

Το ελαιόλαδο μπορεί να διατηρηθεί περισσότερο από κάθε άλλο βρώσιμο έλαιο και όταν αποθηκευτεί σε κατάλληλες συνθήκες διατηρείται για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς να υποστεί τάγγιση ή να οξειδωθεί. Ειδικότερα, τα υψηλής ποιότητας ελαιόλαδα που είναι πλούσια σε πολυφαινόλες επιμηκύνουν σημαντικά τον χρόνο ζωής τους. Συνεπώς, το περιβάλλον αποθήκευσης και τα χαρακτηριστικά του συμβάλλουν στη διάρκεια ζωής του.

Κατά το στάδιο της αποθήκευσης πρέπει να λαμβάνεται η θερμοκρασία και να αποφεύγεται η επαφή του ελαιόλαδου με νερό και στερεά συστατικά για την αποφυγή ανεπιθύμητων λιπολυτικών ή οξειδωτικών αντιδράσεων. Ειδικότερα, το ελαιόλαδο αποθηκεύεται σε κυλινδρικές δεξαμενές από ανοξείδωτο χάλυβα και τοποθετείται σε δροσερό και σκοτεινό μέρος, όπου η θερμοκρασία είναι χαμηλή και σταθερή και συγκεκριμένα στους 10 - 15°C. Ο χάλυβας είναι ένα υλικό αδιαπέραστο από το έλαιο και το εσωτερικό του είναι αδρανές, γεγονός που αποτρέπει την απορρόφηση οσμών ή άλλων ουσιών που επιταχύνουν την οξείδωση. Οι συνθήκες που πρέπει να εξασφαλίζονται αφορούν στην αποφυγή επαφής του προϊόντος με το φως και ιδιαίτερα τον ήλιο, το οξυγόνο, την υψηλή θερμοκρασία, την υγρασία και τα ιόντα μετάλλων κυρίως ιόντα σιδήρου και χαλκού. Επισημαίνεται ότι η χρήση πλαστικών δοχείων ή σωληνώσεων χωρίς πιστοποιητικό απαλλαγής από φθαλικούς εστέρες απαγορεύεται για την αποφυγή επιμολύνσεων (Miller et al., 1993).

5.3 Σύστημα βιώσιμης επεξεργασίας ελαιόλαδου - Επισκόπηση της αξίας βελτιστοποίησης

Στη βιομηχανία ελαιόλαδου υπάρχει μια τάση εξέλιξης των τεχνολογιών επεξεργασίας με σκοπό την ενίσχυση τόσο της ποιότητας όσο και της εξαγωγής του. Ένα τυπικό παράδειγμα είναι η αντικατάσταση του τριφασικού συστήματος φυγοκέντρησης από το διφασικό, η οποία αναφέρεται ότι είναι πιο αποτελεσματική στην αύξηση της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών καθώς και φαινολικών ενώσεων όπως η ελευρωπαΐνη, η υδροξυτοροσόλη και η τυροσόλη (Markhali, 2021).

Ωστόσο, οι τρέχουσες εξελίξεις των τεχνολογιών επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ελαιόλαδου μπορεί να μην είναι επαρκείς, αν και το παρθένο ελαιόλαδο είναι ενδογενώς άφθονο σε βιοδραστικές ενώσεις. Δεδομένου του πλούτου των ακόρεστων λιπαρών οξέων (Li & Wang, 2018), η οξείδωση του ελαίου κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας π.χ. ως αποτέλεσμα της παρατεταμένης αποθήκευσης και της έκθεσης στο φως είναι συχνά αναμενόμενη και η οποία με τη σειρά της προκαλεί την υποβάθμιση των ενδογενών φαινολών (Caronio et al., 2005)

Επιπλέον, ορισμένες φαινόλες είναι εγγενώς πιο πιθανό να μειωθούν στο πλαίσιο διαφόρων σταδίων επεξεργασίας, όπως συμβαίνει με την αποσύνθεση της ελευρωπαΐνης όταν αυξάνεται η θερμοκρασία. Πολλές είναι οι ερευνητικές μελέτες που έχουν παρουσιάσει διάφορες μεθόδους για την αντιμετώπιση της οξειδωτικής υποβάθμισης του ελαιόλαδου, όπως επί παραδείγματι η προσθήκη φύλλων ελιάς πριν από το στάδιο της σύνθλιψης για την ενίσχυση της ποιότητας του ελαιόλαδου. Αξίζει να επισημανθεί ότι κάθε ομάδα φαινολικών ενώσεων επηρεάζεται διαφορετικά κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του ελαιόλαδου (Dianantakos et al., 2020). Συνεπώς, ορισμένοι παράμετροι, όπως η θερμοκρασία μάλαξης, μπορεί να συσχετιστούν ευνοϊκά με την αύξηση ορισμένων ολικών φαινολών αλλά αυτό μπορεί να μην ισχύει για την παραγωγή παρθένου ελαιόλαδου, η ποιότητα και η σύνθεση του οποίου επηρεάζεται αρνητικά με την άνοδο της θερμοκρασίας (De Torres et al., 2018).

Πιθανές λύσεις για την αναβάθμιση της διαδικασίας της μάλαξης είναι: α) η συμπερίληψη χημικών βοηθημάτων, όπως τα πτητικά και κυτταρολυολυτικά ένζυμα που μπορούν να βοηθήσουν στη ρήξη της κυτταρικής δομής και στην απελευθέρωση των φαινολών στο κλάσμα του πετρελαίου (Ghanbari et al., 2012) και β) η επεξεργασία της

ελαιόπαστας μέσα από την υιοθέτηση αναδυόμενων τεχνολογιών κατά το στάδιο της μάλαξης, όπως θέρμανση με μικροκύματα, τεχνολογίες υπερήχων και υψηλής πίεσης με απώτερο σκοπό την αποτελεσματική και σωστή εξαγωγή του ελαίου (Pérez et al., 2021). Οι Puértolas και De Marañón (2015), στο πλαίσιο της ερευνητικής τους μελέτης σχετικά με την επεξεργασία της ελαιόπαστας, χρησιμοποίησαν παλμικό ηλεκτρικό πεδίο κατά το στάδιο της μάλαξης και κατέγραψαν αύξηση στη συγκέντρωση των ολικών φαινολών καθώς και υψηλά ποσοστά απόδοσης του εκχυλισμένου ελαιόλαδου σε σύγκριση με δείγματα που δεν έλαβαν τη σχετική μεταχείριση.

Η ποιότητα και η μοναδικότητα του ελαιόλαδου καθορίζονται κυρίως από γενετικούς και κλιματικούς παράγοντες οι οποίοι μπορούν να οριστούν ως «κύριοι παράγοντες». Η επίδραση της ποικιλίας στο προφίλ του ελαιόλαδου εξαρτάται από τη δραστηριότητα των ενζύμων που εμπλέκονται σε διάφορες οδούς, κυρίως της λιποξυγενάσης, η οποία είναι γενετικά προκαθορισμένη. Οι κλιματικοί παράγοντες εξαρτώνται από περιβαλλοντικές συνθήκες όπως ο τύπος και η δομή των εδαφών και από κλιματολογικές, όπως η θερμοκρασία και η βροχόπτωση.

Εκτός από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική σύνθεση του ελαιόλαδου υπάρχουν και οι λεγόμενοι «δευτερεύοντες» που γενικότερα εξαρτώνται από τους παραγωγούς. Μεταξύ αυτών των δευτερευόντων παραγόντων αναφέρονται η άρδευση, η λίπανση και η μέθοδος συγκομιδής, η επεξεργασία και η αποθήκευση που δύναται να διαφοροποιήσουν τη σύνθεση του ελαιόλαδου.

Σημαντικό πεδίο ενδιαφέροντος αποτελεί η επίδραση της ωρίμανσης του καρπού της ελιάς στη σύνθεση του ελαιόλαδου στο πλαίσιο της οποίας λαμβάνουν χώρα ποικίλες αλλαγές που επηρεάζουν το βάρος, την αναλογία πολτού/πυρήνα, το χρώμα, τη χημική σύνθεση, τη συσσώρευση ελαίου και τη δραστηριότητα των ενζύμων. Όλες αυτές οι αλλαγές με τη σειρά τους επιδρούν άμεσα στις οργανοληπτικές και χημικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος του ελαιόλαδου (D' Imperio et al., 2010).

Γενικότερα, τα αντιοξειδωτικά, οι πτητικές ενώσεις και οι σχετικές παράμετροι μειώνονται κατά την ωρίμανση. Μείωση υφίστανται και τα λιπαρά οξέα και ειδικότερα μειώνονται οι ποσότητες των παλμιτικών, των στεατικών και των λινολενικών λιπαρών οξέων ενώ οι ποσότητες του ελαϊκού και του λινελαϊκού οξέος αυξάνονται. Επιπλέον, η επιλογή του χρόνου και της μεθόδου συγκομιδής μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό αφενός την

ποιότητα και την ποσότητα του ελαιόλαδου αφετέρου την παραγωγή του επόμενου έτους και την οικονομική απόδοση (D' Imperio et al., 2010).

Εν κατακλείδι, η αξία του ελαιόλαδου έχει εκτιμηθεί παγκοσμίως διατροφικά και οικονομικά. Ωστόσο, η διατήρηση των θρεπτικών χαρακτηριστικών του και κατ' επέκταση της ποιότητάς του εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την παρουσία των φαινολών καθώς και από την ύπαρξη ευνοϊκών παραμέτρων κατά την επεξεργασία και την αποθήκευσή του. Η ενσωμάτωση δε βοηθητικών μέσων που βασίζονται σε πράσινες τεχνολογίες βοηθά στην υπερπήδηση των μειονεκτημάτων που ενυπάρχουν στα διάφορα στάδια επεξεργασίας της ελιάς.

6. Διατροφική αξία ελαιόλαδου

Το παρθένο ελαιόλαδο θεωρείται ένα από τα πολλά υγιή συστατικά που σχετίζονται με τη μεσογειακή διατροφή (Parkinson & Ciceralo, 2016). Όπως τεκμηριώνεται από πολλές δημοσιευμένες μελέτες της τελευταίας δεκαετίας, οι περισσότερες από τις ευεργετικές επιδράσεις της μεσογειακής δίαιτας στην προώθηση της ανθρώπινης υγείας μπορούν να αποδοθούν στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο (Εικ. 20). Το ελαιόλαδο είναι μία πολύ πλούσια πηγή αντιοξειδωτικών ουσιών περιέχοντας προβιταμίνη Α, βιταμίνη Ε, και πολυφαινόλες. Το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο ψυχρής εκθλίψεως, αποτελεί την πλουσιότερη πηγή σε σύγκριση με άλλα ελαιόλαδα ή ακόμα άλλα λίπη και έλαια (Reboredo-Rodríguez et al., 2014).

Στην πραγματικότητα, έχει αποδειχθεί ότι μέσω της συστηματικής κατανάλωσης ελαιόλαδου μπορεί α) να μειωθεί η οξείδωση των λιπιδίων και του DNA και η φλεγμονή β) να βελτιωθεί το προφίλ των λιπιδίων, η αντίσταση στην ινσουλίνη καθώς και η ενδοθηλιακή δυσλειτουργία, και γ) να μειωθεί η αρτηριακή πίεση που παρουσιάζουν οι υπερτασικοί ασθενείς. Συνεπώς, το ελαιόλαδο μπορεί να δράσει προστατευτικά τόσο απέναντι στις καρδιαγγειακές όσο και στις μεταβολικές διαταραχές (De Santis et al., 2019).

Ιστορικά και σε βάθος αιώνων το ελαιόλαδο έχει αναγνωριστεί ως η κύρια πηγή διατροφικής ενέργειας και συμβάλλει θετικά στην πρόληψη κάποιων ασθενειών, όπως η στεφανιαία νόσος (Gunstone, 2011) και ο καρκίνος (International Olive Council, 2019). Επιπλέον, οι θεραπευτικές ιδιότητες του «υγρού χρυσού», όπως το αποκαλούσε ο Όμηρος,

είχαν ήδη αναγνωρισθεί από γιατρούς της αρχαιότητας όπως ο Ιπποκράτης, ο Γαληνός και ο Διοσκουρίδης (Caramia et al., 2012).



Εικόνα 20. Διατροφική πυραμίδα

6.1 Η προσφορά των πολυφαινολών στην υγεία

Το ελαιόλαδο, ως ένα σημαντικό κομμάτι της διατροφής των Μεσογειακών λαών, αποτελεί μια πολύτιμη πηγή φυσικών φαινολικών αντιοξειδωτικών (Briante et al., 2003). Πλείστες ερευνών καταδεικνύουν τον σημαντικό ρόλο που διαδραματίζει το ελαιόλαδο στην προστασία του ανθρώπινου οργανισμού από καρδιοπάθειες (Stark & Madar, 2002), νοητικές δυσλειτουργίες, όπως το Alzheimer (Scarmeas et al., 2006), καρκίνο του παχέος εντέρου (Braga et al., 1998) και άλλες ασθένειες. Οι ευεργετικές αυτές επιδράσεις του ελαιόλαδου στην ανθρώπινη υγεία αποδίδονται τόσο στα μονοακόρεστα και ακόρεστα λιπαρά οξέα όσο και σε μια στις ολικές φαινόλες (Cioffi et al., 2009). Οι κυριότερες δράσεις των πολυφαινολών είναι οι ακόλουθες:

❖ *Αντιοξειδωτική δράση*

Οι πολυφαινόλες, λόγω του ότι έχουν ορθο-διφαινολική, κατεχολική δομή στο μόριο τους, παρουσιάζουν αντιοξειδωτική δράση λειτουργώντας ως δεσμευτές των ελευθέρων ριζών ή ως αποδομητές αλυσιδωτών οξειδωτικών αντιδράσεων. Η δράση τους αυτή εκδηλώνεται με την προστασία της LDL από την οξείδωση που συνεπάγεται με τη μείωση της αποτιθέμενης χοληστερόλης στους ιστούς αλλά και με τη δράση της έναντι των οξειδωτικών παραγόντων του επιθηλιακού ιστού, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι πιθανότητες σχηματισμού αθηρωματικής πλάκας αλλά και η συσσώρευση των αιμοπεταλίων και έτσι να μειώνεται ο κίνδυνος εμφάνισης καρδιοπαθειών και θρόμβωσης των αγγείων. Επιπλέον, βάσει ερευνητικών μελετών οι πολυφαινόλες επηρεάζουν θετικά τον μεταβολισμό του σώματος και μειώνουν την πιθανότητα ανάπτυξης της αρτηριοσκλήρυνσης (Togna et al., 2003) ενώ με την αντιοξειδωτική τους δράση συμβάλλουν στην πρόληψη των αγγειακών παθήσεων (Martins et al., 2007).

❖ *Μείωση κινδύνου ηπατικής νόσου*

Μια διατροφή πλούσια σε ελαιόλαδο και κατ' επέκταση πλούσια σε ολικές φαινόλες, μειώνει τη συσσώρευση των τριγλυκεριδίων στο ήπαρ και βελτιώνει την τριγλυκεριδαίμια, τη γλυκόζη, τη γλυκαγόνη και την έκκριση του μεταφορέα-2 γλυκόζης που εκφράζεται στο ήπαρ. Συνεπώς, οι πολυφαινόλες του ελαιόλαδου προστατεύουν τον οργανισμό από τους κινδύνους που σχετίζονται με ίνωση και κίρρωση ήπατος (Assy et al., 2009).

❖ *Μείωση οξειδωτικού στρες και προστασία του DNA*

Οι φαινολικές ενώσεις του ελαιόλαδου έχει αποδειχθεί ότι μπορούν να προστατεύουν τα λιπίδια και το DNA, κυρίως από ενδοκυτταρικές προσβολές, αποτρέποντας την οξείδωση, καθώς ενεργούν ως «χηλικοί» παράγοντες.

❖ *Προστασία από τον καρκίνο*

Πολυάριθμες μελέτες έχουν δείξει ότι οι πολυφαινόλες προστατεύουν τον ανθρώπινο οργανισμό από διάφορα είδη καρκίνων, όπως του παχέος εντέρου, του μαστού, της ανώτερης αναπνευστικής οδού καθώς και από την εμφάνιση καρκίνου του δέρματος που προκαλείται από την υπεριώδη ακτινοβολία (Fini et al., 2008).

❖ *Προστασία από τη νόσο Alzheimer, τη λευχαιμία και τον σακχαρώδη διαβήτη*

Πολλές μελέτες αποδεικνύουν ότι οι πολυφαινόλες είναι ιδιαίτερα ωφέλιμες στην αντιμετώπιση της νόσου του Alzheimer (Pasinetti & Eberstein, 2008) και επιπλέον εμποδίζουν τον πολλαπλασιασμό των ανθρωπίνων κυττάρων προμυελοκυτταρικής λευχαιμίας (Fabiani et al., 2006). Προκαλούν δε χαμηλές συγκεντρώσεις τριγλυκερίδιων και υψηλές συγκεντρώσεις χοληστερόλης HDL και GLP-1, γεγονός που δείχνει ότι βοηθούν στην πρόληψη του σακχαρώδους διαβήτη (Thomsen et al., 2003).

7. Πειραματικό μέρος

7.1 Σκοπός

Όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα, ένα σημαντικό κλάσμα των ουσιών που περιέχονται στο ελαιόλαδο και του προσδίδουν τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά γεύσης και αρώματος σε συνδυασμό με την υψηλή διατροφική αξία ανήκουν στην κατηγορία των φαινολικών ουσιών. Επίσης αναφέρθηκε ότι η περιεκτικότητα του εκάστοτε ελαιόλαδου σε φαινολικά συστατικά επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες στους οποίους περιλαμβάνονται η καλλιεργούμενη ποικιλία, η περιοχή καλλιέργειας αλλά και ο τρόπος επεξεργασίας της ελιάς και παραλαβής του ελαιόλαδου.

Στην παρούσα εργασία έγινε προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε ολικές φαινόλες σε διάφορα δείγματα ελαιόλαδου, τα οποία προέρχονταν από διαφορετικές περιοχές και από διαφορετικές ποικιλίες ελιάς, ενώ παράλληλα αξιολογήθηκε και η επίδραση του τρόπου επεξεργασίας (από ελαιοτριβεία δύο ή τριών φάσεων) στην περιεκτικότητα του ελαιόλαδου σε ολικές φαινόλες.

7.2 Υλικά και Μέθοδοι

Τα δείγματα ελαιόλαδου που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη προέρχονταν από τρεις ποικιλίες ελιάς (Κορωνέϊκη, Αμφίσσης, Καλαμών), τα οποία ελήφθησαν από πέντε διαφορετικές περιοχές (Γραμμενίτσα Άρτας, Δίστρατο Άρτας, Γλυκή Θεσπρωτίας, Βρεστό Ηλείας, Ράχες Φθιώτιδας). Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν επτά δείγματα, τα οποία συλλέχθηκαν αμέσως μετά τους διαχωριστήρες των ελαιοτριβείων (τελική φάση παραλαβής του ελαιόλαδου). Δύο δείγματα προέρχονταν από ελαιοτριβεία δύο φάσεων επεξεργασίας της ελαιοζύμης και τα υπόλοιπα πέντε, από ελαιοτριβεία τριών φάσεων. Όλα τα δείγματα ήταν παρθένα ελαιόλαδα με οξύτητα που κυμαινόταν από 0,5 έως 1,5% σε ισοδύναμο ελαϊκού οξέος. Στα δείγματα αυτά έγινε προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε ολικές φαινόλες με την μέθοδο Folin-Ciocalteu στο μεθανολικό τους εκχύλισμα.

Η εκχύλιση των φαινολών από το έλαιο γίνεται κατόπιν ανάμιξης 0,5 g δείγματος ελαίου με 0,5 mL n-εξανίου και τριπλή εκχύλιση (σε τρία βήματα) με 0,333 mL σε κάθε βήμα, μίγματος μεθανόλης-νερού (80:20) (w:w). Μετά από φυγοκέντρηση για 5 min στις 5.000 rpm, συλλέγεται το μεθανολικό εκχύλισμα (κάτω φάση) (Εικ. 21) (Μηنيώτη, 2009).



Εικόνα 21. Διαδικασία παραλαβής του μεθανολικού εκχυλίσματος

7.2.1 Προσδιορισμός περιεχομένου σε ολικές φαινόλες με την 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 φωσφομολυβδαινικά ($H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$) και φωσφοβολφραμικά ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$) ετεροπολυμερή οξέα. Σε αλκαλικό περιβάλλον, οι φαινολικές ενώσεις οξειδώνονται με ταυτόχρονη αναγωγή των οξέων προς μείγμα οξειδίων του βολφραμίου (W_8O_{23}) και του μολυβδαινίου (Mo_8O_{23}), με χαρακτηριστικό κυανό χρώμα. Τα ολικά φαινολικά συστατικά των δειγμάτων προσδιορίζονται με τη βοήθεια ενός φασματοφωτομέτρου υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) διπλής δέσμης και βασίζεται στην αναγωγή του αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu, που στην ουσία είναι ένα μίγμα οξειδίων βολφραμίου και μολυβδαινίου. Τα προϊόντα, τα οποία παράγονται κατά την αναγωγή των οξειδίων των μετάλλων έχουν μπλε χρώμα, το οποίο παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση φωτός στα 765nm. Η ένταση της απορρόφησης του φωτός σε αυτό το μήκος κύματος είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων.

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αναγωγή (οξείδωση φαινολικών συστατικών του δείγματος) διαλύματος φωσφορομολυβδενικού και φωσφοροβολφραμικού οξέος με τις ακόλουθες δομές:

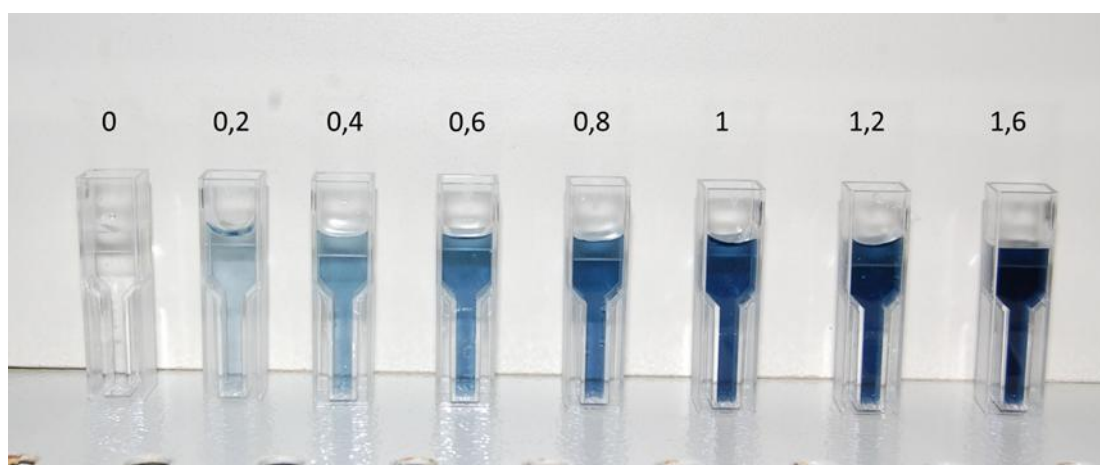


Η αλκαλικότητα ρυθμίζεται με κορεσμένο διάλυμα Na_2CO_3 (35%, w/v) αφενός επειδή δεν διαταράσσει τη σταθερότητα του Folin-Ciocalteu και του προϊόντος της αντίδρασης αφετέρου επειδή αποτελεί προϋπόθεση παρουσίας των φαινολικών ιόντων. Το σχηματιζόμενο κυανό χρώμα παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση περίπου στα 750-765nm και είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων. Οι φαινολικές ουσίες εκφράζονται σε ισοδύναμα γαλλικού ή καφεϊκού οξέος.

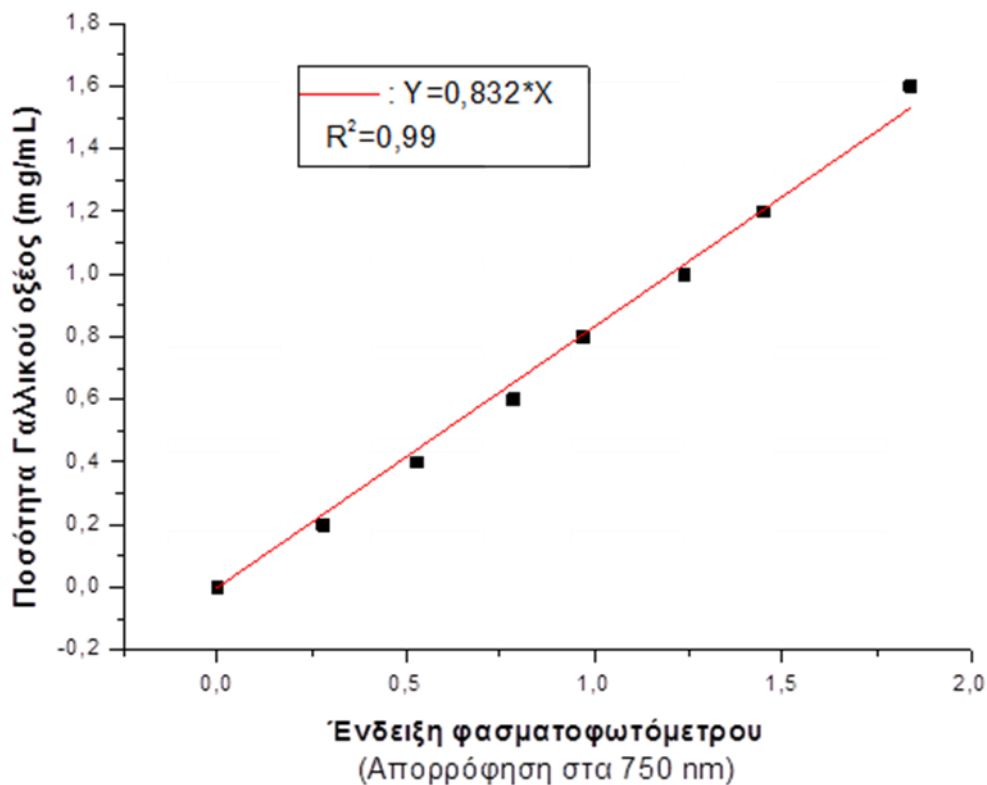
7.2.2 Κατασκευή καμπύλης αναφοράς ισοδύναμης ποσότητας Γαλλικού οξέος για τον προσδιορισμό των ολικών φαινολικών ουσιών

Οι τιμές απορρόφησης που καταγράφονται στο φασματοφωτόμετρο από τα διάφορα δείγματα, αντιστοιχίζονται σε ισοδύναμη ποσότητα γαλλικού οξέος (ποσότητα σε γαλλικό οξύ, που έχει την ίδια τιμή απορρόφησης στο φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 750nm με το εκάστοτε δείγμα). Για τον σκοπό αυτό, καταρτίστηκε μια καμπύλη αναφοράς με την απορρόφηση γνωστών συγκεντρώσεων γαλλικού οξέος στο μήκος κύματος των 750nm, μετά την αντίδρασή τους με τα παραπάνω αντιδραστήρια. Οι συγκεντρώσεις γαλλικού οξέος που χρησιμοποιήθηκαν για τον σκοπό αυτό ήταν 0-0,2-0,4-0,6-0,8-1-1,2-1,6mg/mL.

Η μεταβολή της έντασης του χρωματισμού του αντιδραστηρίου Folin, ανάλογα με τη συγκέντρωση του Γαλλικού οξέος και η καμπύλη αναφοράς που προκύπτει σε σχέση με τις τιμές απορρόφησης στα 750nm παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες (Εικ. 22 και Εικ. 23).



Εικόνα 22. Μεταβολή της έντασης του χρωματισμού του αντιδραστηρίου Folin σε διάφορες συγκεντρώσεις Γαλλικού οξέος



Εικόνα 23. Καμπύλη αναφοράς, που αποδίδει τη σχέση μεταξύ ποσότητας γαλλικού οξέος και απορρόφησης φωτός σε μήκος κύματος 750nm, μετά την αντίδραση με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu

Η εξίσωση παλινδρόμησης,

$$Y = 0,832 * X \quad (R^2=0,99)$$

αποδίδει τη μαθηματική σχέση μεταξύ των τιμών (ενδείξεων) της απορρόφησης του φασματοφωτόμετρου και των τιμών της ποσότητας του Γαλλικού Οξέος που αντιστοιχούν σε αυτές. Σε περιπτώσεις όπου τα δείγματα πριν τη μέτρησή τους έχουν υποστεί αραίωση, οι τιμές που προκύπτουν από την ανωτέρω σχέση πολλαπλασιάζονται με τον βαθμό αραίωσης του δείγματος.

7.2.3 Τρόπος εργασίας για τον προσδιορισμό των ολικών φαινόλων στα μεθανολικά εκχυλίσματα των δειγμάτων ελαιόλαδου

Σε πλαστική κυψελίδα ωφέλιμου όγκου 2ml (ονομαστική 4ml) προσθέτουμε 20μL από το υπό εξέταση εκχύλισμα. Συμπληρώνουμε με 1580μL απεσταγμένο νερό (σύνολο όγκου δείγματος και νερού: 1600μL). Ακολουθεί η προσθήκη 100μL από το αντιδραστήριο FC και αμέσως γίνεται ανάδευση. Μετά από παρέλευση 1 min προστίθενται 300μL διαλύματος Na_2CO_3 20%, σφραγίζονται οι κυψελίδες με πλαστικό φιλμ (parafilm) και τοποθετούνται σε σκοτεινό μέρος για 2h.

Μετά την παρέλευση του παραπάνω χρονικού διαστήματος προσδιορίζεται η απορρόφηση του εκάστοτε εκχυλίσματος σε φασματοφωτόμετρο στα 750nm. Ο μηδενισμός του οργάνου γίνεται με τα ίδια αντιδραστήρια χωρίς την προσθήκη δείγματος (μόνο με προσθήκη απεσταγμένου νερού όγκου 1600μL, 100μL αντιδραστηρίου FC και 300μL Na_2CO_3 20%).

Οι τιμές απορρόφησης που καταγράφονται στο φασματοφωτόμετρο από τα διάφορα εκχυλίσματα αντιστοιχίζονται σε ισοδύναμη ποσότητα γαλλικού οξέος (ποσότητα σε γαλλικό οξύ που έχει την ίδια τιμή απορρόφησης στο φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 750nm με το εκάστοτε δείγμα) σύμφωνα με την πρότυπη καμπύλη (Εικ. 22) και την αλγεβρική σχέση μεταξύ απορρόφησης του φασματοφωτόμετρου και ισοδύναμης ποσότητας γαλλικού οξέος.

7.3 Αποτελέσματα

Στον παρακάτω πίνακα (Πίν. 5) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσδιορισμών της περιεκτικότητας των επτά δειγμάτων ελαιόλαδου σε ολικές φαινόλες (TPC), εκπεφρασμένα σε ισοδύναμα Γαλλικού οξέος (mg GA/kg ελαίου).

Πίνακας 5. Χαρακτηριστικά προέλευσης, τρόπος παραλαβής, ογκομετρούμενη οξύτητα και περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες (TPC) σε ισοδύναμα Γαλλικού οξέος (μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις) επτά δειγμάτων ελαιόλαδου. Οι μέσοι που συνοδεύονται από το ίδιο γράμμα δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ($\alpha=0,05$)

Αριθμός δείγματος	Ποικιλία Ελιάς	Περιοχή καλλιέργειας	Τρόπος επεξεργασίας	Οξύτητα (%)	TPC (mgGA/kg)	Τυπική απόκλιση
1	Αμφίσσης	Γραμμενίτσα Άρτας	Τριών φάσεων	0,5	757,12	d 34,4
2	Κορωνέϊκη	Γραμμενίτσα Άρτας	Τριών φάσεων	1,5	239,2	f 37,7
3	Καλαμών	Ράχες Φθιώτιδας	Τριών φάσεων	0,6	549,12	e 97,8
4	Κορωνέϊκη	Βρεστό Ηλείας	Δύο φάσεων	1	1322,88	b 29,5
5	Κορωνέϊκη	Δίστρατο Άρτας	Δύο φάσεων	0,6	2136,16	a 172,7
6	Καλαμών	Γλυκή Θεσπρωτίας	Τριών φάσεων	0,5	624	e 17,8
7	Αμφίσσης	Γλυκή Θεσπρωτίας	Τριών φάσεων	0,6	990,08	c 66,0

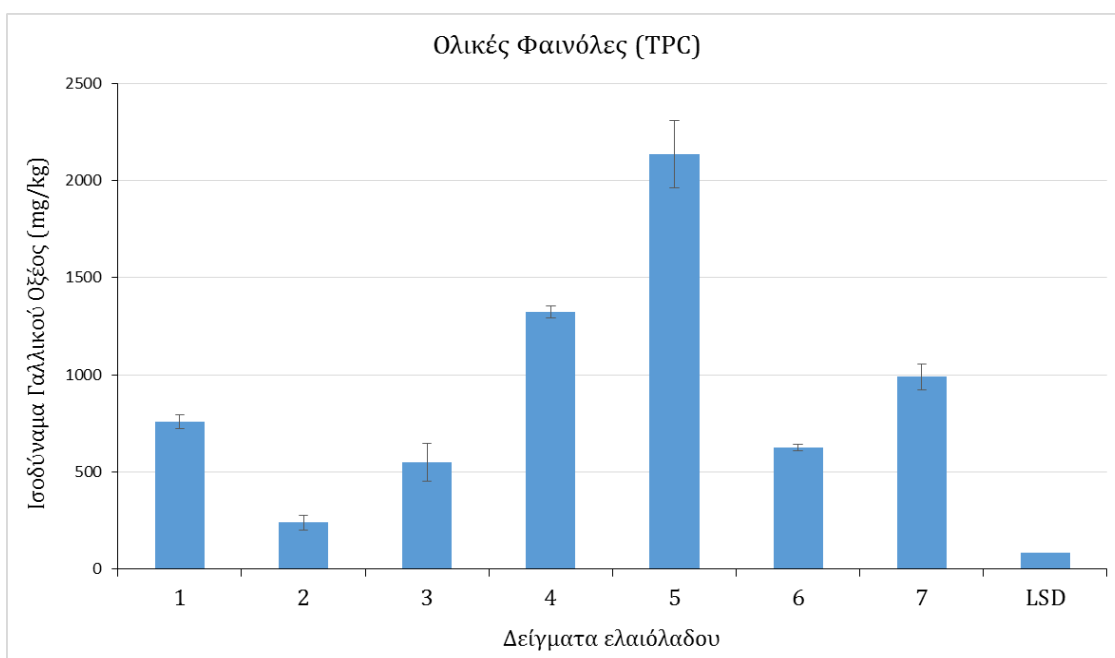
Τα παραπάνω αποτελέσματα φανερώνουν ότι μεταξύ των επτά δειγμάτων ελαιόλαδου υπάρχουν πολύ μεγάλες διαφορές στην περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες. Οι τιμές σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος κυμάνθηκαν μεταξύ 240 έως και 2130 mgGA/kg. Αυτές οι διαφορές οφείλονται στο ότι στην παρούσα εργασία αξιολογήθηκαν ελαιόλαδα τα οποία προέρχονταν από διαφορετικές περιοχές και διαφορετικές ποικιλίες ελιάς ενώ και ο τρόπος επεξεργασίας της ελαιοζύμης (ελαιοτριβείο δύο ή τριών φάσεων) και η ποιότητα του ελαιόκαρπου, όπως αυτή εκτιμάται έμμεσα από την οξύτητα του παραγόμενου ελαιόλαδου, φαίνεται ότι επηρεάζουν σημαντικά την περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες του τελικού προϊόντος και κατ' επέκταση την ποιότητά του.

Συγκρίνοντας τις τιμές της TPC στον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι η ποικιλία της ελιάς έχει σημαντικότερη επίδραση στην περιεκτικότητα του ελαιόλαδου σε φαινολικά συστατικά, σε σχέση με την περιοχή καλλιέργειας. Πράγματι, τα δείγματα ελαιόλαδου από την ποικιλία «Αμφίσσης» (δείγματα 1 και 7) παρουσίασαν υψηλότερη TPC σε σχέση με

την ποικιλία «Καλαμών» (δείγματα 3 και 6) ανεξάρτητα από την περιοχή καλλιέργειας. Μάλιστα στην «Καλαμών» οι διαφορές της TPC δεν ήταν στατιστικά σημαντικές.

Από την άλλη μεριά, στην ποικιλία «Κορωνέϊκη» (δείγματα 2, 4 και 5) οι διαφορές στις τιμές της TPC ήταν πολύ μεγάλες. Αυτό προφανώς οφείλονταν τόσο στην ποιότητα του ελαιόκαρπου όσο κυρίως στον τρόπο επεξεργασίας του. Το δείγμα ελαιόλαδου της ποικιλίας «Κορωνέϊκη» με οξύτητα 1,5% που προερχόταν από ελαιοτριβείο τριών φάσεων (δείγμα 2), παρουσίασε την χαμηλότερη TPC από όλα τα δείγματα, και μάλιστα πέντε έως δέκα φορές χαμηλότερη από τα δείγματα της ίδιας ποικιλίας που προέρχονταν από ελαιοτριβεία δύο φάσεων με οξύτητα 1 και 0,6% (δείγματα 4 και 5 αντίστοιχα).

Τα παραπάνω παρουσιάζονται και στο γράφημα της Εικόνας 24.



Εικόνα 24. Περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες ως ισοδύναμα Γαλλικού οξέος στα επτά δείγματα ελαιόλαδου τριών ποικιλιών ελιάς. (1 και 7: Αμφίσσης, 3 και 6: Καλαμών, 2: Κορωνέϊκη τριών φάσεων, 4 και 5: Κορωνέϊκη δύο φάσεων)

7.4. Συζήτηση

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο εισαγωγικό μέρος της παρούσας εργασίας, το ελαιόλαδο είναι πλούσιο σε ποικίλες ουσίες με υψηλή διατροφική αξία και οι οποίες του προσδίδουν το ιδιαίτερο άρωμα και γεύση. Πολλές από αυτές έχουν ισχυρές αντιοξειδωτικές ικανότητες και το προστατεύουν από τα φαινόμενα αυτοοξειδωσης και

οξειδωτικής τάγγισης, και το καθιστούν ένα από τα πολυτιμότερα συστατικά της ανθρώπινης διατροφής. Πολλά από τα συστατικά αυτά ανήκουν στις φαινολικές ουσίες.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, ο τρόπος επεξεργασίας του ελαιόκαρπου στο ελαιοτριβείο και ο τρόπος παραλαβής της λιπαρής φάσης (ελαιόλαδο) από την ελαιοπυρήνα αποτελούν τον κυριότερο παράγοντα που επηρεάζει τη διατήρηση των φαινολικών ουσιών στο τελικό προϊόν της επεξεργασίας της ελιάς στο ελαιοτριβείο. Πράγματι, από τα επτά δείγματα ελαιόλαδου που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία, τις υψηλότερες τιμές TPC παρουσίασαν τα δείγματα που παραλείφθηκαν από ελαιοτριβεία δύο φάσεων.

Η μόνη διαφορά μεταξύ των φυγοκεντρικών ελαιοτριβείων τριών φάσεων και δύο φάσεων είναι ο τύπος του κύριου φυγοκεντητή (Decanter), ενώ όλα τα υπόλοιπα μηχανήματα επεξεργασίας της ελιάς για την εξαγωγή του ελαιόλαδου παραμένουν τα ίδια, όπως και τα στάδια επεξεργασίας της. Οι φυγοκεντητές τριών φάσεων διαχωρίζουν την ελαιοζύμη σε τρία κλάσματα, την λιπαρή φάση (ελαιόλαδο), την υδατική φάση (νερό) και τη στερεή φάση (ελαιοπυρήνα). Στους φυγοκεντητές δύο φάσεων, η ελαιοζύμη διαχωρίζεται σε δύο κλάσματα, την λιπαρή φάση (το ελαιόλαδο) και την ελαιοπυρήνα, εντός της οποίας παραμένει και το υδατικό κλάσμα της ελαιοζύμης. Η διαφορά αυτή θεωρείται ότι δεν επηρεάζει την σύσταση του εκάστοτε ελαιόλαδου.

Οι διαφορές που παρατηρούνται στη σύσταση του ελαιόλαδου και ιδιαίτερα η περιεκτικότητα σε αντιοξειδωτικές ουσίες επηρεάζονται από τον τρόπο επεξεργασίας της ελαιοζύμης πριν τον φυγοκεντητή, κατά την διάρκεια της μάλαξης. Στα τριφασικά ελαιοτριβεία είναι σύνηθες να προστίθεται νερό στην ελαιοζύμη και να γίνεται η μάλαξη σε υψηλότερη θερμοκρασία από τη συνιστώμενη, με σκοπό την επιτάχυνση της διαδικασίας συνένωσης των ελαιοσταγονιδίων για τον διαχωρισμό του ελαίου από τα υπόλοιπα υγρά της ελαιοζύμης. Αυτή η πρακτική δεν έχει καμία επίδραση στην ποσότητα του παραγόμενου ελαιόλαδου ούτε και στην περιεκτικότητα της ελαιοπυρήνας σε νερό, αφού ο φυγοκεντητής αναλαμβάνει την απομάκρυνση του πρόσθετου νερού. Επιδρά αρνητικά όμως στη σύνθεση του ελαιόλαδου καθώς πολλά από τα συστατικά του, τα οποία έχουν μεγάλη αντιοξειδωτική ικανότητα, είναι πτητικά αλλά και υδατοδιαλυτά, όπως είναι οι διάφορες φαινολικές ουσίες που περιέχονται στον ελαιόκαρπο και η παραπάνω μεταχείριση κατά τη μάλαξη προκαλεί σημαντική ελάττωση της περιεκτικότητας του ελαιόλαδου στις ουσίες αυτές.

Παράλληλα η ποιότητα του ελαιόκαρπου (όπως αυτή μπορεί να εκτιμηθεί από την ολική ογκομετρούμενη οξύτητα) φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην τελική περιεκτικότητα σε φαινόλες στο παραγόμενο ελαιόλαδο, καθώς τη χαμηλότερη TPC παρουσίασε το δείγμα 2 της ποικιλίας «Κορωνέϊκη» με οξύτητα 1,5%, ενώ τα δείγματα της ίδιας ποικιλίας με οξύτητες 1 και 0,6 % παρουσίασαν σημαντική υψηλότερη TPC. Βέβαια στην τελευταία περίπτωση τα δείγματα αυτά προέρχονταν από ελαιοτριβεία δύο φάσεων, γεγονός που επηρέασε σημαντικά τα αποτελέσματα της TPC.

Επίσης, σημαντική επίδραση στην περιεκτικότητα του ελαιόλαδου σε φαινολικά συστατικά είχε και η ποικιλία της ελιάς από την οποία προέρχεται ο ελαιόκαρπος, καθώς τα δείγματα ελαιόλαδου που προέρχονταν από την ποικιλία «Αμφίσσης» και είχαν την ίδια ογκομετρούμενη οξύτητα με τα δείγματα που προέρχονταν από την ποικιλία «Καλαμών» και παραλήφθηκαν όλα από ελαιοτριβεία τριών φάσεων, βρέθηκαν να έχουν σημαντικά υψηλότερη περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση

Abenoza, M., Benito, M., Saldaña, G., Álvarez, I., Raso, J., & Sánchez-Gimeno, A. C. (2012). Effects of pulsed electric field on yield extraction and quality of olive oil. *Food and Bioprocess Technology*, 6, 1367-1373.

Aldred, E. M., Buck, C., & Vall, K. (2009). *Pharmacology*. Churchill Livingstone.

Al-Otoom, A., Al-Asheh, S., Allawzi, M., Mahshi, K., Alzenati, N., Banat, B., & Alnimr, B. (2014) Extraction of oil from uncrushed olives using supercritical fluid extraction method. *Journal of Supercritical Fluids*, 512-518. doi: 10.1016/j.supflu.2014.10.023

Aparicio, R., & Hardwood, J. (2013). *Handbook of olive oil, Analysis and Properties*. Springer.

Assy, N., Nassar, F., Nasser, G., & Grosovski, M. (2009). Olive Oil Consumption and Non-Alcoholic Fatty Liver Disease. *World Journal of Gastroenterology*, 15 (15), 1809-1815.

Bezerianos, P., & Tzia, C. (2003). Olive Quality Characteristics and Affecting Factors in its Production Chain a Chemometric Study. *International Symposium "The Olive Tree and the Environment"*. MAICH-Chania, Crete, Greece.

Bhooshan-Pandey, K. (2018). *Role of the Mediterranean Diet in the Brain and Neurodegenerative Diseases*. Academic Press.

Boskou, D. (1996), Olive Oil Chemistry and Technology. *American Oil Chemists' Society Press*. Champaign, IL.

Braga, C., La Vecchia, C., Franceschi, S., Negri, E., Parpinel, M., Decarli, A., Giacosa, A., & Trichopoulos, D. (1998). Olive Oil, Other Seasoning Fats and the Risk of Colorectal Carcinoma. *Cancer*, 82 (3), 448-453.

Briante, R., Febbraio, F., & Nucci, R. (2003). Antioxidant Properties of Low Molecular Weight Phenols Present in the Mediterranean Diet. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (24), 6975-6981.

Cancilla, J., Wang, S., Diaz-Rodriguez, P., Matute, G., Cancilla, J., Flynn, D., & Torrecilla, J. (2014). Linking Chemical Parameters to Sensory Panel Results through Neural Networks To Distinguish Olive Oil Quality. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 62 (44), 10661-10665.

Caponio, F., Bilancia, M. T., Pasqualone, A., Sikorska, E., & Gomes, T. (2005). Influence of the exposure to light on extra virgin olive oil quality during storage. *European Food Research and Technology*, 221, 92-98.

Caramia, G., Gori, A., Valli, E., & Cerretani, L. (2012). Virgin olive oil in preventive medicine: From legend to epigenetics. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114, 375–388.

Carrasco-Pancorbo, A., Cerretani, L., Bendini, A., Segura-Carretero, A., Del Carlo, M., Gallina-Toschi, T., Lercker, G., Compagnone D., & Fernandez- Gutierrez, N. G. (2005). Evaluation of the Antioxidant Capacity of Individual Phenolic Content of Olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 8918.

Cerretani, L., & Bendini, A. (2010). *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*. Academic Press.

Cicerale, S., Lucas, L., & Keast, R. (2010). Biological Activities of Phenolic Compounds Present in Virgin Olive Oil. *International Journal of Molecular Sciences*, 11 (2), 458-479.

Cioffi, G., Pesca, M. S., De Caprariis, P., Braca, A., Severino, L., & De Tommasi, N. (2009). Phenolic Compounds in Olive Oil and Olive Pomace from Cilento (Campania, Italy) and their Antioxidant Activity. *Food Chemistry*, 113 (4), 1202-1205.

Clodoveo, M. L. (2012). Malaxation: influence on virgin olive oil quality Past present and future - an overview. *Trends in Food Science & Technology*, 25 (1), 13-23.

Crespo, C. M., Tomé-Carneiro J., Davalos, A., & Visioli, F. (2018). Pharma-Nutritional Properties of Olive Oil Phenols. Transfer of New Findings to Human Nutrition. *Foods*, 7 (6), 90. doi: 10.3390/foods7060090

D' Imperio, M., Gobbino, M., Picanza, A., Costanzo, S., Della Corte, A., & Mannina, L. (2010). Influence of harvest method and period on olive oil composition: an NMR and

statistical study. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58 (20), 11043-11051. doi: 10.1021/jf1026982

De la Puerta, R., Ruiz-Gutierrez, V., & Hout, J. R. S. (1999). Inhibition of leukocyte 5-lipoxygenase by phenolics from virgin olive oil. *Biochemical Pharmacology*, 57, 445-449.

De Santis, S., Cariello, M., Piccinin, E., Sabbà, C., & Moschetta, A. (2019). Extra Virgin Olive Oil: Lesson from Nutrigenomics. *Nutrients*, 11 (9), 2085. doi: 10.3390/nu11092085

De Torres, A., Espínola, F., Moya, M., Alcalá, S., Vidal, A. M., & Castro, E. (2018). Assessment of phenolic compounds in virgin olive oil by response surface methodology with particular focus on flavonoids and lignans. *LWT*, 90, 22-30.

Diamantakos, P., Giannara, T., Skarkou, M., Melliou, E., & Magiatis, P. (2020). Influence of harvest time and malaxation conditions on the concentration of individual phenols in extra virgin olive oil related to its healthy properties. *Molecules*, 25, 2449.

El Riachy, M., Priego-Capote, F., León, L., Rallo, L., de Castro, L., & Dolores, M. (2011). Hydrophilic antioxidants of virgin olive oil Part 2: biosynthesis and biotransformation of phenolic compounds in virgin olive oil as affected by agronomic and processing factors. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113 (6), 692-707.

Erukainure, O., Sanni, O., & Islam, S. (2018). *Polyphenols: Mechanisms of Action in Human Health and Disease* (2nd ed.). Academic Press.

Eurostat (2019). *Olive trees cover 4.6 million hectares in the EU*. Retrieved from <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-/DDN-20190301-1>

Fabiani, R., De Bartolomeo, A., Rosignoli, P., Servili, M., Selvaggini, R., Montedoro, G. F., Di Saverio, C., & Morozzi, G. (2006). Nutrition and Disease Virgin Olive Oil Phenols Inhibit Proliferation of Human Promyelocytic Leukemia Cells (HL60) by Inducing Apoptosis and Differentiation. *Journal of Nutrition*, 136, 614-619.

Fedeli, E. (1997). Lipids of Olives (Ed.). Progress in the Chemistry of Fats and Others Lipids. *Academic Press*, 55-74.

Fini, L., Hotchkiss, E., Fogliano, V., Graziani, G., Romano, M., De Vol, E. B., Qin, H., Selgrad, M., Boland, C. R., & Ricciardiello, L. (2008). Chemopreventive Properties of

Pinoresinol-Rich Olive Oil Involve a Selective Activation of the ATM-p53 Cascade in Colon Cancer Cell Lines. *Carcinogenesis*, 29 (1), 139-146.

Frankel, E. N. (2010). Chemistry of extra virgin olive oil: adulteration, oxidative stability, and antioxidants. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 58 (10), 5991-6006.

Garcia, E., Luh, B. S., & Martin, M. H. (2005). *Olives*. In Barrett, D. M., Somogyi, L., Ramaswamy H. (Eds). *Processing Fruits- Science and Technology*. CRC Press LLC.

Ghanbari, R., Anwar, F., Alkharfy, K. M., Gilani, A. H., & Saari, N. (2012). Valuable nutrients and functional bioactives in different parts of olive (*Olea europaea* L.) - A review. *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 3291-3340.

Gorzynik-Debicka, M., Przychodzen, P., Cappello, F., Kuban-Jankowska, A., Gammazza, A. M., Knap, N., Wozniak, M., & Gorska-Ponikowska, M. (2018). Potential Health Benefits of Olive Oil and Plant Polyphenols. *International Journal of Molecular Sciences*, 19, 547. doi: 10.3390/ijms19030686

Grigg, D. (2001). Olive oil, the Mediterranean and the world. *Geo Journal*, 53 (2), 163-172.

Gunstone, F. D. (2011). *Vegetable Oils in Food Technology, Composition, Properties and Uses*. Wiley-Blackwell.

Gunstone, F. D., & Harwood, J. L. (2007). *Occurrence and Characterisation of Oils and Fats*. Taylor and Francis Group LLC.

Gutierrez, F., Jiménez, B., Ruíz, A., & Albi, M. (1999). Effect of olive ripeness on the oxidative stability of virgin olive oil extracted from the varieties Picual and Hojiblanca and on the different components involved. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47 (1), 121-127.

Harwood, J., & Aparicio, R. (2000). *Handbook of olive oil, Analysis and Properties, chapter*. Aspen Publishers, Inc., Gaithersburg, Maryland.

Huang, C., & Sumpio, B. (2008). Olive oil, the mediterranean diet, and cardiovascular health. *Journal of the American College of Surgeons*, 207, 407-416.

Interesse, F. S., Ruggier, P., & Vitagliano, M. (1971). Autoxidation of Olive Oil:

Influence of Chlorophyll Pigment. *Industrie Agrarie*, 9, 318-324.

International Olive Council (2019). *Designations and Definitions of Olive Oils*. Retrieved from <http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/83-designations-and-definitions-ofolive-oils>

Jimenez-Escring, A, Jimenez- Jimenez, I., Sanchez-Moreno, C., F., & Saura-Calixto, F. (2000). Evaluation of Free Radical Scavenging of Dietary Carotenoids by the Stable Radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 80, 1686. doi: 10.1002/1097-0010

Kiritsakis, A. K., & Dugan, L. R. (1985). Studies in Photo oxidation of Olive Oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 62, 892-896.

Lavelli, V. (2002). Comparison of the antioxidant activities of extra virgin olive oils. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 50, 7704-7708.

Li, X., & Wang, S. C. (2018). Shelf life of extra virgin olive oil and its prediction models. *Journal of Food Quality*, 1-15.

Markhal, F. S. (2021). Effect of Processing on Phenolic Composition of Olive Oil Products and Olive Mill By-Products and Possibilities for Enhancement of Sustainable Processes. *Processes*, 9 (6), 953. doi: 10.3390/pr9060953

Martins, J., Silva, E., & Carlota Saldanha, E. (2007). Diet, Atherosclerosis and Atherothrombotic Events. *Journal of Cardiology*, 26, 277-294.

Miller, N. J., Rice-Evans, C.A., Davies, M. J., Gopinathan, V., & Milner, A. A. (1993). A novel method for measuring antioxidant capacity and its application to monitoring the antioxidant status in premature neonates. *Clinical Science*, 84 (4), 407-412. doi: 10.1042/cs0840407

Minioti, K. S., & Georgiou, C. A. (2008). High throughput flow injection bioluminometric method for olive oil antioxidant capacity. *Food Chemistry*, 109, 455.

Ortega-Rivas, E. (2012). *Non-Thermal Food Engineering Operations: Separation Techniques for Solids*. Springer.

Papanikolaou, C., Melliou, E., & Magiatis, P. (Ed.). (2019). *Functional Foods*. Available from <https://www.intechopen.com/chapters/64324>

Parkinson, L., & Cicerale, S. (2016). The Health Benefiting Mechanisms of Virgin Olive Oil Phenolic Compounds. *Molecules*, *21*, 1734. doi: 10.3390/molecules21121734

Pasinetti, G. M., & Eberstein, J. A. (2008). Metabolic Syndrome and the Role of Dietary Lifestyles in Alzheimer's Disease. *Journal of Neurochemistry*, *106* (4), 1503-1514.

Pera, L. L., Curto, S. L., Visco, A., Torre, L. L., & Dugo, G. (2002). Derivative potentiometric stripping analysis (dPSA) used for the determination of cadmium, copper, lead, and zinc in Sicilian olive oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *50*, 3090.

Pérez, M., López-Yerena, A., Lozano-Castellón, J., Olmo-Cunillera, A., Lamuela-Raventós, R. M., Martín-Belloso, O., & Vallverdú-Queralt, A. (2021). Impact of Emerging Technologies on Virgin Olive Oil Processing, Consumer Acceptance, and the Valorization of Olive Mill Wastes. *Antioxidants*, *10*, 417.

Perona, J. S., Alonso, A., Martínez-González, M. A., & Ruiz-Gutiérrez, V. (2010). *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*. Academic Press.

Petrakis, C. (2006). Olive Oil Extraction. In Boskou D. (Eds). *Olive Oil-Chemistry and Technology*. AOCS Press.

Puértolas, E., & de Marañón, I. M. (2015). Olive oil pilot-production assisted by pulsed electric field: Impact on extraction yield, chemical parameters and sensory properties. *Food Chemistry*, *167*, 497-502.

Raina, B. L. (2003). *The Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (2nd ed.). Academic Press.

Reboredo-Rodríguez, P., Gonzalez-Barreiro, B., Cancho-Grande, C., & Simal-Gandara, J. (2014). Quality of extra virgin olive oils produced in an emerging olive growing area in north-western Spain. *Food Chemistry*, *164* (1), 418-426.

Romani, A., Mulinacci, N., Pinelli, P., Vincieri, F. F., & Cimato, A. (2019). Polyphenolic Content in Five Tuscany Cultivars of *Olea Europaea* L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *47*, 964-967.

Ruzicka J., & Scampavia, L. (1999). From flow injection to bead injection. *Analytical Chemistry*, 71 (7), 257A-263A. doi: 10.1021/ac990293i

Ruzicka, J. (2009). *Flow Injection Analysis*. FIALab Instruments.

Samieri, C., Feart, C., Proust-Lima, C., Peuchant, E., Tzourio, C., Stapf, C., Berr, C., & Barberger-Gateau, P. (2011). Olive oil consumption, plasma oleic acid, and stroke incidence the three-city study. *Neurology*, 77 (5), 418-425.

Scarmeas, N., Stem, Y., Tang, M. X., Mayeux, R., & Luchsinger, J. A. (2006). Mediterranean Diet and Risk for Alzheimer's Diseases. *Annals of Neurology*, 59 (6), 912-921.

Servili, M., & Montedoro, G. (2002). Contribution of phenolic compound to virgin olive oil quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 602-613.

Sibbett, G. S., & Ferguson, L. (2005). *Olive production manual*. University of California, Agriculture and Natural Resources.

Stark, A. H., & Madar, Z. (2002). Olive Oil as a Functional Food: Epidemiology and Nutritional Approaches. *Nutrition Reviews*, 60 (6), 170-176.

Sun, W., Frost, B., & Liu, J. (2017). Oleuropein, unexpected benefits!. *Oncotarget*, 8 (11), 17409. doi: 10.18632/oncotarget.15538

Swanson, B. G. (2003). *The Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (2nd ed.). Academic Press.

Thomsen, C., Storm, H., Holst, J. J., & Hermansen, K. (2003). Differential Effects of Saturated and Monounsaturated Fats on Postprandial Lipemia and Glucagon-like Peptide 1 Responses in Patients with Type 2 Diabetes. *American Journal of Clinical Nutrition*, 77, (3), 605-611.

Togna, I. G., Togna, A. R., Franconi, M., Marra, C., & Guiso, M. (2003). Olive Oil Isochromans Inhibit Human Platelet Reactivity, Biochemical and Molecular Actions of Nutrients. *The Journal of Nutrition - The American Society for Nutritional Sciences*, 133, 2532-2536.

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., Papadopoulou, G., & Boskou, D. (1992). Phenolic compounds and stability of virgin olive oil. *Food Chemistry*, 45, 141-144.

Tsimidou, M., Blekas, G., & Boskou D. (2003). *Olive oil*. Elsevier Science Ltd.

Tuck, K. L., & Hayball, P. J. (2002). Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 13, 636-644.

University of Córdoba (2018). *ARISTOIL: reinforcement of Mediterranean olive oil sector competitiveness through development and application of innovative production and quality control methodologies related to olive oil health protecting properties*. EU432/2012 Regulation Phenolic compounds.

Velasco, J., & Dobarganes, C. (2002). Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 661-676.

Vilaplana-Pérez, C., Auñón, D., García-Flores, L. A., & Gil-Izquierdo, A. (2014). Hydroxytyrosol and potential uses in cardiovascular diseases, cancer, and AIDS. *Frontiers in Nutrition*, 27. doi: 10.3389/fnut.2014.00018

Visioli, F., Poli, A., & Gall, C. (2002). Antioxidant and other biological activities of phenols from olives and olive oil. *Medical Research Reviews*, 22, 65-75.

Vlontzos, G., & Duquenne, M. (2014). Assess the impact of subjective norms of consumers' behavior in the Greek olive oil market. *Journal of Retailing and Consumer*, 21 (2), 148-157.

Vossen, P. (2007). Olive Oil: History, Production, and Characteristics of the World's Classic Oils. *HortScience*, 42 (5), 1093-1100.

Ελληνόγλωσσα

- Αλεξιάκης, Σ. Α. (2017). *Το Ελαιόλαδο και η Παραγωγή του*. Αθήνα: Εκδόσεις Σιδέρης.
- Ανδρικόπουλος, Ν. Κ. (1999). *Σημειώσεις Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων*. Αθήνα: Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο.
- Βέμμος, Σ. (2009). Νεότερα συστήματα καλλιέργειας της ελιάς. *Γεωργία-Κτηνοτροφία*, 6, 34-38.
- Γαλαζούλας, Χ. (2003). *Αριστοποίηση φυγοκεντρικής μεθόδου παραγωγής ελαιόλαδου. Καθαρισμός και αξιοποίηση των αποβλήτων ελαιοτριβείου*. (Αδημοσίευτη διδακτορική διατριβή). Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- ΕΦΕΤ (2012). *Κανόνες Εμπορίας & Επισημάνσης ελαιολάδου*. Διεύθυνση Αξιολόγησης & Εγκρίσεων.
- ΕΦΕΤ (2015). *Κανόνες Εμπορίας & Επισημάνσης ελαιολάδου*. Διεύθυνση Αξιολόγησης & Εγκρίσεων.
- Θεριός, Ι. Ν. (2005). *Ελαιοκομία*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Γαρταγάνη.
- Κυριτσάκης, Α. Κ. (2007). *Ελαιόλαδο*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Copy City.
- Κωμαΐτης, Μ. Ε. (2004). *Η σημασία της ποιότητας του ελαιολάδου και παράγοντες που την επηρεάζουν*. Σημειώσεις Εργαστηρίου Χημείας & Ανάλυσης Τροφίμων. Αθήνα: Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο.
- Λοϊζίδης, Μ. (2009). *Επεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων με τη μέθοδο της συγχουμοποίησής τους με πυρηνόξυλο*. (Αδημοσίευτη διδακτορική διατριβή). Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Μηنيώτη Α. (2009). *Ανάπτυξη νέων μεθόδων προσδιορισμού ολικής αντιοξειδωτικής ενεργότητας και εφαρμογή στο ελαιόλαδο*. (PhD Thesis). Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Μπαλατσούρας, Γ. Δ. (1997). *Σύγχρονη Ελαιοκομία*. Αθήνα: Εκδόσεις Αφοί Φαγκουρίδη.

Μπαλατσούρας, Γ. Δ. (1999). *Σύγχρονη Ελαιοκομία*. Αθήνα: Ιδιωτική Έκδοση.

Σαρπάκη, Α., & Χατζηδημητρίου, Μ. (2016). *Ελαιοπαραγωγή*. Αθήνα: Εκδόσεις ΕΥΡΗΠΟΣ.

Τζίκα, Δ. Ε. (2008). Οξειδωτικά ένζυμα ελιάς και ελαιόλαδου: Αλληλεπίδραση με αντιοξειδωτικά. (Αδημοσίευτη διδακτορική διατριβή). Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Χίου, Α. Π. (2003). *Φυσικοχημεία και Βιοχημεία Τροφίμων*. Αθήνα: Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο.