



ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ  
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΚΑΙ  
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΕΛΑΙΟΥ ΣΕ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΕΣ  
ΕΛΙΕΣ**

**ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ:**

ΒΟΖΙΚΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ

ΚΑΡΑΣΤΕΡΓΙΟΥ ΜΑΡΙΝΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, 2019

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ  
ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΕΛΑΙΟΥ ΣΕ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΕΣ ΕΛΙΕΣ

ΒΟΖΙΚΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ

ΚΑΡΑΣΤΕΡΓΙΟΥ ΜΑΡΙΝΑ

Υποβολή Πτυχιακής διατριβής που αποτελεί μέρος των απαιτήσεων για την απονομή  
του Πτυχίου του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του ΑΤΕΙ Θεσσαλονίκης

**ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ:**

ΙΟΥΝΙΟΣ, 2019

**ΕΙΣΗΓΗΤΡΙΑ:**

ΚΑΛΟΓΙΑΝΝΗ ΕΛΕΝΗ

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θεωρούμε υποχρέωση μας να ευχαριστήσουμε θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια της πτυχιακής μας μελέτης κυρία Καλογιάννη Ελένη για τη συμπαράσταση της κατά τη διάρκεια εκπόνησης της και τη πολύτιμη βοήθεια της στην έρευνα και τη συγγραφή αυτής.

Επίσης, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε ιδιαιτέρως την διδάκτωρ Γεωργίου Δέσποινα για τις γνώσεις που μας παρείχε και τη καθοδήγηση της για την επιτυχή ολοκλήρωση του πειραματικού μέρους της μελέτης.

Τέλος, ευχαριστούμε θερμά τις οικογένειες μας για τη στήριξη και τη συμπαράσταση τους που μας έδειξαν κατά την διάρκεια σπουδών μας.

# ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΕΛΑΙΟΥ ΣΕ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΕΣ ΕΛΙΕΣ

ΒΟΖΙΚΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ

ΚΑΡΑΣΤΕΡΓΙΟΥ ΜΑΡΙΝΑ

ΑΤΕΙ Θεσσαλονίκης, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας & Τεχνολογίας Τροφίμων &  
Διατροφής, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, 54101 Θεσσαλονίκη, Τ.Θ 14561

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ως φαινόλες ορίζονται οι ενώσεις που περιέχουν τουλάχιστον ένα βενζοϊκό δακτύλιο και ένα ή περισσότερα υδροξύλια στον βενζοϊκό δακτύλιο. Διακρίνονται σε απλές φαινόλες, φαινολικά οξέα, φλαβονοειδή ή φαινολικές αλκοόλες. Οι φαινολικές ενώσεις είναι κατά κανόνα υδατοδιαλυτές ελάχιστα λιποδιαλυτές και παρουσιάζουν έντονη αντιοξειδωτική δράση. Λόγω της αντιοξειδωτικής τους δράσης συμβάλλουν στη παρεμπόδιση ή την επιβράδυνση της οξείδωσης των ελαίων. Στη παρούσα έρευνα, μελετήθηκε η συγκέντρωση ολικών φαινολών σε πέντε διαφορετικά είδη επιτραπέζιας ελιάς (θρούμπες, πράσινες, φουρνιστές, καλαμών εκφυρηνωμένες, καλαμών με κουκούτσι) όπως αυτές αποκτήθηκαν από το λιανεμπόριο. Στα δείγματα έγινε προσδιορισμός ολικών φαινολικών ενώσεων με τη μέθοδο Folin Ciocalteu μετά από λυοφιλίωση και εκχύλιση με διαλύτες. Επιπρόσθετα, ελέγχθηκε η κατάσταση οξείδωσης του ελαίου που περιέχεται στη πάστα ελιάς, με σκοπό τον προσδιορισμό της ποιοτικής αλλοίωσης της λιπαρής ύλης. Για να αποφευχθεί οποιαδήποτε οξείδωση του ελαίου κατά τη προετοιμασία του δείγματος χρησιμοποιήθηκε εκχύλιση με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα μετά από λυοφιλίωση. Σε ότι αφορά τον βαθμό οξείδωσης, προσδιορίστηκε ο αριθμός υπεροξειδίων και οι ειδικοί συντελεστές  $K_{232}$ ,  $K_{268}$ , ΔΚ. Τα επίπεδα των φαινολικών ενώσεων που βρέθηκαν στις ελληνικές επιτραπέζιες ελιές κυμάνθηκαν μεταξύ 72 και 129 ppm. Σε ότι αφορά την οξείδωση ο αριθμός υπεροξειδίων κυμάνθηκε από 22 έως 32 meq O<sub>2</sub>/kg λαδιού, ο δείκτης  $K_{232}$  από 1,341 έως 2,380 και ο δείκτης  $K_{268}$  από 0,240 έως 0,584.

**Λέξεις κλειδιά:** φαινολικές ενώσεις, οξείδωση ελαίου, πάστα ελιάς

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΑΙΝΟΛΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ  
ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΕΛΑΙΟΥ ΣΕ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΕΣ ΕΛΙΕΣ

ΒΟΖΙΚΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ

ΚΑΡΑΣΤΕΡΓΙΟΥ ΜΑΡΙΝΑ

ΑΤΕΙ Θεσσαλονίκης, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας & Τεχνολογίας Τροφίμων &  
Διατροφής, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, 54101 Θεσσαλονίκη, Τ.Θ 14561

## SUMMARY

Phenolic compounds are defined as the organic compounds with at least one aromatic benzene ring with one or more hydroxyls. These compounds are divided into simple phenols, phenolic acids, flavonoids or phenolic alcohols. Phenolic compounds are generally water-soluble, slightly fat-soluble and exhibit strong antioxidant activity. Due to their antioxidant activity, these compounds contribute in preclusion or deceleration of oil oxidation. In the present research, we examine the phenolic concentration, in olive paste of five different types of table olives (ripe green olives, green olives, backed black olives, Kalamata olives with stone and depitted) the olives were analyzed as purchased from the local market. In the samples the total phenolic compounds were determined using the Folin-Ciocalteu method after lyophilization and solvent extraction. In addition, the degree of oxidation of the oil contained in the olive paste, was determined. In order to prevent oil oxidation during sample preparation extraction was performed using supercritical carbon dioxide at low temperature immediate after lyophilization. Afterwards, the number of peroxides and the specific coefficients  $K_{232}$ ,  $K_{268}$ , and  $\Delta K$  were determined. The final conclusions concerning the levels of phenolic compounds in Greek table olives ranged between 72 and 129ppm. Upon the oxidation, the number of peroxides ranged from 22 to 32 meq O<sub>2</sub> / kg of oil, the  $K_{232}$  index from 1.341 to 2.380 and the  $K_{268}$  index from 0.240 to 0.584.

**Key words:** phenolic compounds, oil oxidation, olive paste

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	ii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	iii
SUMMARY .....	iv
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	v
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	1
2.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ .....	2
2.1. Ιστορία του ελαιόδεντρου.....	2
2.2. Δομικά χαρακτηριστικά και σύσταση του ελαιοκάρπου .....	3
2.3. Παράγοντες επιτυχίας εξαγωγής επιτραπέζιας ελιάς .....	4
2.3.1.Ελληνικές εξαγωγές τροφίμων.....	6
2.3.2. Η τρέχουσα κατάσταση των εξαγωγών για τις επιτραπέζιες ελιές.....	6
2.3.3. Ο ρόλος της επιτραπέζιας ελιάς στις εξαγωγές .....	7
2.3.4. Παραγωγή επιτραπέζιων ελιών στην Ευρώπη και τον κόσμο .....	7
2.4. Ποιοτικά χαρακτηριστικά επιτραπέζιας ελιάς και επεξεργασία .....	8
2.4.1. Χημική σύσταση επιτραπέζιας ελιάς .....	10
2.4.2. Διατροφική αξία επιτραπέζιας ελιάς και οφέλη στην υγεία του ανθρώπου .....	12
2.4.3. Τα κύρια ένζυμα των επιτραπέζιων ελιών .....	12
2.4.4.Χημική σύνθεση και διατροφική αξία των επιτραπέζιων ελιών και του ελαιολάδου .....	13
2.4.5. Ο ρόλος του χρώματος στις επιτραπέζιες ελιές.....	15
2.4.6. Οργανοληπτική ποιότητα.....	16
2.4.7.Υφή επιτραπέζιας ελιάς και αξιολόγηση μηχανικών ιδιοτήτων .....	17
2.4.8 Ισχυρισμοί υγείας που σχετίζονται με την περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε πολυφαινόλες.....	17
2.5. Αλλοίωση ελαιολάδου και λιπαρών ουσιών .....	18
2.5.1. Παράγοντες που προκαλούν οξείδωση.....	19
2.5.2.Οξειδωτική τάγγιση ελαιολάδου .....	21
2.5.3. Μηχανισμός αυτοοξείδωσης .....	22
2.5.4 Οξειδωτική σταθερότητα ελαιολάδου.....	23
2.6.Φαινολικό κλάσμα της επιτραπέζιας ελιάς .....	24
2.6.1.Παράγοντες που επηρεάζουν το φαινολικό περιεχόμενο .....	25

3.ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ .....	27
4.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	28
4.1.ΥΛΙΚΑ .....	28
4.1.1.α. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΦΑΙΝΟΛΩΝ .....	28
4.1.1.β. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΥΓΡΑΣΙΑΣ .....	28
4.1.1.γ. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΑΡΙΘΜΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΩΝ .....	28
4.1.1.δ. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΕΙΔΙΚΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ Κ,ΔΚ ..	28
4.1.2.ΣΚΕΥΗ.....	28
4.1.3 ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ .....	29
4.2 .ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ .....	29
4.2.1.Παρασκευή πάστας ελιάς .....	29
4.2.2.Παρασκευή δείκτη αμύλου .....	30
4.2.3. Προσδιορισμός φαινολικού περιεχομένου σε πάστα ελιάς με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu .....	30
4.2.4.Προσδιορισμός υγρασίας σε πάστα ελιάς.....	36
4.2.5.Εκχύλιση ελαίου με υπερκρίσιμα υγρά .....	37
4.2.6.Προσδιορισμός του αριθμού υπεροξειδίων στο λάδι από τη λυοφιλιωμένη πάστα ελιάς .....	38
4.2.7.Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός ειδικών συντελεστών απορρόφησης Κ,ΔΚ στο λάδι από τη πάστα ελιάς .....	39
5.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	41
5.1.Υγρασία δειγμάτων .....	41
5.2.Συγκέντρωση ολικών φαινολικών ενώσεων .....	42
5.3.Αριθμός Υπεροξειδίων .....	43
5.4. Απορρόφηση ειδικών συντελεστών Κ,ΔΚ .....	44
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	46
7.ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	47
8.ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ .....	48
8.1 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α .....	48
8.2 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....	49
8.3 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ .....	51
8.4 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ.....	52
9.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	53

## 1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το δέντρο της ελιάς καλλιεργείται εδώ και πολλά χρόνια, είναι ένα αιθάλες δέντρο και ιδιαίτερα ανθεκτικό. Τόσο οι καρποί του όσο και το λάδι που παρέχει στον ανθρώπινο πληθυσμό είναι από τις βασικότερες τροφές των Μεσογειακών λαών και θεωρούνται ιδιαίτερα ωφέλιμα για την ανθρώπινη υγεία (Kiritsakis, 2007). Η χημική σύσταση του ελαιοκάρπου αποτελείται από 70% νερό που είναι και το κύριο συστατικό του καρπού, από το λάδι που βρίσκεται σε ποσοστό 17-35%. Σημειώνεται ότι οι λιπαρές ουσίες του ελαιολάδου διακρίνονται σε σαπωνοποιήσιμα συστατικά (τριγλυκερίδια, ελεύθερα λιπαρά οξέα, φωσφατίδια) και στα ασαπωνοποιήτα συστατικά (υδρογονάνθρακες, λιπαρές αλκοόλες και φαινόλες). Τα σάκχαρα (φρουκτόζη, μαννόζη, γαλακτόζη, σακχαρόζη) βρίσκονται σε ποσοστό 2,5% τα οποία είναι ιδιαίτερης σημασίας στις βρώσιμες ελιές καθώς κατά τη γαλακτική ζύμωση παράγεται το γαλακτικό οξύ το οποίο συντηρεί τις ελιές και τους προσδίδει μια ιδιαίτερη γεύση. Οι πρωτεΐνες βρίσκονται σε ποσοστό 1,5-3%, ένα πολύ μικρό μέρος περνά στο λάδι καθώς συντελούν στην οξειδωτική σταθερότητα του κατά την αποθήκευση. Τέλος, τα οργανικά οξέα βρίσκονται σε ποσοστό 0,1% ενώ υπάρχουν τα φαινολικά συστατικά (χρωστικές, ταννίνες) και τα ανόργανα στοιχεία (Fe,Ca,K) (Boskou et al., 2004). Επιπλέον, σημαντικό ρόλο στον καρπό της ελιάς κατέχουν οι φαινολικές ενώσεις καθώς ευθύνονται για σημαντικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες όπως είναι το χρώμα, η γεύση και η υφή. Σε πολλά άρθρα αναφέρεται ότι οι φαινολικές ενώσεις είναι καίριας σημασίας ως αντιοξειδωτικά, έχουν αντιμικροβιακή δράση και προστατεύουν από τις επιδράσεις των μυκοτοξινών (Marsilio et al., 2008). Το φαινολικό κλάσμα στις επιτραπέζιες ελιές είναι πολύπλοκο και ποικίλλει ανάλογα με τη ποιότητα και τη ποσότητα των φαινολών καθώς εξαρτάται από τη μέθοδο επεξεργασίας, από την καλλιέργεια, από την άρδευση και από το στάδιο ωρίμανσης του καρπού (Romero et al., 2004). Ο καρπός της ελιάς υφίστανται αλλαγές κατά το στάδιο της ωρίμανσης του. Συγκεκριμένα το ποσοστό των σακχάρων το οποίο είναι αρχικά υψηλό, μειώνεται προοδευτικά, ενώ το ποσοστό του ελαιολάδου αυξάνεται. Ωστόσο, η ανάπτυξη του καρπού επηρεάζεται από ποικίλους παράγοντες όπως από την ποικιλία και τη κατάσταση του ελαιόδεντρου, αλλά και από άλλους περιβαλλοντικούς παράγοντες που είναι το φως και η υγρασία (Boskou et al., 2004). Οι πιο σημαντικές αλλαγές στο φαινολικό κλάσμα οφείλονται στη μείωση της ελευρωπαϊνης και στην αύξηση της συγκέντρωσης της τυροσόλης και της υδροξυτυροσόλης (Romero et al., 2004). Επιπρόσθετα, οι πολυφαινόλες ανήκουν στην κατηγορία των φυσικών αντιοξειδωτικών και είναι τα πιο άφθονα αντιοξειδωτικά στην ανθρώπινη διαίτα (Boskou et al., 2003). Έχουν σημαντικό ρόλο στην ανθρώπινη διατροφή ως προληπτικός παράγοντας ενάντια σε σημαντικές ασθένειες καθώς προστατεύουν τον ανθρώπινο οργανισμό ενάντια στο οξειδωτικό στρες (Andrikopoulos et al., 2002). Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι ο προσδιορισμός του φαινολικού περιεχομένου της επιτραπέζιας ελιάς καθώς και η κατάσταση οξείδωσης του ελαίου εφαρμόζοντας κατά το δυνατό μη οξειδωτικές συνθήκες επεξεργασίας του δείγματος. Μέχρι στιγμής δεν είναι γνωστή η χρήση τέτοιων μεθόδων προετοιμασίας του δείγματος για τον προσδιορισμό της οξειδωτικής κατάστασης του ελαίου της επιτραπέζιας ελιάς.



## 2.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

### 2.1. Ιστορία του ελαιόδεντρου

Η *Olea europaea*, κοινώς γνωστή και ως δέντρο της ελιάς, είναι εγχώρια στη περιοχή της Μεσογείου και αποτελεί ένα από τα παλαιότερα είδη δέντρων των οποίων οι καρποί και τα υποπροϊόντα, όπως το ελαιόλαδο, έχουν χρησιμεύσει ιστορικά ως βάση της διατροφής για τους γηγενείς πληθυσμούς της περιοχής. Η καλλιέργεια των ελαιόδέντρων, η συγκομιδή ελιών και η επακόλουθη εξαγωγή των υγρών για την παραγωγή ελαιολάδου έχουν συνδεθεί εγγενώς με την ιστορία και τον πολιτισμό των μεσογειακών πληθυσμών (Critselis et al., 2018). Υπάρχουν 750 εκατομμύρια ελαιόδεντρα σε όλο τον κόσμο που καλλιεργούνται σε έκταση 9 εκατομμυρίων εκταρίων. Από αυτά τα 120 εκατομμύρια ελαιόδεντρα βρίσκονται στην Ελλάδα και καλύπτουν το 10% της ελληνικής γης (Κοτροκόης, 2009).

Ο βασικός ρόλος του ελαιολάδου τόσο στις καθημερινές πρακτικές όσο και στην πολιτιστική εξέλιξη αναδεικνύεται καλύτερα από το γεγονός ότι ήδη από τον 7ο αιώνα π.Χ., το ελαιόλαδο αποτελούσε θέμα έρευνας και μελέτης για τους αρχαίους Έλληνες φιλόσοφους που εξέτασαν τόσο τις θρεπτικές όσο και τις ιατρικές ιδιότητες του (Critselis et al., 2018).

Πιο αναλυτικά, το δέντρο της ελιάς (*Olea europaea*) είναι ένα αιθάλες δέντρο με επιμηκυσμένα φύλλα, που εμφανίζεται στη Μεσόγειο πάνω από 7000 χρόνια (Cabrera et al., 2017). Τα ελαιόδεντρα έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής, σε κατάλληλες περιβαλλοντικές συνθήκες και εύκολα μπορούν να γίνουν μερικών εκατοντάδων χρόνων. Σε αντίθεση με άλλα είδη δένδρων η ετήσια ανάπτυξη τους είναι δύσκολα αναγνωρίσιμη (Bernabei, 2015).

Επί του παρόντος, περίπου το 70% της παραγωγής του ελαιολάδου πραγματοποιείται στις μεσογειακές χώρες, συμπεριλαμβανομένης της Ισπανίας, της Τουρκίας, της Ελλάδας, της Ιταλίας, του Μαρόκου και της Τυνησίας. Ωστόσο, το ελαιόλαδο παράγεται και σε άλλες περιοχές του κόσμου, συμπεριλαμβανομένης της Αυστραλίας και των ΗΠΑ (Critselis et al., 2018). Σημειώνεται ότι τα ελαιόδεντρα προέρχονται από τις χώρες της Συρίας, του Ισραήλ και της Παλαιστίνης. Πηγές από την Αιγυπτιακή βιβλιογραφία μαρτυρούν ότι και στην Αίγυπτο καλλιεργούνταν στο παρελθόν η ελιά. Γύρω όμως στο 2000 π.Χ., οι ελαιώνες εξαφανίστηκαν είτε γιατί καταστράφηκαν από κάποια άγνωστη αιτία είτε γιατί το ενδιαφέρον του πληθυσμού στράφηκε σε άλλη καλλιέργεια. Στη συνέχεια πιστεύεται ότι παρατηρήθηκε κάποια μετακίνηση πληθυσμών προς τα νότια παράλια της Κρήτης οι οποίοι πιθανόν να μετέφεραν μαζί τους και την ελιά (Kiritsakis, 2007).

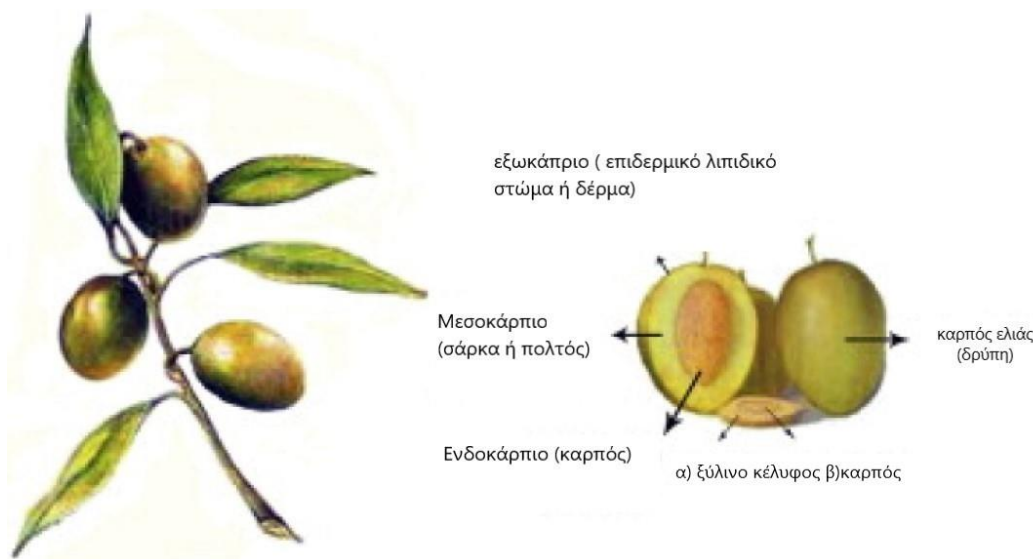
Στην Ελλάδα και πιο συγκεκριμένα στη Κρήτη, η καλλιέργεια της ελιάς ξεκίνησε περίπου το 3,500 Μ.Χ. (Balatsouras, 2004). Για πάνω από 2000 χρόνια η ελιά εμφανίζεται στην ιστορία και τη μυθολογία ως σύμβολο ευημερίας, ειρήνης, χαράς και γονιμότητας. Για αυτόν τον λόγο οι πρωταθλητές των Ολυμπιακών αγώνων είχαν ως βραβείο το στεφάνι ελιάς από τα κλαδιά του δέντρου (Balatsouras, 2004).

Τέλος, η ελιά είναι ένα δένδρο ιδιαίτερα ανθεκτικό που μπορεί να επιβιώσει σε περιοχές με ελάχιστες βροχοπτώσεις όπως η ανατολική Κρήτη. Δεν θεωρείται απαιτητικό δένδρο και αναπτύσσεται σε ασβεστολιθικά εδάφη. Επομένως, ευδοκιμεί

και παράγει καρπό σε ξηροθερμικές περιοχές όπως σε πετρώδη και άγονα εδάφη. Στα εδάφη αυτά, το ριζικό σύστημα των δέντρων φθάνει σε αρκετό βάθος και απλώνεται σε πολύ μεγάλη έκταση. Φαίνεται ακόμη ότι ευδοκίμει και σε αμμώδη εδάφη μάλιστα με πολύ ικανοποιητικές αποδόσεις (Kiritsakis, 2007).

## 2.2. Δομικά χαρακτηριστικά και σύσταση του ελαιοκάρπου

Ο καρπός της ελιάς είναι μια «δρύπη», αποτελείται από το εξωκάρπιο, τη σάρκα το μεσοκάρπιο (το εδώδιμο τμήμα) και το ενδοκάρπιο (κουκούτσι). Απαρτίζεται από ένα πικρό συστατικό (ελευρωπαΐνη), χαμηλό ποσοστό σακχάρων (2.6 – 6.0%) και ένα υψηλό λιπαρό περιεχόμενο (12-30%) ωστόσο αυτές οι τιμές μεταβάλλονται με την ωριμότητα και τη ποικιλία του καρπού. Σε αντίθεση με άλλους γνωστούς καρπούς/ δρύπες (ροδάκινα, βερίκοκα, κεράσια και δαμάσκηνα) ο καρπός της ελιάς δεν μπορεί απευθείας να τεθεί προς κατανάλωση αλλά πρέπει να επεξεργαστεί για να περιοριστεί η δυνατή πικρή του γεύση, που οφείλεται στη παρουσία της ελευρωπαΐνης, έναν δευτερεύον γλυκοζίτη (ο κυρίαρχος στις φαινολικές ενώσεις) που βρίσκεται στο μεσοκάρπιο. Αυτά τα χαρακτηριστικά εμποδίζουν την κατανάλωση της ελιάς απευθείας από το δέντρο και προωθούν μια σειρά διαδικασιών που τις καθιστούν βρώσιμες ενώ διαφέρουν σημαντικά από περιοχή σε περιοχή (Garrido Fernandez et al., 1997).



**Σχήμα 1:** Τμήματα ελαιοκάρπου σε εγκάρσια τομή (Emilia Juan et al., 2010).

Τα χαρακτηριστικά του καρπού της ελιάς είναι το «κλειδί» στις επιτραπέζιες ελιές από τη πρώτη εκτίμηση της ποιότητας μέχρι και τον καταναλωτή και βασίζεται σε πολλά από αυτά: μέγεθος, σχήμα, χρώμα και η περίπτωση της καταστροφής. Το μέγεθος του καρπού (βάρος/όγκος) ή και το εμπορικό μέγεθος του υπολογίζεται ως αριθμός του φρούτου ανά χιλιόγραμμα. Οι επιτραπέζιες ελιές προτιμάται να είναι μεγάλες (πάνω από 5g κάθε ελαιόκαρπος) ή μετρίου μεγέθους (3-5g) (Garrido

Fernandez et al., 1997). Ωστόσο, πολλές καλλιέργειες επιτραπέζιας ελιάς ποικίλουν στο μέγεθος (Barranco et al., 2001). Το μέγεθος του καρπού συνήθως μετράται ως ο λόγος του μήκους και πλάτους. Πολλά διαφορετικά μεγέθη βρίσκονται στις επιτραπέζιες ελιές αλλά τα σφαιρικά σχήματα είναι αυτά που επιλέγουν περισσότερο οι καταναλωτές και οι βιομηχανίες καθώς στο γέμισμα τους είναι μια πιο εύκολη λύση. Για παράδειγμα, οι ελιές της «Καλαμάτας» είναι πολύ εκτιμημένες και ωστόσο έχουν ελλειπτικό και ασύμμετρο σχήμα (Tsantili, 2014). Υπάρχει μια υψηλή συχότητα σάρκας και «κουκουτσιού» που είναι απαραίτητη για τις επιτραπέζιες ελιές ώστε να γίνουν αποδεκτές από τους καταναλωτές. Δεν υπάρχει ωστόσο κάποιο όριο αλλά ο επιθυμητός λόγος είναι 5:1. Η μορφολογία του καρπού είναι επίσης σημαντικό χαρακτηριστικό το οποίο επηρεάζει τη ποιότητα. Η επιφάνεια του πρέπει να είναι λεία και η σάρκα του θα πρέπει εύκολα να αφαιρείται (Garrido Fernandez et al., 1997).

Σύμφωνα με το επιφανειακό χρώμα, η χλωροφύλλη και τα καροτενοειδή είναι τα κύρια πρόσθετα που είναι υπεύθυνα για το πράσινο χρώμα της επιτραπέζιας ελιάς. Οι καταναλωτές προτιμούν ένα «χρυσωφόρο» χαρακτηριστικό χρώμα από τις επεξεργασμένες με αλκάλιο ελιές και ένα πιο σκουρόχρωμο χρώμα από τις φυσικές ελιές (χωρίς την επεξεργασία αλκαλίου) (Ramirez et al., 2018). Η ανθοκυανίνη εμπλέκεται στο τελικό χρώμα των φυσικών μαύρων ελιών (Ελληνικού τύπου), ενώ το χρώμα από τις ώριμες ελιές (τύπου Californian) επιτυγχάνεται με οξείδωση της υδροξυτυροσόλης (Brenes et al., 1992). Το μαύρο χρώμα από τις μαύρες ελιές είναι ένα από τα πιο πολύτιμα χαρακτηριστικά για τους καταναλωτές αλλά οι φυσικές μαύρες ελιές δεν φθάνουν τη σκουρότητα των ώριμων ελιών και την ομοιογένεια τους (Romero et al., 2015). Για τις πράσινες ελιές ο προσδιορισμός στο χρώμα βασίζεται στην μέτρηση ανάκλασης του φωτός σε μήκη κύματος 560, 590 και 635nm (Sanchez Gomez et al., 1985). Εναλλακτικές μέθοδοι CIE (Commission international de l'éclairage) με τις παραμέτρους  $L^*$  (φωτεινότητα),  $a^*$  (κόκκινο χρώμα)  $b^*$  (κίτρινο χρώμα), είναι πλέον ευρέως διαδεδομένες για τη χρήση τους στον προσδιορισμό του χρώματος τόσο για φρέσκο όσο και για επεξεργασμένο προϊόν (Ramirez et al., 2018). Στις ώριμες μαύρες ελιές οι παράμετροι που προτάθηκαν παραπάνω υπολογίζονται σε μήκος κύματος 700nm (Garrido Fernandez et al., 1997).

Όπως προαναφέρθηκε, η εμφάνιση του καρπού μπορεί να είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες για τον καταναλωτή ενώ ελαττώματα που σχετίζονται με την επιφάνεια της ελιάς περιλαμβάνονται σε μια λίστα στο Διεθνές πρότυπο της επιτραπέζιας ελιάς (IOC, 2004). Σύμφωνα με αυτά τα ελαττώματα, τα στίγματα/κηλίδες είναι η πιο κοινή μηχανική βλάβη και η εμφάνιση τους κυρίως αφορά παράγοντες που σχετίζονται με τη συγκομιδή του καρπού. Τα στίγματα κυρίως εμφανίζονται ως μαύρες κηλίδες στην επιφάνεια του καρπού αλλά η εσωτερική βλάβη στο μεσοκάρπιο, συμπεριλαμβανομένων των κυττάρων και ολόκληρης της κυτταρικής μάζας έχουν επίσης αναφερθεί (Jimenez et al., 2009).

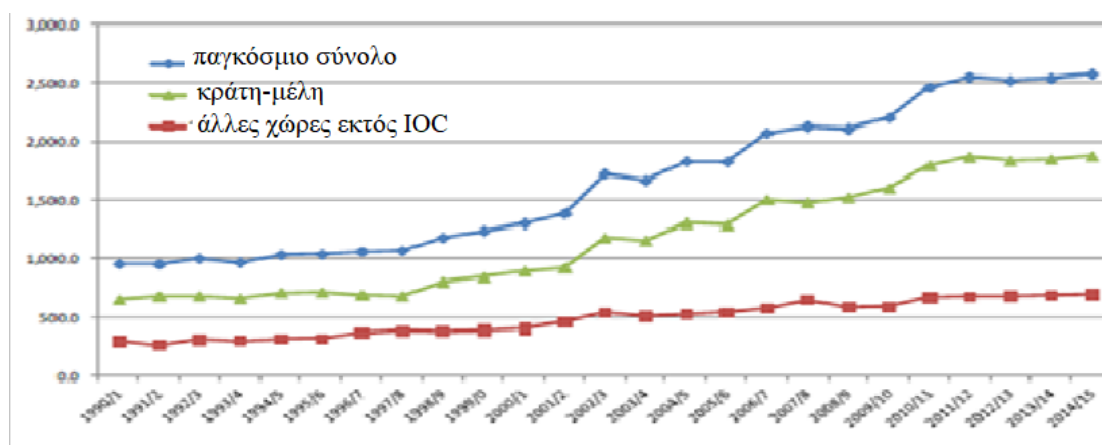
### 2.3. Παράγοντες επιτυχίας εξαγωγής επιτραπέζιας ελιάς

Οι επιτραπέζιες ελιές αποτελούν μέχρι στιγμής το κύριο ζυμωμένο προϊόν των βιομηχανιών τροφίμων στον ανεπτυγμένο κόσμο. Η ολική παγκόσμια παραγωγή εκτιμάται ότι βρίσκεται στους 2.660.500 τόνους ανά έτος (IOOC, International Olive Oil Council, 2015), με την Ισπανία να είναι η κύρια παραγωγός της επιτραπέζιας ελιάς (Cabrerera et al., 2017). Για το έτος συγκομιδής 2006 / 2007 το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (IOOC, 2008) εκτιμά ότι η παγκόσμια παραγωγή

επιτραπέζιας ελιάς έφθασε περίπου τους 1.823.000 τόνους. Επίσης, η Ιταλία θεωρείται η τρίτη μεγαλύτερη χώρα παραγωγής της επιτραπέζιας ελιάς στην Ευρώπη μετά την Ισπανία και την Ελλάδα, με 96.000 τόνους /έτος. Συγκεκριμένα, οι Ιταλικές παραγωγικές περιοχές Apulia και Sicily συνεισφέρουν στο 26% και 50% αντίστοιχα, από την συνολική παραγωγή της Ιταλίας (Istat, 2016).

Η Ελλάδα έχει μεγάλη παράδοση ως παραγωγός της επιτραπέζιας ελιάς και είναι ο δεύτερος μεγαλύτερος παραγωγός και εξαγωγέας των εδωδιμων ελιών στην Ευρωπαϊκή κοινότητα. Η πρόσφατη οικονομική κρίση είναι συνδυασμός με την τοπική αγορά και τα μικρά «νούμερα» και έτσι έχουν αναγκαστεί οι ελληνικές εταιρίες να εξάγουν στη διεθνή αγορά τα τελευταία χρόνια. Ωστόσο, η κατανάλωση των επιτραπέζιων ελιών έχει αυξηθεί κυρίως λόγω του μάρκετινγκ των κατασκευαστών, που αποσκοπούν κυρίως στην εισαγωγή νέων προϊόντων τα οποία ικανοποιούν την ενημέρωση των καταναλωτών για τα οφέλη της υγείας (Annina & Tsimidou, 2009).

Οι εξαγωγές είναι πολύ σημαντικές για τη ελληνική οικονομία και συνεισφέρουν στο 29% της χώρας ( GDP ) ενώ οι εξαγωγές τροφίμων έχουν αυξηθεί στο 22.63% το διάστημα 2008-2014 ( Πανελλήνιος οργανισμός εξαγωγών, 2014;2015). Ο τομέας της ελληνικής επιτραπέζιας ελιάς είναι ο δεύτερος μεγαλύτερος στον κόσμο μετά την Ισπανία (FAOSTAT, 2011). Υπάρχουν 30 εκατομμύρια δέντρα στην Ελλάδα και 80.000 τόνοι εξάγονται σε 80 χώρες παγκοσμίως. Η αξία των επιτραπέζιων ελιών μετριέται στο 6.5% των ελληνικών γεωργικών προϊόντων και στο 1.3% των συνολικών ελληνικών εξαγωγών (Buisiness & Innovation Center of Attica, 2012).



**Σχήμα 2:** Τάση της παγκόσμιας κατανάλωσης επιτραπέζιας ελιάς (International Olive Council, 2015).

Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2, η κατανάλωση των επιτραπέζιων ελιών έχει αυξηθεί παγκοσμίως τα τελευταία 25 χρόνια. Η Αλβανία είναι η χώρα με την υψηλότερη κατανάλωση στον κόσμο, και η Ισπανία είναι η πρώτη σε κατανάλωση στην Ευρώπη (4kg ανά άτομο). Η κατανάλωση στην Ελλάδα είναι στα 1.8kg ανά άτομο.

Ένας λόγος για την πρόσφατη αύξηση των ελληνικών εξαγωγών τροφίμων είναι η οικονομική κρίση, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη συρρίκνωση της εγχώριας

αγοράς με τη μείωση της αγοραστικής δύναμης των καταναλωτών. Ένας ακόμη παράγοντας είναι το υψηλό ενδιαφέρον σχετικά με τη μεσογειακή διατροφή, καθώς οι καταναλωτές γίνονται περισσότερο ενήμεροι για τα οφέλη της υγείας.

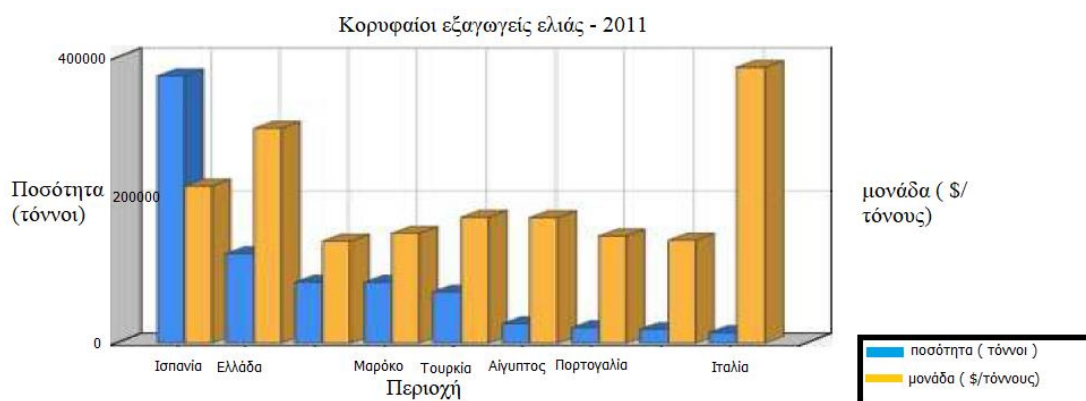
Για πολλούς αιώνες, οι επιτραπέζιες ελιές ήταν μέρος της ελληνικής κουλτούρας και δίαιτας. Μια μελέτη σε περισσότερα από 100 προϊόντα τροφίμων περιλαμβάνει τις ελιές καλαμών, τις ποικιλίες της μαύρης ελιάς, τις πράσινες ελιές και τις ζαρωμένες ελιές από διάφορες περιοχές της Ελλάδας και επιβεβαιώνει ότι το ελληνικό παραδοσιακό φαγητό είναι εξαιρετικά θρεπτικό και υγιεινό (Vasilopoulou et al., 2013).

### 2.3.1.Ελληνικές εξαγωγές τροφίμων

Οι κύριες αγορές για τις ελληνικές εξαγωγές τροφίμων αναπτύσσονται σε χώρες όπως η Γερμανία, η Γαλλία, ο Καναδάς, η Ισπανία, η Ιταλία, το Ηνωμένο Βασίλειο και πρόσφατα υπάρχει ένα αυξημένο ενδιαφέρον στην αγορά της Αμερικής. Ωστόσο, οι αγορές όπως της Ρωσίας, της Τουρκίας, της Βραζιλίας, της Κίνας, της Ινδίας είναι σε αυξημένο ενδιαφέρον και δεν έχουν ακόμη εκμεταλλευτεί οι έλληνες εξαγωγείς τροφίμων (Vasilopoulou et al., 2013).

### 2.3.2. Η τρέχουσα κατάσταση των εξαγωγών για τις επιτραπέζιες ελιές

Σημειώνεται ότι υπάρχει μια αύξηση στις εξαγωγές της επιτραπέζιας ελιάς. Η Ισπανία είναι η πρώτη σε εξαγωγές λόγω των παραγόμενων ποσοτήτων, η οικονομική κλίμακα και η υλοποίηση μιας εθνικής στρατηγικής βασιζόμενη στη «δυνατή» συνεργασία μεταξύ των εξαγωγών και των εταιριών (Gonzalez, 2015).



Σχήμα 3: Οι κύριοι εξαγωγείς-διατήρηση ελιάς (FAO Stat, 2011).



### 2.3.3. Ο ρόλος της επιτραπέζιας ελιάς στις εξαγωγές

Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε οι καταναλωτές ρωτήθηκαν να προσδιορίσουν τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά του προϊόντος. Η ερώτηση ήταν σκόπιμα αφηρημένη και ανοιχτή με σκοπό να ληφθούν διαφορετικές απόψεις (Yin, 2003).

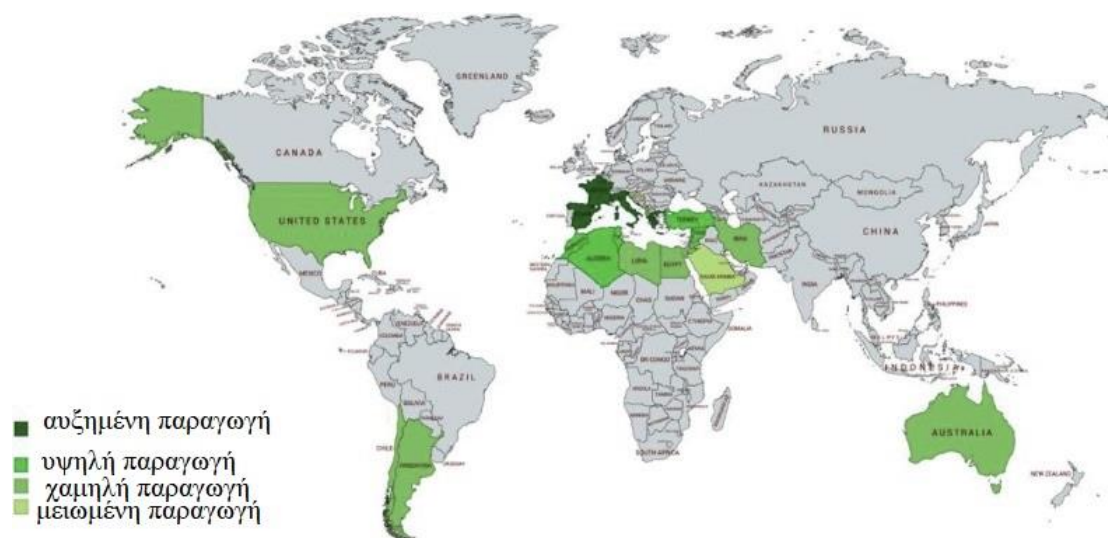
Η γεύση πάρθηκε από τους εξαγωγείς ως η πιο σημαντική μεταβλητή, ενώ ακολουθεί η ποιότητα. Ο όρος ποιότητα είναι πολύ ευρύς και οι τρεις εταιρίες που προσδιόρισαν την ποιότητα δεν παρουσίασαν περαιτέρω πληροφορίες για την αντίληψη της ποιότητας. Η υφή και η εμφάνιση προσδιορίστηκαν ως σημαντικοί παράγοντες μόνο από δύο εταιρίες. Μόνο ένας εκπρόσωπος προσδιόρισε τη μέθοδο επεξεργασίας ως σημαντικό παράγοντα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι με εξαίρεση τη γεύση, δεν υπάρχει άλλο κοινό αποδεκτό χαρακτηριστικό του προϊόντος που να είναι αισθητά σημαντικό (Van Wynsberghe & Khan, 2007).

### 2.3.4. Παραγωγή επιτραπέζιων ελιών στην Ευρώπη και τον κόσμο

Οι ελαιώνες είναι από τις πιο σημαντικές καλλιέργειες στη Μεσογειακή περιοχή λόγω της μεγάλης γεωγραφικής έκτασης που καλύπτουν τόσο σε κοινωνικούς όσο και σε οικονομικούς παράγοντες. Το ελαιόλαδο είναι ένα τυπικό μεσογειακό προϊόν μεγάλης οικονομικής σημασίας στην Ευρωπαϊκή κοινότητα. Η Ισπανία, η Ιταλία και η Ελλάδα είναι οι τρεις κύριοι παραγωγοί στον κόσμο αντίστοιχα σε παγκόσμιο ποσοστό 56,8% (FAOSTAT, 2016). Η παραγωγή της ελιάς στην Ισπανία καλύπτει περίπου το 48,5% της Ευρωπαϊκής παραγωγής (FAOSTAT, 2016). Η παγκόσμια παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς για την ανθρώπινη κατανάλωση ανέρχεται στους 2.5 εκατομμύρια τόνους. Η Ισπανία είναι η κύρια παραγωγός από αυτό το προϊόν με 541,920 τόνους το 2014 και αντιστοιχεί στο 22% της παγκόσμιας παραγωγής και στο 30,2% από την εγχώρια παραγωγή. Περίπου το 58% από όλες τις επιτραπέζιες ελιές που παράγονται στην Ισπανία έχουν «τρυπηθεί» λόγω της εμποροποίησης. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το κουκούτσι παρουσιάζεται σε ένα ποσοστό 13.6% ολόκληρης της μάζας, η συνολική παραγωγή εκτιμάται στους 42,900 τόνους/έτος. Αυτό το προϊόν ( περιεχόμενο σε λίπος < 4% κ.β. ) χρησιμοποιείται στο ελαιοτριβείο για να παράγει χαμηλής ποιότητας ελιές. Αυτή η χαμηλή ποιότητα σχετίζεται με τη παρουσία λιποξυγενασών στον καρπό της ελιάς, που προάγει την υποβάθμιση των λιπιδίων (IOC, 2016).

Οι επιτραπέζιες ελιές παράγονται κυρίως σε χώρες όπως η Ισπανία, η Ιταλία, η Τουρκία, η Συρία και η Ελλάδα αλλά η αγορά τους εξαπλώνεται πέρα από τη Μεσόγειο. Το 2017/2018 η παγκόσμια παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς εκτιμάται ότι έφθασε τους 2.951.500 τόνους επιβεβαιώνοντας την αυξανόμενη τάση που αναφέρθηκε τα τελευταία χρόνια. Αυτή η αύξηση στην παραγωγή οφείλεται στην καλή συγκομιδή σε χώρες όπως η Αίγυπτος, η Τουρκία, το Μαρόκο, η Αργεντινή και η Τυνησία (IOC, 2017). Οι επιτραπέζιες ελιές είναι ένα ζυμωμένο προϊόν αγροτικής παραγωγής στις Μεσογειακές χώρες, κυρίως στην Ισπανία, την Ελλάδα και την Ιταλία- οι οποίες μαζί αποτελούν σχεδόν το 30% της ετήσιας παραγωγής παγκοσμίως (IOC, 2016).

Παρόλο που το ελαιόλαδο παράγεται κυρίως στις μεσογειακές χώρες, παράγεται και σε άλλες περιοχές του κόσμου, όπως ΗΠΑ, Χιλή, Αργεντινή και Αυστραλία (Σχήμα 4).



**Σχήμα 4:** Χώρες παραγωγής ελαιολάδου. Μειωμένη παραγωγή: 0.1k με 5k τον/έτος, χαμηλή παραγωγή: 5k με 50k τον/έτος, υψηλή παραγωγή: 50k με 250k τον/έτος και αυξημένη παραγωγή: 250k + τον/έτος (Foscolou et al., 2018).

## 2.4. Ποιοτικά χαρακτηριστικά επιτραπέζιας ελιάς και επεξεργασία

Στο εμπόριο, οι επιτραπέζιες ελιές πρέπει να συμμορφώνονται με ένα συγκεκριμένο πρότυπο το οποίο κατά κύριο λόγο αναφέρεται στην εμφάνιση του καρπού, στην ομοιομορφία και επιπρόσθετα στην παρουσία ποικίλων ελαττωμάτων. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά για τις επιτραπέζιες ελιές, έχουν εκδοθεί από το διεθνές συμβούλιο ελαιολάδου (IOC, 2004). Σύμφωνα με αυτό το πρότυπο οι επιτραπέζιες ελιές ορίζονται ως ένα προϊόν με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

(α) προετοιμασία από υγιή φρούτα ποικιλιών που καλλιεργούνται από το ελαιόδεντρο (*Olea europaea* L.), τα οποία επιλέγονται από τη παραγωγή των οποίων ο όγκος, το σχήμα το κλάσμα σάρκας και καρπού, η εδώδιμη σάρκα, η γεύση, οι ίνες και η ευκολία απόσπασης του καρπού τια κάνουν επιθυμητές και κατάλληλες για επεξεργασία;

(β) επεξεργάζονται για την απομάκρυνση της πικράδας και τη διατήρηση τους με φυσική ζύμωση, ή με θερμική επεξεργασία με ή χωρίς τη προσθήκη συντηρητικών;

(γ) συσκευάζονται με ή χωρίς την κάλυψη τους από κάποιο υγρό.

Οι επιτραπέζιες ελιές είναι ένας καρπός που θεωρείται μια ιδιαίτερα πλούσια πηγή φαινολικών αντιοξειδωτικών και περιλαμβάνει χαρακτηριστικές ενώσεις όπως

είναι η ελευρωπαϊνή και η ρεσβερατρόλη (Ryan & Robarts, 1998). Η εκχύλιση των συστατικών επιτυγχάνεται με μεθανόλη ή με υγρή μεθανόλη (Ryan & Robarts, 2000).

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι επιτραπέζιες ελιές έχουν διαφορετική ποιοτική και ποσοτική φαινολική σύσταση από τους καρπούς των ελιών από τους οποίους προέρχονται, λόγω της διάχυσης των φαινολών και των άλλων υδατοδιαλυτών συστατικών τους, από τον καρπό της ελιάς προς τον περιβάλλοντα χώρο και το αντίθετο ( υδρόλυση κατά τη ζύμωση ). Η υδροξυτυροσόλη και το καφεϊκό οξύ μειώνονται κατά τη διάρκεια επεξεργασίας (darkening process), τα άλατα του σιδήρου που χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση του χρώματος, καταλύουν την οξειδωση της υδροξυτυροσόλης η οποία κατ'αυτόν τον τρόπο απαλείφεται (Κοτροκόης, 2009).

Ο κύριος σκοπός της επεξεργασίας της επιτραπέζιας ελιάς είναι η απομάκρυνση της φυσικής πικράδας του καρπού, κυρίως λόγω της ελευρωπαϊνης και η προστασία τους από μικροβιολογικές φθορές (Garrido et al., 1997). Το ξεπίκρισμα περιλαμβάνει την υδρόλυση της ελευρωπαϊνης σε λιγότερο πικρές μορφές οι οποίες μπορούν εκχυλιστούν από τις ελιές και να απομακρυνθούν. Η υδρόλυση μπορεί να είναι είτε χημική είτε ενζυματική (Alexandraki et al., 2014). Διάφορες μελέτες επισημαίνουν το ρόλο που διαδραματίζει η μικροχλωρίδα της άλμης που έχει υποστεί ζύμωση: ορισμένα στελέχη και ζυμομύκητες βακτηρίων γαλακτικού οξέος είναι ικανά να αποικοδομούν την ελευρωπαϊνή κατά τη διάρκεια που ο καρπός βρίσκεται σε άλμη (Marsilio et al., 2008). Η εξάλειψη της πικράδας οφείλεται στη διάχυση ενός τμήματος των φαινολικών ενώσεων στην άλμη και επέρχεται ισορροπία στους 8-12 μήνες (Romero et al., 2004). Οι μέθοδοι διαφέρουν ανά περιοχή, ανά καλλιέργεια, ανά στάδιο ωρίμανσης (Barranco et al., 2001).

Η επεξεργασία της επιτραπέζιας ελιάς πραγματοποιείται βιομηχανικά κυρίως με τρεις μεθόδους α) Ισπανικού τύπου που αποτελεί το 60% της παραγωγής, β) οι ώριμες ελιές με αλκαλική οξειδωση ( ο καλούμενος Καλιφορνικός τύπος), γ) οι φυσικές μαύρες ελιές ( Ελληνικού τύπου ) (Fernandez Diez et al., 1985). Ανάμεσά τους, η πιο χρονοβόρα μέθοδος είναι η μέθοδος είναι οι ελληνικού τύπου ελιές, διότι το ξεπίκρισμα επιτυγχάνεται μόνο με εμβάπτιση σε άλμη (NaCl 8-10% w/v), χωρίς προκαταρκτική αλκαλική υδρόλυση. Η εξάλειψη της πικράδας οφείλεται στη διάχυση ενός τμήματος των φαινολικών ενώσεων στην άλμη και η ισορροπία επιτυγχάνεται σε 8 με 12 μήνες (Sanchez et al., 2006). Στη πραγματικότητα το τελικό προϊόν διατηρεί συνήθως μια ελαφρώς πικρή γεύση (Romero et al., 2004). Επιπρόσθετα, η επεξεργασία πράσινων ελιών Ισπανικού τύπου περιλαμβάνει ένα αρχικό στάδιο αλκαλικής κατεργασίας ως μια διαδικασία γρήγορου ξεπικρίσματος ακολουθεί εκχύλιση με νερό και ζύμωση σε άλμη. Αντιθέτως, οι φυσικές μαύρες ελιές και οι φυσικές πράσινες ελιές τοποθετούνται απευθείας σε άλμη για φυσική ζύμωση αφού πρώτα ξεπλυθούν με νερό. Σημειώνεται ότι στις ελληνικού τύπου ελιές, λόγω παρατεταμένης επεξεργασίας το λιπαρό κλάσμα μπορεί να υποστεί οξειδωτικές και υδρολυτικές αποικοδομήσεις. Επιπλέον, κάποια ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα της οξειδωτικής αποικοδόμησης των λιπιδίων μπορεί να έχουν επιβλαβείς συνέπειες στην υγεία των καταναλωτών (Gomez et al., 2006).



Παραδοσιακά οι επιτραπέζιες ελιές παράγονται με μια διαδικασία αυτόματης ζύμωσης που επηρεάζεται σημαντικά από μικροβιολογικούς, φυσικό-χημικούς παράγοντες, τη διαθεσιμότητα ζυμώσιμων υποστρωμάτων και τη περιεκτικότητα σε αλάτι (Bleve et al., 2014). Για να επιτευχθεί καλύτερος έλεγχος και τυποποίηση της διαδικασίας, οι περισσότεροι συγγραφείς συνιστούν τον ενοφθαλμισμό σε άλμη με κατάλληλες καλλιέργειες εκκίνησης, συμπεριλαμβανομένου του γαλακτικού βακτηριακού οξέος (LAB) όπως *Lactobacillus plantarum* και *Lactobacillus pentosus* ενώ τα τελευταία χρόνια επίσης χρησιμοποιούνται και οι ζύμες (Calasso et al., 2019). Ωστόσο, η χρήση εκκινητών παραμένει περιορισμένη εξαιτίας της περίπλοκης διαδικασίας επιλογής που απαιτεί την επικύρωση σε βιομηχανικό επίπεδο (De Angelis et al., 2015).

Έχουν διεξαχθεί πολλές μελέτες σχετικά με την επίδραση διαφορετικών μεθόδων επεξεργασίας επιτραπέζιας ελιάς στα επίπεδα των : ολικών και μεμονωμένων φαινολικών, α-τοκοφερόλης, λιπαρών οξέων, σακχάρων, ινών και μεταλλικών στοιχείων, πολυολών, πτητικών συστατικών, αντιοξειδωτικών δυναμικών και αντιμικροβιακών ενεργοτήτων (Marsilio et al., 2008).

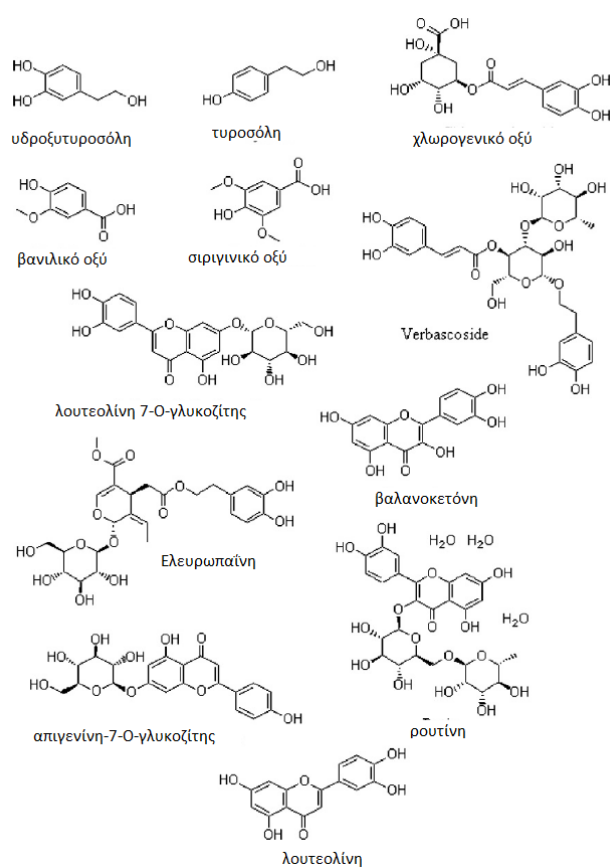
#### 2.4.1. Χημική σύσταση επιτραπέζιας ελιάς

Τα χημικά συστατικά προσδιορίζονται από ορισμένους παράγοντες (γεωγραφικούς, ποικιλία, στάδιο ωρίμανσης και την χρήση). Οι επιτραπέζιες ελιές αποτελούνται από 50% νερό, 22% λάδι και 19% υδατάνθρακες 6% κυταρρίνη, 1.6% πρωτεΐνη και 1.5% ανόργανα συστατικά ενώ 1-3% είναι φαινολικές ενώσεις (Ryan & Robards, 1998). Η ποσότητα του νερού στο νωπό ελαιόκαρπο έχει ιδιαίτερη σημασία, γιατί επηρεάζει σημαντικά το σχήμα του ελαιοκάρπου. Μέσα στο νερό του κυτταρικού χυμού βρίσκονται διαλυμένα τα σάκχαρα, τα οργανικά οξέα, οι ταννίνες, η ελευρωπαΐνη και άλλα συστατικά. Όσο αυξάνεται η ελαιοπεριεκτικότητα, τόσο ελαττώνεται η περιεκτικότητα σε νερό. Επιπλέον, η ποσότητα των σακχάρων του καρπού έχει ιδιαίτερη σημασία για τις βρώσιμες ποικιλίες. Μεγάλη ποσότητα σακχάρων είναι επιθυμητή στην περίπτωση παρασκευής ελιών Ισπανικού τύπου, γιατί κατά τη γαλακτική ζύμωση από τα σάκχαρα που υπάρχουν στον καρπό σχηματίζεται γαλακτικό οξύ το οποίο συντηρεί τις ελιές και τους προσδίδει μία ιδιαίτερη γεύση. Το ελαιόλαδο του ελαιοκάρπου καλύπτει το 17-35% του βάρους της νωπής σάρκας και επηρεάζει με τη παρουσία του τη συνεκτικότητα της. Τα συστατικά του ελαιολάδου χωρίζονται σε δύο κατηγορίες : στα ασαπωνοποιήσιμα όπως είναι τα τριγλυκερίδια, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και τα φωσφατίδια και στα ασαπωνοποιήσιμα όπως είναι οι υδρογονάνθρακες, οι λιπαρές αλκοόλες, οι φαινόλες κ.α.. Όσον αφορά τις χρωστικές του ελαιοκάρπου ο πράσινος καρπός περιέχει χλωροφύλλες, ο φυσικά ώριμος περιέχει τουλάχιστον έξι ανθοκυάνες ενώ ο μαύρος περιέχει μελανίνες οι οποίες σχηματίζονται από την οξείδωση των φαινολικών ουσιών. Στη σάρκα του καρπού της ελιάς βρίσκονται επίσης και ανόργανα στοιχεία όπως είναι ο σίδηρος, το ασβέστιο, το κάλιο και ορισμένα άλλα. Είναι χαρακτηριστικό ότι το κάλιο καλύπτει το μεγαλύτερο ποσοστό συγκριτικά με τα άλλα στοιχεία. Ακόμη, στον καρπό της ελιάς βρίσκονται ορισμένα οξέα, όπως είναι το οξικό, το μηλικό, το οξαλικό, το μηλονικό, το φουμαρικό, το γαλακτικό, το τρυγικό και το κιτρικό. Τα οξέα αυτά συναντώνται είτε σε μορφή αλάτων είτε ελεύθερα. Γενικά τα οξέα του καρπού της ελιάς συμπαρασύρονται κατά την επεξεργασία του καρπού στο ελαιουργείο και

μεταφέρονται στα απόνερα μαζί με αλλά υδατοδιαλυτά συστατικά του (Kiritsakis., 2007).

Το καφεϊκό οξύ είναι ένα ισχυρό αντιοξειδωτικό μεταξύ των υδροξυκιναμικών οξέων και είναι ευρέως διαδεδομένο. Η χρήση του μπορεί να προσφέρει διπλό όφελος μέσω της αναστολής της οξείδωσης των λιπιδίων καθώς είναι μια ελεύθερη ρίζα και καθώς αυξάνει τις θρεπτικές τιμές του τελικού προϊόντος (Brenes et al., 1995).

Πολλές έρευνες για τις επιτραπέζιες ελιές έχουν διεξαχθεί σχετικά με την επίδραση διαφορετικών μεθόδων επεξεργασίας σε επίπεδα ολικών και μεμονωμένων φαινολών (Brenes et al., 1995). Οι φαινολικές ενώσεις μπορεί να κατηγοριοποιηθούν όπως φαίνεται παρακάτω: φαινολικά οξέα, φαινολικές αλκοόλες, φαινυλπροπανοειδή, φλαβονοειδή και σεκοϊδριδοειδή (Ryan & Robards, 1998). Οι μη επεξεργασμένες επιτραπέζιες ελιές είναι πλούσιες σε ελευρωπαΐνη και σε λιγκστροσίδη (C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>12</sub>) συστατικά που είναι υπεύθυνα για το χαρακτηριστικό της πικρής γεύσης (Ryan & Robards, 1998). Κατά την ωρίμανση ή όταν ο ελαιώδης ιστός καταστρέφεται από παθογόνα, φυτοφάγα ζώα και μηχανικές βλάβες το ένζυμο β-γλυκοσίτης υδρολύει τη λιγκστροσίδη και την ελευρωπαΐνη παράγει γλυκόζη και αντίστοιχα α-γλυκόνια με σημαντική μείωση της πικρής γεύσης. Τα κύρια προϊόντα από αυτή τη υδρόλυση είναι η υδροξυτυροσόλη (HT), η τυροσόλη (Tyr) το ελανολικό οξύ που παρουσιάζουν τις πιο πλούσιες φαινολικές ενώσεις στις επιτραπέζιες ελιές και είναι χαρακτηριστικές για την βελτίωση της υγείας (Leenen & Katan, 2002).



**Σχήμα 5:** Χημική δομή ορισμένων φαινολικών ενώσεων (Bento et al., 2011).

#### 2.4.2. Διατροφική αξία επιτραπέζιας ελιάς και οφέλη στην υγεία του ανθρώπου

Οι επιτραπέζιες ελιές είναι ένα ζυμωμένο προϊόν αγροτικής παραγωγής στις Μεσογειακές χώρες, κυρίως στην Ισπανία, την Ελλάδα και την Ιταλία οι οποίες μαζί αποτελούν σχεδόν το 30% της ετήσιας παραγωγής παγκοσμίως (IOC, 2016). Οι επιτραπέζιες ελιές έχουν προσελκύσει ένα αυξημένο ενδιαφέρον εξαιτίας της υψηλής θρεπτικής τους αξίας η οποία συνδέεται με την υψηλή περιεκτικότητα σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα καθώς επίσης και λόγω της αντιοξειδωτικής τους ικανότητας που σχετίζεται με δευτερεύοντα συστατικά όπως οι τοκοφερόλες και οι φαινολικές ενώσεις (Casal et al., 2011). Επιπρόσθετα, η υψηλή θρεπτική τους αξία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποικιλία της ελιάς, το στάδιο ωρίμανσης του καρπού, τις συνθήκες καλλιέργειας και επεξεργασίας (Lopez et al., 2008). Η κατανάλωση τους μπορεί να εμποδίσει και να μειώσει τον κίνδυνο καρδιαγγειακών νοσημάτων (Goudevenos et al., 2010). Άλλα κύρια συστατικά τους όπως οι τοκοφερόλες και οι φαινολικές ενώσεις έχουν αντιοξειδωτική και αντιμικροβιακή δράση (Bento et al., 2011). Η συνήθης υψηλή πρόσληψη των επιτραπέζιων ελιών προσφέρει μια συνεχή προμήθεια αντιοξειδωτικών (φαινολικό κλάσμα) τα οποία μειώνουν το οξειδωτικό στρες μέσω της αναχαίτισης της λιπαρής υπεροξειδωσης (Macia et al., 2017). Ακόμη, οι επεξεργασμένες επιτραπέζιες ελιές είναι πλούσιες σε βιταμίνες, περιέχουν σημαντικές ποσότητες μετάλλων ενώ ταυτόχρονα είναι μια γνωστή πηγή φαινολικών ενώσεων με κύριες την υδροξυτυροσόλη και την τυροσόλη (Alexandraki et al., 2014).

Εν κατακλείδι, τα λιπαρά ζωικής προέλευσης αποτελούνται κυρίως από κορεσμένα λιπαρά οξέα, ενώ τα λιπαρά φυτικής προέλευσης είναι πλούσια σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα. Όσον αφορά το ελαιόλαδο, είναι πλούσιο σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα και πολυφαινόλες. Μέχρι σήμερα, οι ευεργετικές επιπτώσεις στην υγεία που συνδέονται με την κατανάλωση ελαιολάδου παραμένουν ασυναγώνιστες σε σύγκριση με εκείνες άλλων λιπών και ελαίων, πιθανότατα λόγω της εξαιρετικής χημικής σύνθεσής τους, καθώς και των χαρακτηριστικών που σχετίζονται με την κατανάλωση της μεσογειακής διατροφής (Critselis et al., 2018).

#### 2.4.3. Τα κύρια ένζυμα των επιτραπέζιων ελιών

Η επιτραπέζια ελιά αποτελεί πολύπλοκο μέσο στο οποίο σημαντικά ενδογενή ένζυμα εμφανίζονται και είναι οι πηκτινάσες, οι λιπάσες, οι λιποξυγενάσες, οι υπεροξειδάσες, οι λυάσες, η β-γλυκοσιδάση, οι περοξειδάσες, οι πολυφαινόλες, οι οξειδάσες. Αυτά τα ένζυμα απελευθερώνονται όταν οι ιστοί του καρπού υπόκεινται σε μηχανικές βλάβες κατά τη συγκομιδή, ή όταν πραγματοποιηθεί κάποια μόλυνση από παθογόνο μικροοργανισμό κατά την αποθήκευση ή τη διαδικασία της εκχύλισης (Hbaieb et al., 2015).

#### 2.4.4. Χημική σύνθεση και διατροφική αξία των επιτραπέζιων ελιών και του ελαιολάδου

Πολλαπλά πλεονεκτήματα για την ανθρώπινη υγεία σχετίζονται με την κατανάλωση των επιτραπέζιων ελιών (Bleve et al., 2018). Η διατροφική αξία του τροφίμου εξαρτάται ευρέως από τη χημική σύνθεση του φρέσκου καρπού. Ωστόσο, κατά τη επεξεργασία πολλές αλλαγές συμβαίνουν στη χημική σύνθεση και γενικά προκαλούν μείωση των ποιοτικών παραμέτρων όπως θα αναπτυχθεί παρακάτω.

Ο καρπός της ελιάς, το μεσοκάρπιο, το εξωκάρπιο και το εδώδιμο τμήμα, αποτελούνται κυρίως από νερό (70-75%) και λιπίδια. Το περιεχόμενο σε λίπος ποικίλει σε ποσοστό από 14% μέχρι και 30%, και εξαρτάται από την καλλιέργεια και το στάδιο ωρίμανσης (Bianchi, 2003). Οι ελιές είναι πλούσιες σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα (MUFAs) κυρίως ελαιϊκό οξύ (47-84%) και παλμιτικό οξύ (0,3-3,5%) (Servili et al., 2016). Υψηλά ποσοστά σε ελαιϊκό οξύ έχουν συσχετιστεί με τη μείωση της LDL χοληστερόλης. Επιπλέον, σημαντικά ποσοστά πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (PUFAs) λινολεϊκό και λινολενικό οξύ παρουσιάζονται στις ελιές. Είναι απαραίτητα οξέα (δεν συντίθεται από τον άνθρωπο, θα πρέπει να καταναλώνονται ως μέρος της διαίτας) (Servili et al., 2016). Το προφίλ των λιπαρών οξέων φαίνεται να επηρεάζεται ελάχιστα από την επεξεργασία της ελιάς (Lopez-Lopez et al., 2015) και έτσι τα πλεονεκτήματα παραμένουν στο τελικό προϊόν. Η σταθερότητα τους σχετίζεται με τη μη διαλυτότητα τους κατά την επεξεργασία (Bianchi, 2003).

Τα σάκχαρα στην ελιά εμφανίζονται σε ποσοστό 3,5-6% (Servili et al., 2016), ένα μικρό ποσοστό συγκριτικά με άλλους δρύπους. Τα κύρια σάκχαρα είναι η γλυκόζη, η φρουκτόζη, η σακχαρόζη και η μανιτόλη (Marsilio et al., 2008), ωστόσο υπάρχουν και άλλα σάκχαρα όπως η γαλακτόζη, η μαννόζη, η σορβιτόλη, η ξυλόζη και η ραμνόζη (Lopez-Lopez et al., 2007). Τα σάκχαρα έχουν σημαντικό ρόλο στη επιτραπέζια ελιά: σχετίζονται με τις ιδιότητες της υφής καθώς είναι σημαντικά συστατικά του κυτταρικού τοιχώματος, χρησιμεύουν ως εκκινητές στη βιοσύνθεση του ελαιολάδου και παρέχουν ενέργεια στις διάφορες μεταβολικές οδούς. Κατά την επεξεργασία της ελιάς, τα σάκχαρα είναι η κύρια πηγή άνθρακα για τους μικροοργανισμούς στη ζύμωση και παρέχουν μια ώθηση σε δευτερογενείς μεταβολίτες που είναι υπεύθυνοι για το άρωμα αλλά και για το τελικό προϊόν (Boskou et al., 2006).

Τα φαινολικά συστατικά είναι μικρότερης σημασίας συστατικά (περιλαμβάνουν το 1-3% του φρέσκου νωπού πολτού) αλλά έχουν πολύ σημαντικό ρόλο στην αντιοξειδωτική, αντιφλεγμονώδη και αντικαρκινική δράση τους (Boskou et al., 2006). Επίσης, σχετίζονται με τη πρόληψη καρδιαγγειακών και εκφυλιστικών ασθενειών (Bendini et al., 2007). Το προφίλ των φαινολικών συστατικών στον καρπό της ελιάς είναι πολύπλοκο και εξαρτάται από παράγοντες όπως η καλλιέργεια, το στάδιο ωρίμανσης ή την εποχή (Charoenprasert & Mitcell, 2012). Οι πιο άφθονες φαινόλες στο φρέσκο καρπό είναι η ελευρωπαΐνη, η διμεθυ-ελευρωπαΐνη και η υδροξυτυροσόλη (Blekas et al., 2002) ενώ στις επεξεργασμένες επιτραπέζιες ελιές σχεδόν καθόλου δεν εμφανίζεται η ελευρωπαΐνη, με την υδροξυτυροσόλη και την τυροσόλη να είναι οι κυρίαρχες φαινόλες (Romero et al., 2004). Πράγματι, οι επεξεργασμένες επιτραπέζιες ελιές δραματικά μειώνουν το ποσοστό του φαινολικού περιεχομένου και η σταθερότητα αλλάζει. Ωστόσο, υπάρχουν σημαντικές αλλαγές, ανά διαφορετική μέθοδο επεξεργασίας. Γενικά, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο στις

φυσικές ελιές και στις πράσινες είναι υψηλότερο από αυτό στις μαύρες ώριμες ελιές (Romero et al., 2004).

Οι κύριες φαινολικές ενώσεις που εμφανίζονται στις επιτραπέζιες ελιές είναι απλές φαινόλες, πολυφαινόλες, ακυλο-γλυκοσίδες και φλαβονοειδή (Owen et al., 2004). Η ελευρωπαϊνή και η υδροξυτυροσόλη είναι συστατικά κύριας σημασίας. Η ελευρωπαϊνή είναι ένα φυτοχημικό συστατικό το οποίο έχει μελετηθεί για πολλά υποσχόμενα οφέλη του στην ανθρώπινη υγεία. Ωστόσο, μέχρι στιγμής οι περισσότερες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί *in vitro*, κάποια στατιστικά αποτελέσματα στον ανθρώπινο πληθυσμό πιστεύεται ότι είναι ένας από τους καλύτερους προωθητές υγείας (Schroder, 2007). Έχουν μελετηθεί οι βακτηριοκτόνες και βακτηριοστατικές δραστηριότητες της ελευρωπαϊνής όπως επίσης και τα προϊόντα αποικοδόμησης (όπως η υδροξυτυροσόλη) (Soler-Rivas et al., 2000). Η υδροξυτυροσόλη έχει δείξει μια σημαντική μείωση στη συσσώρευση των αιμοπεταλίων που προκαλείται από το κολλαγόνο κάτω από συνθήκες οξειδωτικού στρες (Romani et al., 2006).

Η πλειοψηφία των πολυφαινολών που βρίσκονται στις επιτραπέζιες ελιές προέρχονται από την υδρόλυση της ελευρωπαϊνής. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η τελική συγκέντρωση της ελευρωπαϊνής από εδώδιμες πηγές όπως οι επιτραπέζιες ελιές είναι πολύ χαμηλή (Ben Othman et al., 2008). Επιπλέον, ο κύριος σκοπός της επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση της πικράδας που σχετίζεται με την ελευρωπαϊνή (Bianchi, 2003), με την αλκαλική υδρόλυση σε υδροξυτυροσόλη (Athanasiadis et al., 2011). Ταυτόχρονα, η διάχυση των πολικών φαινολικών ενώσεων όπως η υδροξυτυροσόλη, που προέρχονται από τη σάρκα της ελιάς στο υδατικό μέσο (Bianchi, 2003). Κατά τη περίοδο της μακράς ζύμωσης των ελληνικού τύπου ελιών λαμβάνει χώρα η διάχυση των συστατικών και του γαλακτικού οξέος στην υδρόλυση της ελευρωπαϊνής σε υδροξυτυροσόλη και σε ελενολικό οξύ (Alexandraki et al., 2014). Για τους παραπάνω λόγους η διατροφική αξία της ελευρωπαϊνής συνήθως θεωρείται περιορισμένη. Σύμφωνα με τους (Lalas et al., 2011) οι πολυφαινόλες μπορεί να αυξηθούν τροποποιώντας την αρχική σύνθεση του τροφίμου μέσω τεχνολογικών διαδικασιών.

Επακόλουθα, οι φρέσκιες ελιές είναι πλούσιες σε τριτερπενικό οξύ, πρωτίστως σε μαλσινικό και ελαιολικό οξύ (1500-3000mg/kg) (Alexandraki et al., 2014) τα οποία κυρίως συγκεντρώνονται στη σάρκα. Όμως, υπάρχουν σημαντικές απώλειες κατά την επεξεργασία της επιτραπέζιας ελιάς, κυρίως στις ώριμες μαύρες ελιές οι οποίες εκθέτουν περισσότερα ποσοστά σε αυτά τα συστατικά συγκριτικά με το ελαιόλαδο. Πολλά πλεονεκτήματα για την υγεία έχουν περιγραφεί για το τριτερπενικό-7-οξύ του ελαίου, στα οποία συμπεριλαμβάνονται αντι-καρκινικά, αντι-οξειδωτικά, αντι-μικροβιακά και αντι-υπεργλυκαιμικά δεδομένα (Romero et al., 2017).

Το υψηλό ποσοστό σε α-τοκοφερόλη στις επιτραπέζιες ελιές (Malheiro et al., 2015) προσδίδει μια διατροφική αξία στο προϊόν καθώς αυτή η ουσία παρέχει προστασία από τις ελεύθερες ρίζες (Cheeseeman και Slater, 1993) και προστατεύει από τον καρκίνο και από την αρτηριοσκληρόνωση (Athanasiadis et al., 2011).

Οι επιτραπέζιες ελιές δεν είναι μόνο μια σημαντική πηγή βιοενεργών συστατικών όπως περιγράφηκε παραπάνω. Εφόσον είναι ζυμωμένο προϊόν είναι πιθανά ένα λειτουργικό τρόφιμο ως μεταφορέας των προβιοτικών γαλακτικών βακτηρίων (Athanasiadis et al., 2011). Ενώ τα γαλακτοκομικά προϊόντα είναι ακόμη

τα πιο κοινά προβατικά τρόφιμα, υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον και σε άλλες πηγές τροφίμων όπως είναι τα φρούτα και τα λαχανικά, στα οποία συμπεριλαμβάνονται και οι ελιές και είναι πολλά υποσχόμενες (Peres et al., 2012).

Τέλος, όσον αφορά τη χημική σύνθεση του ελαιολάδου αυτή σχετίζεται με τις βιολογικές του επιδράσεις. Περίπου το 98% του εδώδιμου ελαίου αποτελείται από τριακυλογλυκερόλες. Ένα σχετικά υψηλό ποσοστό σαπωνοποιησιμου κλάσματος αυτών των τριακυλογλυκερολών είναι μονοακόρεστα λιπαρά οξέα όπως το ελαιικό οξύ το οποίο πιστεύεται ότι έχει πολλά οφέλη για την υγεία του ανθρώπου. Εξάλλου, πολλά συστατικά του ελαιολάδου έχουν αναγνωριστεί ως υγιείς ενώσεις που συμβάλλουν στις οργανοληπτικές ιδιότητες του. Οι φαινολικές ενώσεις, οι πολικές χρωστικές ουσίες (φαιοφυτίνες και χλωροφύλλη), οι τριτερπενικές αλκοόλες, οι στερόλες, οι τριτερπενικές αλκοόλες, οι λιπαρές αλκοόλες, οι 4-μεθυλοστερόλες, οι τοκοφερόλες και οι υδρογονάνθρακες (π.χ. σκουαλένιο και καροτένιο β-καροτένιο) είναι μεταξύ άλλων αυτές οι ενώσεις του ελαιολάδου (Rosello – Soto et al., 2015).

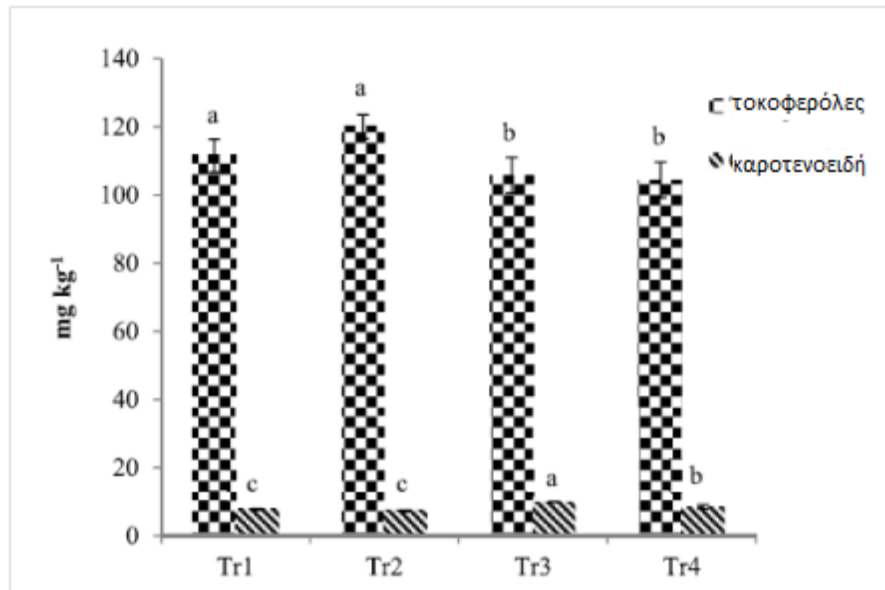
#### 2.4.5. Ο ρόλος του χρώματος στις επιτραπέζιες ελιές

Το χρώμα είναι ένας σημαντικός παράγοντας στις επιτραπέζιες ελιές. Στη περίπτωση των πράσινων ελιών, η χλωροφύλλη και τα καροτενοειδή είναι τα κύρια συστατικά που είναι υπεύθυνα για το χρώμα. Υπάρχουν πολλοί τύποι προετοιμασίας των επιτραπέζιων ελιών, καθένας από τους οποίους προκαλεί διαφορετική μεταχείριση του χρώματος, με αντίστοιχη επίπτωση στο χρώμα του τελικού προϊόντος. Οι διαδικασίες όπως η ζύμωση η οποία προσδίδει μια αύξηση στο σχηματισμό Mg- η ελεύθερη χλωροφύλλη και τα παράγωγα της, προκαλούν αλλαγή στο χρώμα από λαμπερό πράσινο σε λαδί. Αυτή είναι η περίπτωση του Ισπανικού τύπου ελιάς (Minguez-Mosquera et al., 1994) και των φυσικών πράσινων επιτραπέζιων ελιών (Ramirez et al., 2018).

Το Mg- χρωστική ελεύθερης χλωροφύλλης παρουσιάζει μια συγγένεια με τα δισθενή μέταλλα, όπως ο ψευδάργυρος και ο χαλκός, και αυτή η αντίδραση προκαλεί ένα ανεπιθύμητο αποτέλεσμα. Το φαινόμενο περιγράφηκε καιρό πριν σε αποθηκευμένα και καθαρά πράσινα λαχανικά. Σε αυτή τη περίπτωση αναπτύσσεται ένα έντονο χρώμα που ονομάζεται «green staining» και είναι γνωστό στους κατασκευαστές και λόγω της πολυπλοκότητας της Mg-χρωστικής ελεύθερης χλωροφύλλης που προέρχεται από τον ενδογενή χαλκό του καρπού (Gallardo-Guerrero et al., 1999).

Υψηλά ποσοστά σε Cu-συστήματα χλωροφύλλης έχουν βρεθεί σε κοινά προϊόντα επιτραπέζιων ελιών με έντονο λαμπερό πράσινο χρώμα και ονομάζονται «πράσινες ελιές σε σόδα» (Aparicio-Ruiz, Riedl & Schwartz, 2011).





**Σχήμα 6:** Περιεχόμενο σε τοκοφερόλη και καροτενοειδή Tr1,Tr2,Tr3,Tr4: πάστα ελιάς που αποκτήθηκε από τη ζύμωση των επιτραπέζιων ελιών; Με εμπορικό εκκινητή; Με εμπορικό εκκινητή και επιλεγμένες αυτόχθονες ζύμες; Με εμπορικό εκκινητή ή επιλεγμένες αυτόχθονες ζύμες, με γαλακτικά βακτήρια αντίστοιχα.a-b,b διαφορετικά δείχνουν μια σημαντική διαφορά με  $p \leq 0.05$  ( $n=3$  οι γραμμές σφάλματος δείχνουν τη τυπική απόκλιση) (Blekas et al., 2006).

#### 2.4.6. Οργανοληπτική ποιότητα

Η πρώτη τυποποιημένη μέθοδος για την αισθητική ανάλυση των επιτραπέζιων ελιών είναι αρκετά πρόσφατη. Προτάθηκε από το Διεθνές Συμβούλιο Επιτραπέζιας Ελιάς το 2008 και αναθεωρήθηκε το 2011 (IOC, 2011). Το χαρακτηριστικό που αξιολογείται σε αυτή τη μέθοδο είναι αρνητικό, στις γευστικές και κιναισθητικές αισθήσεις. Το αρνητικό χαρακτηριστικό που θεωρείται ως μη φυσιολογικό είναι η ζύμωση, η μούχλα, η τάγγιση, το μαγείρεμα, η μεταλλικότητα, το χωματώδες και το οινώδες. Τα γευστικά χαρακτηριστικά είναι το αλάτι, η πικράδα και η όξινη γεύση. Η αισθητική ανάλυση σχετίζεται με την υφή του καρπού, και τα χαρακτηριστικά που αξιολογούνται και είναι η σκληρότητα, η τραγανότητα και οι ίνες.

Οι δοκιμαστές αξιολογούν την ένταση από τα προαναφερόμενα χαρακτηριστικά σε μια βαθμίδα με εύρος από το 1 (καμία αντίληψη) έως το 11 (έντονη αντίληψη). Η ταξινόμηση της ποιότητας της εμπορικής κατηγορίας αποτελείται από τις κατηγορίες : εξαιρετικά, καλή, άριστη, επιλογή, δευτερεύων ή βασικό και ελιές που μπορεί να μην πωλούνται ως επιτραπέζιες ελιές, αυτό εξαρτάται από το ελάττωμα που είναι κατά κύριο λόγο αντιληπτό.

Αυτή η μέθοδος έχει υιοθετηθεί από τις βιομηχανίες επιτραπέζιας ελιάς και από πολλούς ερευνητές (Brenes et al., 2017). Ωστόσο, μερικοί συγγραφείς προτείνουν, ως εναλλακτική αντικειμενικές μεθόδους, κυρίως ηλεκτρονικές οι οποίες

ήδη έχουν χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση των ελαττωμάτων των επιτραπέζιων ελιών (Marx et al., 2017a) και των γευστικών χαρακτηριστικών τους (Marx et al., 2017b).

#### 2.4.7. Υφή επιτραπέζιας ελιάς και αξιολόγηση μηχανικών ιδιοτήτων

Η δομή της σάρκας της ελιάς είναι ένα ποιοτικό χαρακτηριστικό υψηλής σημασίας για τις επιτραπέζιες ελιές. Στη πραγματικότητα, μια «ανώμαλη υφή» που βασίζεται σε μια υποκειμενική εκτίμηση θεωρείται ελάττωμα στο πλαίσιο της ποιότητας (IOC, 2004), και παράλληλα η κιναισθητική (που σχετίζεται με τη σταθερότητα της δρύπης) έχουν συμπεριληφθεί στη μεθοδολογία αισθητικής ανάλυσης (IOC, 2011) (Gomez & Garcia, 2017).

Δεν υπάρχουν πρότυπες μεθοδολογίες για την αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων της ελιάς, ωστόσο διαφορετικές δοκιμές και όργανα έχουν χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της υφής των επιτραπέζιων ελιών. Οι περισσότερες μέθοδοι βασίζονται στη εφαρμογή πίεσης ή δύναμης στην επιφάνεια και τα υπολογιζόμενα χαρακτηριστικά σχετίζονται με τη συνάφεια της δρύπης όπως είναι κάποια παραμόρφωση (Kilickan & Guner, 2008) η δύναμη της συμπίεσης σε απλή ή σε συνεχή μέτρηση (Cardoso et al., 2008) και η δύναμη που χρειάζεται ώστε να σπάσει ο καρπός (Garcia-Garcia et al., 2014). Η υφή σχετίζεται με τη δομή των κυττάρων, τη σύνθεση του κυτταρικού τοιχώματος η οποία συσχετίζεται με τους πολυσακχαρίτες και τα ένζυμα που συμμετέχουν σ' αυτή. Επομένως, άμεσες μέθοδοι έχουν βασιστεί σε ορισμένες πτυχές για τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων της ελιάς και έχουν μελετηθεί (Fernandez-Bolanos et al., 2001).

#### 2.4.8 Ισχυρισμοί υγείας που σχετίζονται με την περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε πολυφαινόλες

Οι καταναλωτές είναι προσεκτικοί όσον αφορά τους διατροφικούς ισχυρισμούς και τους ισχυρισμούς υγείας που παρέχονται στις ετικέτες των τροφίμων οι οποίοι αναμένεται να τους βοηθήσουν κατά την λήψη αποφάσεων αγοράς. Για να αυξηθεί η εμπιστοσύνη στην αγορά και να εξασφαλιστεί ένα υψηλό επίπεδο προστασίας των καταναλωτών, η Ευρωπαϊκή Αρχή Ασφάλειας Τροφίμων (EFSA) εργάζεται για την έγκριση σαφών, ακριβών και επιβεβαιωμένων ισχυρισμών των διατροφικών ισχυρισμών και ισχυρισμών υγείας (EFSA, 2011). Η τεκμηρίωση ενός ισχυρισμού για τις θρεπτικές ή υγιεινές ιδιότητες είναι συχνά μια διαδικασία που απαιτεί χρόνο και προϋποθέτει την έγκριση αρκετών βημάτων αξιολόγησης. Για παράδειγμα, ένας ισχυρισμός υγείας για τις πολυφαινόλες του ελαιολάδου πραγματοποιήθηκε πρόσφατα μετά από πολλά χρόνια συζήτησης (Reg. EC 432/2012). Αυτός ο ισχυρισμός υγείας δηλώνει ότι οι πολυφαινόλες του ελαιολάδου συμβάλλουν στην προστασία των λιπιδίων του αίματος από το οξειδωτικό στρες. Ο ισχυρισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για το λάδι που περιέχει τουλάχιστον 5 mg υδροξυτυροσόλης και των παραγώγων της (π.χ. σύμπλεγμα ελευρωπαίνης και τυροσόλη) ανά 20 g λαδιού. Επιπλέον, δίνονται στον καταναλωτή πληροφορίες ότι το

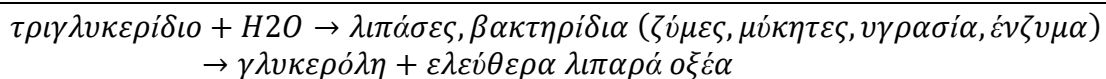


ευεργετικό αποτέλεσμα επιτυγχάνεται με ημερήσια πρόσληψη 20 g λαδιού. Αυτή η επίσημη αναγνώριση αύξησε το ενδιαφέρον, κυρίως από βιομηχανίες ελαιολάδου, με στόχο την παραγωγή ελαιολάδων που θα μπορούσαν να διατηρήσουν αυτόν τον ισχυρισμό (Rodriguez et al., 2017).

Ωστόσο, αυτός ο ισχυρισμός υγείας παρουσιάζει ορισμένες αδυναμίες όσον αφορά την ερμηνευτική ορολογία και την αναλυτική μεθοδολογία. Ο όρος «πολυφαινόλες ελαιολάδου» δεν είναι απολύτως σαφής και ακριβής, δεδομένου ότι μόνο το φρέσκο παρθένο ελαιόλαδο υψηλής ποιότητας περιέχει σημαντικές ποσότητες ελευρωπαίνης /ρεσβερατόλης και των παραγώγων τους. Το «ελαιόλαδο» είναι ένας γενικός όρος για όλους τους τύπους ελαίων που εξάγονται με μηχανικές μεθόδους από τις ελιές. Επιπλέον, ο όρος «πολυφαινόλες» που πιθανότατα προέρχεται πριν από δεκαετίες από την ορολογία που χρησιμοποιείται για τις φαινολικές ενώσεις του κρασιού, δεν ταιριάζει με τη βασική δομή των σεκοϊδριδοειδών που υπάρχουν στο παρθένο ελαιόλαδο για το οποίο ο ισχυρισμός είχε υπογραφεί (δηλαδή η υδροξυτυροσόλη και το παράγωγο της, το σύμπλοκο ελευρωπαίνης και τυροσόλης). Πέρα από τις ανησυχίες για τη διαφορούμενη ερμηνεία της ορολογίας, υπάρχει έλλειψη τυποποιημένων αναλυτικών μεθόδων που επιτρέπουν τον ποσοτικό προσδιορισμό των αδιαμφισβήτητα αναγνωρισμένων μεμονωμένων φαινολικών ενώσεων που ανήκουν στην ομάδα υδροξυτυροσόλης / τυροσόλης και των παραγώγων της. Το τελευταίο περιλαμβάνει περισσότερες από 10 αναγνωρισμένες ενώσεις. Αυτή η έλλειψη έχει αντίκτυπο στην αξιοπιστία του χαμηλότερου ορίου (5 mg / 20 g λαδιού) του ισχυρισμού υγείας. Ένα υποψήφιο πρωτόκολλο μπορεί να είναι εκείνο που συνιστάται από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (IOOC, 2009). Ωστόσο, οι δυσκολίες πλήρους διαχωρισμού όλων των τύπων φαινολικών ενώσεων σε μία μόνο χρωματογραφική πορεία και οι περιορισμοί στην επιλογή προτύπων για την ακριβή ποσοτικοποίηση στην περιοχή UV ή χρησιμοποιώντας άλλα μέσα ανίχνευσης, τα οποία συζητήθηκαν επανειλημμένα τα τελευταία 20 χρόνια, δεν υποστηρίζουν την έγκρισή της για τυποποίηση. Για την αντιμετώπιση μιας τέτοιας πρόκλησης, οποιοσδήποτε έμπειρος αναλυτικός χημικός θα επέτρεπε την απλοποίηση του αναλυτικού πρωτοκόλλου. Η απλοποίηση σε αυτή την περίπτωση συνεπάγεται με την υδρόλυση των δεσμευμένων μορφών υδροξυτυροσόλης και τυροσόλης και την ποσοτικοποίηση των ολικών ελεύθερων μορφών τους (Mulinacci et al., 2006).

## 2.5. Αλλοίωση ελαιολάδου και λιπαρών ουσιών

Οι κύριες αλλοιώσεις του ελαιολάδου και των άλλων λιπαρών υλών είναι η υδρόλυση (λιπόλυση) ή η υδρολυτική τάγγιση και η οξείδωση ή η οξειδωτική τάγγιση (Kiritsakis., 2007). Η υδρόλυση είναι η απελευθέρωση των λιπαρών οξέων από τα γλυκερίδια του με αποτέλεσμα την αύξηση της οξύτητας του και την αλλαγή της γεύσης του (Σχήμα 7) (Κοτροκόης, 2009). Η υδρόλυση λαμβάνει χώρα κυρίως από τον χρόνο πριν από τη παραλαβή του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο, ενώ η οξείδωση παρατηρείται κυρίως μετά τη παραλαβή του και ιδιαίτερα στη διάρκεια της αποθήκευσης του σε ακατάλληλες συνθήκες. Η οξείδωση λαμβάνει χώρα τόσο απουσία φωτός (αυτοοξείδωση) όσο και παρουσία φωτός (φωτοοξείδωση) (Kiritsakis., 2007).



### **Σχήμα 7: Υδρόλυση ελαιολάδου (Κοτροκόης, 2009).**

Η θερμοκρασία και η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στα φυτικά έλαια επηρεάζουν την ενέργεια ενεργοποίησης και τους μηχανισμούς των αντιδράσεων οξείδωσης κατά την αποθήκευση του λαδιού. Η υποβάθμιση της ποιότητας του ελαιολάδου είναι αναπόφευκτη και ξεκινά αμέσως μετά την εκχύλιση του ελαιολάδου λόγω της οξείδωσης των λιπιδίων, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε τάγγισμα ή σε υδρολυτικές αποικοδομήσεις (Jafari et al., 2019).

Ο προσδιορισμός του βαθμού οξείδωσης καθορίζεται από τους δείκτες  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  και από τη σχέση  $\Delta K$ . Πιο αναλυτικά ο δείκτης  $K_{232}$  ( μέτριο στάδιο οξείδωσης) παρουσιάζει την παραγωγή πρωτογενών προϊόντων οξείδωσης με τον σχηματισμό συζυγών υπεροξειδίων, με συζυγείς διπλούς δεσμούς και συζυγή διένια. Επακόλουθα, ο δείκτης  $K_{270}$  ( προχωρημένο στάδιο οξείδωσης ) δηλώνει τη παραγωγή δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης (αλδεΐδες, κετόνες) με συζυγή διένια, τριένια και συζυγή τετραένια. Τέλος ο δείκτης  $\Delta K$  (ανίχνευση νοθείας με ραφινέ )  $\Delta K = K_{270} - 0,5 ( K_{266} + K_{274} )$  (Κοτροκόης, 2009).

Για παράδειγμα, το παρθένο ελαιόλαδο παρουσιάζει υψηλή αντοχή στην οξείδωση που σχετίζεται τόσο με τη χαρακτηριστική σύνθεση του λιπαρού οξέος (υψηλότερη συγκέντρωση σε ελαϊκό οξύ) όσο και με ένα σημαντικό φυσικό αντιοξειδωτικό (Jafari et al., 2019).

Η μέθοδος «Rancimat» χρησιμοποιείται συνήθως για αξιολογήσεις οξειδωτικής σταθερότητας βρώσιμων ελαίων και λιπών. Αυτή η μέθοδος μπορεί να καθορίσει την χρονική περίοδο που χρειάζεται για τη μέγιστη μεταβολή στην οξείδωση του ελαίου ή του λίπους και είναι γνωστή ως δείκτης οξειδωτικής σταθερότητας (OSI) (Jafari et al., 2019). Η μέθοδος OSI έχει επίσης μια στενή συσχέτιση με τη σταθερότητα που προσδιορίζεται κάτω από ποικίλες συνθήκες σχετικά με την οξείδωση των λιπιδίων. Χρησιμοποιούνται επίσης αρκετές αναλυτικές μέθοδοι για την αξιολόγηση της οξειδωτικής σταθερότητας των ελαίων, όπως είναι η υπεριώδης φασματοφωτομετρία, οι χρωματογραφικές μέθοδοι, ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός, οι δονητικές τεχνικές, η φασματοσκοπία φθορισμού και η θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης. Το κύριο μειονέκτημα αυτών των μεθόδων είναι ότι είναι χρονοβόρες και δαπανηρές (Jafari et al., 2019).

#### **2.5.1. Παράγοντες που προκαλούν οξείδωση**

Η οξείδωση όλων των λιπαρών υλών, συμπεριλαμβανομένου και του ελαιολάδου, οφείλεται στη δράση πολλών παραγόντων, όπως είναι:

1. Το οξυγόνο
2. Η θερμοκρασία
3. Το φως
4. Η παρουσία μετάλλων κ.α.

Πιο αναλυτικά:

## 1) ΟΞΥΓΟΝΟ

Για να λάβει χώρα η οξείδωση χρειάζεται οπωσδήποτε οξυγόνο. Το οξυγόνο έρχεται σε επαφή με τη λιπαρή ύλη είτε στη διαχωριστική επιφάνεια αέρα-ελαίου εντός της δεξαμενής αποθήκευσης ή του δοχείου συσκευασίας, είτε διαλυμένο σ' αυτή. Η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου στο ελαιόλαδο ποικίλει και εξαρτάται από τη διάρκεια της επαφής του ελαιολάδου με τον αέρα κατά την επεξεργασία του ελαιοκάρπου στο ελαιουργείο, κυρίως κατά τη μάλαξη της ελαιοζύμης, κατά τις μεταγγίσεις του στις δεξαμενές αποθήκευσης και τέλος κατά τη διαδικασία της συσκευασίας.

Είναι ευνόητο ότι όσο περισσότερο χρόνο εκτίθεται το ελαιόλαδο στον αέρα τόσο μεγαλύτερη ποσότητα οξυγόνου δεσμεύεται και τόσο πιο γρήγορα οξειδώνεται. Σε αναλύσεις δειγμάτων ελαιολάδου το ποσοστό του διαλυμένου οξυγόνου διαπιστώθηκε ότι κυμαίνεται από 2 ως 2,5% κατ' όγκο.

Η αποφυγή της επαφής του ελαιολάδου με τον ατμοσφαιρικό αέρα και η συσκευασία του σε συνθήκες κενού ή σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου (άζωτο ή αργό), το οποίο αντικαθιστά τον ατμοσφαιρικό αέρα στο πάνω μέρος του δοχείου, βοηθούν αποτελεσματικά στη φυγή της οξειδωτικής τάγγισης του ελαιολάδου (Kiritsakis, 1993).

## 2) ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά την ταχύτητα της οξείδωσης του ελαιολάδου και των άλλων λιπαρών υλών. Υψηλή θερμοκρασία στον χώρο αποθήκευσης των λιπαρών υλών επιταχύνει την οξείδωση. Αποθήκευση του ελαιολάδου σε θερμοκρασία γύρω στους 10°C θεωρείται ιδανική γιατί έτσι περιορίζεται η οξείδωση.

## 3) ΦΩΣ

Το οξυγόνο δρα επί της χλωροφύλλης και οδηγεί σε φωτοοξείδωση, δηλαδή σχηματισμό μονομερούς οξυγόνου το οποίο αντιδρά 1450 φορές ταχύτερα από το μοριακό οξυγόνο.

## 4) ΜΕΤΑΛΛΑ

Ο σίδηρος και ο χαλκός δρουν ως καταλύτες στην οξειδωτική αλλοίωση των λιπαρών υλών. Στις αντιδράσεις στις οποίες λαμβάνουν χώρα τα μέταλλα απλώς αλλάζουν σθένος (ανάγονται και οξειδώνονται) και συνεχίζουν έτσι την καταλυτική τους δράση.

Από τα μέταλλα που έχουν ανιχνευθεί περισσότερο στο ελαιόλαδο σε μεγαλύτερη συγκέντρωση απαντά ο σίδηρος, ο οποίος προέρχεται από τις μεταλλικές επιφάνειες των μηχανημάτων του ελαιουργείου με τις οποίες έρχεται σε επαφή η ελαιοζύμη και το ελαιόλαδο κατά τις φάσεις επεξεργασίας στο ελαιουργείο όταν αυτές δεν είναι ανοξειδωτες, καθώς και από τις ανάλογες επιφάνειες των μέσων αποθήκευσης (δεξαμενές, βαρέλια κλπ). Άλλα μέταλλα τα οποία έχουν ανιχνευθεί στο ελαιόλαδο είναι ο χαλκός και το μαγνήσιο. Το τελευταίο αποτελεί συστατικό του μορίου της χλωροφύλλης.

Ο Fedeli και οι συνεργάτες του (1973), μελέτησαν την επίδραση των μετάλλων στην οξείδωση του ελαιολάδου και διαπίστωσαν ότι ο ρυθμός της απορρόφησης του

οξυγόνου σε συνθήκες τεχνητής οξείδωσης συνδέονταν άμεσα με τη ποσότητα των μετάλλων, τα οποία υπήρχαν στο ελαιόλαδο. Μετά την απομάκρυνση των μετάλλων, με την τεχνική της ιοντοανταλλαγής η αντοχή του ελαιολάδου στην οξείδωση αυξήθηκε αισθητά.

Το μέταλλο που δημιουργεί το σοβαρότερο πρόβλημα στο ελαιόλαδο είναι ο χαλκός. Η παρουσία του σιδήρου σε ίδια συγκέντρωση με αυτή του χαλκού, δημιουργεί μικρότερο πρόβλημα γιατί είναι λιγότερο δραστικός και παρουσιάζει μικρότερη διαλυτότητα.

Σημειώνεται ότι ακόμη και ίχνη μετάλλων είναι δυνατό να επιταχύνουν την οξείδωση. Τα μέταλλα δεν καταλύουν μόνο την οξείδωση του ελαιολάδου, προσδίδουν σ' αυτό μια ανεπιθύμητη γεύση. Κατά συνέπεια η παρουσία των μετάλλων στο ελαιόλαδο και στις διάφορες λιπαρές ύλες γενικότερα, πρέπει να αποφεύγεται με κάθε τρόπο αφού αποτελούν κύριο αίτιο ποιοτικής αλλοίωσης.

### **5) ΕΛΕΥΘΕΡΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ**

Η οξείδωση του ελαιολάδου και των άλλων λιπαρών υλών επιταχύνεται από τη παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων ακόμα και σε συγκέντρωση 0,5%. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα ενδεχομένως υποβοηθούν την οξείδωση διαμέσου ενός καταλυτικού μηχανισμού. Σύμφωνα με τους Miyashita και Takagi (1986) η καρβοξυλική ομάδα των λιπαρών οξέων καταλύει το σχηματισμό ελεύθερων ριζών και στη συνέχεια υδρουπεροξειδίων.

### **6) ΠΟΛΥΑΚΟΡΕΣΤΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ**

Τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (π.χ. λινελαϊκό, λινολενικό, αραχιδονικό) είναι ασταθή και οξειδώνονται εύκολα. Η ευαισθησία αυτών των οξέων στην οξείδωση οφείλεται στο χαμηλό ενεργειακό επίπεδο του μορίου, λόγω της ύπαρξης των 1,4-διπλών δεσμών με αποτέλεσμα να χρειάζεται ελάχιστη ενέργεια για την απόσπαση ενός από τα ηλεκτρόνια της μεθυλενικής ομάδας που βρίσκεται σε  $\alpha$ -θέση ως προς τον σχηματισμό ελεύθερων ριζών (Kiritsakis, 1998).

### **7) ΑΛΛΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ**

Εκτός από τους παράγοντες που προαναφέρθηκαν, το φως και οι χρωστικές οι οποίες αποτελούν συστατικά των λιπαρών υλών, επιταχύνουν την οξείδωση της λιπαρής ύλης διαμέσου του μηχανισμού της φωτοοξείδωσης (Kiritsakis & Dugan, 1985).

#### **2.5.2.Οξειδωτική τάγγιση ελαιολάδου**

Η οξείδωση ή αλλιώς οξειδωτική τάγγιση είναι η πιο συνηθισμένη και η σοβαρότερη αλλοίωση των λιπαρών υλών. Όλες γενικά οι λιπαρές ύλες, αυτούσιες ή ως συστατικά άλλων τροφίμων, περιέχουν στα τριγλυκερίδια τους ακόρεστα λιπαρά οξέα τα οποία είναι ευοξειδωτα σε χαμηλές θερμοκρασίες (Ηλιόπουλος, 1987). Αρκετά προϊόντα της οξείδωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων έχουν δυσάρεστη οσμή και γεύση με αποτέλεσμα να υποβαθμίζεται η ποιότητα των λιπαρών υλών.

Ορισμένα μάλιστα προϊόντα οξείδωσης σε υψηλές συγκεντρώσεις και κυρίως στα υψηλού βαθμού οξείδωσης έλαια, είναι τοξικά (Kiritsakis, 1998). Οι Gutierrez και Romero (1960), είχαν διαπιστώσει ότι κατά την οξείδωση του ελαιολάδου σχηματίζονται προϊόντα οξείδωσης με διαφορετικούς μηχανισμούς με αποτέλεσμα να είναι δύσκολος ο καθορισμός της ομάδας των προϊόντων που είναι υπεύθυνη για την αλλοίωση της γεύσης του. Συνήθως η αλλοίωση αυτή οφείλεται στις κορεσμένες και ακόρεστες αλδεΐδες, που προκύπτουν ως δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης (Kiritsakis, 1993).

Η οξείδωση στο ελαιόλαδο επιφέρει τροποποίηση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (οσμή, γεύση). Μπορεί επίσης να επιφέρει αλλαγή σε ορισμένες φυσικές του ιδιότητες όπως πχ στο ιξώδες. Γενικά η οξείδωση προκαλεί μείωση στα επίπεδα των απαραίτητων λιπαρών οξέων (λινελαϊκό και λινολενικό) και των λιποδιαλυτών βιταμινών και γενικότερα μειώνει τη θρεπτική αξία των λιπαρών υλών (Kiritsakis., 2007).

### 2.5.3. Μηχανισμός αυτοοξείδωσης

Η αυτοοξείδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων, που προχωρεί δια μέσου του μηχανισμού των ελεύθερων ριζών, περιλαμβάνει μια σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων. Ο μηχανισμός αυτός είναι πολύπλοκος. Η αυτοοξείδωση εξελίσσεται αυτοκαταλυτικά και μάλιστα με ρυθμό που αυξάνεται ανάλογα με τον χρόνο και τις συνθήκες αποθήκευσης της λιπαρής ύλης (Kiritsakis, 1993).

Διάφορες θεωρίες προσπάθησαν να ερμηνεύσουν το μηχανισμό της αυτοοξείδωσης. Σήμερα πιστεύεται ότι ο όλος μηχανισμός περιλαμβάνει τρία στάδια:

- 1)την έναρξη
- 2)τη διάδοση
- 3)τον τερματισμό

Πιο αναλυτικά:

#### 1. ΕΝΑΡΞΗ

Ως στάδιο έναρξης ορίζεται η χρονική περίοδος που απαιτείται για τον σχηματισμό των πρώτων ελεύθερων ριζών. Είναι η περίοδος πριν την εμφάνιση της ανεπιθύμητης οσμής και γεύσης. Στο στάδιο αυτό δεν καταναλώνεται ατμοσφαιρικό οξυγόνο.

Η διάρκεια του καθορίζεται από τη σύσταση της λιπαρής ύλης σε ακόρεστα λιπαρά οξέα και επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες οι οποίοι επιδρούν στο ρυθμό των αντιδράσεων σχηματισμού ελεύθερων ριζών.

#### 2. ΔΙΑΔΟΣΗ

Αποτελεί το στάδιο κατά το οποίο οι ελεύθερες ρίζες τύπου R που έχουν σχηματιστεί αρχικά αντιδρούν με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο προς υπεροξυ-ρίζες, οι οποίες μετατρέπονται σε υδρουπεροξειδία μετά την απόσπαση ατόμου υδρογόνου

από το μόριο του ακόρεστου λιπαρού οξέος, στο οποίο δεν έχει αρχίσει η οξείδωση μέχρι εκείνη τη στιγμή. Η ρίζα R που προκύπτει αντιδρά με το οξυγόνο προς νέα υπεροξύ-ρίζα οπότε αρχίζει να επιταχύνεται η οξείδωση.

Τα υδρουπεροξειδία είναι ασταθή και διασπώνται εύκολα με αποτέλεσμα να προκύπτουν νέες ελεύθερες ρίζες, οι οποίες συμμετέχουν επίσης στις αντιδράσεις σχηματισμού ριζών τύπου R και σε νέες αλυσιδωτές αντιδράσεις.

### **3. ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΣ**

Στο στάδιο του τερματισμού σχηματίζονται σταθερά προϊόντα που δεν έχουν χαρακτηριστικά ελεύθερης ρίζας.

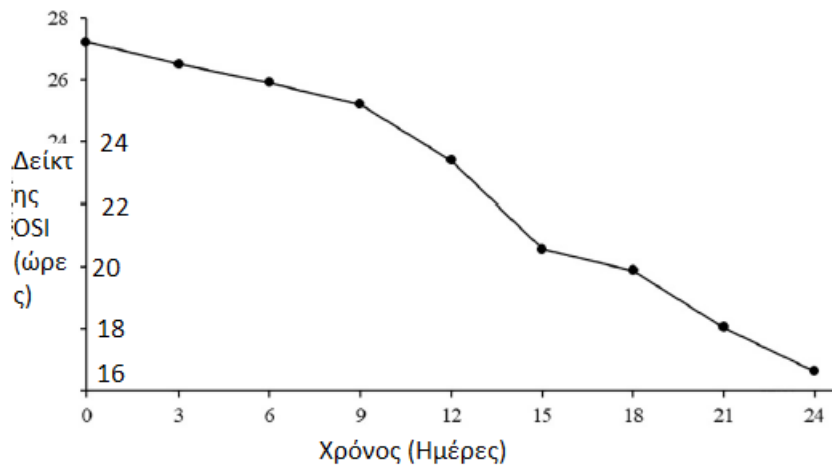
Ο σχηματισμός ελεύθερων ριζών που προκύπτουν λόγω απόσπασης ενός ατόμου υδρογόνου από το μόριο των ακόρεστων λιπαρών οξέων μόνο παρουσία ενός εκκινητή ή αποικοδόμησης των υδρουπεροξειδίων τους, αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για τον μηχανισμό της αυτοοξείδωσης. Η απαιτούμενη για το σκοπό αυτό ενέργεια στην πρώτη περίπτωση εξασφαλίζεται από το φως. Αντίθετα, η αποικοδόμηση των υδρουπεροξειδίων προϋποθέτει μια σχετικά υψηλή θερμοκρασία ή την παρουσία ιόντων μετάλλων (Kiritsakis, 1993).

Ο αυτόματος τερματισμός της οξείδωσης είναι ανέφικτος, γιατί είναι απίθανο να αντιδράσουν μεταξύ τους όλες οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται προς αδρανή προϊόντα, όπως συμβαίνει στο τρίτο στάδιο (τερματισμός). Είναι δυνατόν όμως να παρεμποδιστούν οι αντιδράσεις διάδοσης, πριν προχωρήσει η οξείδωση, με προσθήκη πρωτοταγών αντιοξειδωτικών (συνθετικών ή φυσικών) τα οποία αντιδρούν ταχύτατα με τις ελεύθερες ρίζες και τις εξουδετερώνουν.

Τα πρωτοταγή αντιοξειδωτικά είναι φαινολικές ενώσεις και δρουν ως δότες υδρογόνου (Kiritsakis., 2007).

#### **2.5.4 Οξειδωτική σταθερότητα ελαιολάδου**

Ορισμένοι εξωτερικοί παράγοντες όπως είναι η θερμοκρασία αποθήκευσης, το ποσοστό του αιωρούμενου οξυγόνου και το φως επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την οξειδωτική σταθερότητα του ελαιολάδου. Χάνοντας την οξειδωτική σταθερότητα τους κατά την οξείδωση αναμένεται ότι σταδιακά τα φυσικά αντιοξειδωτικά όπως η τοκοφερόλη και τα καροτενοειδή εξαντλούνται. Στο σχήμα 8 εμφανίζονται οι μεταβολές του δείκτη οξειδωτικής σταθερότητας συγκριτικά με τον χρόνο αποθήκευσης (Jafari et al., 2019).



**Σχήμα 8:** Αλλαγές στον δείκτη οξειδωτικής σταθερότητας ( μετρημένο στους 110°C ) δειγμάτων παρθένου ελαιολάδου το οποίο βρισκόταν σε επιταχυνόμενες συνθήκες αποθήκευσης στους 60°C (Jafari et al., 2019).

Παρατηρείται μια σημαντική μείωση του δείκτη οξειδωτικής σταθερότητας OSI των ελαίων που μελετήθηκαν κατά τη διάρκεια ολόκληρης της περιόδου αποθήκευσης από τις 27.2 ώρες στις 16.6 ώρες (Jafari et al., 2019).

Επιπρόσθετα, στον Πίνακα 1 δίνονται οι αρχικές ποσότητες των χημικών παραμέτρων του παρθένου ελαιολάδου που σχετίζονται με το οξειδωτικό του προφίλ (Jafari et al., 2019).

**Πίνακας 1:** Αρχικοί δείκτες ποιότητας του παρθένου ελαιολάδου (Jafari et al., 2019).

Παράμετροι	Ποσό
Ελεύθερη οξύτητα ( ελαιικό οξύ %)	0.89±0.050
UV απορρόφηση στα 232nm (K <sub>232</sub> )	1.898±0.040
UV απορρόφηση στα 268nm (K <sub>268</sub> )	0.170±0.008
Τιμή υπεροξειδίου (meq O <sub>2</sub> /kg)	7.385±0.521
Τιμή p-ανισιδίνης (mg/kg)	3.371±0.171
Τιμή ολικής οξείδωσης (TOTOX)	18.141±0.936
Χλωροφύλλη (ppm)	8.763±0.081
Καροτενοειδή (ppm)	5.973±0.151

## 2.6.Φαινολικό κλάσμα της επιτραπέζιας ελιάς

Το φαινολικό κλάσμα των επιτραπέζιων ελιών είναι πολύπλοκο και ποικίλει ανάλογα με την ποιότητα και τη ποσότητα των φαινολικών ενώσεων. Η πιο κοινή μέθοδος ανάλυσης του φαινολικού κλάσματος είναι η HPLC σε συνδυασμό με τη UV-Vis, ή με την ανίχνευση συστοιχίας διοδίων (DAD) και ο συνολικός χρόνος είναι περισσότερο από 50 λεπτά (Boskou et al., 2006).



Οι κύριες φαινολικές ενώσεις που εμφανίζονται στις επιτραπέζιες ελιές είναι απλές φαινόλες, πολυφαινόλες, ακυλο-γλυκοσίδες και φλαβονοειδή (Owen et al., 2004). Η ελευρωπαΐνη και η υδροξυτυροσόλη είναι συστατικά κύριας σημασίας. Η ελευρωπαΐνη είναι ένα φυτοχημικό συστατικό το οποίο έχει μελετηθεί τόσο για τα οφέλη της στην ανθρώπινη υγεία όσο και στην ιατρική (Schroder et al., 2007). Οι βακτηριοκτόνες και βακτηριοστατικές δραστηριότητες της ελευρωπαΐνης όπως επίσης και τα προϊόντα αποικοδόμησης (όπως η υδροξυτυροσόλη) έχουν μελετηθεί (Soler-Rivas et al., 2000). Η υδροξυτυροσόλη έχει δείξει μια σημαντική μείωση στη συσσώρευση των αιμοπεταλίων που προκαλείται από το κολλαγόνο κάτω από συνθήκες οξειδωτικού στρες (Romani et al., 2006).

Η συγκέντρωση της ελευρωπαΐνης και της υδροξυτυροσόλης εξαρτάται από τον βαθμό ωρίμανσης και τη μέθοδο επεξεργασίας του ελαιολάδου μέχρι αυτό να γίνει εδώδιμο. Οι πιο σημαντικές αλλαγές στο φαινολικό κλάσμα είναι κυρίως λόγω της μείωσης της ελευρωπαΐνης και της αύξησης της συγκέντρωσης της τυροσόλης και της υδροξυτυροσόλης κυρίως κατά την ανάπτυξη του καρπού (Boskou et al., 2006).

Η πλειοψηφία των πολυφαινολών που βρίσκονται στις επιτραπέζιες ελιές προέρχονται από την υδρόλυση της ελευρωπαΐνης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η τελική συγκέντρωση της από εδώδιμες πηγές όπως είναι οι επιτραπέζιες ελιές είναι πολύ χαμηλή (Ben Othman et al., 2008). Επιπλέον, ο κύριος σκοπός της επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση της πικράδας που σχετίζεται με την ελευρωπαΐνη (Bianchi, 2003), με την αλκαλική υδρόλυση σε υδροξυτυροσόλη (Brenes et al., 1995). Ταυτόχρονα, γίνεται διάχυση των πολικών φαινολικών ενώσεων όπως η υδροξυτυροσόλη, που προέρχονται από τη σάρκα της ελιάς στο υδατικό μέσο (Bianchi, 2003). Κατά τη περίοδο της μακράς ζύμωσης των ελληνικού τύπου ελιών η διάχυση των συστατικών και του γαλακτικού οξέος πραγματοποιείται κατά την υδρόλυση της ελευρωπαΐνης σε υδροξυτυροσόλη και σε ελενολικό οξύ (Garrido et al., 1997).

### **2.6.1. Παράγοντες που επηρεάζουν το φαινολικό περιεχόμενο**

Οι συνθήκες καλλιέργειας, το περιβάλλον και τεχνολογικοί παράγοντες όπως η ζύμωση μπορεί να επηρεάσουν τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά του φαινολικού περιεχομένου από τις επιτραπέζιες ελιές (Romero et al., 2004). Το υψόμετρο όπου καλλιεργούνται τα ελαιόδεντρα επηρεάζει το συνολικό φαινολικό φορτίο του καρπού. Το χαμηλό υψόμετρο δίνει υψηλότερο φαινολικό περιεχόμενο. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι σε χαμηλότερα ύψη επικρατούν υψηλότερες θερμοκρασίες που αυξάνουν τη βιοσύνθεση των υδατανθράκων και των ακυλικών πλεγμάτων και περαιτέρω των πολυφαινολών (Kiritsakis., 2007). Τέλος, η φαινολική ποσότητα στα ελαιόλαδα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως ο γονότυπος, το στάδιο ωρίμανσης του καρπού, οι γεω-κλιματικές συνθήκες, το έτος παραγωγής και η γεωγραφική προέλευση (Franco et al., 2014).



Στον Πίνακα 2, παρουσιάζεται το φαινολικό περιεχόμενο από το έξιτρα παρθένο ελαιόλαδο που πάρθηκε από 28 ελαιόδεντρα κατά τη περίοδο 2014-2017. Το υψηλότερο ολικό φαινολικό περιεχόμενο παρατηρήθηκε στα δέντρα 24,26,28 με μία μέση τιμή για τα παραπάνω τέσσερα χρόνια να είναι ίση με 611, 618 και 604 mg τυροσόλης/kg ελαιολάδου αντίστοιχα. Αντίθετα, το χαμηλότερο περιεχόμενο παρατηρήθηκε στο ελαιόλαδο που εξήχθησε από τα δέντρα 2, 6, 9 και 27 με τιμές 279, 285, 271 και 226 mg τυροσόλης/kg ελαιολάδου αντίστοιχα (Peres et al., 2016).

**Πίνακας 2:** Φαινολικό περιεχόμενο (mg τυροσόλης/kg ελαιολάδου) έξιτρα παρθένου ελαιολάδου που εκχυλίστηκε από 28 ελαιόδεντρα (*M.O ± T.A.*) κατά τη περίοδο 2014-2017 (Peres et al., 2016).

Ελαιόδεντρο	Ολικές φαινόλες
1	441±90
2	279±98
3	376±142
4	359±104
5	335±110
6	285±4
7	318±39
8	496±100
9	271±82
10	307±105
11	393±100
12	376±52
13	418±64
14	461±165
15	322±103
16	435±43
17	313±168
18	340±53
19	375±79
20	356±84
21	410±133
22	371±105
23	433±108
24	611±124
25	573±137
26	618±140
27	226±52
28	604±166

### **3.ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη του ολικού φαινολικού περιεχομένου και ο βαθμός οξείδωσης του ελαιολάδου σε πάστα ελιάς από πέντε διαφορετικά είδη επιτραπέζιας ελιάς. Επιμέρους στόχος της μελέτης είναι η εφαρμογή κατά το δυνατό ήπιων συνθηκών εκχύλισης κάτι το οποίο δεν έχει εφαρμοσθεί στο παρελθόν στην περίπτωση των λιπιδίων της ελιάς. Οι μέθοδοι προετοιμασίας και εκχύλισης των προς προσδιορισμό ουσιών περιέλαβαν: λυοφιλίωση, εκχύλιση με υπερκρίσιμα υγρά, εκχύλιση με διαλύτες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, εξάτμιση διαλυτών υπό κενό.

## 4.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 4.1.ΥΛΙΚΑ

#### 4.1.1.α. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΦΑΙΝΟΛΩΝ

- Αιθανόλη
- Πετρελαϊκός αιθέρας- Petroleum ether (central chem)
- Αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu
- Όξινο ανθρακικό νάτριο  $\text{NaHCO}_3$

#### 4.1.1.β. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΥΓΡΑΣΙΑΣ

- Άμμος –sand refined (central chem).

#### 4.1.1.γ. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΑΡΙΘΜΟΥ ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΩΝ

- Χλωροφόρμιο  $\text{CHCl}_3$  (MERCK)
- Οξικό οξύ –Acetic acid glacial 100%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (MERCK)
- Ιωδιούχο κάλιο KI-Potassium iodide RPE (CARLO ERBA)
- Δείκτη αμύλου Starch (MERCK)
- Θειοθειικό νάτριο  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  –Sodium thiosulfate solution 0,1N(MERCK)

#### 4.1.1.δ. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΕΙΔΙΚΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ Κ,ΔΚ

- Ισοοκτάνιο – Octane (-iso)  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  (CHEM LAB)

### 4.1.2.ΣΚΕΥΗ

- Ποτήρια ζέσεως
- Φιαλίδια φυγοκέντρωσης
- Σιφόνια πλήρωσεως των 1ml,2ml,20ml,25ml
- Ογκομετρικός κύλινδρος 100ml
- Ογκομετρική εσμειρισμένη φιάλη 250ml
- Πιπέτες
- Κωνικές φιάλες 10ml
- Τριβλία petri
- Γυάλινη ράβδος
- Δηθητικό χαρτί
- Σπάτουλες
- Προχοίδα
- Κωνικές φιάλες 25ml
- Κυψελίδες

- Πουάρ
- Θερμόμετρο
- Μαγνήτη ανάδευσης

#### 4.1.3 ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

- Αναλυτικός ζυγός (KERN)
- Ζυγός ακριβείας ( Analytical Standard Ohaus)
- Μίξερ
- Καταψύκτης
- Γυάλινος Ξηραντήρας
- Αναδευτήρας (Heidolph MR 3001)
- Φούρνος ξήρανσης- Oven BS MODEL OV-160 (Gallenkamp size one)
- Λυοφιλιοποιητής –freeze dryer
- Περιστροφικός εκχυλιστήρας υπό ελαττωμένη πίεση(BUTCHI)
- Εκχυλιστήρας με υπερκρίσιμα υγρά (MODEL:SFT-110)
- Φυγόκεντρος –Rotofix 32A (Hettich zentrifugen)
- Φασματοφωτόμετρο- Helios a (Thermo scientific)

## 4.2 .ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

### 4.2.1.Παρασκευή πάστας ελιάς

Η πάστα ελιάς παρασκευάστηκε στο πειραματικό εργαστήριο, από επιτραπέζιες ελιές που πάρθηκαν από το λιανεμπόριο. Συγκεκριμένα, οι τύποι των επιτραπέζιων ελιών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής: ελιές καλαμών εκπυρηνωμένες ,ελιές καλαμών με κουκούτσι, θρούμπες, φουρνιστές, ελιές πράσινες και οι χοντροελιές. Από κάθε τύπο πραγματοποιήθηκε η απομάκρυνση του πυρήνα και μετέπειτα ακολούθησε πολτοποίηση σε μίξερ «οικιακής χρήσης». Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικούς περιέκτες ανά 100g και έγινε η αρίθμηση τους πριν αυτά τοποθετηθούν στη κατάψυξη. Από κάθε τύπο ελιάς συσκευάστηκαν περίπου 10-15 περιέκτες. Αναφορικά με την αρίθμηση των δειγμάτων ο κάθε τύπος είχε έναν αριθμό και μετέπειτα το γράμμα από τον τύπο της επιτραπέζιας ελιάς. Πιο αναλυτικά, οι ελιές καλαμών εκπυρηνωμένες έδωσαν δείγματα πάστας με την αρίθμηση 1Κ,2,Κ κοκ, οι θρούμπες αντιστοιχούν στο 1Θ,2Θ κοκ, οι ελιές καλαμών με κουκούτσι στο 1ΚΚ,2ΚΚ κοκ, οι φουρνιστές στο 1Φ,2Φ κοκ, οι πράσινες ελιές αντιστοιχούν στο 1ΠΡ,2ΠΡ κοκ και τέλος οι χοντροελιές στο 1ΧΟ,2ΧΟ κοκ. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στη κατάψυξη μέχρι τη περαιτέρω χρήση τους.

#### 4.2.2. Παρασκευή δείκτη αμύλου

Σε κωνική φιάλη 25ml ζυγίστηκαν με ακρίβεια σε ζυγό ακριβείας 1g σκόνης αμύλου starch(MERCK) και προστέθηκαν 100g ζεστό νερό. Ακόμη, στη κωνική φιάλη τοποθετήθηκε ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Χρησιμοποιήθηκε για τη θέρμανση του δείγματος μια φυγόκεντρος με θέρμανση Heidolph MR 3001. Η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 50-60°C και οι στροφές ήταν στα 3-4rpm. Με τη βοήθεια ενός θερμομέτρου μετρήθηκε η θερμοκρασία του σε τακτά χρονικά διαστήματα και όταν αυτή έφθασε τους 90 °C πραγματοποιήθηκε ζελατινοποίηση του αμύλου και στη συνέχεια ήταν έτοιμο προς χρήση.

#### 4.2.3. Προσδιορισμός φαινολικού περιεχομένου σε πάστα ελιάς με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu

Τα κατεψυγμένα δείγματα ελιάς οδηγήθηκαν για λυοφιλίωση αφού πρώτα τρυπήθηκαν τα καπάκια από τα κεσεδάκια για να τοποθετηθούν στον freeze-dryer. Τα δείγματα παρέμειναν για τρεις μέρες στους -20°C . Έπειτα, αποθηκεύτηκαν στον γυάλινο ξηραντήρα μέχρι περαιτέρω ανάλυση.

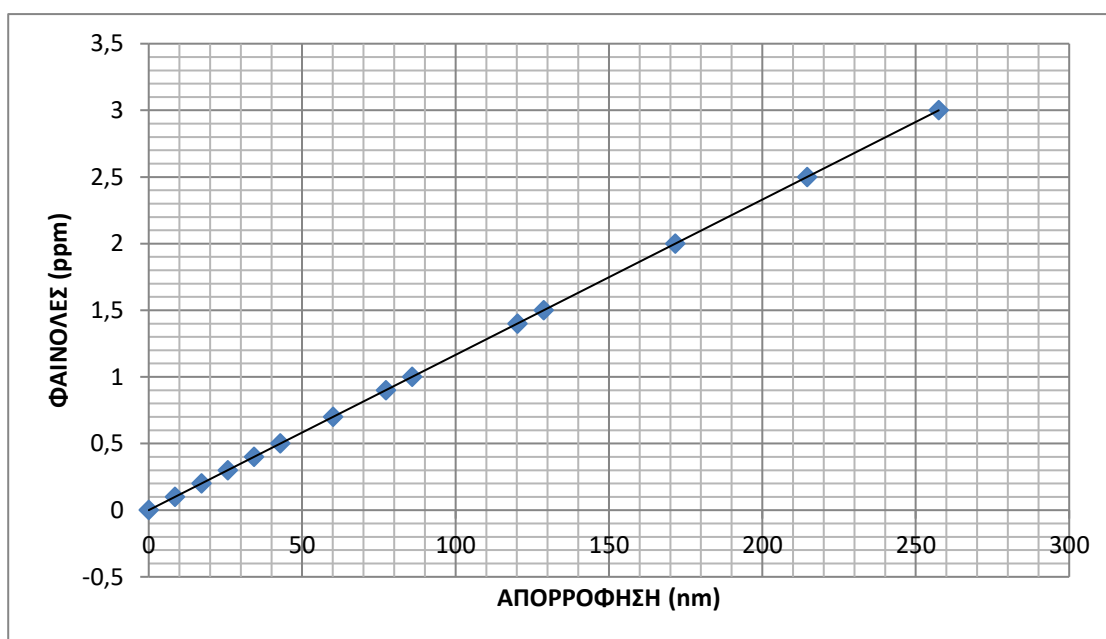
Για τον προσδιορισμό του φαινολικού περιεχομένου από κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν τέσσερις επαναλήψεις. Αρχικά, ζυγίστηκαν στα φιαλίδια φυγοκέντρου από 2,5g πάστας και στη συνέχεια με σιφώνιο πλήρώσεως προστέθηκαν 40ml αιθανόλης. Τα δείγματα παρέμειναν σε σκοτεινό μέρος για 24 ώρες.

Μετά από 24 ώρες ισοσταθμίζονται με τη βοήθεια μιας μικροπιπέτας τα δείγματα στα φιαλίδια της φυγοκέντρου, με τη προσθήκη αιθανόλης ,στο ζυγό ακριβείας. Τα τέσσερα δείγματα τοποθετούνται στη φυγόκεντρο το ένα απέναντι από το άλλο για περίπου 10 λεπτά σε στροφές 4000rpm. Ορισμένα δείγματα ξανά τοποθετήθηκαν στη φυγόκεντρο για ακόμη 10 λεπτά αν ο διαχωρισμός υγρού-στερεού δεν ήταν ο επιθυμητός.

Για τον διαχωρισμό και τη παραλαβή των φαινολικών ουσιών λαμβάνεται από κάθε φιαλίδιο η υγρή φάση με το σιφώνιο πλήρώσεως 30ml και τοποθετείται στα γυάλινα φιαλίδια διαχωρισμού. Σ'αυτά προστίθενται 90ml πετρελαϊκού αιθέρα και 6ml αποσταγμένο νερό με έντονη ανάδευση με σκοπό να διαχωριστούν οι δύο φάσεις (διαχωρισμός μεθανολικής φάσης). Ο πρώτος διαχωρισμός πραγματοποιείται περίπου σε 30 λεπτά, με ανοιχτό καπάκι. Το δείγμα τοποθετείται σε σκοτεινό μέρος μέχρι και τον δεύτερο διαχωρισμό. Για τον δεύτερο διαχωρισμό προστέθηκαν επιπλέον 30ml αιθανόλη και 6ml αποσταγμένο νερό. Όμοια, ο δεύτερος διαχωρισμός της μεθανολικής φάσης διήρκεσε 30 λεπτά και τελικά όλο το δείγμα συγκεντρώθηκε σε σφαιρική εσμευρισμένη φιάλη (250ml) για την μετέπειτα εκχύλιση στον περιστροφικό εκχυλιστήρα.

Η εξάτμιση στον περιστροφικό εξατμιστήρα για κάθε δείγμα είχε διάρκεια περίπου μία ώρα ενώ η θερμοκρασία στο υδατόλουτρο ήταν στους 37-38°C και οι στροφές τις φιάλης ήταν στις 3-4rpm.

Ακολουθεί ο προσδιορισμός του ολικού φαινολικού περιεχομένου με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu. Στην σφαιρική εσμειρισμένη φιάλη προστέθηκαν 1ml αλκοόλης και έπειτα πραγματοποιήθηκε περιστροφική ανάδευση. Στη συνέχεια με τη βοήθεια πιπέτας λαμβάνεται 0,1ml εκχυλίσματος και τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη των 100ml, στην οποία προστέθηκαν επιπλέον 5ml αποσταγμένο νερό και 0,25ml διαλύματος Folin με τη βοήθεια αριθμημένης πιπέτας. Ανακινείται έντονα το δείγμα και ακολουθεί αναμονή για 3 λεπτά. Στα 3 λεπτά προστέθηκαν 1ml NaCO<sub>3</sub>, νερό μέχρι τη χαραγή και αναμονή 1 ώρα στο σκοτάδι, μέχρι τη μέτρηση της απορρόφησης στο φασματοφωτόμετρο Helios a. Η μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο έγινε στα 725nm και σε όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκε αραιώση 1:1. Τα αποτελέσματα εκφράζονται στο διάγραμμα απορρόφησης φαινολών (Σχήμα 9) [απορρόφηση (nm) προς φαινόλες (ppm)] με τη πρότυπη καμπύλη να είναι η  $\psi=85.824x$ , όπου  $\psi$ :φαινόλες (ppm) και  $x$ :απορρόφηση (nm).

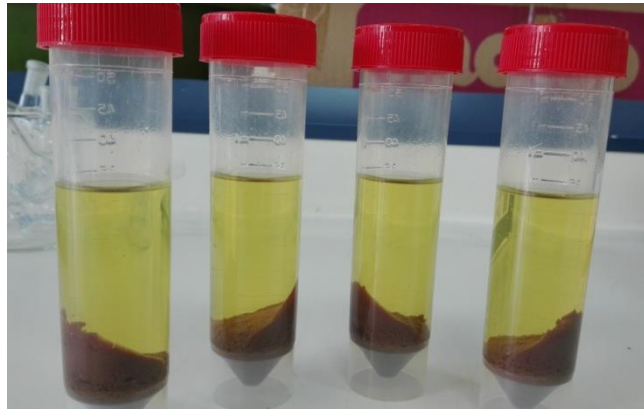


**Σχήμα 9:** Πρότυπη καμπύλη απορρόφησης φαινολικού περιεχομένου.

Παρακάτω ακολουθεί φωτογραφικό υλικό από διάφορα στάδια του πειραματικού μέρους της πτυχιακής εργασίας.



**Σχήμα 10 :** Τοποθέτηση φιαλιδίων στη φυγόκεντρο Rotofix.



**Σχήμα 11:** Δείγματα μετά τη φυγοκέντρωση έτοιμα προς χρήση.





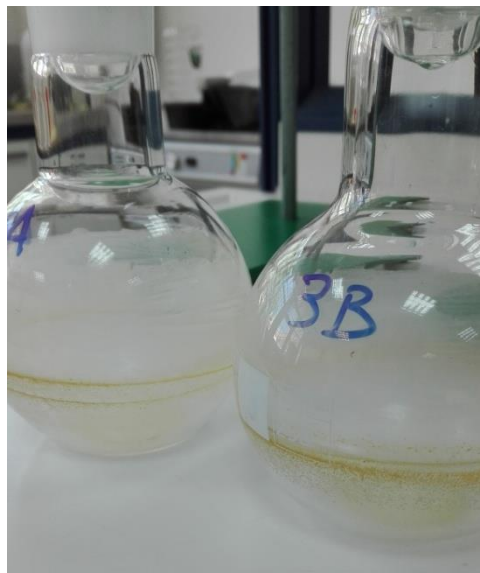
**Σχήμα 12:** Πρώτος διαχωρισμός φαινολικών ενώσεων.



**Σχήμα 13:** Δεύτερος διαχωρισμός φαινολικών ενώσεων.



**Σχήμα 14:** Εξάτμιση στον περιστροφικό εκχυλιστήρα.

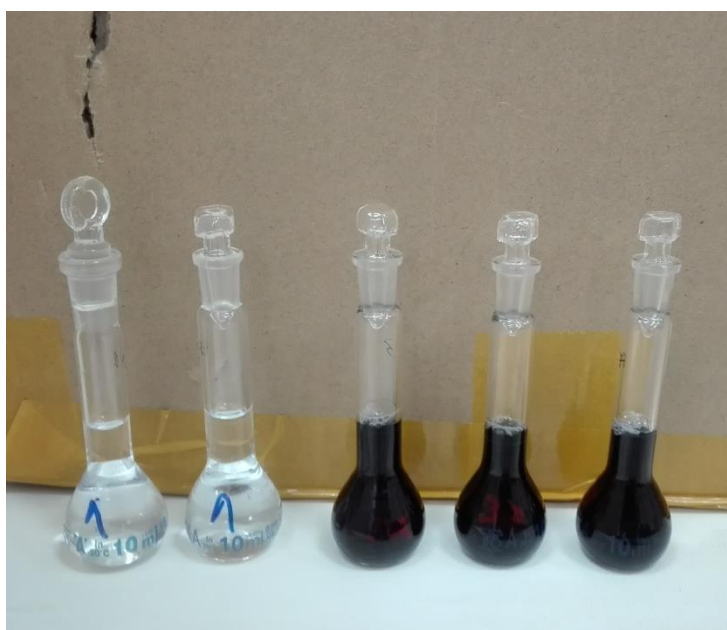




*Σχήμα 15: Δείγματα μετά την εξάτμιση στον περιστροφικό εκχυλιστήρα.*



*Σχήμα 16: Εφαρμογή μεθόδου Folin-Ciocalteu.*



**Σχήμα 17:** Τελικό στάδιο πριν την έναρξη μετρήσεων της απορρόφησης.



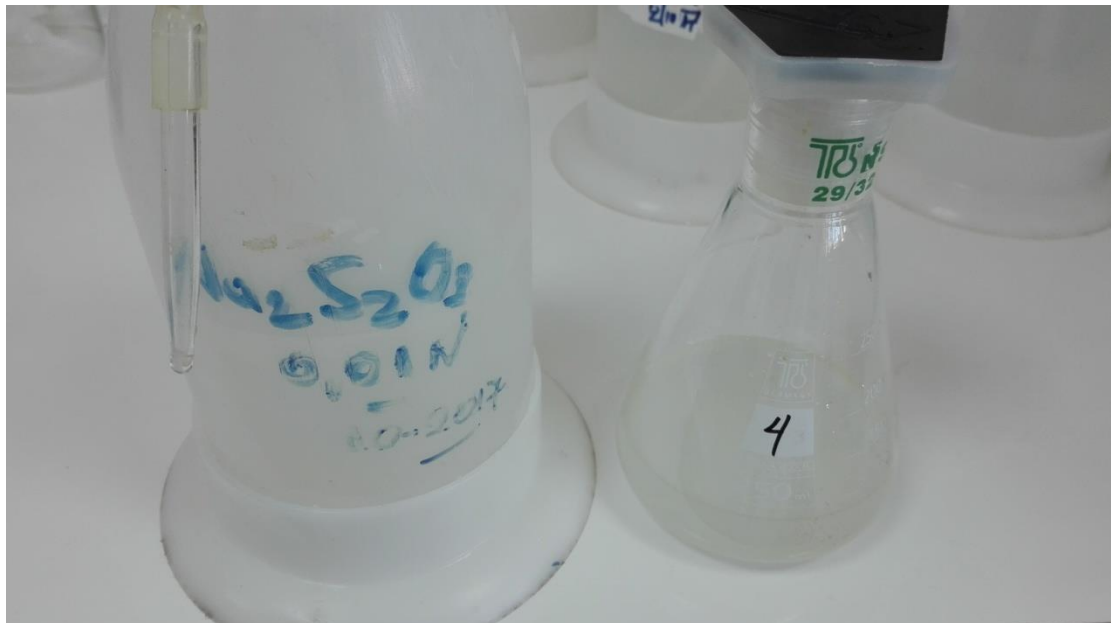
**Σχήμα 18:** Φασματοφωτόμετρο Ηελίος.



**Σχήμα 19:** Εκχύλιση με υπερκρίσιμο CO<sub>2</sub>.



**Σχήμα 20:** Δείγματα για μετρήσεις απορρόφησης, για εύρεση των ειδικών αριθμών  $K, \Delta K$ .



**Σχήμα 21:** Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων.

#### 4.2.4. Προσδιορισμός υγρασίας σε πάστα ελιάς

Πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός υγρασίας τόσο σε κατεψυγμένο όσο και σε λυοφιλωμένο δείγμα πάστας ελιάς σε κάθε είδος επιτραπέζιας ελιάς που

χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό μέρος. Αρχικά τα τριβλία ξηραίνονται (με ανοιχτά καπάκια) τουλάχιστον μία ώρα πριν τη χρήση τους στο φούρνο στους 103°C, με σκοπό να μειωθούν οι χημικές αντιδράσεις στα δείγματα κατά τη διάρκεια της ξήρανσης. Ο χρόνος ξήρανσης προσδιορίστηκε από προκαταρκτικές δοκιμές. Μετά τη ξήρανση τα τριβλία Petri τοποθετήθηκαν σε αποξηραντικό μέσο (γυάλινο ξηραντήρα) ώστε να κρυώσουν και να ζυγιστούν μετέπειτα με ακρίβεια 0,0001g. Το περιεχόμενο της υγρασίας προσδιορίστηκε από τη διαφορά βάρους πριν και μετά τη ξήρανση. Ο προσδιορισμός της υγρασίας πραγματοποιήθηκε πέντε φορές (δύο δείγματα με προσθήκη άμμου και τρία δείγματα χωρίς προσθήκη άμμου). Στα λυοφιλωμένα δείγματα δεν προστέθηκε άμμος καθώς κατά τη λυοφιλίωση δημιουργούνται πόροι (κενά).

Η προετοιμασία του δείγματος ξεκίνησε αφότου η πάστα ελιάς ήταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με σκοπό να μειωθεί η εξάτμιση του νερού. Στον ζυγό ακριβείας μετρήθηκαν η βάση, το καπάκι, το διηθητικό, η βάση μαζί με το διηθητικό χαρτί και η βάση μαζί με το διηθητικό χαρτί και το καπάκι. Περίπου 10g (ζυγίστηκαν με ακρίβεια 0,0001g) από τη πάστα τοποθετήθηκαν σε τριβλίο Petri διαμέτρου 95mm το οποίο περιείχε διηθητικό χαρτί περίπου 110mm. Το διηθητικό χαρτί βοηθάει στην απομάκρυνση του δείγματος από το τριβλίο για περαιτέρω ανάλυση. Περίπου 2g ξηρής πυρωμένης άμμου προστέθηκαν στο τριβλίο. Έπειτα αυτή αναμιχθηκε με το δείγμα με τη βοήθεια μιας γυάλινης ράβδου. Η γυάλινη ράβδος δεν μετακινήθηκε μετά την ανάμιξη αλλά παρέμεινε στο τριβλίο με σκοπό να αποφευχθούν τυχόν απώλειες του δείγματος. Αναμιγνύοντας το δείγμα με την άμμο βοηθάει στην αύξηση της ελεύθερης επιφάνειας της πάστας ελιάς κατά τη ξήρανση. Προκαταρκτικές δοκιμές έδειξαν ότι αυτό μειώνει σημαντικά την τυπική απόκλιση της περιεκτικότητας της υγρασίας.

Προκειμένου να υπολογιστεί η περιεχόμενη υγρασία της πάστας ελιάς πρέπει να είναι γνωστό το αρχικό βάρος του δείγματος. Η περιεχόμενη υγρασία σε % ξηρής μάζας υπολογίζεται από τη παρακάτω σχέση:

$$Y = \frac{Mx - Mo}{Mo} * 100 \quad (1)$$

- Y = υγρασία (%)
- Mx = αρχικό βάρος (g)
- Mo = τελικό (απόλυτα ξηρό) βάρος (g)

#### 4.2.5. Εκχύλιση ελαίου με υπερκρίσιμα υγρά

Μέσα σε 24 ώρες μετά την απομάκρυνση της υγρασίας με τη μέθοδο της λυοφιλίωσης ακολούθησε η εκχύλιση με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>). Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή υπερκρίσιμης εκχύλισης εργαστηριακής κλίμακας model SFT-110, Supercritical Model Technologies, INC. Η διεργασία αποτελείται από δύο στάδια: 1) το στάδιο της εκχύλισης και 2) το στάδιο της παραλαβής του εκχυλίσματος. Αρχικά, το δείγμα τοποθετείται στον εκχυλιστήρα και ρυθμίζονται η θερμοκρασία στους 37°C, η πίεση στα 3000psi, η ροή στα 13-15ml/min αρχικά και στη συνέχεια αυξάνεται στα 18-20ml/min. Ο διαλύτης αποκτά υψηλή

πίεση και γίνεται υπερκρίσιμος με τη βοήθεια του συμπιεστήρα και εισέρχεται στον εκχυλιστήρα όπου λαμβάνει χώρα η διεργασία. Έπειτα, κατά το δεύτερο στάδιο ο υπερκρίσιμος διαλύτης μαζί με την εκχυλισμένη ουσία (λάδι της πάστας ελιάς), οδηγούνται στον διαχωριστήρα όπου με εκτόνωση (δηλαδή πτώση πίεσης και μείωση διαλυτότητας) καθιζάνει το επιθυμητό εκχύλισμα οπότε και παραλαμβάνεται. Η διεργασία εφαρμόστηκε για κάθε είδος επιτραπέζιας ελιάς που μελετήθηκε. Το εκχύλισμα χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις οξειδωσης του ελαίου (αριθμός υπεροξειδίων και δείκτες K, ΔK).

#### 4.2.6. Προσδιορισμός του αριθμού υπεροξειδίων στο λάδι από τη λυοφιλωμένη πάστα ελιάς

Η μέθοδος του προσδιορισμού υπεροξειδίων είναι εφαρμόσιμη σε ζωικά και φυτικά έλαια και λίπη. Ο αριθμός των υπεροξειδίων εκφράζει την ποσότητα αυτών των συστατικών του δείγματος (εκφρασμένη σε χιλιοστοισοδύναμα ενεργού οξυγόνου ανά kg λάδι) που οξειδώνουν το ιωδιούχο κάλιο κάτω από αυτές τις περιγραφόμενες συνθήκες ανάλυσης.

Στα δείγματα πραγματοποιήθηκε λυοφιλίωση άμεσα πριν ακολουθήσει η εκχύλιση. Η εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά πραγματοποιήθηκε ώστε να παραληφθεί το λάδι από την πάστα ελιάς και να ακολουθήσει ο προσδιορισμός του αριθμού υπεροξειδίων. Στη συγκεκριμένη μέθοδο διαχωρισμού χρησιμοποιήθηκε ως υπερκρίσιμο ρευστό το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο θεωρείται μη τοξικό, μη εύφλεκτο, πτητικό, με χαμηλή  $T_c$ , φθινό και είναι διαθέσιμο σε αφθονία. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι οι χαμηλές θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται, συγκεκριμένα δεν ήταν μεγαλύτερες από τους  $37^\circ\text{C}$ .

Η ανάλυση έγινε αμέσως μετά την εκχύλιση και μόλις το δείγμα αφέθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις. Σε μια εσμειρισμένη κωνική φιάλη ζυγίζονται 1g ελαίου, προστίθενται 10ml χλωροφορμίου, 15ml οξικό οξύ και 1ml ιωδιούχο κάλιο και ακολουθεί ισχυρή ανάδευση για ένα λεπτό. Έπειτα, το δείγμα τοποθετείται για πέντε λεπτά στο σκοτάδι. Στη συνέχεια, προστίθενται περίπου 75ml αποσταγμένο νερό και γίνεται προσθήκη δείκτη αμύλου (δέκα σταγόνες). Το απελευθερούμενο ιώδιο ογκομετρείται με διάλυμα του θειοθειικού νατρίου με ζωρή ανάδευση χρησιμοποιώντας διάλυμα αμύλου σαν δείκτη.

Ο αριθμός υπεροξειδίων, εκφρασμένος σε χιλιοστοισοδύναμα ενεργού οξυγόνου ανά kg λάδι, δίνεται από τη σχέση:

$$AY = \frac{V \cdot T \cdot 1000}{m} \quad (2)$$

- V: είναι ο αριθμός των ml του πρότυπου διαλύματος θειοθειικού νατρίου χρησιμοποιούμενου για την ογκομέτρηση μετά την αφαίρεση λευκού
- T: είναι η ακριβής κανονικότητα του διαλύματος θειοθειικού νατρίου που χρησιμοποιείται

- m: είναι το βάρος του δείγματος σε g

Παρακάτω στον Πίνακα 3 εμφανίζεται ο αναμενόμενος αριθμός υπεροξειδίων σε σχέση με το βάρος του προς ανάλυση δείγματος.

**Πίνακας 3:** Επιτρεπτά όρια αριθμού υπεροξειδίων.

Αναμενόμενος αριθμός υπεροξειδίων, μεq	Βάρος δείγματος σε g
0-12	5,0-2,0
12-20	2,0-1,2
20-30	1,2-0,8
30-50	0,8-0,5
50-90	0,5-0,3

#### 4.2.7.Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός ειδικών συντελεστών απορρόφησης K,ΔK στο λάδι από τη πάστα ελιάς

Από το λάδι που εκχυλίστηκε με τη μέθοδο των υπεκρίσιμων υγρών πραγματοποιήθηκε αμέσως μετά την εκχύλιση και ο φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός των ειδικών συντελεστών απορρόφησης. Η φασματοφωτομετρική εξέταση στο υπεριώδες μπορεί να δώσει πληροφορίες για την ποιότητα ενός λίπους, τη κατάσταση συντήρησης του και τις μεταβολές που έχουν επέλθει. Επιπλέον, η απορρόφηση στα μήκη κύματος που καθορίζονται στη μέθοδο οφείλεται στη παρουσία συζυγιακών συστημάτων, διενίων και τριενίων. Οι απορροφήσεις αυτές εκφράζονται ως ειδικές αποσβέσεις  $E_1 \text{ cm } 1\%$  ( η απόσβεση διαλύματος 1% του λίπους στον ορισμένο διαλύτη, σε πάχος κυψελίδας 1cm ) συμβατικά παριστώμενες με K ( που ονομάζεται επίσης συντελεστής απόσβεσεως).

Η μέθοδος περιγράφει τη διαδικασία εκτέλεσης φασματοφωτομετρικής εξέτασης του ελαιολάδου στο υπεριώδες. Το λάδι εκχυλίστηκε με τη μέθοδο υπεκρίσιμων υγρών από τη πάστα. Πρέπει να είναι εντελώς ομοιογενές και χωρίς υποψία ακαθαρσιών. Έλαια τα οποία είναι υγρά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πρέπει να διηθηθούν, μέσω διηθητικού χάρτη. Σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις. Ζυγίζονται με σχετική ακρίβεια 0,25g του δείγματος σε ογκομετρική φιάλη των 25ml, ο όγκος συμπληρώνεται έως τη χαραγή με ισοοκτάνιο και ομογενοποιείται. Αν υπάρχει αδιαφάνεια ή θολότητα διηθείται γρήγορα μέσω διηθητικού χάρτη. Γεμίζεται μια κυψελίδα με το αποκτηθέν διάλυμα και μετρώνται οι απορροφήσεις σε κατάλληλο μήκος κύματος (232,264,268,272nm), λαμβάνοντας τον χρησιμοποιούμενο διαλύτη ως αναφορά ( ισοοκτάνιο). Οι καταγεγραμμένες τιμές απόσβεσης πρέπει να βρίσκονται μέσα στη περιοχή 0,1-0,8. Εάν όχι οι μετρήσεις πρέπει να επαναληφθούν χρησιμοποιώντας κατά περίπτωση πυκνότερα ή αραιότερα διαλύματα.

Καταγράφονται οι ειδικές αποσβέσεις (συντελεστές αποσβέσεως) στα διάφορα μήκη κύματος, υπολογιζόμενες ως εξής:

$$K_{\lambda} = \frac{E_{\lambda}}{c \cdot s} \quad (3)$$

- $K_{\lambda}$  : ειδική απόσβεση σε μήκος κύματος  $\lambda$
- $E_{\lambda}$ : απόσβεση στη μετρηθείσα σε μήκος κύματος  $\lambda$
- $c$ : συγκέντρωση του διαλύματος σε g/100ml
- $s$ : πάχος κυψελίδας σε cm

Τα αποτελέσματα εκφράζονται με τρία δεκαδικά ψηφία.



## 5.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 5.1.Υγρασία δειγμάτων

Ο Πίνακας 4 δίνει τις τιμές της υγρασίας επί υγρής βάσης οι οποίες κυμάνθηκαν σε ποσοστά 39,98-76,03% και το εύρος στην υγρασία επί ξηρής βάσης είναι 66,59-317,31%. Οι ελιές καλαμών τόσο οι εκπυρηνωμένες όσο και αυτές με τον πυρήνα σημείωσαν παραπλήσιες τιμές στο 68% και στο 61% αντίστοιχα με μικρή τυπική απόκλιση και στις δύο περιπτώσεις. Όπως ήταν αναμενόμενο, λόγω της επεξεργασίας που υφίστανται οι θρούμπες εμφάνισαν σχετικά χαμηλή υγρασία με ένα μέσο όρο 48% ενώ η τυπική απόκλιση βρέθηκε ελάχιστη αυξημένη. Οι χονδροελιές έχουν παρόμοιο ποσοστό υγρασίας με τις ελιές καλαμών. Επακόλουθα, παρατηρείται ότι οι φουρνιστές ελιές έχουν το χαμηλότερο ποσοστό υγρασίας στο 40% με μικρή τυπική απόκλιση, ενώ οι πράσινες ελιές σημειώνουν το μέγιστο ποσοστό υγρασίας με μέσο όρο 76%. Σημειώνεται ακόμη ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά υγρασίας επί ξηρής βάσης παρατηρούνται στις πράσινες ελιές και στις ελιές καλαμών εκπυρηνωμένες με ποσοστά 317,31% και 210,19% αντίστοιχα, ενώ τα μικρότερα ποσοστά αντιστοιχούν στις φουρνιστές με ποσοστό 66,59% και στις ελιές θρούμπες με ποσοστό 92,90%.

**Πίνακας 4:** Αποτελέσματα υγρασίας (Μ.Ο. ± Τ.Α.) των δειγμάτων ελιάς.

Είδος ελιάς	Υγρασία επί υγρής βάσης (%w/w)	Υγρασία επί ξηρής βάσης (%w/w)
Ελιές καλαμών εκπυρηνωμένες	67,75±0,62	210,19±6,04
Ελιές καλαμών με κουκούτσι	61,38±0,54	158,97±3,56
Ελιές θρούμπες	47,88±4,76	92,90±17,07
Χονδροελιές	65,02±3,10	186,99±25,42
Ελιές φουρνιστές	39,98±0,21	66,59±0,59
Πράσινες ελιές	76,03±0,61	317,31±10,79

Ο Πίνακας 5 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της υγρασίας επί υγρής και επί ξηρής βάσης σε κάθε τύπο ελιάς που μελετήθηκε μετά από λυοφιλίωση. Παρατηρείται στον Πίνακα 5 ότι τα λυοφιλωμένα δείγματα της πάστας ελιάς οι τιμές της υγρασίας επί υγρής βάσης κυμαίνονται μεταξύ 2,16-7,71%, ενώ οι υγρασίες επί ξηρής βάσης από 2,19-6,05%.

**Πίνακας 5:** Αποτελέσματα υγρασίας (Μ.Ο. ± Τ.Α.) για τα λυοφιλωμένα δείγματα.

Είδος ελιάς	Υγρασία επί υγρής βάσης (% w/w)	Υγρασία επί ξηρής βάσης (%w/w)
Ελιές καλαμών	4,96±0,80	

εκπυρηνωμένες		5,21±0,88
Ελιές καλαμών με κουκούτσι	4,05±2,41	4,27±2,64
Ελιές θρούμπες	2,16±0,02	2,19±0,25
Χονδροελιές	5,71±0,40	6,05±0,45

## 5.2.Συγκέντρωση ολικών φαινολικών ενώσεων

Ο Πίνακας 6 παρουσιάζει τη συγκέντρωση ολικών φαινολικών ενώσεων επί ξηρής και επί υγρής βάσης στα δείγματα που μελετήθηκαν.

**Πίνακας 6:** Ολικές φαινολικές ενώσεις (M.O ± T.A.) επί ξηρής βάσης.

Είδος ελιάς	Συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων (ppm)	Συγκέντρωση φαινολών επί ξηρής βάσης (ppm)
Ελιές Καλαμών εκπυρηνωμένες	115 ± 10,53	359 ± 32,51
Ελιές Καλαμών με κουκούτσι	125 ± 7,94	324± 21,37
Ελιές Θρούμπες	95 ± 1,75	182 ± 3,37
Ελιές Φουρνιστές	72	119
Ελιές Πράσινες	129	542
Χονδροελιές	104	297

Η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών ενώσεων σε όλα τα δείγματα έχει ένα εύρος 72-129 ppm. Συγκεκριμένα, η χαμηλότερη τιμή σημειώθηκε στις φουρνιστές ελιές και η υψηλότερη στις πράσινες ελιές. Επειδή η υγρασία των επιτραπέζιων ελιών διαφέρει λόγω της επεξεργασίας τους στον πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές επί ξηρής βάσης. Παρατηρείται ότι τις υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης φαινολών παρουσιάζουν οι πράσινες ελιές. Αυτό είναι εν μέρει αναμενόμενο λόγω της υψηλής αρχικής συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων στα προϊόντα αυτά. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στη θρούμπα και στη φουρνιστή ως αποτέλεσμα της διαφοράς στην επεξεργασία.

Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές το φαινολικό περιεχόμενο διαφέρει σημαντικά ( $p<0,05$ ) στα δείγματα που εξετάζονται ανάλογα με τον ελαιώνα και μεταξύ φρέσκιας και επεξεργασμένης ελιάς της ίδιας ποικιλίας. Το περιεχόμενο των φαινολών βρέθηκε υψηλότερο στις φρέσκιες ελιές (346 mg/100g) (3460ppm) συγκριτικά με τις επεξεργασμένες (124 mg/100g)(1240ppm). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για την αντιοξειδωτική δράση μεταξύ των εξεταζόμενων ποικιλιών, οι φρέσκιες ελιές των αλγερινών ποικιλιών Azzeradj και Seddouk εμφάνισαν το υψηλότερο φαινολικό περιεχόμενο και είχαν τις ισχυρότερες αντιοξειδωτικές ενεργότητες, όμως ήταν και οι περισσότερο επηρεασμένες από την επεξεργασία (απώλεια 94,8% σε φαινολικό περιεχόμενο). Αντιθέτως, η Sigoise, η πιο αντιπροσωπευτική ποικιλία της αλγερινής αγοράς, επηρεάστηκε λιγότερο από τη μεταποίηση. Τα στοιχεία από τη μελέτη αυτή δείχνουν ότι τα εκχυλίσματα

ελαιολάδου και κυρίως τα εκχυλίσματα φρέσκων ελιών της Azzeradj από το Seddouk μπορεί να αποτελέσουν καλή πηγή υγιεινών ενώσεων. Θα ήταν ενδιαφέρον να χρησιμοποιηθούν άλλες μέθοδοι προετοιμασίας που θα μπορούσαν να τις διατηρήσουν (Ben Othman et al., 2009).

Σε μια άλλη έρευνα τα ελεγχόμενα δείγματα έδειξαν μια τιμή φαινολικού περιεχομένου στο 375mg/kg (375ppm) ελιάς και παρέμεινε σταθερό για 11 μήνες. Αυτή η τιμή ήταν υψηλότερη από τον μέσο όρο που βρέθηκε από τους (Romero et al., 2004) στις μαύρες ώριμες ελιές το οποίο μπορεί να οφείλεται στην επεξεργασία με αλκαλικό διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για το ξεπίκρισμα. Στα υπόλοιπα πειράματα, η συγκέντρωση των ολικών φαινολών στη σάρκα ελιάς σχετίστηκε απευθείας με τη συγκέντρωση αυτών των ουσιών στην άλμη. Έτσι, για τον ίδιο τύπο ελιάς και τον τρόπο καθαρισμού και συσκευασίας, τα αποτελέσματα ήταν υψηλότερα όταν χρησιμοποιήθηκε νερό πλύσης αντί να εφαρμοστούν συνθήκες αποθήκευσης. Το μεγαλύτερο ποσοστό φαινολικού περιεχομένου στη σάρκα της φρέσκιας ελιάς ήταν 1300 mg/kg (1300ppm) (Romero et al., 2016).

Επιπλέον, η αυξανόμενη δημοτικότητα των ελιών αφορά την περιεκτικότητά τους σε βιοδραστικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων των φαινολικών με υψηλή περιεκτικότητα σε αντιοξειδωτική δράση. Η πλειοψηφία της βιβλιογραφίας για την ελιά έχει επικεντρωθεί στην ευρωπαϊνή, την πιο σημαντική φαινολική ένωση που βρέθηκε σε αυξημένα επίπεδα. Συγκεκριμένα η μέγιστη συγκέντρωση έφτασε στα 15,2 mg/g (15200ppm) σε κομμάτια από το περικάρπιο φρέσκιας ελιάς “Arbequina” (Christopoulos et al., 2012).

### 5.3.Αριθμός Υπεροξειδίων

Ο αριθμός των υπεροξειδίων σε κάθε δείγμα υπολογίζεται με βάση τον τύπο (1) στο περιεχόμενο έλαιο που εκχυλίζετε από κάθε είδος ελιάς. Σημειώνεται ότι η κανονικότητα του διαλύματος θειοθειικού νατρίου ήταν 0,1N. Στον Πίνακα 7 δίνονται οι μέσοι όροι και οι τυπικές αποκλίσεις, για κάθε έλαιο από τα διαφορετικά δείγματα επιτραπέζιων ελιών.

**Πίνακας 7:** Αποτελέσματα αριθμού υπεροξειδίων (M.O. ± T.A.).

Είδος ελιάς	Αριθμός Υπεροξειδίων (meq O <sub>2</sub> /kg λαδιού)
Ελιές καλαμών εκπυρηνωμένες	32,±3,75
Ελιές καλαμών με κουκούτσι	27±3,54
Ελιές θρούμπες	23±0,02
Χονδροελιές	27±3,54
Ελιές φουρνιστές	22±3,81
Ελιές πράσινες	26±7,59

Τα υπεροξειδία είναι χημικές ενώσεις που δημιουργούνται από την αντίδραση κυρίως του οξυγόνου με το ελαιόλαδο. Υψηλά υπεροξειδία εκτός ή κοντά στο νομοθετημένο όριο σημαίνει ότι το ελαιόλαδο έχει υποστεί οξειδωτικές αλλοιώσεις. Πρακτικά, ο

αριθμός υπεροξειδίων προσδιορίζει, πόσο προχωρημένη είναι η οξείδωση των λιπαρών ουσιών του ελαιολάδου.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7 οι ελιές καλαμών τόσο οι εκπηρνωμένες όσο και αυτές με τον πυρήνα έχουν παραπλήσιες τιμές με μέσο όρο 32 meq O<sub>2</sub>/kg λαδιού και 27 meq O<sub>2</sub>/kg λαδιού αντίστοιχα. Οι φουρνιστές και οι θρούμπες σημείωσαν τις χαμηλότερες τιμές 22 meq O<sub>2</sub>/kg λαδιού και 23 meq O<sub>2</sub>/kg λαδιού. Γενικά, αν και δεν υπάρχουν νομοθετικά όρια για τον βαθμό οξείδωσης του ελαίου στις επιτραπέζιες ελιές το γεγονός ότι οι τιμές δεν ήταν πολύ μακριά από το όριο για το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο δείχνει την σχετικά καλή διατήρησης της ποιότητας του ελαίου της επιτραπέζιας ελιάς μετά την επεξεργασία. Βέβαια, ο χρόνος αποθήκευσης και το έτος συγκομιδής των ελιών που εξετάστηκαν είναι άγνωστος παρόλα αυτά μπορούμε να πούμε πως τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν μια ενθαρρυντική ένδειξη για την ποιότητα του ελαίου της επιτραπέζιας ελιάς.

#### 5.4. Απορρόφηση ειδικών συντελεστών K,ΔΚ

Η συγκεκριμένη μέθοδος που εφαρμόστηκε περιγράφει τη διαδικασία εκτέλεσης φασματοφωτομετρικής εξέτασης του ελαιολάδου στο υπεριώδες.

Μετρήθηκαν οι απορροφήσεις σε μήκη κύματος 232, 264, 268 και 272nm, όπου στον Πίνακα 8 δίνονται οι μέσοι όροι και οι τυπικές αποκλίσεις από κάθε μήκος κύματος.

**Πίνακας 8:** Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις απορροφήσεων στο υπεριώδες.

Είδος ελιάς	K <sub>232</sub> (M.O. ± T.A.) (-)	K <sub>264</sub> (M.O. ± T.A.) (-)	K <sub>268</sub> (M.O. ± T.A.) (-)	K <sub>272</sub> (M.O. ± T.A.) (-)
Ελιές καλαμών εκπηρνωμένες	1,946±0,005	0,354±0,004	0,398±0,001	0,395±0,004
Ελιές καλαμών με κουκούτσι	2,170±0,137	0,303±0,028	0,343±0,024	0,339±0,015
Ελιές θρούμπες	2,380±0,085	0,515±0,008	0,584±0,005	0,581±0,007
Χονδροελιές	1,357±0,000	0,245±0,000	0,271±0,000	0,270±0,00
Ελιές φουρνιστές	1,341±0,015	0,221±0,004	0,240±0,000	0,236±0,002

Σε ότι αφορά τον βαθμό οξείδωσης του ελαιολάδου φάνηκε αν και τα προϊόντα αυτά έχουν μεγάλη διάρκεια συντήρησης και μάλιστα σε υψηλές θερμοκρασίες, η οξείδωση του ελαίου ήταν σχετικά περιορισμένη. Από τον μέσο όρο σε κάθε μήκος κύματος παρατηρείται ότι οι θρούμπες εμφανίζουν τη μεγαλύτερη τιμή (2,4 – 0,5 – 0,6 – 0,6) ενώ οι φουρνιστές τη μικρότερη (1,3- 0,2- 0,2- 0,2). Οι ελιές καλαμών εμφανίζουν παραπλήσιες τιμές σε όλα τα μήκη κύματος ενώ οι τιμές για τις χονδροελιές είναι παρόμοιες με τις φουρνιστές ελιές. Οι τυπικές αποκλίσεις όλων των δειγμάτων ήταν χαμηλές, ενώ για τη διεξαγωγή περισσότερων συμπερασμάτων απαιτείται μεγαλύτερη επαναληψιμότητα. Με τη μελέτη περισσότερων δειγμάτων και

παραμέτρων θα πραγματοποιηθεί μια πληρέστερη αποτύπωση των σημαντικών αυτών διατροφικών παραμέτρων.

## 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία είχε ως στόχο τον προσδιορισμό της ποσότητας φαινολικών ενώσεων στις επιτραπέζιες ελιές καθώς και της κατάστασης οξείδωσης του ελαίου εφαρμόζοντας τεχνικές που δεν επιταχύνουν την οξείδωση των δειγμάτων. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν φασματοφωτομετρικές τεχνικές για τον προσδιορισμό του φαινολικού περιεχομένου σε λυοφιλωμένα και κατεψυγμένα δείγματα. Επίσης, ελέγχθηκαν και άλλοι παράγοντες οξείδωσης των λιπαρών ουσιών.

Οι παρατηρήσεις και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων είναι τα εξής:

- Η μέγιστη υγρασία επί υγρής βάσης για τα κατεψυγμένα δείγματα βρέθηκε στις πράσινες ελιές με ποσοστό 76,03% και η ελάχιστη στις φουρνιστές με ποσοστό 39,98%.
- Η μέγιστη υγρασία επί ξηρής βάσης για τα κατεψυγμένα δείγματα βρέθηκε στις πράσινες ελιές με ποσοστό 317,31% και η ελάχιστη στις φουρνιστές και στις θρούμπες με ποσοστά 66,59% και 92,90% αντίστοιχα.
- Η συγκέντρωση φαινολών κυμάνθηκε από 72ppm έως και 129ppm, η μεγαλύτερη περιεκτικότητα βρέθηκε στις πράσινες ελιές και η ελάχιστη στις φουρνιστές.
- Ο αριθμός υπεροξειδίων κυμάνθηκε από 23meq O<sub>2</sub>/kg λαδιού έως και 32meq O<sub>2</sub>/kg λαδιού όπου η μέγιστη τιμή βρέθηκε στις ελιές καλαμών εκπηρυνωμένες και η ελάχιστη τιμή στις θρούμπες.
- Οι απορροφήσεις για την οξείδωση του ελαίου σε μήκος κύματος 232nm κυμάνθηκαν από 1,341 έως 2,380 με την ελάχιστη απορρόφηση να εμφανίζεται στις φουρνιστές ελιές και τη μέγιστη στις ελιές θρούμπες. Σε μήκος κύματος 264nm ο δείκτης K<sub>264</sub> είχε εύρος τιμών 0,221 έως 0,515. Όμοια σε μήκος κύματος 268nm ο δείκτης K<sub>268</sub> είχε εύρος τιμών 0,240 έως 0,584 και σε μήκος κύματος 272nm ο δείκτης K<sub>272</sub> είχε εύρος τιμών 0,236 έως και 0,581.
- Συμπερασματικά, καθώς ο αριθμός υπεροξειδίων σε κάθε τύπο ελιάς είναι κοντά στα νομοθετημένα πλαίσια αυτό σημαίνει ότι η λιπαρή ύλη δεν αλλοιώθηκε σε μεγάλο βαθμό άρα αποφεύχθηκε η εμφάνιση άσχημης οσμής που οφείλεται στην εμφάνιση πτητικών ενώσεων.

## 7.ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

- Μεταβολή συνθηκών εκχύλισης για ταχύτερη και αποδοτικότερη παραλαβή ελαιολάδου.
- Εφαρμογή και μελέτη κατά το δυνατόν ήπιων μη οξειδωτικών μεθόδων επεξεργασίας δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς.
- Μελέτη της επίδρασης του φαινολικού περιεχομένου σε επιτραπέζια ελιά συγκριτικά και με τον χρόνο αποθήκευσης.
- Μελέτη ολικού φαινολικού περιεχομένου σε περισσότερα είδη επιτραπέζιας ελιάς.
- Εφαρμογή επιπλέον μεθόδων ανάλυσης (πχ HPLC) για την μελέτη των επιμέρους ενώσεων του φαινολικού περιεχομένου.



## 8.ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

### 8.1 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Πίνακας 8: Μετρήσεις υγρασίας για τα λυοφιλωμένα δείγματα.

Είδος ελιάς	αρχικό βάρος ελιάς (g)	βάρος τριβλίου+δείγμα (g)	τριβλίο με δείγμα μετά από 48h (g)	[βάρος τριβλίου+δείγμα]- [τριβλίο με δείγμα μετά από 48h] (g)	% υγρασία επί υγρής βάσης	%υγρασία επί ξηρής βάσης
ελιές καλαμών εκपुरηνωμένες 5K1	9,7647	110,6623	110,2338	0,4285	4,39	0,05
ελιές καλαμών εκपुरηνωμένες 5K2	9,9803	115,4576	114,9063	0,5513	5,52	0,06
ελιές καλαμών με κουκούτσι 2K1	10,0046	101,054	100,9282	0,1258	1,26	0,01
ελιές καλαμών με κουκούτσι 2K2	10,0052	101,035	100,8463	0,1887	1,89	0,02
ελιές καλαμών με κουκούτσι 9K1	10,453	106,2554	105,7908	0,4646	4,44	0,05
ελιές καλαμών με κουκούτσι 9K2	10,5871	110,9574	110,4693	0,4881	4,61	0,05
ελιές καλαμών με κουκούτσι 3K2	10,0057	114,8823	114,077	0,8053	8,05	0,09
ελιές καλαμών με κουκούτσι 3K1	10,0658	112,4767	112,07	0,4067	4,04	0,04
ελιές θρούμπες 2Θ1	10,0623	102,6717	102,456	0,2157	2,14	0,02
ελιές θρούμπες 2Θ2	10,0612	115,8222	115,603	0,2192	2,18	0,02
Χονδροελιές 1ΧΟ	10,0234	111,9922	111,3914	0,6008	5,99	0,06
Χονδροελιές 2ΧΟ	10,0728	113,2547	112,70814	0,54656	5,43	0,06

Πίνακας 9: Μετρήσεις υγρασίας για τα δείγματα μετά από πολτοποιήση και κατάψυξη.

Είδος ελιάς	αρχικό βάρος ελιάς (g)	βάρος τριβλίου+δείγμα (g)	τριβλίο με δείγμα μετά από 48h (g)	[βάρος τριβλίου+δείγμα]- [τριβλίο με δείγμα μετά από 48h] (g)	%υγρασία επί υγρής βάσης	%υγρασία επί ξηρής βάσης
ελιες καλαμών εκपुरηνωμένες 5K3	9,966	113,5488	106,8282	6,7206	67,44	6,29

ελιες καλαμών εκπυρηνωμένες 5Κ4	10,2932	113,4762	106,4283	7,0479	68,47	6,62
ελιες καλαμών εκπυρηνωμένες 5Κ5	10,0843	102,3159	95,5234	6,7925	67,36	7,11
ελιες καλαμών με κουκούτσι 6Κ1	10,1066	122,1488	116,0075	6,1413	60,77	5,29
ελιες καλαμών με κουκούτσι 6Κ2	10,1201	109,3578	103,1105	6,2473	61,73	6,06
ελιες καλαμών με κουκούτσι 6Κ3	10,3025	115,7302	109,3789	6,3513	61,65	5,81
ελιές θρούμπες 6Θ1	10,0714	122,5397	117,5891	4,9506	49,16	4,21
ελιές θρούμπες 6Θ2	10,0181	111,9857	106,7893	5,1964	51,87	4,87
ελιές θρούμπες 6Θ3	10,078	119,9307	115,6362	4,2945	42,61	3,71
χονδροελιές 1Χ0	10,014	117,4126	110,6822	6,7304	67,21	6,08
χονδροελιές 2Χ0	10,0507	124,2921	117,9775	6,3146	62,83	5,35
ελιές φουρνιστές 1Φ	10,0107	123,3462	119,3644	3,9818	39,78	3,34
ελιές φουρνιστές 2Φ	10,0037	120,795	116,7735	4,0215	40,20	3,44
ελιές φουρνιστές 3Φ	10,0315	103,1191	99,1115	4,0076	39,95	4,04
πράσινες ελιές 1Π	10,0205	126,1492	118,4606	7,6886	76,73	6,49
πράσινες ελιές 2Π	10,0758	104,5518	96,9205	7,6313	75,74	7,87
πράσινες ελιές 3Π	10,0073	117,2756	109,7089	7,5667	75,61	6,90

## 8.2 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

**Πίνακας 10:** Αποτελέσματα απορροφήσεων φαινολικού περιεχομένου στις ελιές καλαμών εκπυρηνωμένες.

Δείγμα	Αρχικό βάρος (g)	A1	A2	A3	Am	Συγκέντρωση φαινολικού περιεχομένου (ppm)
Ελιές καλαμών εκπηρνωμένες 1K	2,49	0,722	1,4705	1,374	1,422	122
Ελιές καλαμών εκπηρνωμένες 2K	2,51	1,407	1,3805	1,5255	1,437	123
Ελιές καλαμών εκπηρνωμένες 3K	2,5	1,4985	14,795	1,479	1,485	127
Ελιές καλαμών εκπηρνωμένες 4K	2,52	1,288	1,407	1,3945	1,363	117
Ελιές καλαμών εκπηρνωμένες 10K	2,54	1,231	1,185	1,12	1,178	101
Ελιές καλαμών εκπηρνωμένες 9K	2,5	1,2385	1,2295	1,2195	1,2291	105

**Πίνακας 11:** Αποτελέσματα απορροφήσεων φαινολικού περιεχομένου στις ελιές καλαμών με κουκούτσι.

Δείγμα	Αρχικό βάρος (g)	A1	A2	A3	Am	Συγκέντρωση φαινολικού περιεχομένου (ppm)
Ελιές καλαμών με κουκούτσι 1KK	2,54	1,3985	1,4305	1,419	1,416	122
Ελιές καλαμών με κουκούτσι 2KK	2,52	1,580	1,554	1,577	1,570	135
Ελιές καλαμών με κουκούτσι 3KK	2,51	1,417	1,408	1,387	1,404	120

**Πίνακας 12 :** Αποτελέσματα απορροφήσεων φαινολικού περιεχομένου στις ελιές θρούμπες

Δείγμα	Αρχικό βάρος (g)	A1	A2	A3	Am	Συγκέντρωση φαινολικού περιεχομένου (ppm)
Θρούμπες 1Θ	2,50	1,134	1,102	1,137	1,124	96
Θρούμπες 2Θ	2,50	1,067	1,075	1,142	1,095	94

**Πίνακας 13 :** Αποτελέσματα απορροφήσεων φαινολικού περιεχομένου στις ελιές φουρνιστές.

Δείγμα	Αρχικό βάρος (g)	A1	A2	A3	Am	Συγκέντρωση φαινολικού περιεχομένου (ppm)
Φουρνιστές 1ΦΟΥ	2,51	0,829	0,853	0,838	0,840	72

**Πίνακας 14 :** Αποτελέσματα απορροφήσεων φαινολικού περιεχομένου στις πράσινες ελιές.

Δείγμα	Αρχικό βάρος (g)	A1	A2	A3	Am	Συγκέντρωση φαινολικού περιεχομένου (ppm)
Πράσινες 1ΠΡ	2,51	1,487	1,534	1,513	1,511	130

**Πίνακας 15 :** Αποτελέσματα απορροφήσεων φαινολικού περιεχομένου στις ελιές χονδροελιές.

Δείγμα	Αρχικό βάρος (g)	A1	A2	A3	Am	Συγκέντρωση φαινολικού περιεχομένου (ppm)
Χονδροελιές 1ΧΟ	2,50	1,190	1,2,46	1,216	1,217	104

### 8.3 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

**Πίνακας 16:** Αποτελέσματα αριθμού υπεροξειδίων.

ΔΕΙΓΜΑ	mL που καταναλώθηκαν	Βάρος δείγματος m (g)	AY (μεq O2/kg λαδιού)
Ελιές καλαμών εκπυρηνωμένες 8Κ1	0,35	1,001	35
Ελιές καλαμών εκπυρηνωμένες 8Κ2	0,3	1,011	29,70
Ελιές καλαμών με κουκούτσι 5ΚΚ1	0,25	1,009	25
Ελιές καλαμών με κουκούτσι 5ΚΚ2	0,3	1,010	30
Ελιές θρούμπες 15Θ1	0,35	1,510	19,87
Ελιές θρούμπες 15Θ2	0,35	1,508	20
Χοντροελιές 6ΧΟ1	0,25	1,004	25
Χοντροελιές 6ΧΟ2	0,3	1,005	30
Φουρνιστές 5Φ1	0,25	1,003	25
Φουρνιστές 5Φ2	0,2	1,021	19,61
Πράσινες ελιές 3Π1	0,35	1,109	31,55
Πράσινες ελιές 3Π2	0,25	1,201	20,81

#### 8.4 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

Πίνακας 17: Αποτελέσματα απορροφήσεων στους ειδικούς συντελεστές σε μήκη κύματος 232, 264, 268 και 272nm.

ΕΙΔΟΣ ΕΛΙΑΣ	K <sub>232</sub>	K <sub>264</sub>	K <sub>268</sub>	K <sub>272</sub>
ελιές καλαμών εκπυρηνωμένες 6Κ1	1,95	0,351	0,398	0,392
ελιές καλαμών εκπυρηνωμένες 6Κ2	1,943	0,357	0,399	0,398
ελιές καλαμών με κουκούτσι 5ΚΚ1	2,073	0,283	0,326	0,329
ελιές καλαμών με κουκούτσι 5ΚΚ2	2,267	0,323	0,36	0,35
ελιές θρούμπες 15Θ1	2,32	0,521	0,581	0,576
ελιές θρούμπες 15Θ2	2,44	0,51	0,588	0,586
χονδροελιές 6ΧΟ	1,357	0,245	0,271	0,27
ελιές φουρνιστές 5Φ1	1,331	0,219	0,24	0,238
ελιές φουρνιστές 5Φ2	1,352	0,224	0,24	0,235

## 9.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Ελληνική βιβλιογραφία

Κυριτσάκης Α.Κ.,(2007), “Ελαιόλαδο: Συμβατικό & βιολογικό Βρώσιμη ελιά-Πάστα ελιάς”, 4<sup>η</sup> έκδοση, Θεσσαλονίκη

Κοτροκόης Κ.,Παπαδογιαννάκης Ε.,(2009), “Διατροφή & Χημεία Τροφίμων στη δημόσια υγεία”, Εκδόσεις Π.Χ Πασχαλίδης ΕΠΕ, Αθήνα

### Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

Aalizadeh R.,P.Kalogiouri N.,S.Thomaidis N.(2018). “Application of an advanced and wide scope non-target screening workflow with LC-ESI-QTOF-MS and chemometrics for the classification of the Greek olive oil varieties”, *Food Chemistry*,**256**,53-61

Achillas C.,Aidonis D.,Folinas D.,Maslis V.,Tsarouhas P.(2015). “Life Cycle Assessment of olive oil production in Greece”, *Journal of Cleaner Production*,**93**,75-83

Alarcon C., Barranco M.D., Herrerias J.M., Motilva V.(2001). “Mediterranean diet and health: biological importance of olive oil”, *Current Pharmaceutical Design*, **10**,933–950.

Alexandraki V.,Anastasiou R.,Chatzipavlidis I.,Georgalaki M.,Moschohoritis K.,Papadelli M.,Papadimitriou K.,Tsakalidou E.,Vallis N.,Zoumpopoulou G.(2014). “Determination of triterpenic acids in natural and alkaline-treated Greek table olives throughout the fermentation process”, *Food Science and Technology*,**58**,609-613

Aguilera M.P.,Allouche Y.,Beltran G., Gaforio J.J.,Jimenez A.,Uceda M.(2009). “Triterpenic content and chemometric analysis of virgin olive oils from forty olive cultivars”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,**57**,3604-3610

Andrikopoulos N.K.,Boskou G.,Chiou A.,Chrysostomou S.,Mylona A.,Salta F.N.(2006). “ Antioxidant capacity and phenolic profile of table olives from Greek market”, *Food Chemistry*,**94**,558-564

Angelis M.D.,Calasso M.,Caponio F.,Cosmai L.,Difonzo G.(2019). “Effects of olive leaf extract addition on fermentative and oxidative processes of table olives and their nutritional properties”, *Food Research International*,**116**,1306-1317

Antolovich M.,Mc Donald S.,Prenzler P.D.,Robards K.(2001). “Phenolic content and antioxidant activity of olive extracts”, *Food Chemistry*,**73**,73-84

- Arroyo-Lopez F.N.,Bautista-Gallego J.,Garrido-Fernandez A.,Querol A.(2008). “Role of yeasts in table olive production”. *International Journal of Food Microbiology*,**128**,189-196
- Athanasiadis V.,Bogiatzis F.,Bounitsi M.,Giovanoudis I.,Gortzi O.,Lalas S.,Tsaknis J.(2011). “Enrichment of table olives with polyphenols extracted from olive leaves”, *Food Chemistry*,**127**,1521-1525
- Balatsouras G.D.,(1967). “Processing the naturally ripe black olives. Proceedings of the international olive oil seminar”, *International Olive Oil Council*, Perugia-Spolete,Italy, pp. 491–510.
- Baptista P.,Bento A.,Casal S.,Pereira J.A.,Peres A.M.,Pinho T.,Rodrigues N.(2019). “Ancient olive trees as a source of olive oils rich in phenolic compounds”, *Food Chemistry*,**276**,231-239
- Barba F.J.,Collado M.C.,Gavahian M.,Khaneghah A.M.,Lorenzo J.M.,Mantrana I.G.,Martinez A.J.M.,Munekata P.E.S.(2019). “Health benefits of olive oil and its components: Impacts on gut microbiota antioxidant activities, and prevention of noncommunicable diseases”, *Trends in Food Science and Technology*,**88**,220-227
- Bendini A.,Brereton P.,Conte L.,Gallina Toschi T.,Garcia-Gonzalez D.L.,Lacoste F.,Lucci P.,Maquet A.,Moreda W.,Moret S.,Valli E., “Olive oil quality and authenticity: A review of current EU legislation,standars,relevant methods of analyses,their drawbacks and recommendations for the future”, *Trends in Food Science & Technology*
- Ben Othman N,Roblain D.,Chammem N.,Thonart P., Hamdi M.(2009). “Antioxidant phenolic compounds loss during the fermentation of Chetoui olives”, *Food Chemistry*,**116**,662-669
- Bernabei M.(2015). “The age of olive trees in the Garden of Gethsemane”, *Journal of Archeological Science*,**53**,43-48
- Bianchi B.(2003). “Lipids and phenols in table olives”, *European Journal of Lipid Science and Technology*,**105**,229-242
- Bizmpiroulas A.,Gjekanovikj A.,Rotsios K.(2015). “Export Success Factors for Table Olives: The Perception of Greek Exporting Firms”, *Procedia Economics and Finance*,**33**,584-594
- Blekas,G.,Tsimidou,M.,Boskou D.,(1995). “Contribution of alpha-tocopherol to olive oil stability”, *Food Chemistry*, **52**,289-294.
- Bleve G.,Bruno A.,Cardinali A.,D’Antuono I.,F.Logrieco A.,Garbetta A.,Linsalata V.,Minervini F.,Mita G.,Tufariello M. (2018). “Fermented Apulian table olives:



Effect of selected microbial starters on polyphenols composition, antioxidant activities and bioaccessibility”, *Food Chemistry*, **248**, 137-145

Boussetta M., Koubaa M., Lopes R.M., Moubarik A., Rosello-Soto E., Saraiva J.A. (2015). “Emerging opportunities for the effective valorization of wastes and by-products generated during olive oil production process. Non-conventional methods for the recovery of high-added value compounds”, *Trends in Food Science & Technology*, **45**, 296-310

Brenes M., Garcia P., Medina E., Ramirez E., Romero C. (2017). “Optimization of the natural debittering of table olives”, *LWT-Food Science and Technology*, **77**, 308-313

Breschi C., Canuti V., Caruso G., Cecchi L., Gucci R., Guerini L., Mulinacci N., Parenti A., Picchi M., Trapani S., Zandoni B. (2017). “Indirect indices of oxidative damage to phenolic compounds for the implementation of olive paste malaxation optimization charts”, *Journal of Food Engineering*, **207**, 24-34

Cabrera-Banegil M., Delgado-Adamez J., Duran-Meras I., Manzano R., Martin-Vertedor D., Schaide T. (2017). “Optimization and validation of rapid liquid chromatography method for determination of the main polyphenolic compounds in table olives and in olive paste”, *Food Chemistry*, **233**, 164-173

Canals A., Fernandez E., Vidal L. (2017). “Rapid determination of hydrophilic phenols in olive oil by vortex assisted reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction and screen-printed carbon electrodes”, *Talanta*, Accepted manuscript

Campanella D., Caponio F., Cosmai L., De Angelis M., Paradiso V., Pasqualone A., Summo C. (2018). “Use of starter cultures for table olives fermentation as possibility to improve the quality of thermally stabilized olive-based paste”, *LWT-Food Science and Technology*, **90**, 381-388

Castro-Rodriguez J., Romero-Gamez M., Suarez-Rey E. (2017). “Optimization of olive growing practices in Spain from a life cycle assessment perspective”, *Journal of Cleaner Production*, **149**, 25-37

Cobo A., Hidalgo M., Martinez-Rodriguez A.M., Prieto I., Ramirez M., Segarra A.B. (2018). “Influence of a diet enriched with virgin olive oil or butter on mouse gut microbiota and its correlation to physiological and biochemical parameters related to metabolic syndrome”, *Plos one*, **13**, 1-20

Cortes-Delgado A., Garrido-Fernandez A., Lopez-Lopez A., Montano A., Sanchez-Gomez A.H. (2018). “Sensory profile of green Spanish-style table olives according to cultivar and origin”, *Food Research International*, **108**, 347-356

Christopoulos M.V., Kafkaletou M., Roussos P.A., Tsantili E. (2012). “Phenolic compounds, maturation and quality in fresh green olives for table use during exposure at 20°C after preharvest retain treatment”, *Scientia Horticulturae*, **140**, 26-32

- Critselis E., Foscolou A., Panagiotakos D. (2018). "Olive oil consumption and human health: A narrative review", *Maturitas*, **118**, 60-66
- Esposito S., Selvaggini R., Servili M., Sordini B., Taticchi A., Urbani S., Veneziani G. (2018). "Characterization of phenolic and volatile composition of extra virgin olive oil extracted from six Italian cultivars using a cooling treatment of olive paste", *LWT-Food Science and Technology*, **87**, 523-528
- Esterbauer H., Cheeseman K.H. (1990). "Assay and repair of biological damage in L.Packer & A.N. Glazer", *Methods in enzymology*, **186**, 186, Article in Press
- De Miguel C., Fernandez Bolanos J.G., Franco M.N., Galeano-Diaz T., Lopez O., Sanchez J. (2014). "Phenolic compounds and antioxidant capacity of virgin olive oil", *Food Chemistry*, **163**, 289-298
- Gallardo-Guerrero L., Gandul-Rojas B. (2018). "Pigment changes during preservation of green table olive specialities treated with alkali and without fermentation: Effect of thermal treatments and storage conditions", *Food Research International*, **108**, 57-67
- Garcia-Rodriguez R., Gargouri M., Hachicha Hbaieb R., Kotti F., Perez A.G., Sanz C. (2015). "Monitoring endogenous enzymes during olive fruit ripening and storage: Correlation with virgin olive oil phenolic profiles". *Food Chemistry*, **174**, 240-247P
- Gargouri M., Hachicha Hbaieb R., Kotti F., Msallem M., Vichi S. (2016), "Ripening and storage conditions of Chetoui and Arbequina olives: Part I. Effect on olive oils volatiles profile", *Food Chemistry*, **203**, 548-558
- Giaccherini C., Ieri F., Innocenti M., Mulinacci N., Romani A., Vincieri F.F. (2006). "Evaluation of lignans and free and linked hydroxytyrosol in extra virgin olive oil after hydrolysis process", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **86**, 757-764
- Jafari A., Sanaeifar A. (2019). "Determination of the oxidative stability of olive oil using an intergrated system based on dielectric spectroscopy and computer vision", *Information Processing in Agriculture*, **6**, 20-25
- Lopez M.C., Macia A., Moltiva M.J., Pinol C. (2017). "Hydroxytyrosol and the colonic metabolites derived from virgin olive oil intake induce cell cycle arrest and apoptosis in colon cancer cells", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **65**, 6467-6476
- Malheiro R., Pereira J.A., Rodriguez N. (2015). "Olive oil phenolic composition as affected by geographic origin, olive cultivar and cultivation systems in olive and olive oil bioactive constituents", *Ed Dimitrios Boskou. Cap. 4*, AOCS Press ISBN 978-1-630670-41-2. 30pp
- Marsilio V., Sabatini N. (2008). "Volatile compounds in table olives (Olea Europaea L., Nolcellara del Belice cultivar)", *Food Chemistry*, **107**, 1522-1528

Marx I.M.G., Rodrigues N., Dias L.G., Veloso A.C.A., Pereira J.A., Drunkler D.A., Peres A.M.(2017), “ Quantification of table olives' acid, bitter and salty tastes using potentiometric electronic tongue fingerprints”, *LWT-Food Science Technology*, **79**,394–401

Miho H.,Morales-Sillero A.,M.Diez C.,Priego-Capote F.,Rallo L.,Rallo P.(2018).”Quality of olives: A focus on agricultural preharvest factors”, *Scientia Horticulturae*,**233**,491-509

Owen R.W,Mier.W.,Giacosa.A.,Hull W.E.,SpiegelhalderB.,Bartsch H.(2000). “Phenolic compounds and squalene in olive oils: the concentration and antioxidant potential of total phenols, simple phenols, secoiridoids ,lignans and squalene”, *Food Chemical Toxicology*,**38**, 647-659.

Romero I.,Garcva-Gonzalez D.L.,Aparicio-Ruiz R.,Morales M.T.(2017). “Study of volatile compounds of virgin olive oils with ‘frostbitten olives’ sensory defect”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,**65**,4314–4320

Sanchez F.,San Miguel G.(2016). “Improved fuel properties of whole table olive stones via pyrolytic processing”, *Biomass and Bioenergy*,**92**,1-11

Soler–Rivas C.,Carlos-Espin J., Wichers H.J.,(2000). “Oleuropein and related compounds”, *Journal Science Food Agriculture*,**80**,1013-1023

Tsai S. J.,Yin M. C. (2008). “Antioxidative and anti-inflammatory protection of oleanolic acid and ursolic acid in PC12 cells”, *Journal of Food Science*,**73**,174-178.

Vasilopoulou E.,Dilis V.,Trichopoulou A.(2013). “Nutrition claims: a potentially important tool for the endorsement of Greek Mediterranean traditional foods”, *Journal of nutrition and metabolism*,**6**,105-111

Βιβλιογραφία από το διαδίκτυο

<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/>>

<<http://www.internationaloliveoil.org/>>

<<https://www.cntradematt.com> >