



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΑΣ ΕΛΙΑΣ ΚΑΙ
ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΑΛΑΞΗΣ ΣΤΑ ΠΤΗΤΙΚΑ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία του

Σκοπαράντζου Κωνσταντίνου

Που υποβάλλεται στο καθηγητικό σώμα για τη μερική εκπλήρωση των υποχρεώσεων απόκτησης Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στην «Τεχνολογία και Ποιότητα Επιτραπέζιας Ελιάς και Ελαιολάδου» του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου

Καλαμάτα

Φεβρουάριος 2021



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΑΣ ΕΛΙΑΣ ΚΑΙ
ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΑΛΑΞΗΣ ΣΤΑ ΠΤΗΤΙΚΑ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ
ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία του

Σκοπαράντζου Κωνσταντίνου

Που υποβάλλεται στο καθηγητικό σώμα για τη μερική εκπλήρωση των υποχρεώσεων
απόκτησης Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στην «Τεχνολογία και Ποιότητα
Επιτραπέζιας Ελιάς και Ελαιολάδου» του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας
Τροφίμων του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου

Επιβλέπων: Δρ. Σπηλιόπουλος Ιωακείμ, Αναπληρωτής Καθηγητής

Καλαμάτα

Φεβρουάριος 2021



UNIVERSITY OF PELOPONNESE
SCHOOL OF AGRICULTURE AND FOOD
DEPARTMENT OF FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY

MASTER OF SCIENCE (M.SC.) IN
TECHNOLOGY AND QUALITY OF TABLE OLIVES AND OLIVE OIL

EFFECT OF MALAXATION ON VOLATILE AND PHENOLIC
COMPOUNDS OF OLIVE OIL

Master Thesis

By

Skoparantzou Konstantinos

Submitted to the faculty for the partial fulfillment of the obligations to obtain a Postgraduate Diploma in "Technology and Quality of Table Olive and Olive Oil" of the Department of Food Science and Technology of the University of Peloponnese

Supervisor: Dr. Spiliopoulos Ioakeim, Associate Professor

KALAMATA

February 2021

Οι υπογράφωντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία (master thesis) με τίτλο «**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΑΛΑΞΗΣ ΣΤΑ ΠΤΗΤΙΚΑ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ**» που παρουσιάστηκε από τον ΣΚΟΠΑΡΑΝΤΖΟ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟ και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή.

The signatories declare that we have examined the postgraduate diploma thesis titled “EFFECT OF MALAXATION ON VOLATILE AND PHENOLIC COMPOUNDS OF OLIVE OIL” presented by SKOPARANTZOS KONSTANTINOS and we affirm that it is accepted.

Ονοματεπώνυμο & Υπογραφή 1^{ου} Μέλους Επιτροπής
(Δρ. Σπηλιόπουλος Ιωακείμ, Dr. Spiliopoulos Ioakeim):

Ονοματεπώνυμο & Υπογραφή 2^{ου} Μέλους Επιτροπής
(Δρ. Καπόλος Ιωάννης, Dr. Karolos Ioannis):

Ονοματεπώνυμο & Υπογραφή 3^{ου} Μέλους Επιτροπής
(Δρ. Ζακυνθινός Γεώργιος, Dr. Zakynthinos Georgios):

Με την υποβολή αυτής της διατριβής, δηλώνω ότι το σύνολο των εργασιών που περιέχονται σε αυτή είναι το δικό μου, πρωτότυπο έργο, ότι εγώ είμαι ο μοναδικός δημιουργός τους (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά), ότι η αναπαραγωγή και η δημοσίευσή της από το Πανεπιστήμιο Πελοποννήσου δεν θα παραβιάζει οποιαδήποτε δικαιώματα τρίτων και ότι δεν έχω υποβάλει στο παρελθόν το σύνολο ή μέρος αυτής για την απόκτηση οποιουδήποτε τίτλου.

By submitting this thesis, I declare that the entirety of the work contained therein is my own, original work, that I am the sole author thereof (save to the extent explicitly otherwise stated), that reproduction and publication thereof by University of Πελοποννησε will not infringe any third party rights and that I have not previously in its entirety or in part submitted it for obtaining any qualification.

Ονοματεπώνυμο & Υπογραφή Υποψηφίου
(Surname and first name of the candidate):

Πνευματική ιδιοκτησία © 2021 Πανεπιστήμιο Πελοποννήσου
Όλα τα δικαιώματα διατηρούνται

Copyright © 2021 University of Peloponnese
All rights reserved

Copyright © ΣΚΟΠΑΡΑΝΤΖΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ, 2021

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τη συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τη συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Γεωπονίας και Τροφίμων του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπαράντζος Κωνσταντίνος: Επίδραση της μάλαξης στα πτητικά και φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου.

(Με την επίβλεψη του κ. Σπηλιόπουλου Ιωακείμ, Αναπληρωτή Καθηγητή)

Τα τελευταία χρόνια έχει δημιουργηθεί η ανάγκη να συμπεριληφθούν στην ανθρώπινη διατροφή τροφές πλούσιες σε διατροφική αξία, χωρίς την προσθήκη συντηρητικών και την παρουσία επιμολύνσεων. Το ελαιόλαδο αποτελεί ένα από τα πιο βασικά συστατικά της Μεσογειακής διατροφής ενώ η παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση αυξάνονται με σταθερούς ρυθμούς τα τελευταία χρόνια. Η παραγωγή ελαιολάδου είναι μια πολύπλοκη διαδικασία ενώ η ποιότητά του εξαρτάται από πολλούς παράγοντες που έχουν να κάνουν είτε με την ποιότητα του ελαιοκάρπου είτε με τις παραμέτρους της μηχανοποιημένης παραγωγής του. Η μάλαξη αποτελεί ίσως το πιο βασικό στάδιο στην παραγωγή του ελαιολάδου ενώ η ύπαρξη των πτητικών και φαινολικών συστατικών είναι πολύ σημαντική. Πιο συγκεκριμένα τα πτητικά συστατικά επηρεάζουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προσδίδοντας την αίσθηση της φρεσκάδας και του πράσινου αρώματος. Από την άλλη τα φαινολικά συστατικά επηρεάζουν την γεύση και ιδιαίτερα δημιουργούν την αίσθηση της πικράδας και του πικάντικου. Επίσης επηρεάζουν την οξειδωτική ισορροπία, τον χρόνο ζωής και τα θρεπτικά συστατικά του ελαιολάδου. Τέλος, είναι πολύ σημαντικό να σημειωθεί ότι και τα και τα δύο μαζί επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την γεύση του ελαιολάδου και κατά συνέπεια τον βαθμό προτίμησής του από τους καταναλωτές.

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει να κάνει με την επίδραση της μάλαξης στα πτητικά και φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου. Τα φαινολικά και πτητικά συστατικά των φρέσκων ελαιολάδων εξαρτώνται τόσο από την σύσταση των καρπών της ελιάς αλλά και τις τεχνολογικές μεταβλητές που χρησιμοποιούνται κατά την διαδικασία παραγωγής του και κυρίως το σπάσιμο και την μάλαξη. Ιδιαίτερα κατά την διάρκεια της μάλαξης, παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στη χημική σύνθεση του ελαιολάδου λόγω των φαινομένων κατανομής μεταξύ ελαίου και νερού και αντιστρόφως και της καταλυτικής δραστηριότητας των ενζύμων, τα οποία απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια του σταδίου του σπασίματος, λόγω της διαταραχής των κυτταρικών ιστών. Αυτή η τεχνολογική λειτουργία καθορίζει την ισορροπία μεταξύ της ποιότητας και της ποσότητας του λαδιού που εξάγεται και εξαρτάται από ένα εύρος παραμέτρων που είναι οι τεχνικές προδιαγραφές του μαλακτήρα, ο χρόνος της μάλαξης, η θερμοκρασία μάλαξης, η ατμόσφαιρα που έρχεται σε επαφή με την ελαιόπαστα και η προσθήκη νερού και πρόσθετων ουσιών.

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει σημαντικός όγκος πληροφοριών σχετικά με την επίδραση της μάλαξης στα φαινολικά και πτητικά συστατικά του ελαιολάδου. Πιο συγκεκριμένα οι συνθήκες μάλαξης όπως ο χρόνος, η θερμοκρασία και η σύνθεση της ατμόσφαιρας σε επαφή με την ελαιόπαστα μπορούν να επηρεάσουν τη δραστηριότητα των ενζύμων που είναι υπεύθυνα για τα διατροφικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος. Οι μελέτες έδειξαν ότι μια χαμηλή θερμοκρασία μάλαξης μικρότερη των 30 °C και χρόνου μεταξύ των 30 και 45 λεπτών προτείνονται για την επίτευξη καλής ποιότητας ελαιολάδου χωρίς να διακυβεύεται η απόδοση. Επίσης και προκειμένου να επιτευχθεί η καλύτερη ποιότητα ελαιολάδου, ο μαλακτήρας θα πρέπει να κλείσει ερμητικά κατά τη διάρκεια λειτουργίας ώστε

να ελεγχθεί η συγκέντρωση του οξυγόνου. Τέλος, η χρήση αδρανών αερίων, CO₂, χλιαρού νερού και ενζύμων επηρεάζει την συγκέντρωση του ελαιολάδου σε φαινολικές και πτητικές ουσίες.

Μαλακτήρας, Θερμοκρασία μάλαξης, Χρόνος μάλαξης, Ατμόσφαιρα μαλακτήρα, Προσθήκη νερού στον μαλακτήρα.

ABSTRACT

Konstantinos Skoparantzios: Effect of malaxation on the volatile and phenolic components of olive oil.
(Under the supervision of Mr. Spiliopoulos Ioakeim, Associate Professor)

In recent years there is the need to include in the human diet foods rich in nutritional value, without the addition of preservatives and contaminants. Olive oil is one of the most basic ingredients of the Mediterranean diet while in parallel global production and consumption are growing steadily in recent years. The production of olive oil is a complex process and its quality depends on many factors that have to do either with the quality of the olive fruit or with the parameters of its mechanized production. Malaxation is perhaps the most basic step in the production of olive oil while the existence of volatile and phenolic components is very important. More specifically, the volatile ingredients affect its organoleptic characteristics, giving the feeling of freshness and green aroma. On the other hand, phenolic ingredients affect the taste and especially create the feeling of bitterness and spicy. They also affect the oxidative balance, shelf life and nutrients of olive oil. Finally, it is very important to note that both greatly affect the taste of olive oil and therefore its acceptance by consumers.

The present thesis deals with the effect of malaxation on the volatile and phenolic components of olive oil. The phenolic and volatile components of fresh olive oils depend on both the composition of the olive fruit and the technological variables used in its production process, mainly crushing and kneading. Especially during the malaxation, significant changes are observed in the chemical composition of the olive oil due to the phenomena of participation between oil and water and vice versa and the catalytic activity of the enzymes, which are released during the breaking stage, due to the disruption of cell tissues. This technological function determines the balance between the quality and quantity of oil extracted and depends on a range of parameters which are the technical specifications of the malaxer, the malaxation time and temperature, the atmosphere that comes in contact with the olive paste and the addition of water and additives.

There is a considerable amount of information in the international literature on the effect of malaxation on the phenolic and volatile components of olive oil. More specifically, malaxation conditions such as time, temperature and the composition of the atmosphere in contact with the olive paste can affect the activity of enzymes that are responsible for the nutritional and organoleptic characteristics of the product. Studies have shown that a low kneading temperature of less than 30 °C and a time between 30 and 45 minutes are recommended to achieve good quality olive oil without compromising performance. Also, in order to achieve the best quality of olive oil, the malaxer should be tightly closed during operation in order to control the oxygen concentration. Finally, the use of inert gases, CO₂, slightly warm water and enzymes affects the concentration of olive oil in phenolic and volatile substances.

Malaxer, Malaxation temperature, Malaxation time, Malaxation atmosphere, Addition of water in the malaxer.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος «Τεχνολογία και Ποιότητα Επιτραπέζιας Ελιάς και Ελαιολάδου» του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου. Είναι γεγονός ότι ο σύγχρονος άνθρωπος τα τελευταία χρόνια έχει αυξήσει τις απαιτήσεις του σε τροφές υψηλής διατροφικής αξίας απαλλαγμένες από κάθε είδους επιμολύνσεις. Μια τέτοια τροφή αποτελεί και το ελαιόλαδο η παγκόσμια κατανάλωση του οποίου αυξάνεται με σταθερό ρυθμό. Η διπλωματική εργασία ασχολείται με ίσως, το πιο βασικό στάδιο της παραγωγής ελαιολάδου την μάλαξη, την οποία προσεγγίζει διαμέσου της μελέτης της επιστημονικής αρθρογραφίας των τελευταίων δυο δεκαετιών.

Με την ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω από καρδιάς τον καθηγητή μου κ. Σπηλιόπουλο Ιωακείμ για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του και για την επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε κατά την διάρκεια αυτής της προσπάθειας.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την υπομονή, την αγάπη, τη στήριξη, την εμπύχωση και την εμπιστοσύνη τους σε κάθε μου βήμα.

Η Παρούσα Διπλωματική εργασία αφιερώνεται

Στην οικογένειά μου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
ABSTRACT.....	3
ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	4
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	7
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	10
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ	13
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	14
1.1 Η Ελιά.....	14
1.2 Ιστορικά Στοιχεία Ελαιόδενδρου	16
1.3 Ιστορικές Αναφορές και Συμβολισμός του Ελαιόδενδρου	17
1.4 Το ελαιόλαδο	18
1.5 Η οικονομική σημασία του ελαιολάδου	19
1.6 Ονομασίες και ορισμοί ελαιολάδων	21
2. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ.....	25
2.1 Σαπωνοποιημένο κλάσμα ελαιολάδου.....	25
2.2 Ασαπωνοποίητα κλάσμα του ελαιολάδου	27
2.2.1 Υδρογονάνθρακες.....	27
2.2.2 Τοκοφερόλες.....	29
2.2.3 Χρωστικές ουσίες.....	30
2.2.4 Στερόλες.....	32
2.2.5 Αλειφατικές και αρωματικές αλκοόλες	32
2.2.6 Τριτερπενικά οξέα.....	33
2.2.7 Βιταμίνες.....	34
3. ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....	34
3.1 Ορισμός φαινολικών ουσιών	34
3.2 Οι φαινολικές ενώσεις του ελαιόκαρπου	35
3.3 Ο ρόλος των φαινολικών ουσιών στο δένδρο της ελιάς και στον ελαιόκαρπο.....	39
3.4 Οι πιο σημαντικές φαινολικές ουσίες του ελαιολάδου	39
3.5 Ο ρόλος των φαινολικών ουσιών στο ελαιόλαδο	40

3.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τις φαινολικές ουσίες.....	40
3.7 Ο ρόλος των φαινολικών ουσιών στην υγεία του ανθρώπου.....	42
4. ΠΤΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	43
4.1 Γενικά.....	43
4.2 Σχηματισμός και σύνθεση των πτητικών συστατικών του ελαιολάδου.....	44
4.3 Ποια είναι τα πτητικά συστατικά και η επίδρασή τους στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου.....	47
4.4 Οργανοληπτική Ταξινόμηση ελαιολάδου	50
4.5 Παράγοντες που επηρεάζουν το σχηματισμό και τα επίπεδα των πτητικών συστατικών	51
4.6 Μέθοδοι εξαγωγής ελαιολάδου	53
4.6.1 Γενικά.....	53
4.6.2 Στάδια επεξεργασίας ελαιοκάρπου στο ελαιουργείο	54
5. Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΑΛΑΞΗΣ ΣΤΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΤΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ	65
5.1 Εισαγωγή	65
5.2 Τεχνικές προδιαγραφές του μαλακτήρα	66
5.3 Επίδραση της μάλαξης στα φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου.....	68
5.3.1 Επίδραση του χρόνου μάλαξης.....	68
5.3.2 Επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης.....	74
5.3.3 Επίδραση της ατμόσφαιρας σε επαφή με την ελαιόπαστα	80
5.3.4 Επίδραση της προσθήκης νερού και βοηθητικών ουσιών	83
5.4 Επίδραση της μάλαξης στα πτητικά συστατικά του ελαιολάδου.....	88
5.4.1 Επίδραση του χρόνου μάλαξης.....	88
5.4.2 Επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης.....	94
5.4.3 Επίδραση της ατμόσφαιρας σε επαφή με την ελαιόπαστα	100
5.4.4 Επίδραση της προσθήκης πρόσθετων ουσιών στα πτητικά συστατικά	102
5.5 Συμπεράσματα	104
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	107
WEB – SITES	111

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Οι μεγαλύτερες εξαγωγικές χώρες στο ελαιόλαδο σε παγκόσμιο επίπεδο (<https://www.elliniki-georgia.gr/>) Σελ. 20

Πίνακας 1.2: Κριτήρια ποιότητας ελαιολάδου σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό 2568/1991. Σελ. 24

Πίνακας 2.1: Σύνθεση Λιπαρών Οξέων όπως προσδιορίστηκε από την Αέρια Χρωματογραφία (% m/m methyl esters)*Τα όρια που καθορίζονται περιλαμβάνουν τις ακριβείς τιμές της προτεινόμενης μεθόδου. (CODEX-STAN 210, 1999, <http://www.fao.org/3/y2774e/y2774e04.htm> και IOOC, 2012 <https://static.oliveoiltimes.com/library/ioc-olive-oil-standard.pdf>). Σελ.26

Πίνακας 2.2: Περιεκτικότητα διαφόρων λιπαρών υλών σε Σκουαλένιο (Κυριτσάκης Απ., 2007). Σελ.29

Πίνακας 2.3: Περιεκτικότητα ορισμένων φυτικών ελαίων σε τοκοφερόλες (Κυριτσάκης Απ., 2007). Σελ.30

Πίνακας 3.1: Κύριες ομάδες των φυτικών φαινολικών συστατικών στις ελιές (Ryan D., Robards K., 1998). Σελ.36

Πίνακας 3.2: Βιβλιογραφική έρευνα των φαινολικών συστατικών που βρέθηκαν στον ελαιόκαρπο (Ryan D., Robards K., 1998). Σελ.38

Πίνακας 3.3: Μεταβολή της ποιότητας των ελαιολάδων εξαγόμενων από δυο ποικιλίες ελαιοκάρπου αποθηκευμένα σε τσουβάλια από γιούτα (Ryan D., Robards K., 1998). Σελ.42

Πίνακας 3.4: Βιολογικές ιδιότητες των φαινολικών συστατικών του ελαιολάδου (Tripoli E., 2005). Σελ.43

Πίνακας 4.1: Πτητικές ενώσεις και περιγραφές οσμών που αποδίδονται σε δείγματα παρθένου ελαιολάδου (Kiritsakis A., 1998). Σελ.49

Πίνακας 4.2 : Ταξινόμηση ελαιολάδου σύμφωνα με τον Νόμο Νο 2568/1991. Σελ.50

Πίνακας 4.3: Περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά ελαιολάδου που παραλήφθηκε από καρπούς τριών ποικιλιών ελιάς (Κυριτσάκης Απ., 2007). Σελ.52

Πίνακας 4.4: Η επίδραση της αποθήκευσης του ελαιοκάρπου στα πτητικά και φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου Montedoro et al, 1978). Σελ.53

Πίνακας 5.1: Συνολική ποσότητα σεκοϊριδοειδών (ppm) ελαιολάδων εξαγόμενων σε προκαθορισμένους χρόνους και θερμοκρασίες μάλαξης (Angerosa et al., 2001). Σελ.69

Πίνακας 5.2: Επίδραση του χρόνου μάλαξης και της μεθόδου ελαιοποίησης στις ολικές φαινόλες ελαιολάδου από δυο διαφορετικές ποικιλίες ελαιοκάρπου (Stefanouadaki et al. 2011). Σελ.70

Πίνακας 5.3: Μεταβολές της συγκέντρωσης ολικών φαινολών κατά την διάρκεια της μάλαξης (Yorulmaz et al. 2016). Σελ.70

Πίνακας 5.4: Συγκέντρωση φαινολών (mg/kg) ελαιολάδων της ποικιλίας Hojiblanca από ελαιόκαρπο συλλογής σε διαφορετικές ημερομηνίες και σε δυο χρόνους μάλαξης διάρκειας 45 και 90 min. *Ημερομηνίες συγκομιδής: I (3 Νοεμβρίου), II (18 Νοεμβρίου), III (3 Δεκεμβρίου) και IV (18 Δεκεμβρίου), (Jimenez et al. 2014). Σελ.72

Πίνακας 5.5: Συγκέντρωση φαινολών (mg/kg) ελαιολάδων της ποικιλίας Picual από ελαιόκαρπο συλλογής σε διαφορετικές ημερομηνίες και σε δυο χρόνους μάλαξης διάρκειας 45 και 90 min. *Ημερομηνίες συγκομιδής: I (3 Νοεμβρίου), II (18 Νοεμβρίου), III (3 Δεκεμβρίου) και IV (18 Δεκεμβρίου) (Jimenez et al. 2014). Σελ.73

Πίνακας 5.6: Συγκεντρωτικά στοιχεία έρευνας για την επίδραση του χρόνου μάλαξης στα φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου. (* E: Εργαστηριακό, B: Βιομηχανικό). Σελ.74

Πίνακας 5.7: Συνολική ποσότητα σεκοϊριδοειδών (ppm) ελαιολάδων εξαγόμενων σε προκαθορισμένους χρόνους και θερμοκρασίες μάλαξης (Angerosa et al., 2001). Σελ.75

Πίνακας 5.8: Συνολική συγκέντρωση ολικών φαινολών ελαιολάδων εξαγόμενων σε διαφορετικές θερμοκρασίες της ποικιλίας Κορωνέικη (Stefanoudaki et al. 2011). Σελ.76

Πίνακας 5.9: Συνολική συγκέντρωση ολικών φαινολών και ο – Διφαινολών ελαιολάδων εξαγόμενων σε διαφορετικές θερμοκρασίες της ποικιλίας Carnicabra σε βιομηχανική και εργαστηριακή κλίμακα (Inajeros et al. 2009). Σελ.76

Πίνακας 5.10: Συγκέντρωση φαινολών ενώσεων ελαιολάδων εξαγόμενων σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι συγκεντρώσεις είναι σε mg/kg (Ranalli et al. 2001). Σελ.77

Πίνακας 5.11: Συγκεντρωτικά στοιχεία έρευνας για την επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης στα φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου. (* E: Εργαστηριακό, B: Βιομηχανικό). Σελ.80

Πίνακας 5.12: Συγκεντρώσεις φαινολών (mg/kg) ελαιολάδων τα οποία παρήχθησαν σε ατμόσφαιρες μάλαξης διαφορετικής σύστασης (Servilli et al., 2008). Σελ.82

Πίνακας 5.13: Περιεκτικότητα φαινολικών ενώσεων σε ελαιόλαδα εξαγόμενα φυσικά από τον ελαιόκαρπο Picual στο ώριμο πράσινο στάδιο, χρησιμοποιώντας ως πρόσθετο NaCl σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. DGO: Διαλδεϋδική μορφή άγλυκου της δεκαρβοξυμεθυλικής ελευρωπαΐνης, DGL: Διαλδεϋδική μορφή άγλυκου της δεκαρβοξυμεθυλικής λιγκροσίδης, AGO: αλδεϋδική μορφή άγλυκου της ελευρωπαΐνης, AGL: Αλδεϋδική μορφή άγλυκου της λιγκροσίδης (Perez et. al. 2008). Σελ.86

Πίνακας 5.14: Χρωματομετρικός προσδιορισμός των συνολικών φαινολών, ορθο-διφαινόλων σε παρθένο ελαιόλαδο από την ποικιλία Μεγαρείτικη με την χρησιμοποίηση εμπορικών ενζύμων κατά την διάρκεια της μάλαξης. E1: Olivex+Glucanex. E2: 2 x E1 (Η συγκέντρωση των ενζύμων είναι διπλή από ότι στην E1). E2+N2: Olivex+Glucanex+Nitrogen (Iconomou et. al. 2010). Σελ.87

Πίνακας 5.15: Συγκεντρώσεις ενώσεων C₆ και C₅ προερχόμενες από τα μονοπάτια λιποξυγενάσης, εκφρασμένες σε ppm, σε ελαιόλαδα που λαμβάνονται από δύο ιταλικές ποικιλίες χρησιμοποιώντας διαφορετικούς χρόνους και θερμοκρασίες μάλαξης (Angerosa et al., 2001). Σελ.88

Πίνακας 5.16: Πτητικές ενώσεις ελαιολάδου σε διαφορετικούς χρόνους μάλαξης (Yorulmaz et al. 2016). Σελ.91

Πίνακας 5.17: Συγκεντρωτικά στοιχεία έρευνας για την επίδραση του χρόνου μάλαξης στα πτητικά συστατικά του ελαιολάδου. (* E: Εργαστηριακό, B: Βιομηχανικό). Σελ.94

Πίνακας 5.18: Συγκεντρώσεις ενώσεων C₆ και C₅ προερχόμενες από τα μονοπάτια λιποξυγενάσης, εκφρασμένες σε ppm, σε ελαιόλαδα που λαμβάνονται από δύο ιταλικές ποικιλίες χρησιμοποιώντας διαφορετικούς χρόνους και θερμοκρασίες μάλαξης (Angerosa et al., 2001). Σελ.95

Πίνακας 5.19: Συγκεντρώσεις πτητικών συστατικών των ελαιολάδων από την ποικιλία Morisca (Reboredo et al. 2014). Σελ.97

Πίνακας 5.20: Συγκεντρώσεις επιλεγμένων πτητικών ουσιών (εκφραζόμενες σε νοναν-1-όλη) που αναλύθηκαν σε δείγματα τριών ποικιλιών παρθένου ελαιολάδου που ελήφθησαν σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες μάλαξης. Συγκεντρώσεις σε mg/kg. (Ranalli et al., 2001). Σελ.99

Πίνακας 5.21: Συγκεντρωτικά στοιχεία έρευνας για την επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης στα πτητικά συστατικά του ελαιολάδου. (* E: Εργαστηριακό, B: Βιομηχανικό). Σελ.100

Πίνακας 5.22: Συγκεντρώσεις φαινολών (mg/kg) ελαιολάδων τα οποία παρήχθησαν σε ατμόσφαιρες μάλαξης διαφορετικής σύστασης. (Servilli et al., 2008). Σελ.101

Πίνακας 5.23: Ποσότητα των πτητικών ενώσεων C₆ και C₅, που προέρχονται από την οδό λιποξυγενάσης και που βρέθηκαν στα παρθένα ελαιόλαδα που παράχθησαν κάτω από δύο διαφορετικές ατμόσφαιρες μάλαξης με αέρα και με άζωτο. m: μέσες τιμές, SD: τυπική απόκλιση. (Tamborrino et al., 2010). Σελ.102

Πίνακας 5.24: Περιεκτικότητα πτητικών ενώσεων ελαιολάδων που εκχυλίζονται φυσικά από ελιές «Picual» στο ώριμο-πράσινο στάδιο ωρίμανσης, χωρίς NaCl και χρήση ως πρόσθετου NaCl (5%) (Perez et. al. 2008). Σελ.103

Πίνακας 5.25: Οργανοληπτική εκτίμηση παρθένων ελαιολάδων με την προσθήκη κατά την διάρκεια της μάλαξης εμπορικών ενζύμων (E₁, E₂), που πραγματοποιήθηκε από μια ομάδα δέκα εκπαιδευμένων δοκιμαστών. Όριο αποδοχής για το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο ≥ 6.5 , E1: Olivex+Glucanex. E2: 2 x E1 (Η συγκέντρωση των ενζύμων είναι διπλή από ότι στην E1), Iconomou et al. (2010). Σελ.104

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Ελαιοποιήσιμη ποικιλία ελιάς, ποικιλία Κορωνέικη Σελ. 15

Σχήμα 1.2: Αγριελιά Σελ. 15

Σχήμα 1.3: Πινακίδα Γραμμικής Β και αμφορέας που απεικονίζει το ράβδισμα της ελιάς (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Amphora_olive-gathering_BM_B226.jpg) Σελ. 16

Σχήμα 1.4: Μεταβολές της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου. Τα ετήσια ποσοστά μεταβολής με βάση την παραγωγή του έτους 1958 – 1959.(NewsletterInternationalOliveCouncil, No 144, December 2019). Σελ.19

Σχήμα 1.5: Παραγωγή και κατανάλωση ελαιολάδου (North American Olive Oil Association). Σελ. 20

Σχήμα 1.6: Γεωγραφική κατανομή ελαιοτριβείων στην Ελλάδα (<http://www.prosodol.gr/?q=node/10>) Σελ. 21

Σχήμα 2.1: Χημικός τύπος τριγλυκερίδιου (McKenzie 2004). Σελ. 25

Σχήμα 2.2: Χημικός τύπος σκουαλένιου (Κυριτσάκης Απ., 2007). Σελ. 28

Σχήμα 2.3: Τοκοφερόλες (Smolarek A., 2011) Σελ. 29

Σχήμα 2.4: Χημικός τύπος β – Καροτένιου (Κυριτσάκης Απ., 2007). Σελ. 31

Σχήμα 2.5: Χημικός τύπος Χλωροφύλλης a και Χλωροφύλλης b (Croft 2018). Σελ. 31

Σχήμα 2.6: Χημικοί τύποι των κυριότερων συστατικών των στερολών (Κυριτσάκης Απ., 2007). Σελ. 32

Σχήμα 2.7: Χημικοί τύποι του ελαιανολικού, ουρσολικού και μασλινικού οξέος (Ziberna et al. 2017). Σελ. 34

Σχήμα 3.1: Μεταβολικοί οδοί που οδηγούν στην δημιουργία φαινολικών συστατικών (Ryan D., Robards K., 1998). Σελ. 35

Σχήμα 3.2: Χημικές δομές μερικών φυτικών φαινολικών συστατικών στις ελιές (Ryan D., Robards, 1998, Κυριτσάκης Απ., 2007). Σελ. 36

Σχήμα 3.3: Χημικές δομές των φαινολικών ενώσεων Ελευρωπαΐνη, Λιγκστροσίδη, Νουεζενίδη, Αγλυκο Δυκετυλοξυελευρωπαΐνη, Δυμεθυλοελευρωπαΐνη, Ελενικό Οξύ, Τυροσόλη, Υδροξυτυροσόλη (Ryan D., Robards K., 1998). Σελ. 37

Σχήμα 3.4: Η επίδραση του υψομέτρου στην ποσότητα των φαινολών του ελαιοκάρπου Kiritsakis A., 1998) Σελ. 41

Σχήμα 4.1: Τα κύρια μονοπάτια που εμπλέκονται στο σχηματισμό του πτητικού προφίλ των υψηλής ποιότητας παρθένων ελαιολάδων (Marco D., 2012) Σελ. 45

Σχήμα 4.2: Οδός λιποξυγενάσης για τον σχηματισμό των κύριων πτητικών συστατικών (Benincasa et al., 2003). Σελ. 46

Σχήμα 4.3: Ενεργοποίηση των κέντρων του ανθρώπινου εγκεφάλου (αξονικές ενεργοποιήσεις) από τα αρώματα έξτρα παρθένου ελαιολάδου, ταγγισμένου ελαιολάδου λαμπάντε και των πτητικών ενώσεων επτανάλης και προπανοϊκού οξέως (Vivancos J. et al, 2016). Σελ. 47

Σχήμα 4.4: Διάγραμμα ροής παρθένου ελαιολάδου. Σελ. 56

Σχήμα 4.5 : Σπαστήρας ελαιοκάρπου με σφυριά (αριστερά) και με δίσκους (δεξιά), (<https://www.karavatsis.gr/>) Σελ. 58

Σχήμα 4.6 : Μαλακτήρας ελαιοζύμης της εταιρείας Pieralisi (<https://karapatas-olivepress.gr/el/stadia-paragogis>) Σελ. 59

Σχήμα 4.7: Διαχωρισμός των συστατικών της πάστας ελιάς που υποβάλλονται σε φυγοκέντρωση (Barranco et. al. 2004) Σελ. 60

Σχήμα 4.8: Τριφασικός διαχωριστήρας. Σελ. 61

Σχήμα 4.9: Διφασικός διαχωριστήρας. Σελ. 62

Σχήμα 4.10: Τομή ελαιοδιαχωριστήρα (<http://www.onerseparator.com.tr/en/products/olive-oil/index.html>). Σελ. 64

Σχήμα 5.1: Ένας πρωτοποριακός μαλακτήρας σε μια βιομηχανική μονάδα. Αυτό το νέο μηχάνημα έχει χρησιμοποιηθεί σε πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν κατά την περίοδο 2007/08, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του στις θρεπτικές και οργανοληπτικές ιδιότητες του ελαιολάδου (Tamborrino et. al., 2010). Σελ. 67

Σχήμα 5.2: Σχέδιο της γραμμής επεξεργασίας ελαιολάδου εξοπλισμένο με το πρωτότυπο καινοτόμο μαλακτήρα. Ο μαλακτήρας είναι εξοπλισμένος με ένα σύνολο αισθητήρων που είναι χρήσιμοι για τη μέτρηση της συγκέντρωσης οξυγόνου στον άνω χώρο της δεξαμενής (A) και στο εσωτερικό της ελαιόπαστας (B), τη θερμοκρασία της ελαιόπαστας (C), το ιζώδες της ελαιόπαστας (D), την αύξηση του CO₂ στον κεντρικό χώρο του μαλακτήρα (E) και επίσης την θερμοκρασία του νερού στο θερμαντικό κάλυμμα (F). Όλοι οι αισθητήρες συνδέονται με ηλεκτρονικό υπολογιστή (PC) για την απόκτηση των δεδομένων (Clodoveo, 2012). Σελ. 68

Σχήμα 5.3: Η επίδραση του χρόνου μάλαξης σε βιομηχανική κλίμακα (αριστερά) και σε εργαστηριακή κλίμακα (δεξιά) (Gomez et al. 2009). Σελ. 70

Σχήμα 5.4: Η δράση των ενζύμων πολυφαινολοξειδάσης (PPO) και υπεροξειδάσης (POD) κατά την διάρκεια της μάλαξης (Yorulmaz et al. 2016). Σελ. 71

Σχήμα 5.5: Η επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης—σε βιομηχανική κλίμακα (αριστερά) και σε εργαστηριακή κλίμακα (δεξιά) (Gomez et al. 2009). Σελ. 76

Σχήμα 5.6: Η επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης 1. Στις συνολικές υδρόφυλλες φαινόλες, 2. Των φαινολών 3,4 – DHPEA – EDA και p – HPEA – EDA, 3. Των φαινολών 3,4 – DHPEA – EA και άγλυκο της λιγκοστρίδης και 4. Των Λιγνανών (Parenti et al. 2008). Σελ. 79

Σχήμα 5.7: A: Η μείωση του Οξυγόνου κατά την διάρκεια της μάλαξης στον καινοτόμο μαλακτήρα, B: Εκπομπή CO₂ κατά την διάρκεια της μάλαξης στον καινοτόμο μαλακτήρα, (Tamborrino et al., 2010). Σελ. 81

Σχήμα 5.8: Σχέση μεταξύ συνολικής συγκέντρωσης φαινολών και χρόνου επαγωγής. Συσχέτιση μεταξύ της συνολικής περιεκτικότητας σε φαινόλες και του χρόνου επαγωγής. Τα δεδομένα δείχνουν μέσες τιμές (m) και τυπικές αποκλίσεις (sd). Φαινολικές ενώσεις που λαμβάνονται από τα έλαια που εκχυλίζονται σε μαλακτήραtra χρησιμοποιώντας συνεχή ροή αζώτου. Οι ημερομηνίες συσχετίστηκαν με την οξειδωτική σταθερότητα. Έλαια με υψηλότερη περιεκτικότητα σε φαινόλη εμφανίζουν μειωμένη οξείδωση. Κάθε σημείο στο γράφημα αντιπροσωπεύει τη μέση τιμή πέντε τιμών. (Tamborrino et al., 2010). Σελ. 83

Σχήμα 5.9: Επίδραση του χρόνου μάλαξης σε βιομηχανική κλίμακα (αριστερά) και σε εργαστηριακή κλίμακα (δεξιά) (Garcia et al. 2009). Σελ. 89

Σχήμα 5.10: a) Σύνολο C₆ πτητικών ενώσεων της ποικιλίας Morisca, b) Σύνολο C₅ πτητικών ενώσεων της ποικιλίας Morisca c) Σύνολο C₆ πτητικών ενώσεων της ποικιλίας Manzanilla de Sevilla, d) Σύνολο C₅ πτητικών ενώσεων της ποικιλίας Manzanilla de Sevilla (Reboredo et al., 2014). Σελ. 93

Σχήμα 5.11: Επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης σε βιομηχανική κλίμακα (αριστερά) και σε εργαστηριακή κλίμακα (δεξιά), (Garcia et al. 2009). Σελ. 96

Σχήμα 5.12: (a): Απεικόνιση της συγκέντρωσης εξανάλης (ppm είναι μg/g ελαιολάδου) σε σχέση με τον χρόνο και την θερμοκρασία μάλαξης, (b): Ισοϋψείς απεικόνιση χρόνου και θερμοκρασίας μάλαξης με τις τιμές των ισοϋψών να ισούνται με τις συγκεντρώσεις σε εξανάλη σε μg/g ελαιολάδου, (Kalua et al. 2006). Σελ. 99

Σχήμα 5.13: (a): Απεικόνιση της συγκέντρωσης οκτανίου (ppm είναι μg/g ελαιολάδου) σε σχέση με τον χρόνο και την θερμοκρασία μάλαξης, (b): Ισοϋψείς απεικόνιση χρόνου και θερμοκρασίας μάλαξης με τις τιμές των ισοϋψών να ισούνται με τις συγκεντρώσεις σε οκτάνιο σε μg/g ελαιολάδου (Kalua et al. 2006). Σελ. 100

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

LOX	Μονοπάτι λιποξυγενάσης
AH	Ακυλοϋδρολάσης
LnA	Λινολενικό οξύ
LA	Λινελαϊκό
HPL	Υδροϋπεροξειδική λύση
ADH	Αλκοολικής αφυδρογονάσης
3,4-DHPEA-EDA	Υδροξυτυροσόλη
p-HPEA-EDA	Διαλδεϋδική μορφή του δεκαρβοξυμεθυλικού ελαιολικού οξέως
3,4-DHPEA-EA	Άγλυκο ελευρωπαϊνης
p-HPEA	p-υδροξυ-φαίνυλο αιθανόλη
3,4-DHPEA	Δίυδροξυφαινυλο αιθανόλη
AGO	Αλδεϋδική μορφή άγλυκου της ελευρωπαϊνης

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Η Ελιά

Η ελιά είναι αιθαλής, αιωνόβιο καρποφόρο δένδρο και ανήκει στην βοτανική οικογένεια Oleaceae. Στην ίδια οικογένεια ανήκουν και άλλα είδη, όπως το γιασεμί, η μελιά, το λίγουστρο, η πασχαλιά, η φιλύρα. Στο γένος *Olea*, μόνον η *Olea europaea* έχει οικονομικό ενδιαφέρον (Richard Fooks, Το βιβλίο της Ελιάς, 2002).

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται τρία υποείδη: η *Olea europaea* var. *sativa*, η *Olea europaea* var. *olivaster* και η *Olea europaea* var. *oleaster*. Φυσικά οι ποικιλίες και οι τύποι της ελιάς είναι πάρα πολλοί και δημιουργήθηκαν είτε από την προσαρμογή του δένδρου στις κλιματολογικές και εδαφικές συνθήκες του κάθε τόπου είτε σε μεταλλαγές και στο φυσικό πολλαπλασιασμό του είτε στον άνθρωπο.

Το πρώτο υποείδος έχει συμπεριλάβει το σύνολο των καλλιεργούμενων ποικιλιών ελιάς (variety ή cultivar), οι οποίες από τεχνολογικής πλευράς χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με τον τρόπο χρησιμοποίησής του καρπού τους, οι οποίες είναι:

α) Ποικιλίες επιτραπέζιες ή βρώσιμες που παράγουν καρπό για επιτραπέζια κατανάλωση.

β) Ποικιλίες ελαιοποιήσιμες που παράγουν καρπό για ελαιοποίηση, προορίζονται για την παραγωγή ελαιολάδου (Σχήμα 1.1), και

γ) Ποικιλίες διπλής χρήσεως (double use), δηλαδή ποικιλίες που παράγουν καρπό και για τους δυο σκοπούς, ελαιοποίηση και επιτραπέζια κατανάλωση.

Το δεύτερο υποείδος έχει συμπεριλάβει όλες τις αγριελιές που αυτοφύονται σ' ορισμένες περιοχές της Μεσογείου (Σχήμα 1.2). Καμία όμως συστηματική μελέτη δεν έχει γίνει για την αγριελιά, προκειμένου να δοθεί απάντηση στο ερώτημα αν τα δέντρα τους ανήκουν όλα σε μια ή περισσότερες ποικιλίες.

Τέλος, το τρίτο υποείδος έχει συμπεριλάβει τα δενδρύλλια που προέρχονται από τον πυρήνα του ελαιόκαρπου των ποικιλιών της ήμερης ελιάς που έχουν φαινολογικά χαρακτηριστικά αγριελιάς, διαφορετικής όμως από την αυτοφυόμενη.



Σχήμα 1.1: Ελαιοποιήσιμη ποικιλία ελιάς, ποικιλία Κορωνέικη.



Σχήμα 1.2: Αγριελιά.

1.2 Ιστορικά Στοιχεία Ελαιόδενδρου

Η ιστορία της ελιάς αρχίζει πριν από την επινόηση της γραφής. Οι ιστορικοί θεωρούν πιθανότερο τόπο προέλευσης της ελιάς τις περιοχές της Συρίας και της Μικράς Ασίας, των οποίων οι βουνοπλαγιές είναι κατάφυτες από αγριελιές. Το στοιχείο όμως αυτό δεν αποτελεί απόδειξη, γιατί αγριελιές απαντώνται σήμερα διάσπαρτες σε όλη την λεκάνη της Μεσογείου, στην Ελλάδα, στα Βόρεια παράλια της Αφρικής, στην Ισπανία και στην Τουρκία. Ειδικότερα στην Ελλάδα αγριελιές απαντώνται από τις βουνοπλαγιές του Ολύμπου μέχρι τον Ψηλορείτη και από τα Ιόνια νησιά έως τα νησιά του Αιγαίου (Κυριτσάκης Απ., 2007).

Οι τελευταίες έρευνες, ωστόσο, έδωσαν περισσότερα στοιχεία σχετικά με την προέλευση των ελαιόδενδρων που καλλιεργούνται. Κατά τον τελευταίο παγετό, μεταξύ του 75.000 και του 10.000 π.Χ., είχαν σχηματιστεί τρία στελέχη: ένα στην Νότιο Αφρική, ένα άλλο στην Ασία και ένα τρίτο στη λεκάνη της Μεσογείου. Οι μορφές που καλλιεργούνται σήμερα προέρχονται από μια διασταύρωση των τριών αυτών στελεχών (Jean – Marie Polese, 2008).

Υπάρχουν δυο θεωρίες σχετικά με τους πρώτους καλλιεργητές ελαιόδενδρων: η μια σχετίζεται με αναφορές γύρω από την Φοινίκη, ενώ η άλλη παραπέμπει στην Κρήτη, όπου βρέθηκαν αμφορείς οι οποίοι χρονολογούνται από το 3.500 π.Χ. (Jean – Marie Polese, 2008). Τέλος, οι πρώτες γραπτές μαρτυρίες απαντούν ήδη από τον 14^ο αιώνα σε πινακίδες Γραμμικής Β γραφής που βρέθηκαν στα ανάκτορα Κνωσού, Πύλου και Μυκηνών, Σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3: Πινακίδα Γραμμικής Β και αμφορέας που απεικονίζει το ράβδισμα της ελιάς
(https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Amphora_olive-gathering_BM_B226.jpg)

Ακόμη και σήμερα όπου σύγχρονες μέθοδοι γενετικής μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προσδιορίσουν την καταγωγή του ελαιόδενδρου ξεκάθαρη απάντηση δεν έχει δοθεί ακόμα.

Όποια λοιπόν και αν είναι η καταγωγή του ελαιόδενδρου σημασία έχει ότι το δέντρο αυτό αποτελεί σημαντικό κομμάτι της Ιστορίας με έντονους συμβολισμούς και σημαντικό ρόλο στην οικονομική ευημερία των λαών της Μεσογείου και κατά συνέπεια της χώρας μας.

1.3 Ιστορικές Αναφορές και Συμβολισμός του Ελαιόδενδρου

Η ελιά είναι αναμφίβολα το δέντρο που αντιπροσωπεύει τον Μεσογειακό πολιτισμό. Πληθώρα Ιστορικών αναφορών έχουν γίνει από ιστορικούς συγγραφείς ενώ οι συμβολισμοί του ελαιόδενδρου φανερώνουν την σπουδαιότητα της ύπαρξης του στον αρχαίο και σύγχρονο κόσμο.

ΜΥΘΟΛΟΓΙΑ

Η μυθολογία αναφέρει ότι η Αθηνά καθιερώθηκε ως θεά της Αθήνας επειδή προσέφερε την ελιά ως πηγή πλούτου στην πόλη, σε αντίθεση με το θεό της θάλασσας Ποσειδώνα, ο οποίος χτυπώντας το βράχο με την τρίαινα έβγαλε θαλασσινό νερό. Έτσι γεννήθηκε ο μύθος της ελιάς κατά την αρχαιότητα.

ΙΣΤΟΡΙΚΕΣ ΕΠΙΣΗΜΑΝΣΕΙΣ

Πολλοί συγγραφείς έχουν αναφερθεί στην καλλιέργεια της ελιάς στην αρχαία Ελλάδα. Ο Πλίνιος αποδίδει την επινοήση της ελαιοκαλλιέργειας και του ελαιοτριβείου στον Αρίσταιο, θεό της γεωργίας και της κτηνοτροφίας. Ο Ηρόδοτος αναφέρει ότι η Εύβοια καλυπτόταν από ελιές, σε μια εποχή μάλιστα που η καλλιέργεια της ήταν άγνωστη στη Βαβυλωνία και στην Περσία. Την ίδια εποχή, όπως φαίνεται σε αρχαία γραπτά, στη Δήλο, στη Σάμο (την οποία ο Αισχύλος ονομάζει ελαιόφυτο) και στη Λέσβο καλλιεργούνταν ελιές. Η καλλιέργεια της ελιάς στα νησιά του Ιονίου χρονολογείται από την εποχή του Ομήρου. Η ελιά καλλιεργούνταν σε μεγάλη έκταση κατά τη διάρκεια της χρυσής εποχής του Περικλή. Κατά τον Ηρόδοτο, η Αθήνα ήταν το κέντρο της ελαιοκαλλιέργειας (Κυριτσάκης Απ., 2007).

ΣΥΜΒΟΛΟ ΜΑΚΡΟΒΙΟΤΗΤΑΣ

Σε ολόκληρη την λεκάνη της Μεσογείου, γύρω από τους αμπελώνες και τα ερείπια των αρχαίων οικοδομημάτων, συχνά συναντά κανείς γερασμένα δένδρα αρκετών αιώνων. Τα δένδρα που ξεπερνούν τα χίλια χρόνια ζωής δεν είναι σπάνιο φαινόμενο και μαρτυρούν την Ιστορία και την εξέλιξη των ανθρώπινων κοινωνιών. Ορισμένα ελαιόδενδρα κατατάσσονται ανάμεσα στα γηραιότερα έμβια όντα του πλανήτη. Έτσι, στον Ακράγαντα (σημερινό Τζιρτζέντι) της Σικελίας, ένα ελαιόδενδρο περίπου 5.000 ετών μοιάζει να φυλάσσει για αρκετό καιρό έναν ελληνικό ναό. Η ελιά θεωρείται αθάνατη λόγω της ικανότητάς της να βγάζει νέους βλαστούς από τον κορμό της και να αναπτύσσεται ξανά από την βάση της σε περίπτωση που καταστραφεί ο κορμός της από πυρκαγιά ή παγετό (Jean – Marie Polese, 2008).

ΘΡΗΣΚΕΥΤΙΚΟ ΣΥΜΒΟΛΟ ΑΛΛΑ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΟ ΕΙΡΗΝΗΣ

Η Χριστιανική θρησκεία θέλει ένα περιστέρι να φέρνει στον Νώε ένα κλαδί ελιάς ως σύμβολο του τέλους της θεϊκής οργής προς τον άνθρωπο. Οι Ρωμαίοι διακοσμούσαν τα αγάλματα των θεών με ένα κλαδί ελιάς ως ένδειξη σεβασμού. Επίσης για όλους, η ελιά αποτελεί το σύμβολο της ειρήνης. Λέγεται μάλιστα

ότι ο Αννίβας συμβούλεψε τους Καρχηδόνιους να συναντήσουν τον Σκιπίωνα, πάνω σε καράβια διακοσμημένα με φύλλα ελιάς, έτσι ώστε να συμβιβαστούν για να κάνουν ειρήνη έπειτα από τους πολύ αιματηρούς πολέμους. Στα πιο πρόσφατα χρόνια, τον Ιούλιο του 1969, με την ευκαιρία της πρώτης αποβίβασης στο φεγγάρι, οι Αμερικανοί αστροναύτες, θέλοντας να αποθανάτισουν την επιτυχία του επιτεύγματός τους, έστησαν μια πινακίδα πάνω στην οποία είχαν τυπώσει ένα χρυσό κλαδί ελιάς, σύμβολο ειρήνης (Adriano Del Fabro, 2009). Επιπλέον, ένα κλαδί ελιάς στολίζει τη σημαία των Ηνωμένων Εθνών.

ΣΥΜΒΟΛΟ ΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΔΟΞΑΣ

Από τους Ολυμπιακούς αγώνες της Αθήνας κατά την αρχαιότητα, η ελιά αποτελεί το σύμβολο της νίκης. Ένα κλαδί ελιάς στεφάνωνε το κεφάλι του νικητή, στον οποίο προσφερόταν επίσης ένα πιθάρι με λάδι.

ΣΥΜΒΟΛΟ ΠΙΣΤΗΣ

Το κρεβάτι του Οδυσσέα ήταν φτιαγμένο από ξύλο ελιάς. Η σύζυγός του, Πηνελόπη, περίμενε επί είκοσι χρόνια την επιστροφή του συζύγου της, χωρίς κανέναν από τους μνηστήρες να απολαύσει τις χαρές της (Jean – Marie Polese, 2008).

1.4 Το ελαιόλαδο

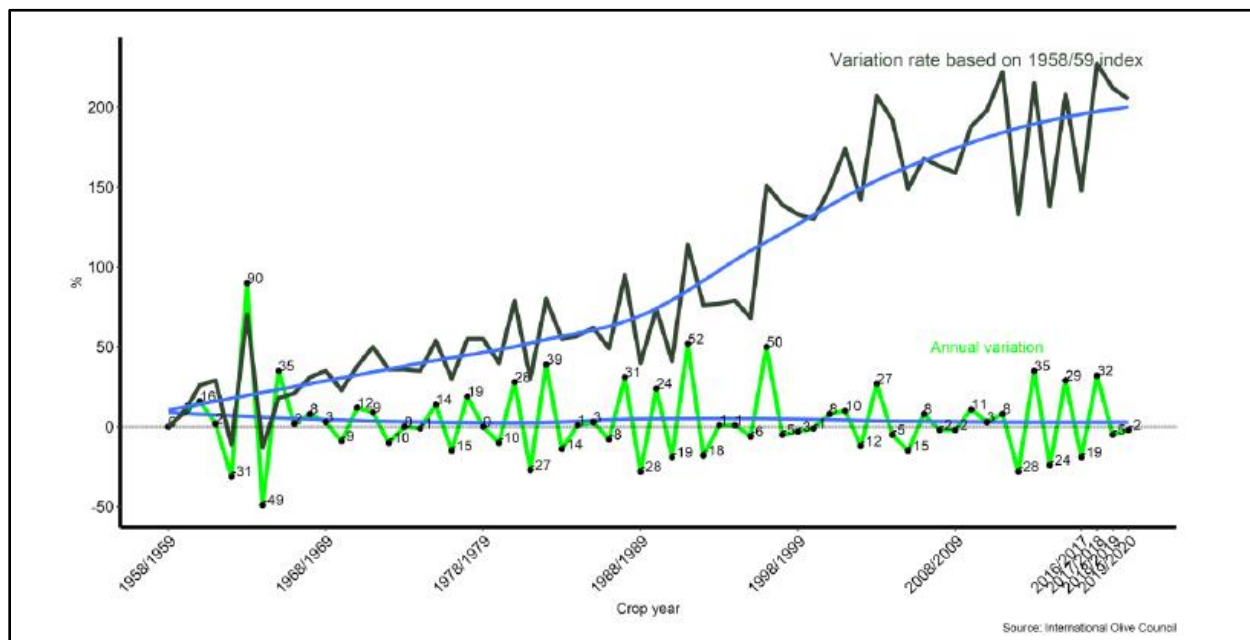
Σύμφωνα με τον κώδικα τροφίμων, ποτών και αντικειμένων κοινής χρήσης, Άρθρο 71, παράγραφος 1 ως ελαιόλαδο χαρακτηρίζεται το έλαιο που λαμβάνεται από τους καρπούς της ελαιάς της Ευρωπαϊκής (Olea Europaea) με μέσα αποκλειστικά μηχανικά και μεθόδους ή επεξεργασίες οπωσδήποτε φυσικές, σε θερμοκρασίες που να μην προκαλούν την αλλοίωση του ελαίου.

Το ελαιόλαδο είναι ο φυσικός χυμός του καρπού της ελιάς και μπορεί να καταναλωθεί χωρίς καμία επεξεργασία. Με τον τρόπο αυτό διατηρείται η ακεραιότητα των συστατικών του, το οποίο του προσδίδει ευεργετικές ιδιότητες. Αφομοιώνεται από τον ανθρώπινο οργανισμό κατά 98% ενώ αποδίδει τον ίδιο αριθμό θερμίδων με όλα τα άλλα φυτικά έλαια που είναι το 9,3 για κάθε γραμμάριό του.

Η παραγωγή ενός ποιοτικού ελαιολάδου δεν είναι καθόλου απλή υπόθεση και εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες. Οι σημαντικότεροι από αυτούς είναι η ποικιλία της ελιάς, το κλίμα της περιοχής, η σύσταση του εδάφους και η άρδευση η μη του χωραφιού. Ακόμη εξαρτάται από τις εντομολογικές και μυκητολογικές προσβολές του καρπού, τον χρόνο συγκομιδής του ελαιοκάρπου, τον τρόπο της συγκομιδής, τον χρόνο αποθήκευσης και τις συνθήκες αποθήκευσης του ελαιοκάρπου πριν την ελαιοποίησή του. Τέλος, τεχνολογικές παράμετροι της διαδικασίας παραγωγής του ελαιολάδου συμβάλλουν ουσιαστικά την ποιότητα του. Τέτοιες είναι η χρησιμοποίηση διφασικού ή τριφασικού ελαιοτριβείου, οι συνθήκες μάλαξης (θερμοκρασία και χρόνος), η επαφή της ελαιοζύμης και του ελαιολάδου με το οξυγόνο κ.α.

1.5 Η οικονομική σημασία του ελαιολάδου

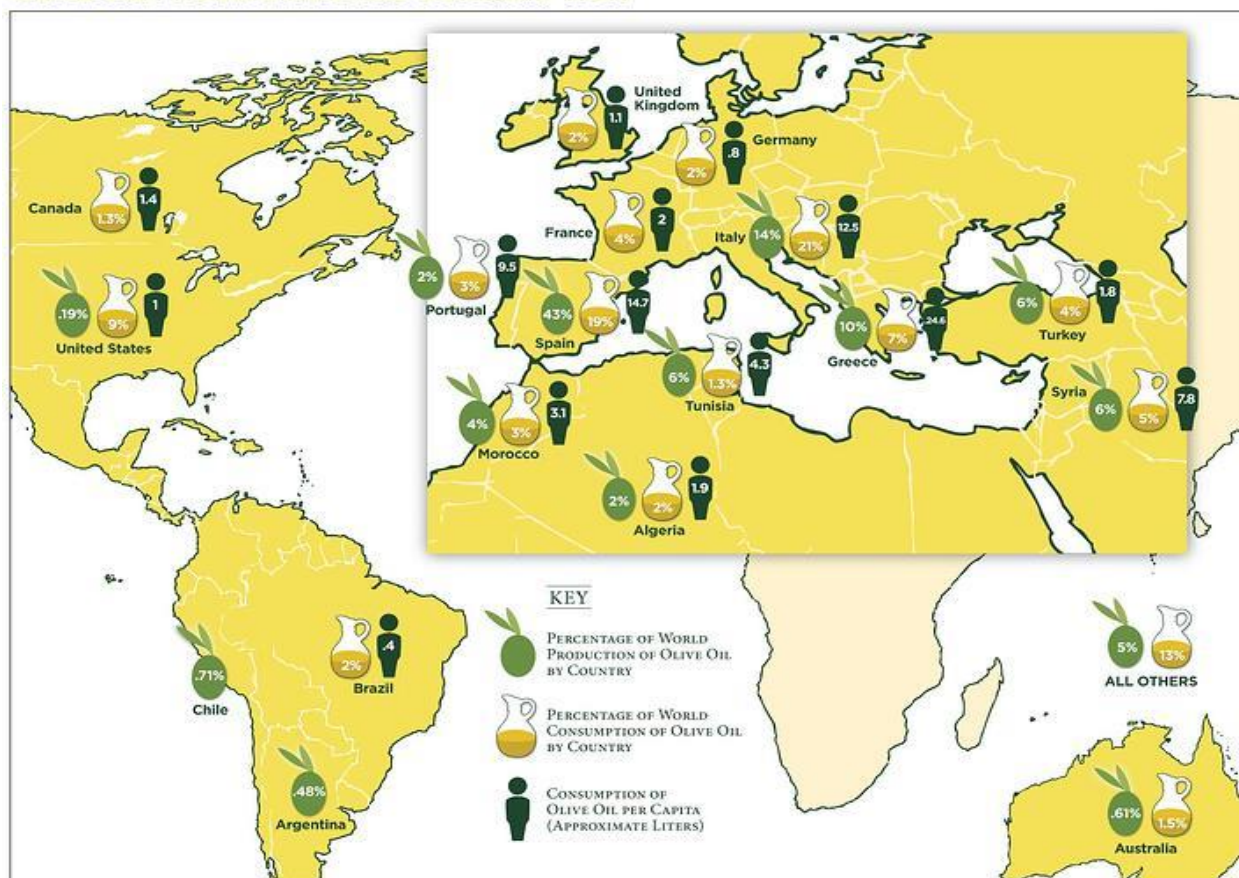
Η Παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου τριπλασιάστηκε τα 60 τελευταία χρόνια φθάνοντας τις 3.379.000 τόνους την περίοδο 2017 – 2018 (Σχήμα 1.4).



Σχήμα 1.4: Μεταβολές της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου. Τα ετήσια ποσοστά μεταβολής με βάση την παραγωγή του έτους 1958 – 1959. (Newsletter International Olive Council, No 144, December 2019).

Η Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) είναι κυρίαρχη στη διεθνή αγορά ελαιόλαδου. Οι τέσσερις σημαντικότερες παραγωγί χώρες της Ε.Ε. – Ισπανία, Ιταλία, Ελλάδα και Πορτογαλία – καλλιεργούν πάνω από το 70% των ελαιόδεντρων παγκοσμίως, και η Ε.Ε. έχει αντίστοιχο μερίδιο στην παγκόσμια παραγωγή ελαιόλαδου (Πίνακας 1.1). Η καλλιέργεια ελιάς είναι μια σημαντική γεωργική δραστηριότητα των νοτίων κρατών μελών της Ε.Ε., με συνολικά καλλιεργούμενη έκταση περίπου 5 εκατομμύρια εκτάρια το 2007. Η Ισπανία, με 2,47 εκατομμύρια εκτάρια, έχει τη μεγαλύτερη καλλιεργούμενη έκταση, και ακολουθείται από την Ιταλία (1,16 εκατομμύρια εκτάρια), την Ελλάδα (0,81 εκατομμύρια εκτάρια) και την Πορτογαλία (0,38 εκατομμύρια εκτάρια). Η Γαλλία έχει μικρότερη παραγωγή, με έκταση συγκομιδής περίπου 18.900 εκτάρια, (LIFE, 2010).

OLIVE OIL PRODUCTION AND CONSUMPTION



SOURCE: The International Olive Council (IOC), 2011/2012 Forecast Reports

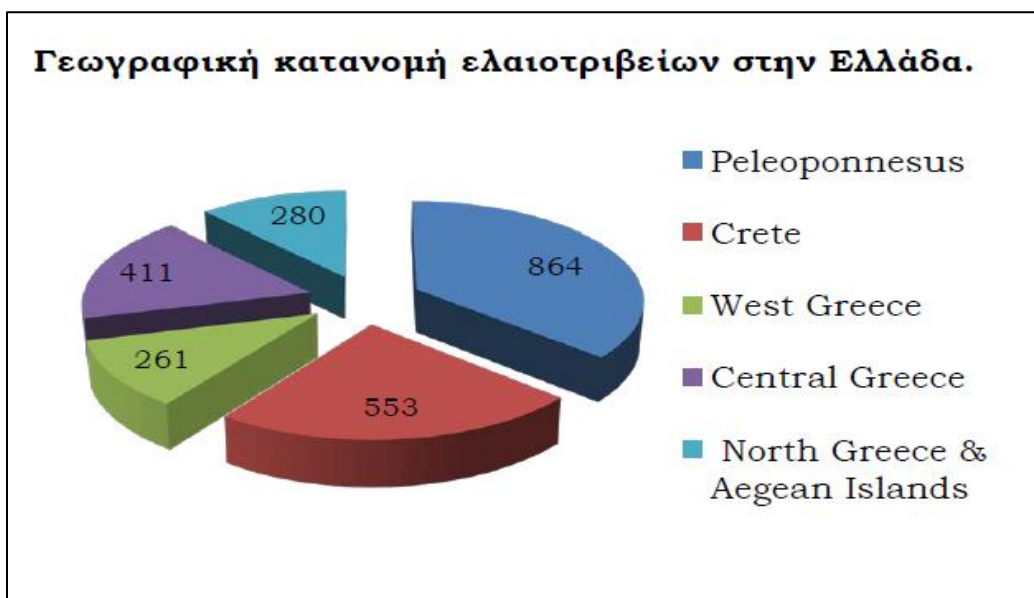
Σχήμα 1.5: Παραγωγή και κατανάλωση ελαιολάδου (North American Olive Oil Association).

Κατάταξη 2015	Χώρες	2013		2014		2015		Μερίδια αγοράς σε όρους αξίας 2015 (%)
		Ποσότητα σε τόνους	Αξία (σε 1.000€)	Ποσότητα σε τόνους	Αξία (σε 1.000€)	Ποσότητα σε τόνους	Αξία (σε 1.000€)	
1	Ισπανία	705.586	1.950.029	1.112.682	2.724.188	753.676	2.632.536	40,0
2	Ιταλία	344.623	1.295.781	375.093	1.299.874	321.122	1.442.167	21,9
3	Τυνησία	151.035	379.892	81.056	214.931	288.458	854.587	13,0
4	Ελλάδα	166.949	494.279	73.819	260.235	173.738	632.856	9,6
5	Πορτογαλία	104.731	340.846	127.685	373.615	123.574	436.717	6,6
6	Αργεντινή	22.209	58.754	12.469	32.928	30.741	101.299	1,5
7	Μαρόκο	6.231	16.530	12.490	29.977	23.669	68.169	1,0
8	Χιλή	9.879	35.331	9.547	31.366	14.548	54.308	0,8
9	Τουρκία	92.094	221.739	22.672	66.090	12.831	54.081	0,8
10	Γαλλία	6.234	33.258	6.958	38.486	10.788	50.810	0,8
	Σύνολο	1.690.289	5.038.404	1.905.883	5.286.038	1.820.132	6.575.132	100

Πίνακας 1.1: Οι μεγαλύτερες εξαγωγικές χώρες στο ελαιόλαδο σε παγκόσμιο επίπεδο (<https://www.ellinikigeorgia.gr/>)

Η Ελλάδα κατέχει την τρίτη θέση στην Ε.Ε. με παραγωγή περίπου 300.000 τόνους πίσω από την Ισπανία και Ιταλία. Θα πρέπει να σημειωθεί όμως ότι από την ποσότητα αυτή το 70% είναι extra παρθένο ελαιόλαδο. Μάλιστα η Ελλάδα είναι η μεγαλύτερη εξαγωγέας extra παρθένου ελαιολάδου στον κόσμο. Το 90% του Ελληνικού ελαιολάδου εξάγεται κυρίως στην Ε.Ε. αλλά από αυτό το 80% εξάγεται χύμα και μόλις το 10% τυποποιημένο. Επίσης η Ελλάδα είναι στην πρώτη θέση παγκοσμίως στην παραγωγή μαύρων ελιών.

Η ελαιοκαλλιέργεια όπως είναι επακόλουθο παίζει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στην κοινωνικο-οικονομική ζωή της χώρας δεδομένου ότι 450 χιλιάδες οικογένειες ασχολούνται με αυτήν. Εξίσου μεγάλος, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.6, είναι και ο αριθμός των μονάδων επεξεργασίας ελαιολάδου στην Ελλάδα ο οποίος φθάνει στον εντυπωσιακό αριθμό των 2.400 περίπου.



Σχήμα 1.6: Γεωγραφική κατανομή ελαιοτριβείων στην Ελλάδα (<http://www.prosodol.gr/?q=node/10>)

1.6 Ονομασίες και ορισμοί ελαιολάδων

Σύμφωνα με τον κανονισμό της Ευρωπαϊκής Ένωσης: Commission Regulation (EC) No 2568/1991 (<https://eur-lex.europa.eu/>) και τις ισχύουσες τροποποιήσεις του, το ελαιόλαδο ταξινομείται στις ακόλουθες κατηγορίες ποιότητας:

1. Παρθένα ελαιόλαδα

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

διήθησης, εξαιρούμενων των ελαίων τα οποία έχουν ληφθεί μετά από επεξεργασία με διαλύτη ή με μεθόδους επανεστεροποίησης και κάθε μίγματος με έλαια άλλης φύσης.

Τα παρθένα ελαιόλαδα κατατάσσονται στις κατηγορίες των εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων, των παρθένων ελαιολάδων, των κοινών παρθένων ελαιολάδων και των μειονεκτικών (LAMPANTE) παρθένων ελαιολάδων. Τα επιμέρους χαρακτηριστικά των ελαιολάδων αυτών φαίνονται στον Πίνακα 4.2.

2. Εξευγενισμένο (ραφινέ) ελαιόλαδο:

Είναι ελαιόλαδο από εξευγενισμό παρθένου ελαιολάδου, του οποίου η ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει τα 0.5g ανά 100g.

3. Ελαιόλαδο

Πρόκειται για ελαιόλαδο το οποίο προέρχεται από ανάμιξη εξευγενισμένου ελαιολάδου και παρθένου ελαιολάδου εξαιρούμενου του μειονεκτικού, του οποίου η ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει τα 1.5g ανά 100g.

4. Πυρηνέλαιο (Olive-Pomace)

Λαμβάνεται από την κατεργασία ελαιοπυρήνων με διαλύτες, και εξαιρούνται τα έλαια που λαμβάνονται με τη μέθοδο της επανεστεροποίησης και κάθε μίγμα με άλλα έλαια.

Το πυρηνέλαιο διακρίνεται στις ακόλουθες κατηγορίες:

1) *Ακατέργαστο Πυρηνέλαιο (Crude Olive-Pomace Oil)*: προορίζεται για εξευγενισμό με σκοπό την ανθρώπινη κατανάλωση και τεχνικές χρήσεις.

2) *Εξευγενισμένο Πυρηνέλαιο (Refined Olive-Pomace Oil)*: λαμβάνεται από το ακατέργαστο πυρηνέλαιο με τη μέθοδο του εξευγενισμού και η ελεύθερη οξύτητα του, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει τα 0,5 gr ανά 100 gr.

3) *Πυρηνέλαιο (Olive-Pomace Oil)*: μίγμα εξευγενισμένου πυρηνελαίου και παρθένου ελαιολάδου κατάλληλων για κατανάλωση, και του οποίου η ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει τα 1,5 gr ανά 100 gr. Σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να ονομασθεί "ελαιόλαδο" το μίγμα αυτό. Η ποιοτική κατάταξη του ελαιολάδου δεν είναι ευρέως γνωστή στους τελικούς καταναλωτές, τόσο

λόγω της περίπλοκης ορολογίας του ΔΣΕ, όσο και των συμφερόντων των μεγάλων εξαγωγικών επιχειρήσεων που έχουν επιβάλει στην αγορά την ποιοτική κατηγορία ελαιόλαδο (μίγμα παρθένου με ραφινέ), (κανονισμός της Ευρωπαϊκής Ένωσης Νο 2568/1991).

Στον παρακάτω Πίνακα 1.2 αναφέρονται συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά της ποιότητας του ελαιολάδου.

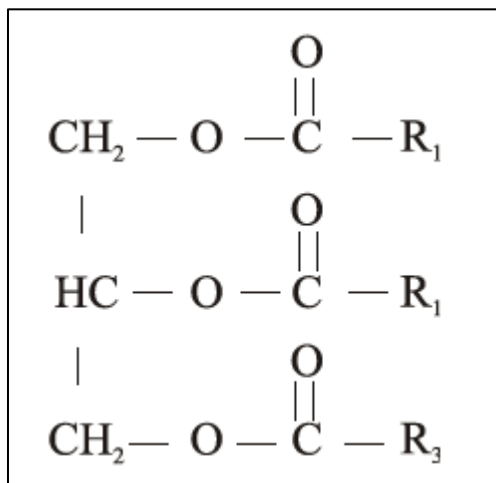
Κατηγορία	Οξύτητα %	Αριθμός υπεροξειδίων (mEq O ₂ /kg)	K ₂₃₂	K ₂₆₈ ή K ₂₇₀	δ-K	Οργανοληπτική Εξέταση		Αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων (mg/kg)
						Διάμεση τιμή των ελαττωμάτων (Md) (*)	Διάμεση τιμή του φρουτώδους (Mf)	
Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο	≤ 0,80	≤ 20,0	≤ 2,50	≤ 0,22	≤ 0,01	Md = 0,0	Mf > 0,0	≤ 35
Παρθένο Ελαιόλαδο	≤ 2,0	≤ 20,0	≤ 2,60	≤ 0,25	≤ 0,01	Md ≤ 3,5	Mf > 0,0	-
Μειονεκτικό Ελαιόλαδο (λαμπάντε)	>2,0	-	-	-	-	Md > 3,5	-	-
Εξευγενισμένο Ελαιόλαδο	≤ 0,30	≤ 5,0	-	≤ 1,25	≤ 0,16		-	-
Ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξευγενισμένο ελαιόλαδο και παρθένα ελαιόλαδα	≤ 1,0	≤ 15,0	-	≤ 1,15	≤ 0,15		-	-
Ακατέργαστο πυρηνέλαιο	-	-	-	-	-		-	-
Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο	≤ 0,30	≤ 5,0	-	≤ 2,00	≤ 0,20		-	-
Πυρηνέλαιο	≤ 1,00	≤ 15,0	-	≤ 1,70	≤ 0,18		-	-

(*) Η διάμεση τιμή των ελαττωμάτων μπορεί να είναι μικρότερη ή ίση με 3.5 όταν η διάμεσος του φρουτώδους ισούται με 0.0.

Πίνακας 1.2: Κριτήρια ποιότητας ελαιολάδου σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό 2568/1991.

2. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

Το ελαιόλαδο δεν είναι απλά μια λιπαρή ουσία, αλλά ένα μίγμα τουλάχιστον 300 συστατικών. Για το λόγο αυτό έχει ιδιαίτερο άρωμα και γεύση που οφείλεται στα διάφορα μικροσυστατικά του και όχι στην ύπαρξη των τριγλυκεριδίων (Σχήμα 2.1) που είναι άοσμα και άγευστα (McKenzie 2004).



Σχήμα 2.1: Χημικός τύπος τριγλυκερίδιου (McKenzie 2004).

Όπως όλα τα φυτικά έλαια έτσι και το ελαιόλαδο αποτελείται από ένα σαπωνοποιήσιμο κλάσμα (τριγλυκερίδια) και ένα ασαπωνοποιήσιμο κλάσμα (δευτερεύοντα συστατικά).

2.1 Σαπωνοποιημένο κλάσμα ελαιολάδου

Σαπωνοποιήσιμα είναι τα λιπίδια που όταν κατεργαστούν με NaOH ή KOH δίνουν αλκοόλες και υδατοδιαλυτά άλατα των λιπαρών οξέων (άλατα = σάπωνες). Το σαπωνοποιημένο κλάσμα αντιστοιχεί στο 99% του ελαίου και τα συστατικά του είναι τα εξής:

- ✓ Τα γλυκερίδια ή ακυλογλυκερίνες
- ✓ Τριτερπενικά οξέα
- ✓ Υδροξυοξέα
- ✓ Φωσφολιπίδια
- ✓ Χλωροφύλλες
- ✓ Ανθοκυάνες
- ✓ Ελευρωπαΐνη
- ✓ Τανίνες και φαινολικές ουσίες

Τα λιπαρά οξέα τα οποία δομούν τα τριγλυκερίδια ποικίλουν και εξαρτώνται από παράγοντες όπως:

- ✓ Η ποικιλία της ελιάς
- ✓ Οι εδαφοκλιματολογικές συνθήκες της περιοχής και
- ✓ Ο βαθμός ωριμότητας του καρπού

Τα λιπαρά οξέα που είναι παρούσα στο ελαιόλαδο είναι το παλμιτικό οξύ (C16:0), το παλμιτολεϊκό οξύ (C16:1), το στεαϊκό οξύ (C18:0), το ολεϊκό οξύ (C18:1), το λινολεϊκό οξύ (C18:2) και το λινολενικό οξύ (C18:3). Τα μυριστικό (C14:0), εφταδεκανοϊκό, εικοσινοϊκό, 11-cis-βαξενικό και εικοσενοϊκό οξέα συναντώνται σε πολύ μικρές ποσότητες (ίχνη). Στον παρακάτω Πίνακα 2.1 δίδονται τα όρια σύνθεσης των λιπαρών οξέων που έχουν υιοθετηθεί από το Codex Alimentarius και το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (Boskou D., 2006).

Όπως παρατηρείται από τον παρακάτω πίνακα τα σημαντικότερα λιπαρά οξέα είναι ακόρεστα. Μεταξύ αυτών σε μεγαλύτερη αναλογία απαντά το μονοακόρεστο Ελαϊκό οξύ (C18:1). Το δεύτερο σημαντικότερο ακόρεστο λιπαρό οξύ του ελαιολάδου είναι το Λινελαϊκό οξύ (C18:2). Άλλα ακόρεστα λιπαρά οξέα που απαντούν στο ελαιόλαδο σε μικρές ποσότητες είναι το Λινολενικό οξύ (C18:3), το Αραχιδονικό οξύ (C20:4) και το Παλμιτελαϊκό οξύ (C16:1).

Από τα κορεσμένα οξέα σε μεγαλύτερη αναλογία απαντά το Παλμιτικό οξύ (C16:0) και ακολούθως το Στεατικό οξύ (C18:0).

Είδος Λιπαρού Οξέος	Χημικός Τύπος	Codex Alimentarius (2003)	IOOC*(2003)
Λαυρικό οξύ	C12:0	Μη ανιχνεύσιμο	Δεν ορίζεται
Μυριστικό οξύ	C14:0	<0,1	<0,03
Παλμιτικό οξύ	C16:0	7,5 – 20,0	7,5 – 20,0
Παλμιτελαϊκό οξύ	C16:1	0,3 – 3,5	0,3 – 3,5
Εφταδεκανοϊκό οξύ	C17:0	<0,5	≤0,3
Εφταδεκανοϊκό οξύ	C17:1	<0,6	≤0,3
Στεαϊκό οξύ	C18:0	0,5 – 5,0	0,5 – 5,0
Ελαϊκό οξύ	C18:1	55,0 – 83,0	55,0 – 83,0
Λινελαϊκό οξύ	C18:2	3,5 – 21,0	3,5 – 21,0
Λινολενικό οξύ	C18:3	<1,5	≤1,0
Αραχιδονικό οξύ	C20:0	<0,8	≤0,6
Εικοσινοϊκό οξύ	C20:1	Δεν ορίζεται	≤0,4
Βεχενικό οξύ	C22:0	<0,3	≤0,2
Ερουκικό οξύ	C22:1	Μη ανιχνεύσιμο	Δεν ορίζεται
Λιγνοσερικό οξύ	C24:0	<1,0	≤0,2

Πίνακας 2.1: Σύνθεση Λιπαρών Οξέων όπως προσδιορίστηκε από την Αέρια Χρωματογραφία (% m/m methyl esters)*Τα όρια που καθορίζονται περιλαμβάνουν τις ακριβείς τιμές της προτεινόμενης μεθόδου. (CODEX-STAN 210, 1999, <http://www.fao.org/3/y2774e/y2774e04.htm> και IOOC, 2012 <https://static.oliveoiltimes.com/library/ioc-olive-oil-standard.pdf>).

Με βάση την σύσταση του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα, ο Iverson et al. (1965) και ο Gracian (1968), διέκριναν δυο τύπους ελαιολάδου. Ο ένας περιλαμβάνει ελαιόλαδα με χαμηλή περιεκτικότητα σε λινελαϊκό και παλμιτικό οξύ και υψηλή σε ελαϊκό οξύ (π.χ. Ελληνικά, Ιταλικά και Ισπανικά ελαιόλαδα), ενώ ο άλλος χαρακτηρίζεται από σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε λινελαϊκό και παλμιτικό οξύ και χαμηλότερη από τα καθορισμένα όρια σε ελαϊκό οξύ (π.χ. Τυνησιακά ελαιόλαδα) (Κυριτσάκης Απ., 2007).

Το παρθένο ελαιόλαδο είναι φτωχό σε φωσφολιπίδια. Η συγκέντρωσή τους κυμαίνεται από 40 έως 35 mg/kg. Η μεγαλύτερη ποσότητα των φωσφολιπιδίων αυτών προέρχεται από τον πυρήνα του ελαιοκάρπου. Τα φωσφολιπίδια που απαντούν στο ελαιόλαδο είναι κυρίως η λεκιθίνη και η κεφαλίνη. Το Ελαϊκό οξύ είναι το κυριότερο από τα λιπαρά οξέα που συνθέτουν το μόριο των φωσφολιπιδίων του ελαιολάδου.

Το πράσινο χρώμα του ελαιολάδου, οφείλεται στην ύπαρξη σε αυτό μεγάλης ποσότητας χλωροφυλλών, που αυτές προέρχονται είτε από τον ίδιο τον ελαιοκάρπο (όταν αλεσθεί, όταν είναι ακόμη άγουρος – πράσινος), είτε από την ύπαρξη μεγάλης ποσότητας φύλλων που αλέθονται μαζί με τον ελαιοκάρπο. Η σημασία των ανθοκυανών είναι μικρή μιας και είναι υδατοδιαλυτές και απομακρύνονται με τα φυτικά υγρά. Η ελευρωπαϊνή τέλος, είναι άνευ σημασίας στην ελαιοποίηση, γιατί είναι υδατοδιαλυτή και απομακρύνεται με τα φυτικά υγρά (Κυριτσάκης Απ., 2007).

2.2 Ασαπωνοποίητα κλάσμα του ελαιολάδου

Μη Σαπωνοποιήσιμα είναι τα λιπίδια που όταν κατεργαστούν με NaOH ή KOH, δεν υδρολυνονται σε απλούστερα μόρια.

Στο ασαπωνοποίητο κλάσμα του ελαιολάδου ανήκουν οι αντιοξειδωτικές ουσίες σε συνδυασμό με άλλα δευτερεύοντα συστατικά τα οποία είναι:

- ✓ Υδρογονάνθρακες,
- ✓ Τοκοφερόλες,
- ✓ Χρωστικές ουσίες,
- ✓ Στερόλες,
- ✓ Αλειφατικές και αρωματικές αλκοόλες,
- ✓ Τριτερπενικά οξέα,
- ✓ Βιταμίνες,
- ✓ Μερικές φαινολικές ουσίες,
- ✓ Αρωματικά συστατικά ελαιολάδου.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν το ποσό και τη σύσταση των ασαπωνοποίητων συστατικών του ελαιολάδου είναι:

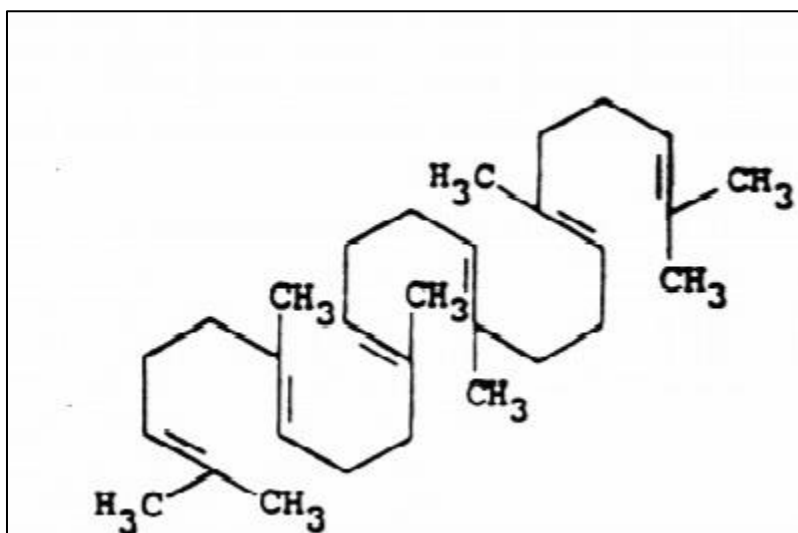
- ✓ Το στάδιο ωριμότητας του ελαιοκάρπου,
- ✓ Η ποικιλία της ελιάς,
- ✓ Η καλλιεργητική τεχνική (λίπανση, άρδευση κ.λπ.),
- ✓ Οι κλιματολογικές συνθήκες.

2.2.1 Υδρογονάνθρακες

Στο ελαιόλαδο απαντώνται υδρογονάνθρακες που είναι κορεσμένοι και ακόρεστοι. Αυτοί είναι πιθανότατα παραπροϊόντα της βιοσύνθεσης των λιπαρών οξέων. Ωστόσο ο Fedeli (1977), ταυτοποίησε και αρωματικούς υδρογονάνθρακες όπως το ναφθαλίνιο και τα παράγωγά του, στο κλάσμα των

ασαπωνοποίητων συστατικών του ελαιολάδου. Τα n- αλκάνια (παραφίνες) με έντεκα μέχρι τριάντα άτομα άνθρακα ($C_{11} - C_{30}$), καθώς και οι υδρογονάνθρακες με διακλαδισμένη αλυσίδα, αποτελούν επίσης συστατικά του κλάσματος αυτού (Κυριτσάκης Απ., 2007). Παρόλα αυτά δυο υδρογονάνθρακες βρίσκονται σε αξιοσημείωτες ποσότητες στο ελαιόλαδο και είναι το σκουαλένιο και το β - καροτένιο. Το σκουαλένιο είναι τριτερπενικός υδρογονάνθρακας που αποτελεί πρόδρομη ένωση της βιοσύνθεσης των στερολών. Πρόκειται για έναν πολυακόρεστο υδρογονάνθρακα με 30 άτομα άνθρακα. Η ύπαρξη του έχει συνδεθεί μερικώς με θετική επίδραση έναντι ορισμένων μορφών καρκίνου. Ισούται με περισσότερο από το 90% των συνολικών υδρογονανθράκων ενώ η περιεκτικότητά του είναι μεταξύ 200 και 7500 mg/kg (Boskou D., 2006). Για το β - καροτένιο περισσότερα θα αναφερθούν στην παράγραφο για τις χρωστικές.

Η ποσότητα του εξαρτάται από τον τρόπο καλλιέργειας της ελιάς, την τεχνολογία εξαγωγής του ελαιολάδου ενώ μειώνεται σημαντικά κατά την διαδικασία του ραφινάρισματος. Τέλος, το ελαιόλαδο περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα σε σκουαλένιο από τις άλλες γνωστές λιπαρές ύλες Πίνακας 2.2.



Σχήμα 2.2: Χημικός τύπος σκουαλένιου (Κυριτσάκης Απ., 2007).

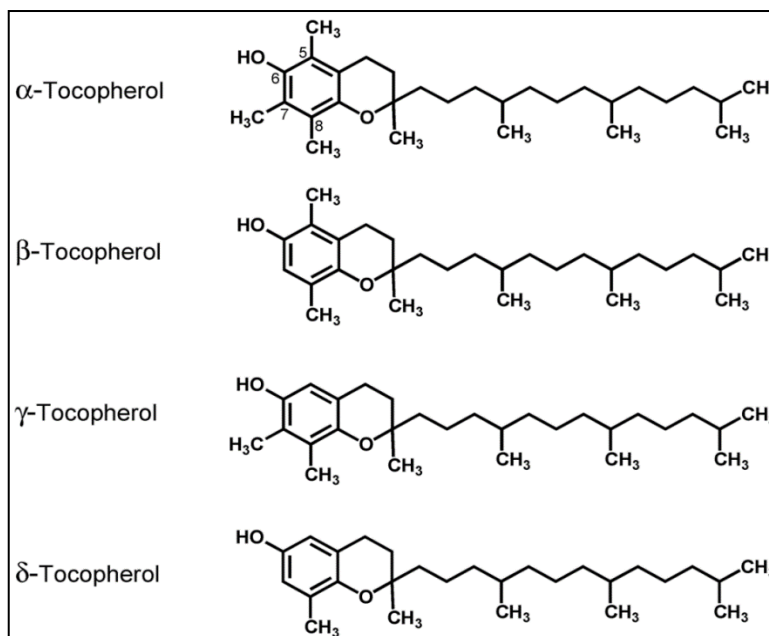
Λιπαρή Ύλη	Αριθμός Δειγμάτων	Σκουαλένιο (mg/100g ελαίου)
Παρθένο ελαιόλαδο	44	136 – 708
Βαμβακέλαιο	12	4 – 12
Αραβοσιτέλαιο	9	19 – 36
Αραχιδέλαιο	11	13 – 49
Ηλιέλαιο	3	8 – 19
Σογιέλαιο	9	7 – 17
Σησαμέλαιο	1	3
Αμυγδαλέλαιο	1	21
Βούτυρο	1	7
Λίπος Όρνιθας	1	4
Χοίρειο λίπος (λαρδί)	1	3
Βόειο λίπος (στέαρ)	1	10

Πίνακας 2.2: Περιεκτικότητα διαφόρων λιπαρών υλών σε Σκουαλένιο (Κυριτσάκης Απ., 2007).

2.2.2 Τοκοφερόλες

Οι τοκοφερόλες είναι ετεροκυκλικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους. Οι διάφορες ομόλογες τοκοφερόλες διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τον αριθμό των μεθυλικών ομάδων που έχουν στο μόριο τους ή την θέση που βρίσκονται οι ομάδες αυτές.

Από τις επί μέρους ομόλογες τοκοφερόλες οι οποίες έχουν βρεθεί στο ελαιόλαδο η α – τοκοφερόλη αποτελεί την κύρια και καλύπτει το 88.5% του συνόλου. Η β – μαζί με την γ – αποτελούν το 9.9% και η δ – το 1.6% του συνόλου των τοκοφερολών (Κυριτσάκης Απ., 2007).



Σχήμα 2.3: Τοκοφερόλες (Smolarek A., 2011)

Τα Ελληνικά ελαιόλαδα συγκαταλέγονται σε αυτά με τις υψηλότερες ποσότητες σε α τοκοφερόλη (100–370 mg/kg) σε σύγκριση με τα Ιταλικά και Ισπανικά. Η ποσότητά της εξαρτάται από την καλλιέργεια και

τις τεχνολογικές παραμέτρους κατά την παραγωγή του ελαιολάδου. Η β τοκοφερόλη (10 mg/kg), δ τοκοφερόλη (10 mg/kg) και γ τοκοφερόλη (20 mg/kg) βρίσκονται σε πολύ μικρότερες ποσότητες. Όλες οι τοκοφερόλες αποτελούν φυσικά αντιοξειδωτικά των ελαίων καθώς παρουσιάζουν αντιοξειδωτική δράση, η οποία αυξάνεται από την α προς την δ (Boskou D., 2006).

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των τοκοφερολών στο ελαιόλαδο είναι χρήσιμος και βοηθά στην ανίχνευση της νοθείας του με άλλα φυτικά έλαια. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η παρουσία της τοκοφερόλης γ αποτελεί σαφή ένδειξη νοθείας με καλαμποκέλαιο και άλλα σπορέλαια στα οποία συναντάται σε μεγαλύτερο ποσοστό από ότι στο ελαιόλαδο, Πίνακας 2.3.

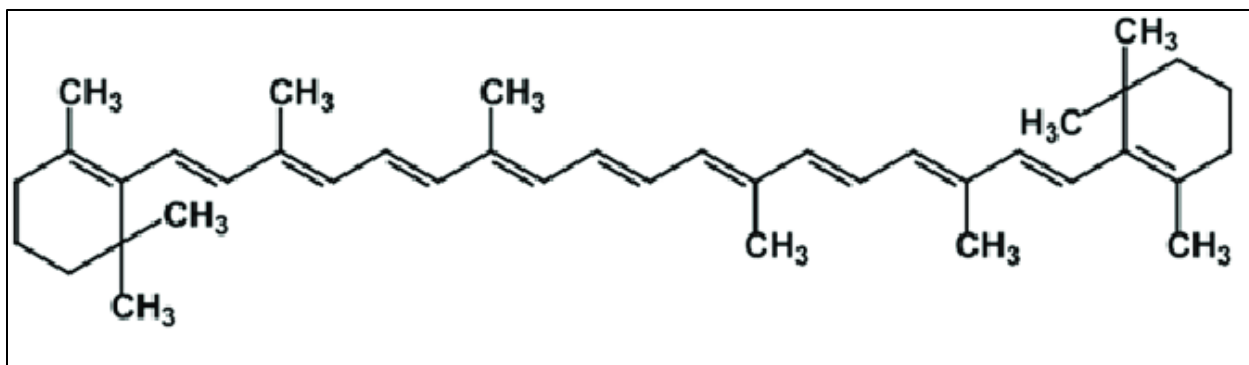
Είδος Ελαίου	Τοκοφερόλες (mg/g)			
	α	β+ γ	δ	Σύνολο
Ελαιόλαδο	0,24	ίχνη	ίχνη	0,24
Βαμβακέλαιο	0,56	0,38	ίχνη	0,94
Αραβοσιτέλαιο	0,26	0,92	ίχνη	1,18
Σογιέλαιο	0,07	0,78	0,24	1,09
Αραχιδέλαιο	0,23	0,31	ίχνη	0,54

Πίνακας 2.3: Περιεκτικότητα ορισμένων φυτικών ελαίων σε τοκοφερόλες (Κυριτσάκης Απ., 2007).

2.2.3 Χρωστικές ουσίες

Το χρώμα του ελαιολάδου αποτελείται από πράσινες και κίτρινες αποχρώσεις λόγω της παρουσίας των χλωροφυλλών και καροτενοειδών. Οι ουσίες αυτές επηρεάζονται από την καλλιέργεια του ελαιόδενδρου, τον βαθμό ωρίμανσης του καρπού, τις εδαφοκλιματολογικές συνθήκες, την τεχνολογία παραγωγής και τις συνθήκες αποθήκευσης. Οι μέτρηση της ποσότητας των ουσιών αυτών αποτελεί και δείκτη της ποιότητας του ελαιολάδου παρόλο που ακόμη δεν υπάρχει τυποποιημένη μέθοδος μέτρησης (Boskou D., 2006).

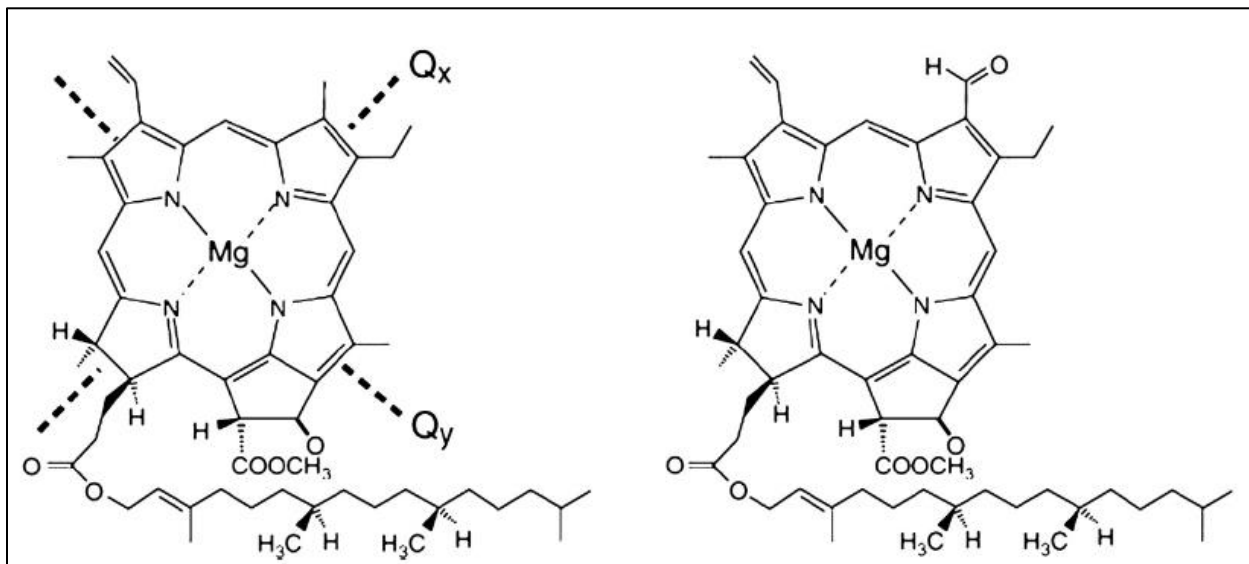
Στο ελαιόλαδο απαντούν διάφορα καροτενοειδή στα οποία αποδίδεται η κίτρινη απόχρωσή του. Η λουτεΐνη ($C_{40}H_{56}O_2$) που ανήκει στις ξανθοφύλλες είναι το κύριο καροτενοειδές του ελαιολάδου. Άλλα σημαντικά καροτενοειδή είναι τα καροτένια (α-, β- και γ- καροτένιο), ακόρεστοι υδρογονάνθρακες που έχουν μοριακό τύπο $C_{40}H_{56}$. Το επικρατέστερο από αυτά είναι το β-καροτένιο που αποτελεί το 85% του συνόλου των καροτενίων και ακολουθεί το α-καροτένιο (15%). Η περιεκτικότητα του ελαιολάδου, σε β-καροτίνη κυμαίνεται από 330–3.690 (gr/kg λάδι). Ο ειδικός ρόλος της ουσίας αυτής σχετίζεται με την απόσβεση που προκαλεί στο οξυγόνο απλής κατάστασης.



Σχήμα 2.4: Χημικός τύπος β – Καροτένιου (Κυριτσάκης Απ., 2007).

Στο ελαιόλαδο εμφανίζονται και άλλες χρωστικές, όπως η χλωροφύλλη α και β. Η χλωροφύλλη β διαφέρει από την α στο ότι έχει αλδεϋδική ομάδα (CHO) αντί μεθύλιο (CH₃) στο τρίτο άτομο του άνθρακα. Η χλωροφύλλη α έχει κυανοπράσινο χρώμα, ενώ η χλωροφύλλη β είναι κιτρινοπράσινη και είναι αυτές που δίνουν το χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα στο ελαιόλαδο. Επίσης όμως αποτελούν και παράγοντα στον οποίο οφείλεται η υποβάθμιση της ποιότητάς του, όταν αυτό έρθει σε επαφή με το φως. Οι χρωστικές αυτές αποικοδομούνται εύκολα και μετατρέπονται στις αντίστοιχες φαιοφυτίνες.

Η συνολική συγκέντρωση των χλωροφυλλών (α και β) στα φρέσκα παρθένα ελαιόλαδα κυμαίνεται από 1 μέχρι και 10 mg/kg (μπορεί όμως να είναι και υψηλότερη), ενώ των φαιοφυτινών (α και β) από 0.2 έως και 24 mg/kg (Κυριτσάκης Απ., 2007).



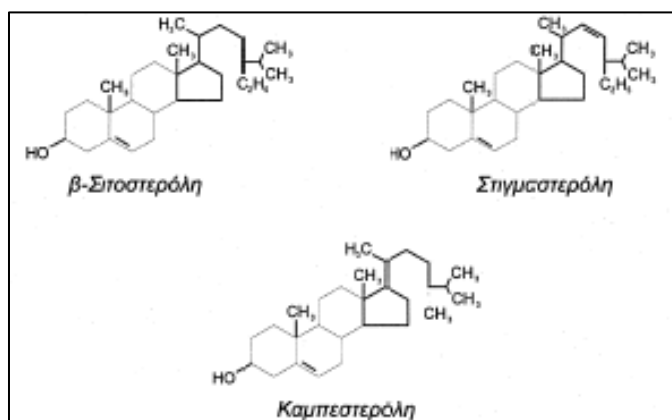
Σχήμα 2.5: Χημικός τύπος Χλωροφύλλης α και Χλωροφύλλης β (Croft 2018).

2.2.4 Στερόλες

Οι στερόλες είναι κυκλικές αλκοόλες μεγάλου μοριακού βάρους. Βρίσκονται σε όλες τις φυσικές λιπαρές ύλες είτε ελεύθερες, είτε δεσμευμένες με τη μορφή εστέρων με λιπαρά οξέα. Είναι διαλυτές στα λίπη, στα έλαια και στους μη πολικούς διαλύτες και αδιάλυτες στο νερό. Αποτελούν την κύρια τάξη των ασαπωνοποιήτων συστατικών των λιπαρών υλών, όταν δεν είναι δεσμευμένες (Κυριτσάκης Απ., 2007).

Είναι επίσης σημαντικά λιπίδια τα οποία σχετίζονται με την ποιότητα του ελαιολάδου και χρησιμοποιούνται ευρέως στον έλεγχο γνησιότητας. Η περιεκτικότητα του παρθένου ελαιολάδου σε συνολικές στερόλες είναι ανάμεσα στα 1000 (κατώτερο όριο θεσπισμένο από την επιτροπή της Ε.Ε.) και 2000 mg/kg. Το λαμπάντε περιέχει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε αντίθεση με το ραφινάρισμένο ελαιόλαδο (καταστρέφοντε κατά την διαδικασία ραιναρίσματος). Τα εκχυλισμένα ελαιόλαδα περιέχουν στερόλες τρεις φορές περισσότερες από τα παρθένα ελαιόλαδα.

Στο ελαιόλαδο απαντώνται 4 τάξεις στερολών: οι κοινές στερόλες (4-δεσμεθυλοστερολη), οι 4α-μεθυλοστερόλες, οι τριτερπενικές αλκοόλες (4,4-δυμεθυλοστερόλη) και οι τριτερπενικές διαλκοόλες. Τα κυριότερα συστατικά των στερολών είναι: η β-σιτοστερόλη (75-90%), Δ5-αβεναστερόλη (5-20%), η καμπεστερόλη (4%) και η στιγμαστερόλη (2%). Το συνολικό ποσοστό των στερολών και η σύνθεσή τους επηρεάζεται από την καλλιέργεια, έτος παραγωγής, ωριμότητα καρπού, κλιματολογικές συνθήκες και τις συνθήκες αποθήκευσης.



Σχήμα 2.6: Χημικοί τύποι των κυριότερων συστατικών των στερολών (Κυριτσάκης Απ., 2007).

2.2.5 Αλειφατικές και αρωματικές αλκοόλες

Οι Αλειφατικές και Αρωματικές Αλκοόλες στο ελαιόλαδο βρίσκονται σε ελεύθερη ή εστεροποιημένη μορφή. Οι πιο σημαντικές είναι οι λιπαρές και οι δυτερπενικές αλκοόλες.

Οι Αλκανόλες και Αλκενόλες με λιγότερα από 10 άτομα άνθρακα στο μόριό τους, τα οποία είναι σε ελεύθερη ή εστεροποιημένη μορφή, καθώς και μερικές αρωματικές αλκοόλες είναι συστατικά του πτητικού κλάσματος.

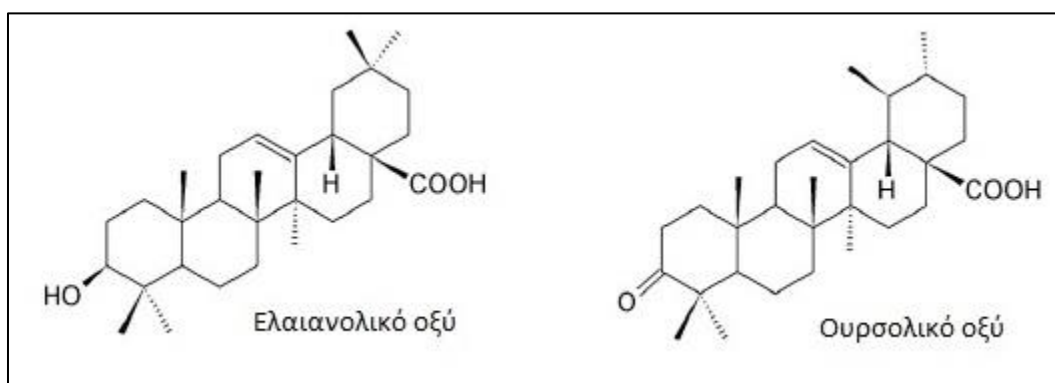
Οι κυριότερες λιπαρές αλκοόλες του ελαιολάδου είναι η δοκοσανόλη, τετρακοσανόλη, εξακοσανόλη και οχτακοσανόλη. Η ποσότητά τους δεν ξεπερνά τα 250mg/Kg. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την διαφοροποίηση ποικίλων τύπων ελαιολάδων ενώ επηρεάζονται από την καλλιέργεια, το έτος καλλιέργειας, την ωριμότητα του καρπού και την μέθοδο παραγωγής.

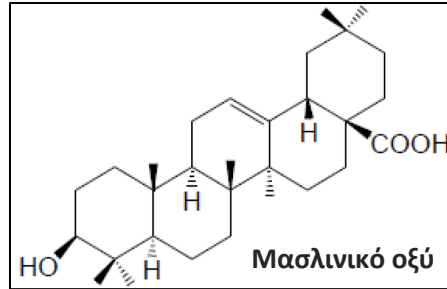
Δυτερπενικές αλκοόλες είναι η φυτόλη (25–595 mg/kg) και η γερανυλγερανιόλη (<50 mg/kg). Χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό δείκτη, χρήσιμου στον εντοπισμό εκχυλισμένου ελαιολάδου ανακατεμένο με παρθένο (Boskou D., 2006).

2.2.6 Τριτερπενικά οξέα

Τα τριτερπενικά οξέα είναι βιολογικά ενεργά συστατικά και βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες στο ελαιόλαδο. Το Ελεανολικό και Μασλινικό οξύ είναι τα κύρια τριτερπενικά οξέα που περιέχονται στα παρθένα ελαιόλαδα και βρίσκονται στην επιδερμίδα της ελιάς. Επίσης, σε ορισμένες ποικιλίες μπορεί να περιέχονται και το Ουρσολικό και Βετουλινικό οξύ. Ο κυριότερος παράγοντας που επηρεάζει την ποσότητα των τριτερπενικών οξέων στο ελαιόλαδο είναι η οξύτητα του.

Στα έξτρα παρθένα ελαιόλαδα η ποσότητα σε τριτερπενικά οξέα είναι ανάμεσα στα 40-185 mg/kg. Στα παρθένα ελαιόλαδα με οξύτητα μεγαλύτερη του 1.0% έχουν βρεθεί ποσότητες σε τριτερπενικά οξέα μεγαλύτερες του 300 mg/kg και στα εκχυλισμένα ελαιόλαδα πάνω από 2400 mg/kg. Κατά την διαδικασία του χημικού ραφινάρισματος τα τριτερπενικά οξέα καταστρέφονται εντελώς και κατά το φυσικό ραφινάρισμα επέρχεται μείωση κατά 50-60% (Boskou D., 2006).





Σχήμα 2.7: Χημικοί τύποι του ελαιανολικού, ουρσολικού και μασλινικού οξέος (Zibera et al. 2017).

2.2.7 Βιταμίνες

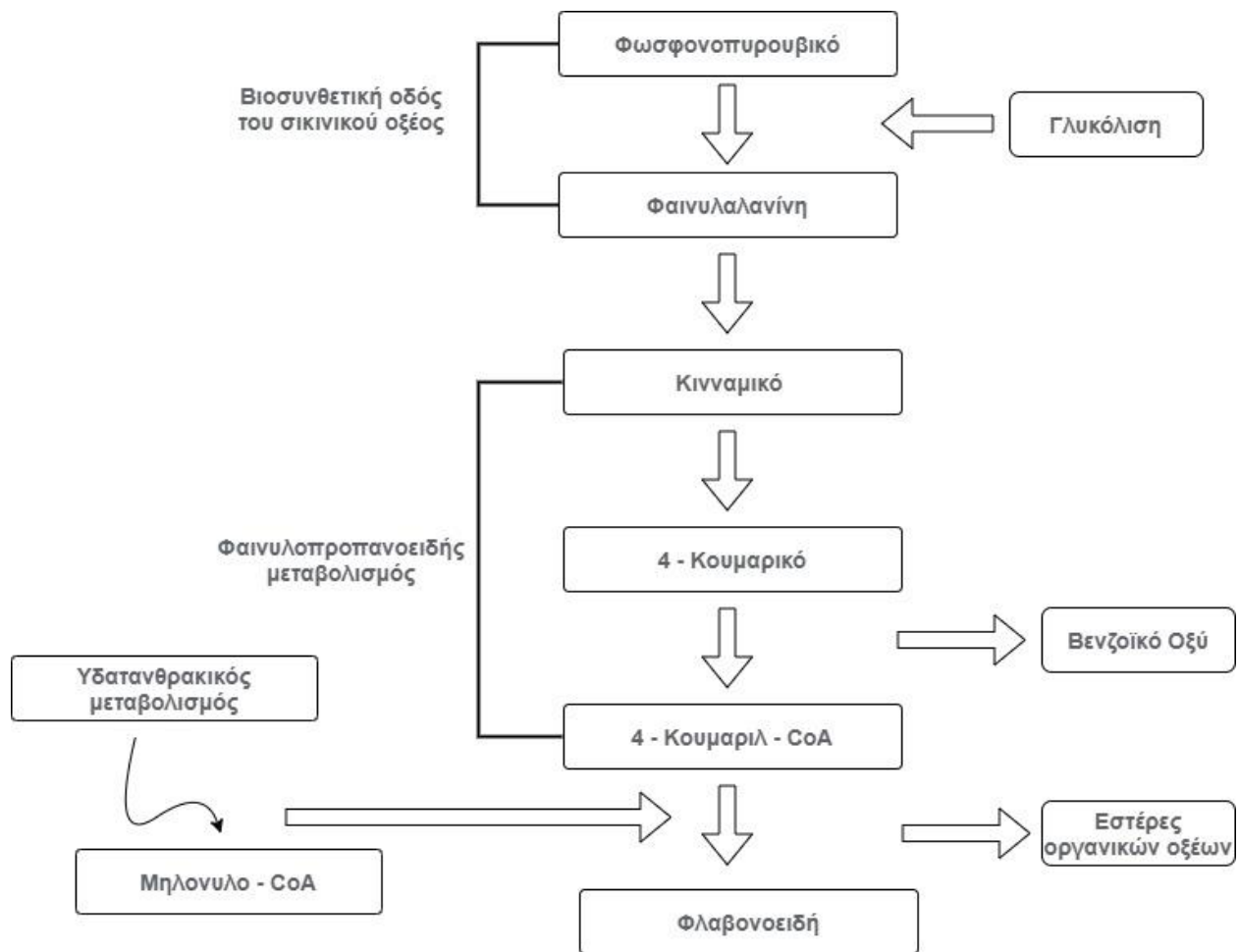
Οι βιταμίνες είναι ουσίες απαραίτητες, σε μικρές ποσότητες, για την ομαλή λειτουργία και ανάπτυξη του οργανισμού. Η ανεπαρκής παρουσία των βιταμινών στον οργανισμό προκαλεί ορισμένες ασθένειες που είναι γνωστές ως αβιταμινώσεις. Οι βιταμίνες που απαντώνται στο ελαιόλαδο είναι η βιταμίνη E και η προβιταμίνη A (β – καροτένιο).

3. ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

3.1 Ορισμός φαινολικών ουσιών

Φαινόλες ονομάζονται οι ενώσεις που περιέχουν τουλάχιστον ένα βενζολικό δακτύλιο και ένα ή περισσότερα υδροξύλια στο βενζολικό δακτύλιο. Μπορεί να είναι απλές φαινόλες (με ένα βενζολικό δακτύλιο), φαινολικά οξέα, φλαβονοειδή ή φαινολικές αλκοόλες (Κυριτσάκης Απ., 2007).

Σύμφωνα με τους Ryan και Roberts (1998) ο παραπάνω ορισμός δεν είναι ικανοποιητικός αφού σε αυτές περιέχονται και άλλες ενώσεις όπως η οιστρονή η γυναικεία σεξουαλική ορμόνη (η οποία έχει προέλευση τερπενοειδούς). Για τον λόγο αυτό ένας ορισμός που έχει ως προέλευση την μεταβολική διαδικασία είναι προτιμότερος (Σχήμα 3.1). Έτσι φαινόλες είναι οι ουσίες οι οποίες προέρχονται από την βιοσυνθετική οδό του σικινικού οξέος και τον φαινυλοπροπανοειδή μεταβολισμό.



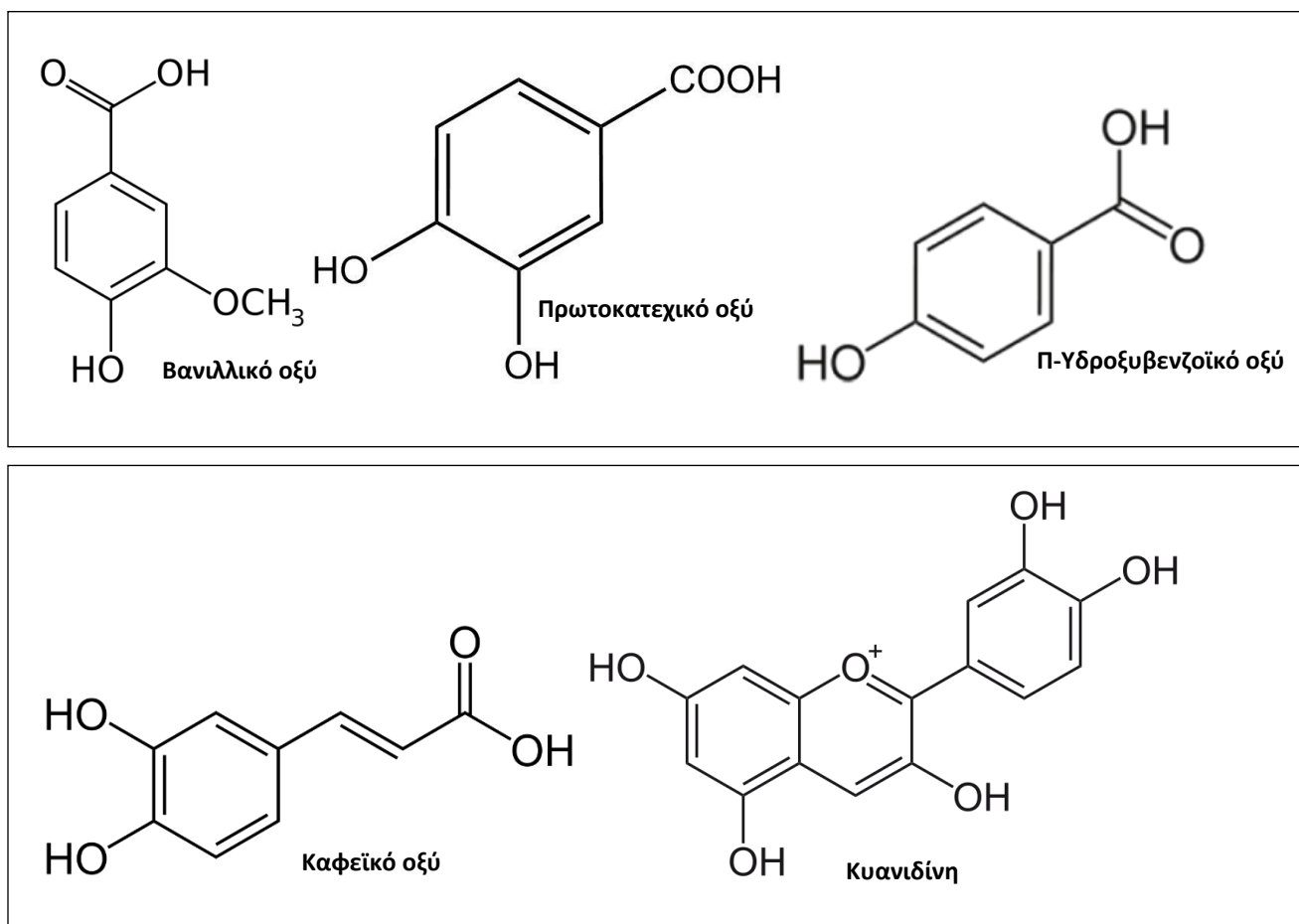
Σχήμα 3.1: Μεταβολικοί οδοί που οδηγούν στην δημιουργία φαινολικών συστατικών (Ryan D., Robards K., 1998).

3.2 Οι φαινολικές ενώσεις του ελαιόκαρπου

Οι φυτικές φαινόλες έχουν ταξινομηθεί σε 15 κύριες ομάδες που διακρίνονται από τον αριθμό των συστατικών ατόμων άνθρακα σε σύνδεση με τη δομή του βασικού φαινολικού σκελετού. Το εύρος των γνωστών φαινολικών είναι επομένως τεράστιο, αλλά από τις διάφορες ομάδες μόνο τα βενζοϊκά οξέα, τα κινναμικά οξέα, τα φλαβονοειδή και τα ιριδοειδή (Πίνακας 3.1) έχουν μεγάλη σημασία στις ελιές.

Κύριες ομάδες των φυτικών φαινολικών συστατικών στις ελιές			
Αριθμός ατόμων C	Βασικός σκελετός	Κλάση	Παράδειγμα
7	C ₆ – C ₁	Βενζοϊκά οξέα	p-Υδροξυβενζοϊκό Οξύ Βανιλικό οξύ Πρωτοκατεχικό Οξύ
9	C ₆ – C ₃	Υδροξυκιναμικό Οξύ	Καφεϊκό Οξύ
15	C ₆ – C ₃ – C ₆	Φλαβονοειδή Ανθοκυάνες Φλαβονοειδείς Γλυκοζίτες	Κυανιδίνη Ρουτίνη
-		Ιριδοειδή	Ελευρωπαΐνη Λιγκστροσίδη
n		Λιγνίνες Τανίνες	

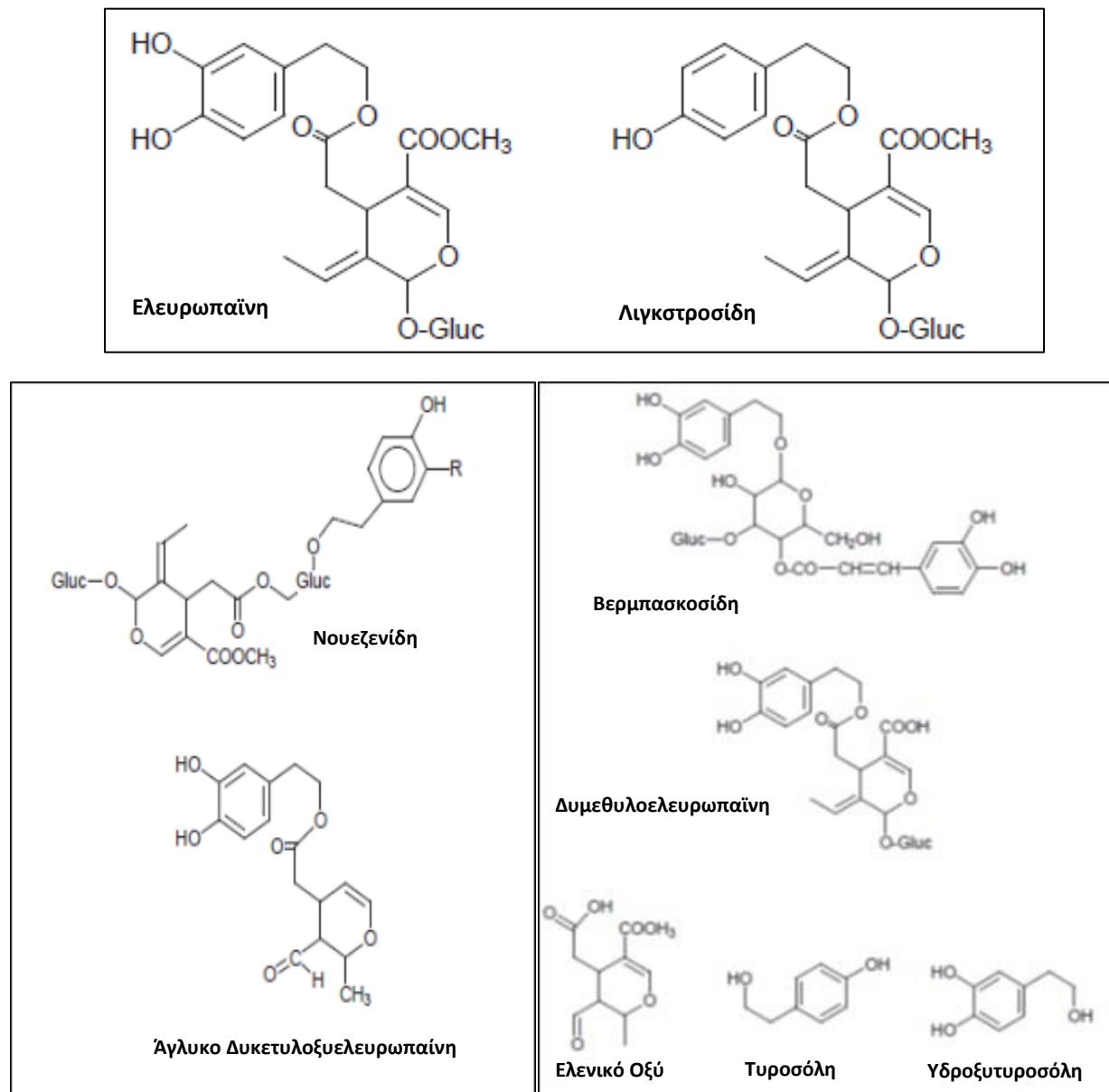
Πίνακας 3.1: Κύριες ομάδες των φυτικών φαινολικών συστατικών στις ελιές (Ryan D., Robards K., 1998).



Σχήμα 3.2: Χημικές δομές μερικών φυτικών φαινολικών συστατικών στις ελιές (Ryan D., Robards, 1998, Κυριτσάκης Απ., 2007).

Επιπρόσθετη πολυπλοκότητα στη δομή προκύπτει επειδή ορισμένες φαινολικές ουσίες σχηματίζουν ο-γλυκοσίδια τα οποία δεσμεύονται σε μία ή περισσότερες από τις υδροξύ-ομάδες του σάκχαρου. Η γλυκόζη είναι το πιο συχνά απαντόμενο σάκχαρο συνδεδεμένο με την ραμνόζη και τον δισακχαρίτη ενώ απαντάται επίσης με την ρουτινόζη (6-O-α-L-ραμνόζηλ-δ-γλυκόζη). Ακόμα παρατηρείται περιστασιακά ακυλίωση των γλυκοσιδίων κατά την οποία ένα ή περισσότερα υδροξύλια των σακχάρων εστεροποιείται με οξύ, όπως το οξικό ή το φερουλικό οξύ.

Οι φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στις ελιές παρατίθενται στον Πίνακα 3.2 ενώ μερικές αντιπροσωπευτικές χημικές δομές στο παρακάτω Σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3: Χημικές δομές των φαινολικών ενώσεων Ελευρωπαΐνη, Λιγκστροσίδη, Νουεζενίδη, Άγλυκο Δυκετυλοελευρωπαΐνη, Δυμεθυλοελευρωπαΐνη, Ελενικό Οξύ, Τυροσόλη, Υδροξυτυροσόλη (Ryan D., Robards K., 1998).

<i>Φαινολικά Συστατικά</i>	<i>Φύλλα</i>	<i>Πορήνας</i>	<i>Πολτός</i>	<i>Ελαιόλαδο</i>	<i>Μοριακό Βάρος</i>
Απιγενίνη	16		16 (απούσα)		270
Απιγενίνη – 7 - γλυκοσίδη	26,32		26,44		
Καφεϊκό Οξύ	26		(18),26	27,28,37,38, 40,41	180
Χλωρογενικό Οξύ	21				180
Κιναμικό Οξύ				27,28,29,37, 41	148
Κορνοσίδη			39		316
ο – Κουμαρικό Οξύ			17	40,41	164
ρ – Κουμαρικό Οξύ	26		17,18,26,35	20,27,28,29, 31,32	164
Κυανιδικό – 3 – γλυκοσίδη	26		26,44		
Δυμεθυλολεωρωπαΐνη	26		24,26,43		526
Ελενολικό Οξύ	26		26	30	242
Ελενολικό Οξύ Γλυκοσίδη			(35),43	36	
Φερουλικό Οξύ			17	20,28,37,41	194
Γαλλικό Οξύ			17	36	170
(Αλλεριδόνη)			39		154
Εσπεριδίνη	26		26		610
Ομοβανιλικό Οξύ				38	182
ρ – Υδροξυβενζοϊκό Οξύ				39,41	138
ρ – Υδροξυφενυλοοξικό Οξύ			22	39,39,40	152
Υδοξυτυροσόλη	7,26		18,26	28,30,31,32, 36,38	154
Λιγκαστροσίδη	6,7,39,46		34		524
Λουτεΐνη	16,21		16		286
Λουτεΐνη – 7 – γλυκοσίδη	21,26,32		9,19,26,35,44		
Λουτεΐνη – 7 – ρουτινισίδη 32					
Νουεζενίδη		23			
Νουεζενίδη ελαιοσίδη		23			
Ελευρωπαΐνη	6,7,16,26, ,32		9,16,18,19,25	28,30,41	540
Ελαιοσίδη και Ελευροσίδη	6,7				
Πρωτοκατεχικό Οξύ				40,41	154
Κουερσετίνη	16		16		302
Κουερσετίνη – 3 - ρουτινισίδη	21		9,35,44		610
Σαλιδροσίδη		23,39			
Σιναπικό Οξύ				28,29	224
Συριγγικό Οξύ			17	20,27,28,29, 40	198
Τυροσόλη			17,39	27,28,29,31, 36,38	138
Τυροσόλη Γλυκοδίδη			39		300
Βανιλικό Οξύ			17,18	20,27,28,29, 31,32	168
Βερατρικό Οξύ			22		
Βερμπασκοσίδη			9,18,19,35		624

Πίνακας 3.2: Βιβλιογραφική έρευνα των φαινολικών συστατικών που βρέθηκαν στον ελαιόκαρπο (Ryan D., Robards K., 1998).

3.3 Ο ρόλος των φαινολικών ουσιών στο δένδρο της ελιάς και στον ελαιόκαρπο

Σχεδόν όλες οι φαινολικές ενώσεις διαθέτουν πολλές βιολογικές και χημικές ιδιότητες όπως η ικανότητα απομάκρυνσης τόσο των ενεργών ειδών οξυγόνων όσο και των ηλεκτρόφιλων χημικών ειδών, η ικανότητα αναστολής της νιτροποίησης και της χηλικής δέσμευσης μεταλλικών ιόντων, η δυνατότητα αυτοοξειδωσης και η ικανότητα διαμόρφωσης της δραστηριότητας ορισμένων κυτταρικών ενζύμων.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η φαινολική λειτουργία μπορεί να σχετίζεται με τον πρωτογενή μεταβολισμό. Μερικές φαινόλες επιδρούν στην ανάπτυξη των ελαιόδεντρων, ενώ άλλες προστατεύουν τα πιο ευάλωτα συστατικά των κυττάρων από τη φωτοοξειδωση από το υπεριώδες φως λόγω της ισχυρής τους υπεριώδους απορρόφησης. Ως εκ τούτου, οι φαινόλες παίζουν βασικό ρόλο στη διατήρηση του ελαιόκαρπου. Σε γενικές γραμμές, ωστόσο, η αναζήτηση της χρησιμότητας για αυτές τις ενώσεις επικεντρώθηκε στην αλληλεπίδραση μεταξύ του φυτού και άλλων ζωντανών οργανισμών. Έτσι πλέον οι φαινολικές ουσίες της ελιάς αναγνωρίζονται για την αντιμικροβιακή τους δράση, τις μαλακιοκτόνες ιδιότητες, τον αποτρεπτικό ρόλο τους στην προσβολή του δάκου και σε άλλες παρασιτικές επιδρομές (Ryan D., Robards K., 1998).

Ο ρόλος τους στην ανθεκτικότητα στις ασθένειες είναι γνωστός. Οι φυτοαλεξίνες έχουν οριστεί ως οι ενώσεις που παράγονται μετά από μόλυνση υπό την επίδραση δύο μεταβολικών συστημάτων, εκείνης του ξενιστή και αυτού του παρασίτου, και που είναι ανασταλτικές για το παράσιτο. Οι περισσότερες αναφορές της βιβλιογραφίας ασχολούνται με το ρόλο των φυτοαλεξινών στην αντοχή σε ασθένειες που προκαλούνται από μύκητες, ενώ λιγότερες σχετίζονται με τη συσσώρευση φυτοαλεξίνης ως αντίσταση σε ασθένειες που προκαλούνται από βακτήρια. Επίσης έχει αναφερθεί η ελάχιστη ανασταλτική συγκέντρωση αρκετών απλών και πολύπλοκων φαινολικών ουσιών που βρίσκονται στα φρούτα της ελιάς έναντι τεσσάρων παθογόνων βακτηρίων. Το καφεϊκό οξύ ήταν ο πιο αποτελεσματικός παράγοντας ενώ και η ελευρωπαΐνη, το κύριο φαινολικό συστατικό των ελιών παρουσίασε επίσης βακτηριοκτόνο δράση. Μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 1960, έγινε φανερό ότι οι φυτοαλεξίνες παρήχθησαν όχι μόνο ως απόκριση στη μόλυνση αλλά και ως απάντηση σε διάφορες μορφές φυσιολογικού στρες. Μια κοινή απόκριση των φυτικών κυττάρων στο στρες, το οποίο μπορεί να προήλθε από τραυματισμό, μόλυνση ή πρόκληση, είναι η ενσωμάτωση των φαινολοπροπανοειδών στο κυτταρικό τοίχωμα. Παρόλα αυτά ο ακριβής ρόλος της ενίσχυσης των κυτταρικών τοιχωμάτων με πολυφαινόλες για την προστασία των φυτών είναι ανεπαρκής λόγω της περιορισμένης αναλυτικής γνώσης και της πολυπλοκότητας της αρχιτεκτονικής των κυτταρικών τοιχωμάτων (Ryan D., Robards K., 1998).

3.4 Οι πιο σημαντικές φαινολικές ουσίες του ελαιολάδου

Οι φαινολικές ενώσεις που περιέχονται συνήθως στο ελαιόλαδο είναι σε ελεύθερη και δεσμευμένη μορφή η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη με την τελευταία να παρουσιάζει αξιόλογη αντιοξειδωτική δράση. Εκτός από τις δύο αυτές φαινολικές ενώσεις στο ελαιόλαδο έχουν ανιχνευθεί και φαινολικά οξέα, όπως το καφεϊκό, το πρωτοκατεχικό κ.α.. Η τυροσόλη απαντά σε ελεύθερη μορφή σχεδόν σε όλα τα ελαιόλαδα.

Τόσο η τυροσόλη όσο και η υδροξυτυροσόλη πιστεύεται ότι προέρχεται από την υδρόλυση διαφόρων σεκοϊριδοειδών, όπως είναι η ελευρωπαΐνη. Τα υδροξυβενζοϊκά και τα υδροξυκιναμμικά οξέα (φαινολικά οξέα) προέρχονται από την αποικοδόμηση των φλαβονοειδών (ανθοκυάνες, φλαβόνες), οι οποίες απαντούν σε σημαντικές συγκεντρώσεις ιδίως στον ώριμο ελαιόκαρπο.

Οι φαινόλες είναι από τα σημαντικότερα συστατικά του μη σαπωνοποιήσιμου κλάσματος του ελαιολάδου. Τα μη σαπωνοποιήσιμα συστατικά μειώνονται κατά τον χρόνο αποθήκευσης του ελαιολάδου. Ιδιαίτερη μείωση παρατηρείται στα καρτενοειδή και στις συνολικές φαινόλες μετά από 12 μήνες αποθήκευσης. Από τις φαινολικές ενώσεις οι πιο σταθερές είναι οι λιγνίνες (Κυριτσάκης Απ., 2007).

3.5 Ο ρόλος των φαινολικών ουσιών στο ελαιόλαδο

Οι φαινόλες ως πολικές ενώσεις είναι κατά κανόνα υδατοδιαλυτές, ελάχιστα λιποδιαλυτές και παρουσιάζουν έντονη αντιοξειδωτική δράση. Λόγω της αντιοξειδωτικής τους δράσης συμβάλλουν στην παρεμπόδιση ή την επιβράδυνση της οξειδωσης των ελαίων. Η εισαγωγή στο μόριό της δεύτερης ή τρίτης φαινολικής υδροξυλικής ομάδας αυξάνει σε ανάλογο βαθμό με την αντιοξειδωτική δράση (Κυριτσάκης Απ., 2007).

Οι ποσότητα των φαινολικών ουσιών διαφέρει από ελαιόλαδο σε ελαιόλαδο. Έχει αναφερθεί μεγάλο εύρος τιμών (50 – 1000 mg/kg) αλλά συνήθως οι τιμές είναι μεταξύ 100 και 300 mg/kg.

Οι φαινόλες παίζουν σημαντικό ρόλο στην γεύση και στην χημική σταθερότητα του ελαιολάδου. Όταν η περιεκτικότητα τους ξεπεράσει τα 300 mg/kg το ελαιόλαδο μπορεί να περιέχει πικρή γεύση. Ο σχηματισμός της 4-βινυλφαινόλης από το p-κουμαρικό οξύ με την αποκαρβοξυλίωση ή την παρουσία των εστέρων κινναμικού οξέως μπορεί επίσης να συμβάλλει αρνητικά στην γεύση του ελαιολάδου. Ωστόσο η υψηλή περιεκτικότητα σε φαινόλες συμβάλλει στον χρόνο ζωής του ελαιολάδου ενώ όπως αναφέρθηκε υπάρχει συσχετισμός μεταξύ της χημικής σταθερότητας και της περιεκτικότητας σε φαινόλες. Μεταξύ των ποικίλων φαινολικών ουσιών τα οποία δοκιμάστηκαν για την συμβολή τους στην αντιοξειδωτική ικανότητα η υδροξυτυροσόλη βρέθηκε να είναι η πιο σημαντική. Πιο συγκεκριμένα βρέθηκε ότι η συγκέντρωση της υδροξυτυροσόλης είναι υψηλά συσχετισμένη με την χημική σταθερότητα του ελαιολάδου (Boskou et al., 2005).

3.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τις φαινολικές ουσίες

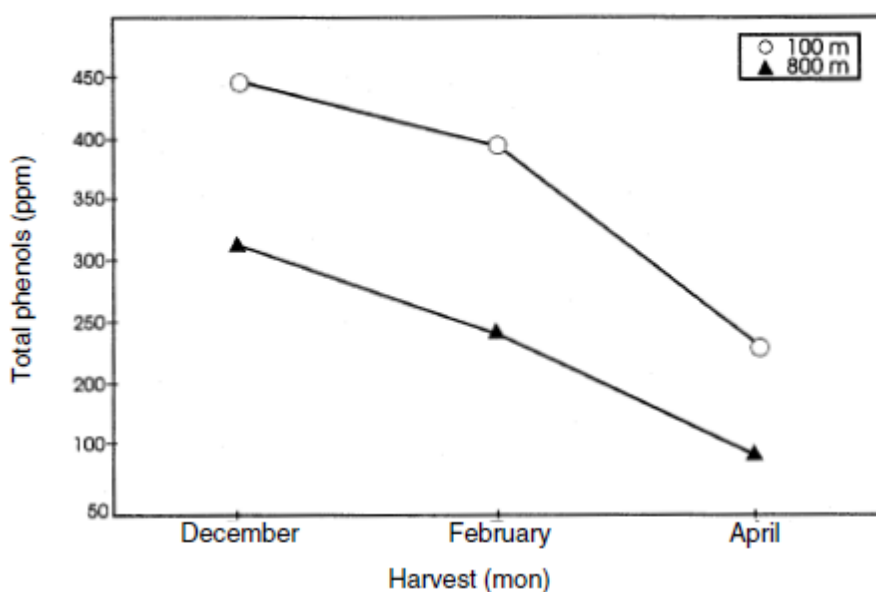
Η συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών που απαντούν στο παρθένο ελαιόλαδο εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες. Αυτοί είναι:

- ✓ Η ποικιλία του ελαιοκάρπου.
- ✓ Οι καλλιεργητικές φροντίδες.
- ✓ Οι περιβαλλοντικοί παράγοντες.
- ✓ Ο βαθμός ωριμότητας του ελαιοκάρπου.

- ✓ Οι συνθήκες διατήρησης του ελαιοκάρπου πριν από την επεξεργασία στο ελαιουργείο.
- ✓ Ο τύπος του ελαιουργείου.
- ✓ Οι συνθήκες (θερμοκρασία, ποσότητα νερού) που εφαρμόζονται στο ελαιουργείο.

Για παράδειγμα έχει παρατηρηθεί ότι οι μικρόκαρπες ποικιλίες χαρακτηρίζονται από υψηλά επίπεδα ελευρωπαϊνης και χαμηλά βερμασκοειδή ενώ οι μεγαλόκαρπες ποικιλίες χαρακτηρίζονται από χαμηλά επίπεδα ελευρωπαϊνης και υψηλά βερμασκοειδή (Boskou et al., 2005).

Το υψόμετρο όπου καλλιεργούνται τα ελαιόδενδρα επηρεάζει το συνολικό φαινολικό φορτίο του καρπού. Έχει παρατηρηθεί ότι το χαμηλό υψόμετρο δίνει υψηλότερο φαινολικό φορτίο (Σχήμα 3.4). Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι σε χαμηλότερα ύψη επικρατούν υψηλότερες θερμοκρασίες που αυξάνουν την βιοσύνθεση των υδατανθράκων και των ακυλικών πλεγματών και περαιτέρω των πολυφαινολών (Κυριτσάκης Απ., 2007).



Σχήμα 3.4: Η επίδραση του υψομέτρου στην ποσότητα των φαινολών του ελαιοκάρπου (Kiritsakis A., 1998)

Κατά την διάρκεια της ωρίμανσης τα επίπεδα της ελευρωπαϊνης μειώνονται για να φθάσουν στο ελάχιστο ποσοστό τους στους πλήρως ώριμους καρπούς. Την ίδια στιγμή η διμεθυλ-ελευρωπαϊνη αντικαθιστά την ελευρωπαϊνη στις ίδιες περίπου ποσότητες. Επίσης τα επίπεδα σε υδροξυτυροσόλη μεταβάλλονται κατά την διάρκεια ωρίμανσης του καρπού (Boskou et al., 2005).

Συνθήκες μη σωστής αποθήκευση (αποθήκευση σε μη αεριζόμενο χώρο, τσουβάλια και σε υψηλές θερμοκρασίες κάτω από τον ήλιο, για μεγάλο χρονικό διάστημα κτλ.) του ελαιοκάρπου συντελεί στην μείωση των φαινολικών συστατικών (Πίνακας 3.3).

Ποικιλία ελιάς	Ημερομηνία παραγωγής ελαιολάδου	Οργανοληπτική αξιολόγηση	Ελεύθερα Οξέα (%) (ως ολεϊκό οξύ)	Τιμή υπεροξειδίων/ mequiv. O ₂ kg ⁻¹	Trans – εξ – 2 – ενάλη (ppm)	Ισοαμλική αλκοόλη (ppm)	Ολικές αλκοόλες (ppm)	Ολικές φαινόλες (ppm)
DRITTA	Nov. 16	7,1	0,45	7,0	279,5	4,5	45,8	578,6
	Nov. 20	6,2	0,73	12,0	175,3	33,1	57,2	172,1
	Nov. 23	5,4	1,21	10,5	62,4	56,0	115,2	130,8
	Nov. 28	3,8	3,25	10,5	3,3	85,6	187,6	32,2
	Dec. 07	3,6	7,27	17,1	1,0	96,8	256,0	-
LECCINO	Nov. 17	7,0	0,33	4,2	924,2	1,7	10,8	703,7
	Nov. 20	6,5	0,36	11,1	450,9	7,4	24,9	484,5
	Nov. 23	6,0	0,36	11,2	345,3	9,1	22,9	142,5
	Nov. 28	5,1	1,24	19,1	11,8	45,0	68,5	137,9
	Dec. 07	4,5	4,79	15,0	8,4	66,7	73,6	-

Πίνακας 3.3: Μεταβολή της ποιότητας των ελαιολάδων εξαγόμενων από δυο ποικιλίες ελαιοκάρπου αποθηκευμένα σε τσουβάλια από γιούτα (Ryan D., Robards K., 1998).

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο τα φαινολικά συστατικά κατά το μεγαλύτερο ποσοστό τους είναι υδατοδιαλυτά. Κατά την επεξεργασία του ελαιοκάρπου στο ελαιουργείο είναι δυνατό να απομακρυνθεί μεγάλο μέρος των φαινολικών ουσιών με τα απόνερα. Επομένως συνίσταται λογική χρήση του νερού στο ελαιουργείο ώστε να παραμένουν ποσότητες φαινολών και στο ελαιόλαδο.

Ελαιόλαδα που είχαν παραληφθεί με μηχανικά μέσα (εφαρμογή υδραυλικής πίεσης ή φυγοκέντρησης) παρουσίασαν μικρότερη αντοχή στην οξείδωση απ' ότι ελαιόλαδα που η παραλαβή τους είχε γίνει με την χρήση διαλύτη, εξαιτίας της μεγαλύτερης περιεκτικότητας των τελευταίων σε ολικές φαινόλες. Πιο συγκεκριμένα αυτά που είχαν παραληφθεί με πίεση περιείχαν ολικές φαινόλες σε επίπεδα 50–157 mg/kg, ενώ αυτά που είχαν παραληφθεί με εκχύλιση περιείχαν συνολικές φαινόλες 321–574 mg/kg. Ελαιόλαδο που είχε παραληφθεί με φυγοκέντρηση βρέθηκε να περιέχει ολικές φαινόλες σε συγκέντρωση 120 mg/kg (Κυριτσάκης Απ., 2007).

3.7 Ο ρόλος των φαινολικών ουσιών στην υγεία του ανθρώπου

Η μεσογειακή διατροφή είναι πλούσια σε λαχανικά, δημητριακά, φρούτα, ψάρια, γάλα, κρασί και ελαιόλαδο και έχει ευεργετικές ιδιότητες στην βιολογική λειτουργία του οργανισμού. Επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει χαμηλότερη συχνότητα αθηροσκλήρωσης, καρδιαγγειακών παθήσεων και ορισμένων ειδών καρκίνου στην περιοχή της Μεσογείου. Το ελαιόλαδο είναι η κύρια πηγή λίπους και τα υγιή αποτελέσματα της μεσογειακής διατροφής μπορούν να αποδοθούν όχι μόνο στην υψηλή σχέση μεταξύ ακόρεστων και κορεσμένων λιπαρών οξέων στο ελαιόλαδο, αλλά και στην αντιοξειδωτική ιδιότητα των φαινολικών ενώσεων. Οι κύριες φαινολικές ενώσεις, η υδροξυτυροσόλη και η ελευρωπαΐνη, που δίνουν στο έξτρα παρθένο ελαιόλαδο την πικρή, πικάντικη γεύση, έχουν ισχυρή αντιοξειδωτική δράση τόσο in vivo όσο και in vitro (Tripoli E., 2005).

Τα τελευταία χρόνια οι μελέτες των επιπτώσεων των φαινολικών συστατικών στην υγεία του ανθρώπου έχουν πληθύνει. Τα θετικά αποτελέσματα των ερευνών (Πίνακας 3.4) είχαν ως αποτέλεσμα το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο να μπορεί να συμπεριληφθεί στον κανονισμό με αριθμό 432/2012 της Ευρωπαϊκής

Ένωσης σχετικά με τη θέσπιση καταλόγου επιτρεπόμενων ισχυρισμών υγείας που διατυπώνονται για τα τρόφιμα, εξαιρουμένων όσων αφορούν τη μείωση του κινδύνου εκδήλωσης ασθένειας και την ανάπτυξη και υγεία των παιδιών. Πιο συγκεκριμένα αναφέρεται ότι οι πολυφαινόλες ελαιόλαδου συμβάλλουν στην προστασία των λιπιδίων του αίματος από το οξειδωτικό στρες. Ο ισχυρισμός μπορεί να χρησιμοποιείται μόνο για το ελαιόλαδο το οποίο περιέχει τουλάχιστον 5 mg υδροξυτυροσόλης και παραγώγων της (π.χ. σύμπλοκο ελευρωπαίνης και τυροσόλης) ανά 20 g ελαιολάδου. Για να χρησιμοποιηθεί ο ισχυρισμός αυτός, θα πρέπει να παρέχεται στον καταναλωτή η πληροφορία ότι τα ευεργετικά αποτελέσματα εξασφαλίζονται με την ημερήσια πρόσληψη 20 g ελαιολάδου (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:02012R0432-20150127&qid=1429875618515&from=EL>).

Μεγάλη προσπάθεια ανάδειξης των ευεργετικών ιδιοτήτων του ελαιολάδου στην υγεία του ανθρώπου γίνονται και στην Ελλάδα μέσω έργων χρηματοδοτούμενων από το Ευρωπαϊκό ταμείο περιφερειακής ανάπτυξης με πολύ θετικά αποτελέσματα για τα Ελληνικά ελαιόλαδα (<https://aristoleo.com/el/blog/>).

Θα πρέπει τέλος να σημειωθεί ότι τα δεδομένα αυτά σίγουρα δίδουν άλλη δυναμική στο ελαιόλαδο στην παγκόσμια αγορά βρώσιμων ελαίων ενώ οι προσπάθειες των Ελλήνων παραγωγών και ιδιοκτητών ελαιотριβείων θα μπορούσαν να κινηθούν και προς αυτήν την κατεύθυνση που είναι η παραγωγή υψηλής ποιότητας με υψηλές φαινολικές ουσίες ελαιόλαδα.

Πολυφαινολικό συστατικό	Μηχανισμός δράσης	Ευεργετική επίδραση στην ανθρώπινη υγεία
Ελευρωπαίνη, Υδροξυτυροσόλη, καφεϊκό οξύ, πρωτοκατεχικό οξύ και 3,4 – διδροξυ – φαινυλεθανολ – ελενολικό οξύ	Αναστολή της LDL οξειδωσης in vitro και in vivo, αναστολή της HMG – CoA αναγωγής, αναστολή της θρομβοξάνης B ₂ και κατά συνέπεια την συσσωμάτωση αιμοπεταλίων	Πρόληψη καρδιαγγειακών παθήσεων
Σεκοριδοειδή (Υδροξυτυροσόλη και τυροσόλη) και λιγνίνες	Αναστέλλει την δραστηριότητα της οξειδάσης ξανθίνης και την μείωση του σχηματισμού υπεροξειδίων. Οι λιγνάνες δρουν ως αντι – οιστρογόνα και αυξάνουν τη σεξουαλική ορμονική σύνδεση της σφαιρίνης	Πρόληψη καρκινικών όγκων
Υδροξυτυροσόλη και άλλες πολυφαινόλες	Ανασταλτική δράση στην κυκλο-οξυγενάση και την λιπο-οξυγενάση, μείωση του σχηματισμού προ-φλεγμονωδών μορίων όπως θρομβοξάνη B ₂ και λευκοτριένιο B ₄	Αντιφλεγμονώδης δραστηριότητα
Ελευρωπαίνη, βερμπασκοειδή (υδροξυτυροσόλη και τυροσόλη)	Αναστολή της ιογενούς και βακτηριακής ανάπτυξης και δραστηριότητας	Αντιμικροβιακή και αντική δράση

Πίνακας 3.4: Βιολογικές ιδιότητες των φαινολικών συστατικών του ελαιολάδου (Tripoli E., 2005).

4. ΠΤΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

4.1 Γενικά

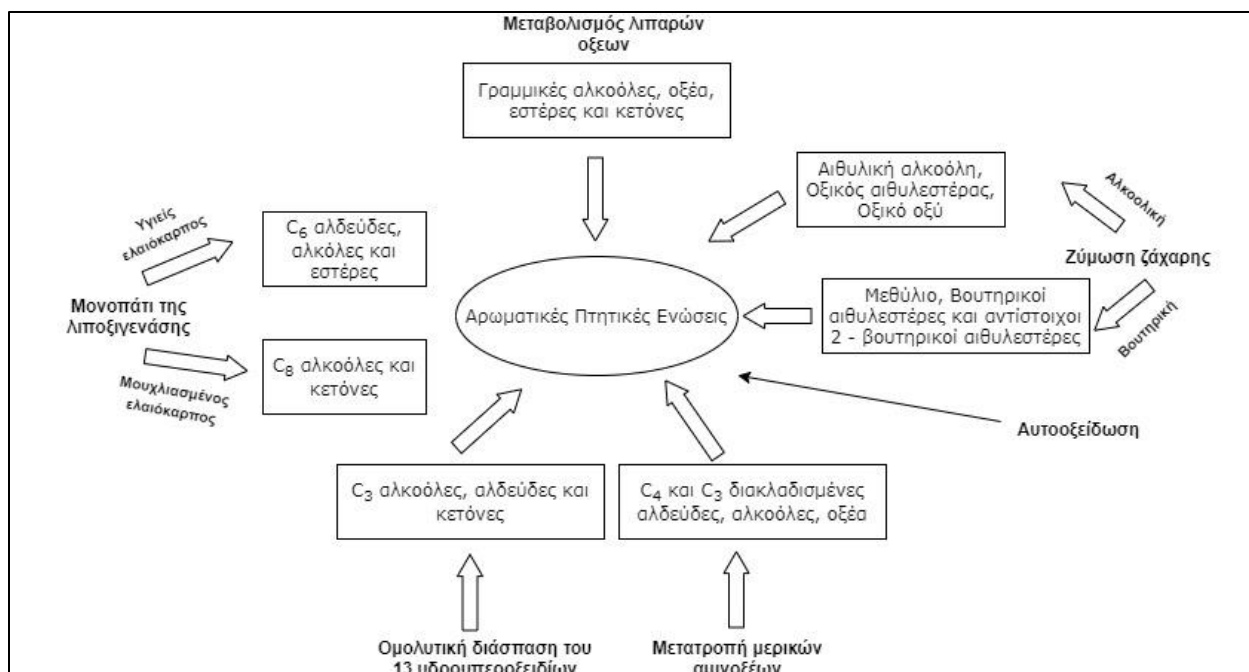
Όταν ο ελαιόκαρπος συγκομίζεται στο βέλτιστο στάδιο ωρίμανσης και υποβάλλεται σε σωστή επεξεργασία, λαμβάνεται ελαιόλαδο με μια χαρακτηριστική λεπτή και μοναδική γεύση. Μερικές καλλιέργειες ελιάς παράγουν λάδι με καλύτερη ποιότητα γεύσης από άλλες. Το ελαιόλαδο, το οποίο αποτελεί βασικό συστατικό της Μεσογειακής κουζίνας για χιλιάδες χρόνια, έχει γίνει πιο δημοφιλές από ποτέ στις Ηνωμένες Πολιτείες, τον Καναδά και σε άλλες χώρες. Η αύξηση της κατανάλωσης ελαιολάδου διεθνώς σχετίζεται με την αναγνωρισμένη μοναδική γεύση αλλά και την θρεπτική του αξία. Η θρεπτική του αξία οφείλεται κυρίως στα υψηλά μονοακόρεστα του (το ελαϊκό είναι το κύριο λιπαρό οξύ του ελαιολάδου) και στην παρουσία φαινολών, τοκοφερολών, σκουαλενίου και συστατικών γεύσης. Το ελαιόλαδο είναι ιδιαίτερο μεταξύ όλων των φυτικών ελαίων, εκτός από το σησαμέλαιο, καθώς μπορεί να καταναλωθεί σε ακατέργαστη μορφή, διατηρώντας έτσι όλα τα φυσικά συστατικά (Kiritsakis A., 1998).

Το ξεχωριστό άρωμα και η μοναδική γεύση του ελαιολάδου οφείλονται στην παρουσία ορισμένων πτητικών και μη πτητικών συστατικών, ορισμένα από τα οποία απαντούν σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Περίπου 280 ενώσεις έχουν ανιχνευτεί στο πτητικό κλάσμα των παρθένων ελαιολάδων. Αυτές είναι Υδρογονάνθρακες (80 ενώσεις), Αλκοόλες (45), Αλδεΐδες (44), Κετόνες (26), Οξέα (13), Αιθέρες (5) κ.α. Από τις ενώσεις αυτές 67 έχουν βρεθεί σε επίπεδα μεγαλύτερα από το όριο οσμής και συμβάλλουν στην δημιουργία του αρώματος του παρθένου ελαιολάδου. Από αυτές οι 20 συμβάλλουν στην δημιουργία χαρακτηριστικών της γεύσης του ελαιολάδου (Boskou D., 2006).

Η μέτρηση των οσμών που είναι παρούσες στο ελαιόλαδο πραγματοποιείται με την ανάλυση της αραίωσης του εξαγόμενου αρώματος (Aroma Extract Dilution Analysis, AEDA) και με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας.

4.2 Σχηματισμός και σύνθεση των πτητικών συστατικών του ελαιολάδου

Τα παρθένα ελαιόλαδα υψηλής ποιότητας έχουν μεγάλη ποικιλία πτητικών ενώσεων που παράγεται μέσω των βιογενών μονοπατιών του ελαιοκάρπου και πιο συγκεκριμένα των μονοπατιών λιποξυγενάσης (LOX) και του μεταβολισμού λιπαρών οξέων ή αμινοξέων (Σχήμα 4.1). Εκτός από τη συμβολή πολλών πτητικών ενώσεων, που σχετίζονται με τις αναφερθείσες οδούς, ο ρόλος άλλων ενώσεων, που προέρχονται από διαδικασίες αυτοοξειδωσης, θα πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη στο τελικό άρωμα των ελαιολάδων. Άλλα μεταβολισμένα προϊόντα, που προέρχονται από πιθανές ζυμώσεις, μετατροπή ορισμένων αμινοξέων, ενζυματικές δραστηριότητες μυχλών ή οξειδωτικές διεργασίες, σχετίζονται στενά με την γεύση του παρθένου ελαιολάδου. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.1, διάφορες άλλες ενώσεις, συγκεκριμένα οι καρβονυλικές ενώσεις, οι αλκοόλες, οι εστέρες και οι υδρογονάνθρακες συμβάλλουν και αυτές στο προφίλ αρώματος του ελαιολάδου (Angerosa et al., 2004).



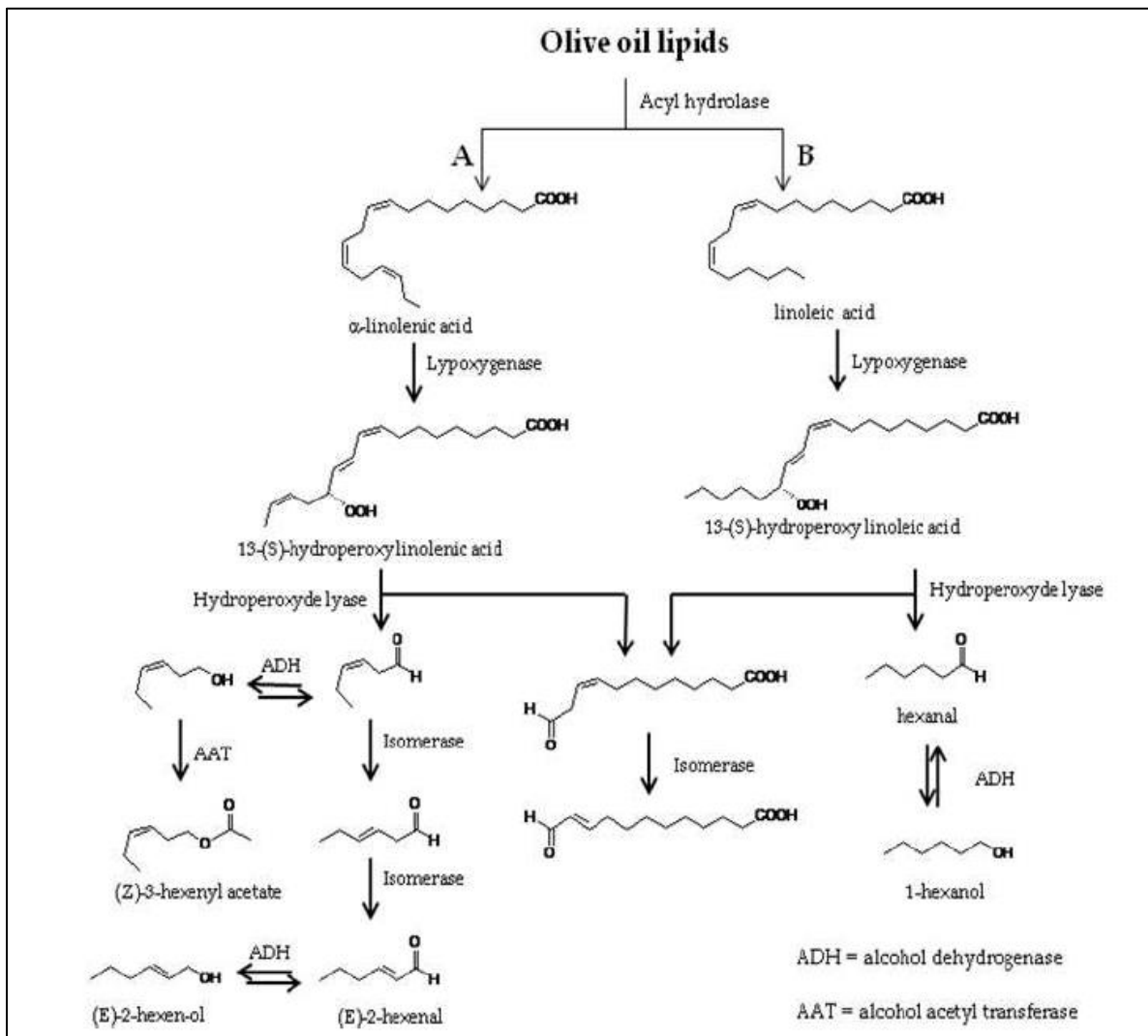
Σχήμα 4.1: Τα κύρια μονοπάτια που εμπλέκονται στο σχηματισμό του πτητικού προφίλ των υψηλής ποιότητας παρθένων ελαιολάδων (Marco D., 2012)

Οι πτητικές ενώσεις, οι οποίες προσδίδουν το άρωμα παρθένου ελαιολάδου, είναι συνήθως χαμηλού μοριακού βάρους (<300 Da), υψηλής πτητικότητας, επαρκής υδατοδιαλυτότητας, αρκετής λιποδιαλυτότητας και έχουν χημικά χαρακτηριστικά κατάλληλα για σύνδεση με συγκεκριμένες πρωτεΐνες (Angerosa et al., 2002).

Κατά τις διαδικασίες σπασίματος και μάλαξης του ελαιοκάρπου παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στην χημική σύσταση του ελαιολάδου η οποία επιτυγχάνεται με την ενεργοποίηση ενζύμων του ελαιοκάρπου λόγω της ενυπάρχουσας διαταραχής των κυτταρικών ιστών. Συνεπώς το μονοπάτι της λιποξυγενάσης ξεκινά με την υδρόλυση των τριγλυκεριδίων και των φωσφολιπιδίων, με τη μεσολάβηση της ακυλοϋδρολάσης (AH), οδηγώντας στην απελευθέρωση λιπαρών οξέων. Οι λιποξυγενάσες, μετά την απελευθέρωσή τους, καθίστανται αμέσως δραστικές και μετασχηματίζουν τα ακόρεστα λιπαρά οξέα, λινολενικό (LnA) και λινελαϊκό (LA), που παράγονται από τη δράση των AH, στα αντίστοιχα 9–και 13–υδροϋπεροξειδία τους, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2. Η επακόλουθη διάσπαση των λιπαρών οξέων 13–υδροϋπεροξειδίων καταλύεται από ειδικές υδροϋπεροξειδικές λυάσες (HPL) και οδηγεί στον σχηματισμό των C₆ αλδεϋδών (Z)–3–εξενάλης και εξανάλης. Η ακόρεστη μορφή της C₆ αλδεϋδης ((Z)-3-εξενάλη) υφίσταται ταχεία ισομερισμό προς το πιο σταθερό (E)–εξ–2–ένιο. Η δράση της αλκοολικής αφυδρογονάσης (ADH), καταλύει την αναστρέψιμη αναγωγή των αλειφατικών C₆ αλδεϋδών στις αντίστοιχες πτητικές αλκοόλες (Benicasa et al., 2003; Angerosa et al., 1998a). Οι αλκοόλες μετατρέπονται περαιτέρω σε εστέρες με την καταλυτική δράση της αλκοόλης ακετυλοτρανσφεράσης, (Kalua et al., 2007). Διάφοροι παράγοντες, όπως η καλλιέργεια και η διαδικασία εξαγωγής, συμπεριλαμβανομένης της θερμοκρασίας λειτουργίας, φαίνεται να παίζουν σημαντικό ρόλο στη βελτίωση της δραστηριότητας της ακετυλοτρανσφεράσης (Salas, 2004). Όταν το υπόστρωμα αποτελείται από το λινολενικό οξύ, το μονοπάτι της λιποξυγενάσης καταλύει, εκτός του σχηματισμού υδροϋπεροξειδίου, και την διάσπασή του μέσω της ρίζας αλκοξυ, αυξάνοντας έτσι τον σχηματισμό

σταθεροποιημένων ριζών πεντ-1,3-διενίου. Αυτές οι ενώσεις μπορούν να υποστούν διμερισμό οδηγώντας στην παραγωγή υδρογονανθράκων C₁₀ (διμερή πεντενίου) ή να αντιδράσουν με μια ρίζα υδροξυλίου που υπάρχει στο μέσο, οδηγώντας σε ενώσεις καρβονυλίου C₅ (Angerosa et al. 1998b, Pizarro et al., 2011). Το πιο σημαντικό κλάσμα πτητικών ενώσεων, υψηλής ποιότητας παρθένων ελαιολάδων, περιλαμβάνει τις ενώσεις C₆ και C₅, και ειδικότερα τις γραμμικές ακόρεστες και κορεσμένες αλδεΐδες C₆. Η παρουσία άλλων πτητικών ενώσεων, όπως της C₇ – C₁₁ μονοακόρεστης αλδεΐδας, C₆ – C₁₀ διενάλες, C₅ διακλαδισμένες αλδεΐδες και αλκοόλες και μερικές C₈ κετόνες, σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις, στο άρωμα του παρθένου ελαιολάδου, σχετίζεται με δυσάρεστες νότες. Η παρουσία ή η έλλειψη ελατωμάτων στο άρωμα των ελαιολάδων σχετίζεται με τη συμβολή των διαφόρων βιοχημικών οδών που εμπλέκονται στον σχηματισμό πτητικών.

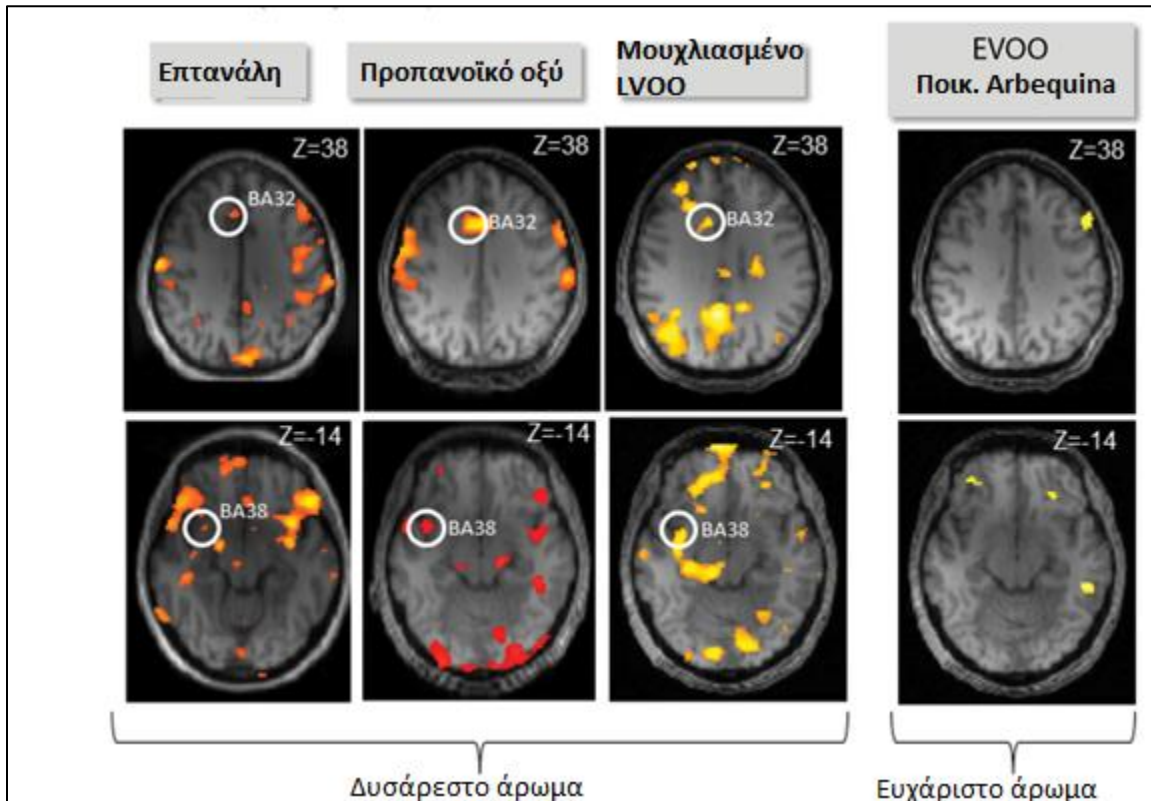
Όταν το πιο κυρίαρχο μονοπάτι είναι το μονοπάτι της λιποξυγενάσης, το άρωμα ελαιολάδου δεν θα είναι ελαττωματικό. Το μονοπάτι αυτό κυριαρχεί στα λάδια υψηλής ποιότητας.



Σχήμα 4.2: Οδός λιποξυγενάσης για τον σχηματισμό των κύριων πτητικών συστατικών (Benincasa et al., 2003).

4.3 Ποια είναι τα πτητικά συστατικά και η επίδρασή τους στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου

Το ελαιόλαδο διαθέτει μια ιδιαίτερα διακριτική γεύση και άρωμα λόγω συγκεκριμένων πτητικών οργανικών ενώσεων, που ανήκουν σε διάφορες χημικές κατηγορίες. Τέτοιες είναι οι αλειφατικοί και αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οι αλειφατικές και τριτερπενικές αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες, αιθέρες, εστέρες και παράγωγα φουρανίου και θειοφαινίου (Kiritsakis et al., 1998). Αυτές οι ενώσεις, που διατηρούνται από το ελαιόλαδο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ελαιοποίησης, διεγείρουν τους ανθρώπινους γευστικούς και οσφρητικούς υποδοχείς δίνοντας την αίσθηση της ισορροπημένης γεύσης του ελαιολάδου με πράσινα και φρουτώδη χαρακτηριστικά. Τέτοιες ενώσεις διεγείρουν τα ελεύθερα άκρα του τερματικού νεύρου που βρίσκονται στον ουρανίσκο και στους γευστικούς οφθαλμούς που προάγουν τις χημικές αισθητικές αντιλήψεις του πικάντικου, της στυπτικότητας και των μεταλλικών ιδιοτήτων. Κατά τη διάρκεια της δοκιμής του ελαιολάδου, η διέγερση του οσφρητικού επιθηλίου, από μεγάλο αριθμό πτητικών ενώσεων μπορεί επίσης να συμβεί εξηγώντας όλες τις άλλες αισθήσεις που αντιλαμβάνονται οι καταναλωτές (Angerosa, 2002).



Σχήμα 4.3: Ενεργοποίηση των κέντρων του ανθρώπινου εγκεφάλου (αξονικές ενεργοποιήσεις) από τα αρώματα έξτρα παρθένου ελαιολάδου, ταγγισμένου ελαιολάδου λαμπάντε και των πτητικών ενώσεων επτανάλης και προπανοϊκού οξέως (Vivancos J. et al, 2016).

Οι κύριες πτητικές ενώσεις του ελαιολάδου που συμβάλλουν στις θετικές ιδιότητες του αρώματος του ελαιολάδου (φρουτώδες, πικάντικο και πικρό) είναι το εξάνιο, η (E)-εξα-2-ενάλη, η εξάνιο-1-όλη και η 3-μεθυλβουτάνη--1-όλη. Οι συγκεντρώσεις τους, εκτός από το την (E)-εξ-2-ενάλη, ποικίλλουν ευρέως,

είναι γενικά πολύ χαμηλές και φτάνουν τα ελάχιστα επίπεδα του ppb. Έτσι, οι πτητικές ενώσεις, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τις περισσότερες αισθητηριακές ιδιότητες των ελαιολάδων, παίζουν σημαντικό ρόλο στην αξιολόγηση της συνολικής ποιότητας του λαδιού που έχει αποφασιστική επίδραση στην αποδοχή του από τους καταναλωτές.

Τα αισθητήρια ελαττώματα σχετίζονται επίσης με την σύνθεση των πτητικών συστατικών του ελαιολάδου και, συνήθως, συνδέονται με χημική οξείδωση και εξωγενή ένζυμα που εμπλέκονται στη μικροβιακή δραστηριότητα. Η χημική οξείδωση είναι υπεύθυνη για το σχηματισμό μη ευχάριστων αρωματικών ενώσεων, όπως η πέντ-2-ενάλη και η επτ-2-ενάλη. Οι αρωματικές ενώσεις που σχετίζονται με δυσάρεστες αισθητήριες νότες μπορούν να συγκεντρωθούν σε πέντε κατηγορίες: ατροχάδο / μούργα, μουχλιασμένο / υγρασία / χωματίλα, κρασώδες – ξυδάτο / όξινο – ξυνό, μεταλλικό και ταγγό (Escuderos et al., 2007). Η υγρασία η οποία διαθέτει την υψηλότερη αισθητηριακή σημασία, σχετίζεται με την παρουσία πτητικών ενώσεων C₈ (π.χ. οκτ-1-εν-3-όλη και σε μικρότερο βαθμό οκτ-1-εν-3-όνη) και λιπαρών λιπαρών αλυσίδων οξέα (Morales et al., 2005). Είναι μια χαρακτηριστική γεύση ελαιολάδου που παράγεται από ελιές μολυσμένες με μύκητες και ζύμες ως αποτέλεσμα ακατάλληλης αποθήκευσης. Η αίσθηση του ατροχάδου/μούργας είναι ένα ελάττωμα που συσχετίζεται με την παρουσία αιθυλ-βουτανοϊκού, προπανοϊκού και βουτανοϊκού οξέος. Πρόκειται για μια χαρακτηριστική γεύση ελαιολάδου από ελιές αποθηκευμένες σε σωρούς που έχουν υποστεί προχωρημένο στάδιο αναερόβιας ζύμωσης (Morales et al. 2005). Επιπλέον, η παρουσία οξικού οξέος, αιθανόλης, 3-μεθυλβουταν-1-όλης και οξικού αιθυλεστέρα συμβάλλει στην δημιουργία της αίσθησης κρασώδους λόγω της ζύμωσης των ελιών. Το τάγγισμα του ελαιολάδου οφείλεται στην οξείδωση του, και χαρακτηρίζεται από την απουσία αλδεϊδών C₆ και αλκοολών που παράγονται από λινολενικό οξύ, την απουσία εστέρων και την παρουσία αρκετών αλδεϊδών με δυσάρεστη οσμή (Morales et al, 1997). Η μεταλλική γεύση σχετίζεται με έλαια που έχουν παρατεταμένη επαφή με μεταλλικές επιφάνειες, κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, και χαρακτηρίζεται από την παρουσία πεντ-1-εν-3-όνης. Αυτή η κετόνη έχει προταθεί ως χρήσιμος δείκτης του συγκεκριμένου ελαττώματος. Η εμφάνιση της πεντ-1-εν-3-όνης συσχετίζεται επίσης θετικά με την πικρή και πικάντικη γεύση, ενώ το εξάνιο συνδέεται αρνητικά με αυτά τα χαρακτηριστικά, ανάλογα με τις τελικές ποσότητες. Η Ζ-εξ-3-ενα-1-όλη και η Ε-εξ-2-ενάλη συσχετίζονται αρνητικά με τα πικρά και πικάντικα χαρακτηριστικά, αντίστοιχα. Άλλα κοινά ελαττώματα των ελαιολάδων, όπως η χωματίλα και το αγγούρι σχετίζονται με τις μη καλές πρακτικές συντήρησης του ελαιολάδου.

Ποσοτικά οι αλδεΐδες βρίσκονται στο ελαιόλαδο σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε σχέση με άλλα πτητικά συστατικά του και αποτελούν περίπου το 50% και 75% του συνόλου των πτητικών συστατικών στον πράσινο και στον μαύρο ελαιόκαρπο αντίστοιχα. Τα κυριότερα από τα συστατικά αυτά είναι η εξανάλη, η trans-2-εξενάλη, η 1-εξανόλη και η 3-μεθυλοβουτανόλη. Κατά την πορεία της ωρίμανσης του καρπού της ελιάς (αλλαγή στο χρωματισμό), παρατηρούνται μεταβολές στη συγκέντρωση των πτητικών συστατικών στο ελαιόλαδο που παραλαμβάνεται (Κυριτσάκης Απ., 2007). Στον παρακάτω Πίνακα 4.1 φαίνονται οι πτητικές ενώσεις και περιγραφές οσμών που αποδίδονται σε δείγματα παρθένου ελαιολάδου. Θα πρέπει τέλος να σημειωθεί ότι όλα τα πτητικά συστατικά που απαντούν στο ελαιόλαδο δεν έχουν συνεισφορά στο άρωμά του. Έχουν μόνο αυτά που απαντούν σε συγκέντρωση υψηλότερη από το κατώφλι αντίληψης (odor threshold).

Χημική ένωση	Αίσθηση όσφρησης	MDS (πολυδιάστατη κλίμακα)
Οξικός μεθυλεστερας		Πράσινο (ξηρή καρποί)
Οκτένιο	Διαλύτης	Πράσινο (γρασίδι)
Οξικός αιθυλεστερας	Γλυκό, αρωματικό	Ελαφρώς πικρό, πικάντικο
2-βουτανόνη	Εύωσμο, ευχάριστο	Ντομάτα, μήλο
3-μεθυλβουτανάλη	Γλυκό, φρουτώδης	Μήλο
1,3-εξαδιένιο-5-υνιο		Πράσινο (πράσινος ελαιόκαρπος)
1-αλκοόλη	Γλυκό, μήλο	Άλλο ώριμο φρούτο
Αιθυλοφουράνιο	Γλυκό	Γλυκό
Προπανοϊκό αιθύλιο	Γλυκό, φράουλα, μήλο	Γλυκό
1-υδρογονάνθρακας αλκοόλης	Πικάντικο, όξινο φρούτο	
3-πεντανόνη	Γλυκό	Γλυκό
4-μεθυλοπενταν-2-ενα	Γλυκό	Πράσινο
Πεντ-1-εν-3-ο-ενα	Γλυκό, φράουλα	Γλυκό
2-μεθυλβουτ-2-εναλ	Διαλύτης	Ωριμο φρούτο (ελιές, ξηρό ξύλο)
2-μεθυλβουτ-3-εναλ		Ελαφρώς πικρό
1-υδρογονάνθρακας	Γλυκό, μήλο	Γλυκό
Μεθυλοβενζόλιο	Κόλλα, διαλύτης	Πολύ ώριμο φρούτο
Οξικό βουτύλιο	Πράσινο, πικάντικο, γλυκό	Γλυκό
Εξανάλη	Πράσινο, μήλο	Γλυκό
Υδρογονάνθρακας	Γλυκό, αρωματικό	Γλυκό
2-μεθυλβουτυλο προπανοϊκό	Αρωματικό, κετόνη	Ελιά, μήλο
2-μεθυλ-1-προπανόλη	Οξικός αιθυλεστερας	Πράσινο
(E)-2-πεντάνιο	Πράσινο, μήλο	Ωριμο φρούτο (μαλακό φρούτο)
Αλκοόλη	Λιπαρό	Ανεπιθύμητο (ταγγισμένο)
(Z)-2-πεντάνιο	Πράσινο, ευχάριστο	Πολύ ώριμο φρούτο
Αιθυλοβενζόλιο	Ισχυρός	Πικρή γεύση (αποξηραμένα πράσινα βότανα)
(E)-3-εξανάλη	Αγκινάρα, πράσινο	Αγκινάρα
(Z)-3-εξανάλη	Πράσινο, πράσινα φύλλα	Πράσινο
1-πεντεν-3-ολη	Υγρή	Ανεπιθύμητο
3-οξικό μεθυλοβουτύλιο	Μπανάνα	Ελαφρώς φρουτώδες
Επταν-2-όνη	Φρουτώδες	Ωριμο φρούτο
(E)-2-εξανάλη	Πικρά αμύγδαλα	Πικρό
(Z)-2-εξανάλη	Φρουτώδες, αμύγδαλα	Οσμή αμυγδάλου, πικρή γεύση
2-μεθυλοβουτάνιο-1-όλη	Ψαρέλαιο	
3-μεθυλ-2-οξικό βουτενύλιο	Σαν στόκος, δυσάρεστο	Ωριμο φρούτο
Δωδεκένιο		Ελαφρώς πικρή γεύση
Πεντάνιο-1-όλη	Πικάντικο	Ωριμο φρούτο
Αιθενυλοβενζόλιο		Φρουτώδες
3-μεθυλ-βουτανόλη		Δυσάρεστο (μαγιά)
Οξικός αιθυλεστερας	Γλυκό, φρουτώδες	Πράσινο (γλωώδης)
1-κετόνη	Φρουτώδες, σαν μανιτάρι	Πράσινο
Οκταν-2-ενα	Μούγλα	Δυσάρεστο
3-(4-μεθυλ-πεντενυλ) φουράνιο	Σαν δυνατό χρώμα	Πολύ ώριμο φρούτο
Οξικός 3-εξετινύλεστερας	Πράσινη μπανάνα, πράσινα φύλλα	Πράσινο
(Z)-2-πεντεν-1-όλη	Μπανάνα	Πράσινο (γρασίδι)
6-μεθυλ-5-επτεν-2-όνη	Φρουτώδες	Πικρή γεύση (αποξηραμένα πράσινα βότανα)
Νοναν-2-όνη	Φρουτώδες	Μήλο
Εξαν-1-όλη	Φρουτώδες, αρωματικό, απαλό	Τραχιά αίσθηση στο στόμα και μυρωδιά
(E)-3-εξεν-1-όλη		Πράσινο φύλλο, ξηρή καρποί
2,4-εξαδιένιο		Ωριμο φρούτο
(E)-2-εξεν-1-όλη	Πράσινο, γρασίδι	Πράσινο (κομμένο πράσινο γρασίδι)
Οξικό οξύ		Ανεπιθύμητο
Δεκανοϊκός μεθυλεστερας	Φρέσκο	Πράσινο φύλλο, ξηρή καρποί
Τριδεκένιο		Πικρό (αμύγδαλο)
(Z)-3-εξεν-1-όλη	Μπανάνα	Πράσινη μπανάνα

Πίνακας 4.1: Πτητικές ενώσεις και περιγραφές οσμών που αποδίδονται σε δείγματα παρθένου ελαιολάδου (Kiritsakis A., 1998).

4.4 Οργανοληπτική Ταξινόμηση ελαιολάδου

Ένα από τα κριτήρια αξιολόγησης του ελαιολάδου ορίζεται με βάση τα αισθητήρια χαρακτηριστικά του. Οι κανονισμοί της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ) καθορίζουν την οργανοληπτική ποιότητα του παρθένου ελαιολάδου μέσω δοκιμών σε ειδικά πάνελ, αξιολογώντας θετικές και αρνητικές περιγραφές. Για την οργανοληπτική αξιολόγηση, αρκετές πτητικές ενώσεις θεωρούνται ως οι κύριες υπεύθυνες για αρνητικά και θετικά χαρακτηριστικά. Οι πτητικές ενώσεις, είτε μείζονες είτε δευτερεύουσες, είναι ζωτικής σημασίας για την ποιότητα του ελαιολάδου. Ακόμη και όταν υπάρχουν και κάτω από το όριο οσφρητικής ικανότητας του ανθρώπου, μπορεί να είναι σημαντικό να κατανοήσουμε τις οδούς σχηματισμού και αποδόμησης τους και να παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για δείκτες ποιότητας (Marco D. et al, 2012).

Το ελαιόλαδο ταξινομείται ανάλογα με τη διάμεση τιμή των ελαττωμάτων και τη διάμεση τιμή του χαρακτηριστικού του φρουτώδους. Στην περίπτωση περισσότερων του ενός ελαττωμάτων, ως διάμεση τιμή των ελαττωμάτων ορίζεται η διάμεση τιμή αυτού που γίνεται αντιληπτό με τη μεγαλύτερη ένταση. Η διάμεση τιμή των ελαττωμάτων και η διάμεση τιμή του φρουτώδους εκφράζονται με ένα δεκαδικό ψηφίο και η τιμή του ανθεκτικού συντελεστή διακύμανσης ($CV_r\%$) που τις καθορίζει πρέπει να είναι μικρότερη ή ίση του 20%.

Η ταξινόμηση του ελαιολάδου πραγματοποιείται σε σχέση με την τιμή της διάμεσης τιμής των ελαττωμάτων και της διάμεσης τιμής του φρουτώδους με τα διαστήματα αναφοράς που ακολουθούν παρακάτω. Τα όρια των εν λόγω διαστημάτων έχουν οριστεί λαμβάνοντας υπόψη του σφάλματος της μεθόδου και θεωρούνται απόλυτα. Το λογισμικό επιτρέπει την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της γευσιγνωστικής δοκιμής σε πίνακα ή γράφημα.

Σύμφωνα με τον κανονισμό της Ευρωπαϊκής Ένωσης: Commission Regulation (EC) No 2568/1991 και τις ισχύουσες τροποποιήσεις του το ελαιόλαδο ταξινομείται στις ακόλουθες κατηγορίες ποιότητας:

Ελαττώματα = 0,0 και Ένταση φρουτώδους > 0,0	Εξαιρετικά Παρθένο (extra virgin)
Ελαττώματα ≤ 3,5 και Ένταση φρουτώδους > 0,0	Παρθένο (virgin)
Ελαττώματα > 3,5 ή Ένταση φρουτώδους = 0,0 και Ελαττώματα < 3,5	Μειονεκτικό (lampante)

Πίνακας 4.2 : Ταξινόμηση ελαιολάδου σύμφωνα με τον Νόμο No 2568/1991.

Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο: η διάμεση τιμή των ελαττωμάτων είναι ίση με 0,0 και η διάμεση τιμή για το φρουτώδες είναι μεγαλύτερη του 0,0.

Παρθένο ελαιόλαδο: η διάμεση τιμή των ελαττωμάτων είναι μεγαλύτερη του 0,0 και μικρότερη ή ίση με 3,5 και η διάμεση τιμή για το φρουτώδες είναι μεγαλύτερη του 0,0

Μειονεκτικό παρθένο ελαιόλαδο: η διάμεση τιμή των ελαττωμάτων είναι μεγαλύτερη του 3,5 ή η διάμεση τιμή των ελαττωμάτων είναι μικρότερη ή ίση με 3,5 και η διάμεση τιμή για το φρουτώδες είναι ίση με 0,0.

Εξαιρετικές Περιπτώσεις

Όταν η διάμεση τιμή του πικρού ή του πικάντικου είναι μεγαλύτερη του 5,0, αυτό αναφέρεται στην έκθεση γευσιγνωστικής αξιολόγησης. Οι όροι «άγουρο» ή «ώριμο» φρουτώδες αναφέρονται μόνο όταν τουλάχιστον το 50% της Ομάδας το έχει επισημάνει. Στην περίπτωση αξιολογήσεων που πραγματοποιούνται στο πλαίσιο των ελέγχων συμμόρφωσης με τα πρότυπα, πραγματοποιείται μία δοκιμή. Σε περίπτωση αξιολόγησης για επανέλεγχο, πραγματοποιούνται δύο δοκιμές.

4.5 Παράγοντες που επηρεάζουν το σχηματισμό και τα επίπεδα των πτητικών συστατικών

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την σύνθεση των ελαιολάδων σε πτητικά συστατικά μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις κύριες ομάδες: περιβαλλοντικές (έδαφος και κλίμα), αγρονομικές (άρδευση, λίπανση), καλλιέργεια (συγκομιδή, ωρίμανση) και τεχνολογικές διαδικασίες και παράμετροι (συστήματα αποθήκευσης και εξαγωγής μετά τη συγκομιδή) (Aragiocio & Luna, 2002). Είναι γενικά αποδεκτό ότι το πτητικό προφίλ των παρθένων ελαιολάδων εξαρτάται από το επίπεδο και τη δραστικότητα των ενζύμων που εμπλέκονται στο μονοπάτι της λιποξυγενάσης. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι κύριες πτητικές ενώσεις που είναι υπεύθυνες για τις οσμές των παρθένων ελαιολάδων είναι οι πτητικές ενώσεις C₆ και C₅ που προκύπτουν από το πρωτογενή ή δευτερογενή μονοπάτι της λιποξυγενάσης, αντίστοιχα. Τα ενζυμικά επίπεδα καθορίζονται γενετικά, επομένως διαφέρουν από ποικιλία σε ποικιλία, αλλά η ενζυμική δραστικότητα επηρεάζεται από όλους τους παράγοντες που αναφέρονται παραπάνω. Εκτός από τα ενδογενή φυτικά ένζυμα, υπεύθυνα για τη αρνητική αντίληψη του αρώματος στα ελαιόλαδα, είναι η χημική οξείδωση και η μικροβιακή δραστικότητα (που σχετίζεται με αισθητηριακά ελαττώματα).

Από ελαιόλαδο που ανήκει σε διαφορετικές ποικιλίες ελιάς παραλαμβάνονται ελαιόλαδα με διαφορετική σύσταση σε πτητικά συστατικά και κατά συνέπεια με διαφορετικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, ακόμα και από δένδρα του ίδιου ελαιώνα. Είναι αξιοσημείωτο ότι συστατικά όπως η οκτανάλη, η εννεανάλη και η 2-εξανάλη καθώς και η παρουσία των πτητικών αλκοολών όπως είναι η προπανόλη, η αμυλική αλκοόλη, η 2-εξενόλη και η επτανόλη, χαρακτηρίζουν την ποικιλία του ελαιοκάρπου. Επίσης στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά ελαιολάδου που παραλήφθηκε από τρεις ποικιλίες ελαιοκάρπου. Φαίνεται χαρακτηριστικά ότι η trans-2-εξενάλη αποτελεί το κύριο πτητικό συστατικό (Κυριτσάκης Απ., 2007).

Ως αναφορά την επίδραση του βαθμού ωρίμανσης στα πτητικά συστατικά στα πρώιμα στάδια ωρίμανσης η ποσότητα των C₆ αλδευδών και αλκοολών είναι παρόμοια. Όταν το χρώμα της ελιάς αλλάξει από πράσινο σε μωβ οι περισσότερες από τις C₆ αλδεΐδες φθάνουν στην μέγιστη συγκέντρωσή τους. Όσο προχωρά η ωρίμανση του ελαιοκάρπου παρατηρείται μείωση των περισσότερων αλδευδών που σχηματίζονται από το μονοπάτι της λιποξυγενάσης και κυρίως της E-εξ-2-ενάλης (το κυριότερο πτητικό συστατικό των Ευρωπαϊκών ελαιολάδων) με εξαίρεση την Z-εξ-3-ενάλη. Παρόλα αυτά η παρατήρηση αυτή μπορεί να μην ισχύει για όλες τις ποικιλίες ελιάς.

Συστατικό	Συγκέντρωση (mg/kg)		
	Leccino	Dritta	Caroleo
κ-Οκτάνιο	10,3	29,0	39,8
Οξικός αιθυλεστέρας	0,6	2,4	3,6
2-Μεθυλοβουτανάλη	5,7	2,3	3,1
3-Μεθυλοβουτανάλη	7,9	2,4	1,5
Αιθανόλη	16,5	33,9	50,2
Πενταν-3-όνη	6,1	32,2	31,1
1-πεντεν-3-όνη	8,3	6,1	5,3
Εξανάλη	28,9	38,0	26,8
2-Μεθυλοπροπαν-1-όλη	2,3	7,2	10,5
Trans-2-πεντεν-1-άλη	1,3	1,1	Ίχνη
1-Πεντεν-3-όλη	7,3	12,5	12,7
Ισοαμλική αλκοόλη	6,6	18,4	29,7
Trans-2-εξενάλη	438,5	255,1	121,0
Πενταν-1-όλη	0,9	1,3	1,8
2-Πεντεν-1-όλη	6,1	10,4	9,2
Εξαν-1-όλη	10,0	32,2	40,8
3-Εξεν-1-όλη (cis)	4,7	8,1	77,5
Trans-2-εξενόλη	26,6	48,0	45,0
Οξικό Οξύ	1,9	1,5	2,4
Οκταν-1-όλη	3,6	4,8	5,6
2-Βουταν-1-όλη	3,5	2,6	2,4
Σύνολο	597,6	549,5	520,0

Πίνακας 4.3: Περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά ελαιολάδου που παραλήφθηκε από καρπούς τριών ποικιλιών ελιάς (Κυριτσάκης Απ., 2007).

Οι εδαφοκλιματολογικοί παράγοντες εξαρτώνται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, το χώμα (τύπος και δομή) και τις κλιματικές συνθήκες οι οποίες είναι η θερμοκρασία και η βροχόπτωση. Οι διάφορες καλλιέργειες δεν αναπτύσσονται πάντα στο ίδιο υψόμετρο, αλλά οι ζώνες ελαιώνων απλώνονται σε ένα ευρύ φάσμα υψομέτρων, όπου οι κλιματολογικές συνθήκες μπορεί να είναι αρκετά διαφορετικές. Όλα αυτά έχουν επιπτώσεις στα χημικά και αισθητήρια προφίλ των ελαιολάδων. Τα μονοποικιλιακά ελαιόλαδα, που λαμβάνονται από ελιές που καλλιεργούνται σε μεγαλύτερα υψόμετρα, είναι γενικά πιο γλυκά και έχουν ισχυρότερο ποώδες άρωμα, σε σύγκριση με αυτά που παράγονται με ελιές που καλλιεργούνται σε χαμηλότερα υψόμετρα (Marco D. et al, 2012).

Η άρδευση, μια πρακτική που έχει μελετηθεί επαρκώς, φαίνεται να προκαλεί μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας των πτητικών ελαιολάδου λόγω της ταυτόχρονης μείωσης του περιεχομένου ελαϊκού οξέος και φαινολικών ενώσεων (Tovar et al., 2002). Σύμφωνα με τους Servili et al. (2007) η διαθεσιμότητα του νερού στο ελαιόδενδρο έχει αξιοσημείωτη επίδραση στη συγκέντρωση πτητικών ενώσεων, όπως οι κορεσμένες με C₆ και ακόρεστες αλδεΐδες, αλκοόλες και εστέρες. Με απλά λόγια, η ελλειμματική άρδευση των ελαιόδεντρων φαίνεται να είναι ευεργετική όχι μόνο λόγω των θετικών επιδράσεων στην διαχείριση του νερού αλλά και με τη βελτιστοποίηση της ποιότητας του ελαιολάδου. Οι Baccouri et al. (2008) ανέφεραν αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης αρώματος των λαδιών Chetouil που λαμβάνονται από δέντρα υπό συνθήκες άρδευσης σε σύγκριση με παρόμοια από μη αρδευόμενα δέντρα.

Η επίδραση των αγρονομικών πρακτικών στην ποιότητα του λαδιού εξακολουθεί να είναι αμφιλεγόμενη: δεδομένα από τους Gutierrez et al. (1999) υποστηρίζει την υπόθεση ότι τα οργανικά ελαιόλαδα έχουν

καλύτερες εγγενείς ιδιότητες από τα συμβατικά. Αυτά τα ελαιόλαδα παρουσιάζουν συνήθως χαμηλότερο δείκτη οξύτητας και υπεροξειδίου, υψηλότερες συγκεντρώσεις σε τοκοφερόλες, πολυφαινόλες, οδιφαινόλες και ελαϊκό οξύ. Ωστόσο, αυτή η εργασία πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια ενός έτους, με μία μόνο ελαιοκαλλιέργεια και τα αποτελέσματα δεν μπορούν να γενικευτούν. Οι Ninfali et al. (2008) σε μια τριετή μελέτη αναλύει ότι σε σύγκριση της οργανικής έναντι της συμβατικής πρακτικής δεν παρατήρησε καμία σταθερή επίδραση στην ποιότητα του παρθένου ελαιολάδου. Ο γονότυπος και οι κλιματικές αλλαγές από έτος σε έτος φαίνεται να έχουν αποδεδειγμένη επιρροή.

Οι Montedoro et al. (1978) μελέτησαν τις μεταβολές των πτητικών συστατικών του ελαιολάδου κατά την διάρκεια της αποθήκευσης του ελαιοκάρπου και ανέφεραν ότι οι αλδεΐδες και οι εστέρες μειώθηκαν κατά την διάρκεια αποθήκευσης 10 ημερών (Πίνακας 4.4).

Πτητικά Συστατικά	Περίοδος αποθήκευσης μετά την συγκομιδή του ελαιοκάρπου	
	0 ημέρες	10 ημέρες
Αλδεΐδες (%)	26,6	13,5
Αλκοόλες (%)	17,1	25,7
Εστέρες (%)	4,3	2,5
Υδρογονάνθρακες (%)	11,6	14,1
Άλλα (%)	40,4	44,2
Σύνολο (%)	100,0	100,0
Σύνολο φαινόλες (mg/kg ελαίου)	104,0	89,0

Πίνακας 4.4: Η επίδραση της αποθήκευσης του ελαιοκάρπου στα πτητικά και φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου Montedoro et al, 1978).

Είναι ευρέως γνωστό ότι η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του σταδίου της μάλαξης επηρεάζει την ποσότητα των πτητικών στο λάδι και συνεπώς το άρωμα του. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία τόσο χαμηλότερη είναι η ένταση του αρώματος. Αυτή η επίδραση της θερμοκρασίας αποδόθηκε αρχικά σε απλές απώλειες πτητικών ενώσεων. Ωστόσο, προέκυψαν αμφιβολίες όταν διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στα δύο πρώτα ένζυμα της οδού λιποξυγενάσης, LOX και λυάσης υδροϋπεροξειδίου (HPL). Το LOX ήταν σημαντικά ευκίνητο σε θερμοκρασίες πάνω από 35°C. Η HPL ήταν πολύ ενεργή ακόμη και στους 0°C, αλλά έχασε τη δραστηριότητα εντός λεπτών σε θερμοκρασίες πάνω από 25°C. Αυτό έδειξε ότι η δραστηριότητα αυτού του ενζύμου πάνω από 25°C περιορίζει σοβαρά το σχηματισμό πτητικών ενώσεων C₆. Συμπερασματικά, η χαμηλή συγκέντρωση αρωματικών στα έλαια που παρασκευάζονται σε θερμοκρασίες άνω των 30°C δεν πρέπει να οφείλεται αποκλειστικά στη φυσική απώλεια πτητικών ενώσεων, αλλά και στην καταστροφή των ενζύμων που εμπλέκονται στο σχηματισμό τους (Sánchez and Harwood, 2002).

4.6 Μέθοδοι εξαγωγής ελαιολάδου

4.6.1 Γενικά

Ο στόχος κατά την παραλαβή του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο είναι να παραληφθεί η μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα ελαίου χωρίς να αλλοιωθεί η ποιότητά του. Το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο παραλαμβάνεται από ελαιόκαρπο άριστης ποιότητας και είναι πλούσιο σε φαινολικές ενώσεις (Visioli et. al. 1998). Το παρθένο ελαιόλαδο που παραλαμβάνεται με πίεση (πιεστήριο) έχει υψηλότερη

περιεκτικότητα σε ολικά φαινολικά συστατικά, υδροξυτυροσόλη, τυροσόλη και τοκοφερόλες από παρθένα ελαιόλαδα που παραλαμβάνονται με φυγοκέντρηση (φυγοκεντρικό ελαιουργείο) (Ranalli κ.ά. 1996).

Οποιαδήποτε και αν είναι η μέθοδος παραλαβής του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο, τα βασικά στάδια, δηλαδή η έκθλιψη (θραύση) του ελαιοκάρπου και η μάλαξη της ελαιοζύμης είναι σχεδόν τα ίδια. Τα υπόλοιπα στάδια διαφοροποιούνται ανάλογα με τον τύπο του ελαιουργείου.

Το μεγαλύτερο μέρος του ελαιολάδου βρίσκεται σε μορφή μικρών σταγονιδίων στον ελαιόκαρπο και απελευθερώνεται εύκολα κατά την επεξεργασία. Το ελαιόλαδο βρίσκεται σε μικρότερο βαθμό στα κολλοειδή συστήματα του κυτοπλάσματος των κυττάρων και σε ακόμη μικρότερο βαθμό στο επικάρπιο και το ενδοσπέρμιο. Στο κυτόπλασμα απελευθερώνεται δύσκολα κατά την επεξεργασία και συνήθως παραμένει στον ελαιοπυρήνα, που αποτελεί υποπροϊόν της επεξεργασίας του ελαιόκαρπου (Κυριτσάκης Απ., 2007).

Μέσα στην ελαιοζύμη η οποία προκύπτει από το σπάσιμο του ελαιοκάρπου υπάρχουν:

- ✓ ελαιώδης χυμός που προέρχεται από τη συνένωση των μικρών σταγονιδίων ελαιολάδου,
- ✓ τεμαχίδια από το ξυλώδες ενδοκάρπιο (πυρήνας),
- ✓ φυτικά υγρά και
- ✓ ορισμένα άλλα συστατικά του ελαιοκάρπου, όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, ιχνοστοιχεία κτλ.

Επίσης μέσα στην ελαιοζύμη βρίσκονται μικρές φυσαλίδες αέρα που προέρχονται από τον καρπό ή από την ατμόσφαιρα. Επειδή ο αέρας εγκλωβίζεται μέσα στην ελαιοζύμη κατά την διάρκεια της μάλαξης θα πρέπει ο μαλακτήρας να είναι κλειστός για να αποφεύγεται η απώλεια σε αρωματικά συστατικά και η έναρξη της οξειδωτικής τάγγισης. Επίσης είναι δυνατό μικρή ποσότητα αέρα να εγκλωβιστεί στο ελαιόλαδο και να προκαλέσει οξείδωση (τάγγιση) κατά το χρόνο της αποθήκευσης.

4.6.2 Στάδια επεξεργασίας ελαιοκάρπου στο ελαιουργείο

Ο ελαιόκαρπος μετά τη συλλογή του μεταφέρεται στο ελαιοτριβείο όπου θα πρέπει να γίνεται ο διαχωρισμός του με βάση:

- ✓ την ποικιλία,
- ✓ τον τρόπο συγκομιδής (δηλαδή αν μαζεύτηκε απευθείας από το δέντρο ή από το έδαφος) και
- ✓ την κατάσταση στην οποία βρίσκεται (αν είναι υγιής ή έχει υποστεί αλλοιώσεις από δάκο, γλοιοσπόριο κτλ.).

Κάθε κατηγορία πρέπει να υποβληθεί σε χωριστή επεξεργασία. Καλό θα είναι πρώτα η επεξεργασία να ξεκινά από τον καλύτερης ποιότητας ελαιόκαρπο, έχοντας πάντα υπόψη ότι το καλής ποιότητας ελαιόλαδο προέρχεται από υγιή ελαιόκαρπο αμέσως μετά την συγκομιδή.

Στην συνέχεια γίνεται λεπτομερής περιγραφή των επί μέρους σταδίων επεξεργασίας του ελαιοκάρπου στο ελαιουργείο ενώ παρακάτω φαίνεται και το διάγραμμα ροής του παρθένου ελαιολάδου (Σχήμα 4.4).

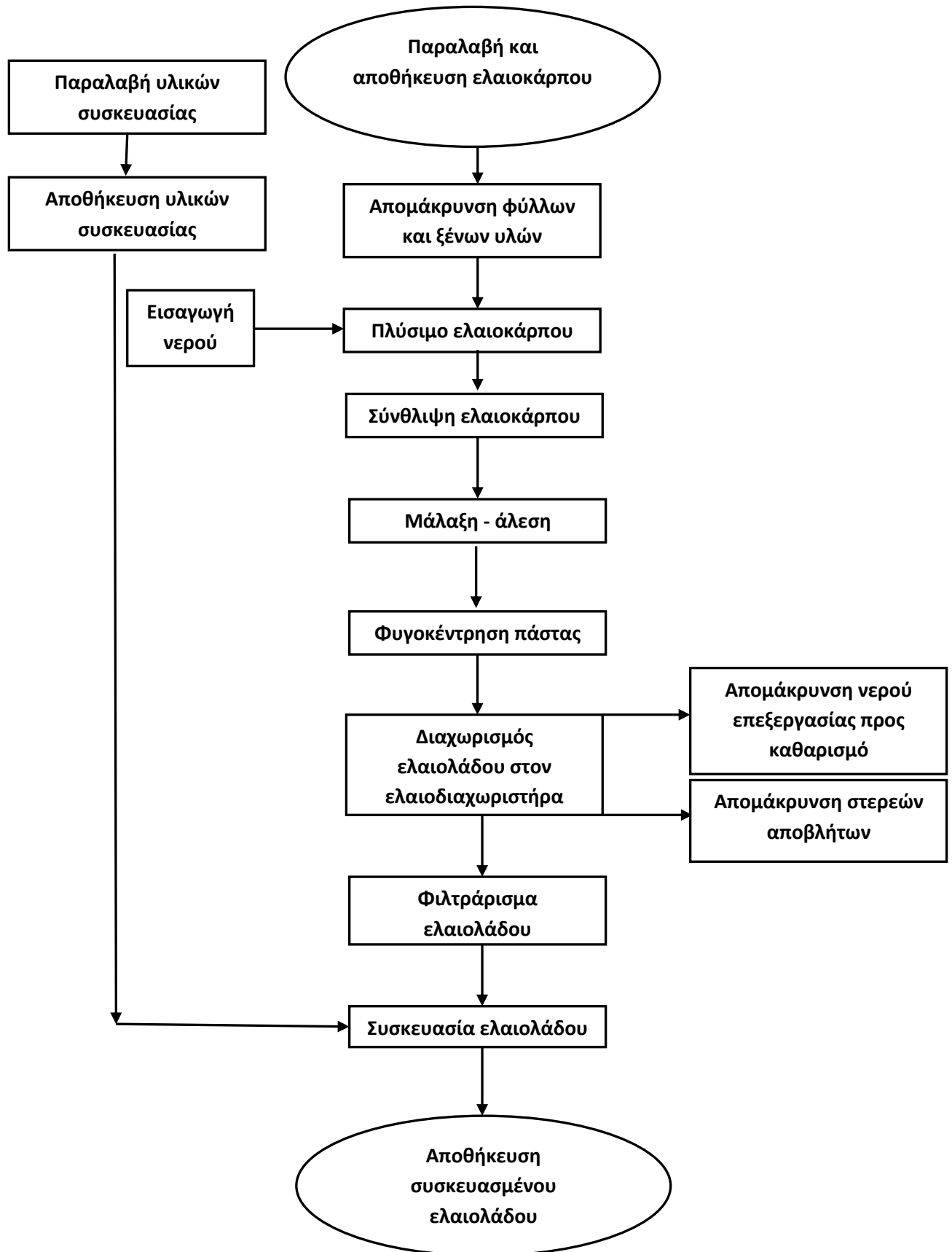
1. Παραλαβή ελαιοκάρπου

Μετά τη συγκομιδή οι ελιές παραδίδονται στις μεταποιητικές μονάδες για επεξεργασία το ταχύτερο δυνατόν. Η μεταφορά τους γίνεται σε πλαστικά τελάρα (κλούβες) με οπές αερισμού ή πλαστικούς σάκους. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μεταφορά με πλαστικά τελάρα (κλούβες) είναι η καλύτερη, γιατί ο καρπός μπορεί να αερίζεται διατηρώντας την ατμοσφαιρική θερμοκρασία. Στην μεταποιητική μονάδα, δηλαδή στο ελαιουργείο, πρέπει να κατεργάζεται αμέσως. Σε περίπτωση που χρειάζεται να αποθηκευτεί ο καρπός θα πρέπει να είναι για πολύ μικρό χρονικό διάστημα σε χώρο ξηρό και με καλό αερισμό.

2. Τροφοδοσία – αποφύλλωση

Στην φάση αυτή ο ελαιοκάρπος τοποθετείται στη λεκάνη τροφοδοσίας του ελαιουργείου απ' όπου οδηγείται στο αποφυλλωτήριο με μεταφορική ταινία ή αναβατόριο με ατέρμονα κοχλία. Από τα δυο συστήματα μεταφοράς του ελαιοκάρπου ο ατέρμονας κοχλίας μειονεκτεί γιατί συνθλίβει τον καρπό και οδηγεί σε απώλειες του ελαιολάδου στο πλυντήριο.

Η απομάκρυνση των φύλλων της ελιάς είναι επιβεβλημένη γιατί όταν συνθλίβονται μαζί με τον ελαιοκάρπο το ελαιόλαδο αποκτά πικρίζουσα γεύση και εμπλουτίζεται με μεγάλη ποσότητα χλωροφύλλης η οποία κατά την διάρκεια της διατήρησής του παρουσία φωτός, επιδρά αρνητικά στην προστασία της ποιότητας. Παρόλα αυτά η παρουσία μικρής ποσότητας φύλλων (σε ποσοστό περίπου 3%) στον ελαιοκάρπο, είναι δυνατό να αυξήσει την αντοχή του ελαιολάδου στην οξείδωση κατά τη διατήρησή του σε συνθήκες απουσίας φωτός. Αυτό συμβαίνει γιατί η παρουσία των φύλλων εμπλουτίζει το ελαιόλαδο σε φαινόλες οι οποίες δρουν ως φυσικά αντιοξειδωτικά.



Σχήμα 4.4: Διάγραμμα ροής παρθένου ελαιολάδου

3. Πλύσιμο

Το πλύσιμο του ελαιοκάρπου αποτελεί απαραίτητη διεργασία αφού έτσι απομακρύνονται οι ξένες ύλες που μεταφέρει ο ελαιοκάρπος (σκόνη, χώμα κ.α.) και έτσι εμποδίζεται ο σχηματισμός αλκαλογλυκοσίδων μειγμάτων. Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι με το πλύσιμο απομακρύνονται και τυχόν ίχνη φυτοφαρμάκων που παραμένουν στον καρπό από τους ψεκασμούς. Η συχνή αντικατάσταση του νερού του πλυντηρίου είναι επιβεβλημένη.

4. Σπάσιμο – άλεση

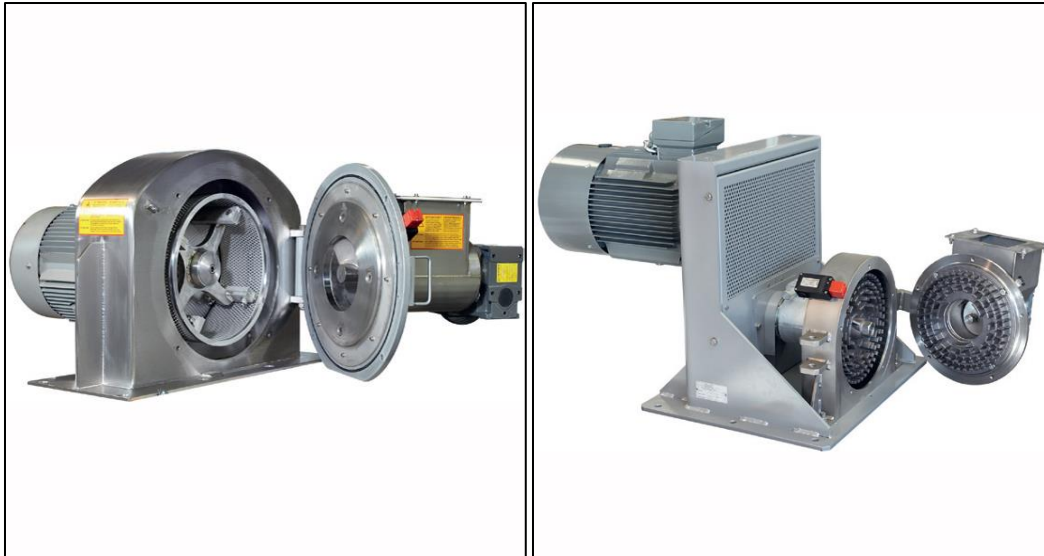
Έπειτα από το πλύσιμο του ελαιοκάρπου πραγματοποιείται η μεταφορά του με τη βοήθεια μεταφορικού κοιλία στο σπαστήρα για άλεση. Η άλεση αποτελεί το πρώτο κύριο στάδιο της επεξεργασίας του ελαιοκάρπου για την παραλαβή του ελαιολάδου και είναι η ίδια όποια και αν είναι η μέθοδος διαχωρισμού που θα ακολουθήσει.

Κατά την άλεση του ελαιοκάρπου πραγματοποιείται σύνθλιψη των μεμβρανών των κυττάρων και ελευθερώνονται σταγονίδια ελαιολάδου. Αυτά τα ελεύθερα σταγονίδια συγκεντρώνονται και σχηματίζουν σταγόνες πολλών διαφορετικών μεγεθών, οι οποίες έρχονται σε άμεση επαφή με την υδατική φάση της πάστας, προερχόμενες από το φυτικό νερό και από το νερό που απομένει από το πλύσιμο που εφαρμόζεται στις ελιές πριν από τη σύνθλιψη.

Οι λιποπρωτεϊνικές μεμβράνες σχηματίζονται συνήθως με πρωτεΐνες οι οποίες είναι διαλυμένες στο νερό. Οι πρωτεΐνες δίνουν στις σταγόνες σημαντική σταθερότητα και τις βοηθούν να παραμείνουν απλωμένες σε όλο το υδατικό μέσο, μερικές φορές σχηματίζοντας γαλακτωματοποιημένα συστήματα.

Η σύνθλιψη διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη διαδικασία εξαγωγής λαδιού, επειδή η μέθοδος και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιούνται έχουν άμεσο αντίκτυπο στις επόμενες διαδικασίες παραγωγής ελαιολάδου (μάλαξη, διαχωρισμός κτλ.) και κυρίως στην απόδοση και την ποιότητα του λαδιού (Barranco et. al. 2004).

Παραδοσιακά το σπάσιμο του ελαιοκάρπου γινόταν με ελαιόμυλους με κωνικές ή σφαιρικές πέτρες. Σήμερα με την βοήθεια της τεχνολογίας χρησιμοποιούνται μεταλλικοί σπαστήρες με σφυριά ή με δίσκους.



Σχήμα 4.5 : Σπαστήρας ελαιοκάρπου με σφυριά (αριστερά) και με δίσκους (δεξιά), (<https://www.karavatsis.gr/>)

Οι μεταλλικοί σπαστήρες έχουν σχεδόν στο σύνολό τους εκτοπίσει τους ελαιόμυλους γιατί έχουν:

- ✓ μικρότερο μέγεθος
- ✓ μεγαλύτερη απόδοση
- ✓ μικρότερο κόστος και
- ✓ δυνατότητα συνεχούς λειτουργίας και εύκολου καθαρισμού.

Παρουσιάζουν ωστόσο και κάποια μειονεκτήματα λόγω της μεγάλης ταχύτητας με την οποία περιστρέφονται, φθείρονται εύκολα και επιβαρύνουν το ελαιόλαδο με ίχνη μετάλλου.

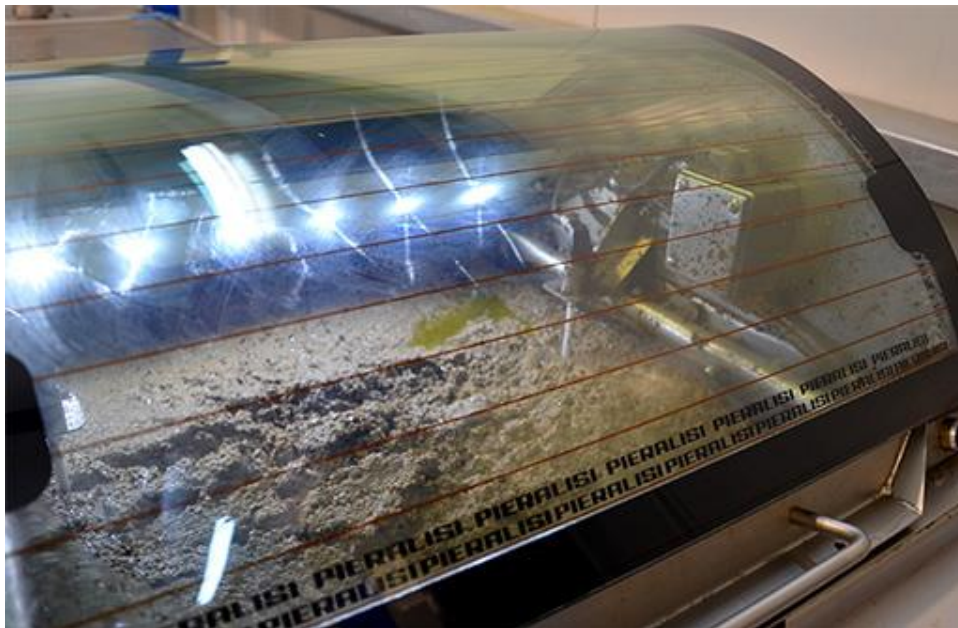
Γενικά, η άλεση του ελαιοκάρπου πρέπει να γίνεται σε ολιγόστροφα μηχανήματα διότι η μεγάλη ταχύτητα προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας στην ελαιοζύμη και συντελεί στο σχηματισμό γαλακτωμάτων (Κυριτσάκης 2007).

5. Μάλαξη

Η μάλαξη της ελαιοζύμης η οποία προκύπτει από το σπάσιμο – άλεση του ελαιοκάρπου αποτελεί το πιο βασικό στάδιο επεξεργασίας του, σε όλα ανεξαρτήτως τα συστήματα παραλαβής του ελαιολάδου διότι κατά την διαδικασία αυτή γίνεται η συνένωση των μικρών ελαιοσταγονιδίων σε μεγαλύτερες σταγόνες ελαιολάδου. Η συνένωση αυτή είναι απαραίτητη για το διαχωρισμό του ελαιολάδου από τα φυτικά υγρά.

Η διεργασία της μάλαξης γίνεται σε ειδικούς μαλακτήρες, οι οποίοι αποτελούνται από μια λεκάνη διαφορετικού σχήματος και χωρητικότητας ανάλογα με τον τύπο του ελαιουργείου. Οι μαλακτήρες μπορεί να είναι οριζόντιοι ή κάθετοι (Σχήμα 4.6). Κατά κανόνα τα τοιχώματα των μαλακτῆρων είναι διπλά και ανάμεσά τους κυκλοφορεί ζεστό νερό για την θέρμανση της ελαιοζύμης. Η θέρμανση είναι απαραίτητη γιατί διευκολύνει την έξοδο του λαδιού από τα φυτικά κύτταρα αφού η υψηλή θερμοκρασία μειώνει το ιξώδες και τα ελαιοσταγονίδια κινούνται και συνενώνονται γρηγορότερα και η απόδοση είναι μεγαλύτερη. Όμως αν ξεπεραστεί η οριακή θερμοκρασία με σκοπό να εξαχθεί μεγαλύτερη ποσότητα λαδιού υπάρχει δυσμενής επίδραση στην ποιότητα του λαδιού διότι καταστρέφονται τα πτητικά

συστατικά και παρατηρείται μεταβολή στο χρώμα καθώς και αύξηση στην οξύτητά του. Καλό θα είναι η θερμοκρασία μάλαξης να μην ξεπερνά τους 27 °C.



Σχήμα 4.6 : Μαλακτήρας ελαιοζύμης της εταιρείας Pieralisi (<https://karapatas-olivepress.gr/el/stadia-paragogis>)

Η ανάμειξη της ελαιοζύμης επιτυγχάνεται με περιστρεφόμενο έλικα ο οποίος φέρει μικρό αριθμό πτερυγίων και κινείται με πολύ αργό ρυθμό. Ένας καλός μαλακτήρας πρέπει να διαθέτει μηχανισμό ρύθμισης της ταχύτητας περιστροφής του έλικα ώστε ανάλογα με την φύση της ελαιοζύμης να ρυθμίζονται και οι στροφές. Σε μια κανονική ελαιοζύμη η ταχύτητα κίνησης των πτερυγίων θα πρέπει να είναι 18 – 20 στροφές/λεπτό. Παράταση του χρόνου μάλαξης συντελεί στην δημιουργία γαλακτωμάτων τα οποία δυσκολεύουν το διαχωρισμό του ελαιολάδου. Για ώριμο ελαιόκαρπο χρόνος μάλαξης 20 – 30 λεπτά, θεωρείται ικανοποιητικός. Κατά την μάλαξη θα πρέπει να έχουμε τη μεγαλύτερη δυνατή επαφή των ελαιοσταγονιδίων μεταξύ τους, πράγμα που εμποδίζει το σχηματισμό γαλακτωμάτων και συντελεί ακόμη και στην προστασία της ποιότητας του ελαιολάδου.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως κατά την διάρκεια τη μάλαξης, αλλά και των άλλων φάσεων επεξεργασίας στο ελαιουργείο, θα πρέπει να αποφεύγεται κατά το δυνατό, η επαφή της ελαιοζύμης με τον ατμοσφαιρικό αέρα γιατί έτσι υπάρχουν απώλειες σε αρωματικά συστατικά του ελαιολάδου και έναρξη της οξειδωτικής τάγγισης. Επίσης μικρή ποσότητα αέρα είναι δυνατό να εγκλωβιστεί στο ελαιόλαδο και να προκαλέσει οξείδωση (τάγγιση) κατά τον χρόνο της αποθήκευσης. Οι μαλακτήρες κάθετης διάταξης φαίνεται να εξασφαλίζουν καλύτερη προστασία της ελαιοζύμης από τον αέρα συγκριτικά με τους μαλακτήρες οριζόντιας διάταξης (Κυριτσάκης 2007).

6. Διαχωρισμός του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη

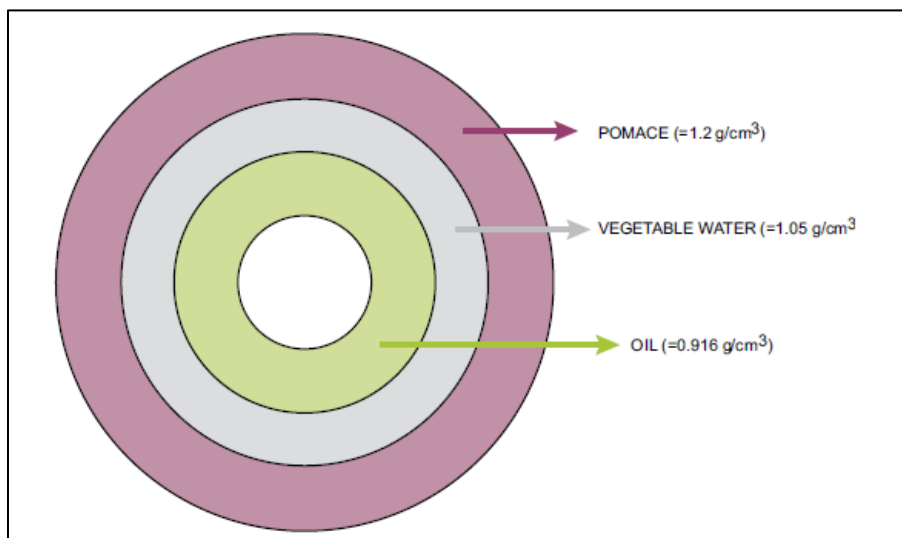
Ο διαχωρισμός του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη μπορεί να γίνει με πίεση, φυγοκέντρωση ή εκλεκτική διήθηση (συνάφεια).

6.1 Πίεση

Με την εφαρμογή της πίεσης διαχωρίζεται το ελαιόλαδο από την ελαιοζύμη. Κατά την εφαρμογή της πίεσης τα ελαιοδιαφράγματα συνεισφέρουν στην καλύτερη διασπορά της ελαιοζύμης σε λεπτότερο διαμερισμό και δρουν ως διηθητικά μέσα εμποδίζοντας τη δίοδο της στερεής φάσης ενώ επιτρέπουν την έξοδο της υγρής. Ο διαχωρισμός είναι εφικτός αν η στερεή φάση συναντά αντίσταση στη μετατόπιση της, μεγαλύτερη από αυτή που η ίδια προβάλλει στην υγρή φάση. Τα υδραυλικά πιεστήρια που χρησιμοποιούνται στα κλασσικά ελαιοτριβεία έχουν πια εκτοπιστεί από τους φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες των φυγοκεντρικών ελαιοτριβείων. Αυτό συνέβη διότι παρόλα τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η υδραυλική μέθοδος όπως το χαμηλό κόστος του μηχανολογικού εξοπλισμού, η δαπάνη μικρής ποσότητας ενέργειας, το ότι ο ελαιοπυρήνας περιέχει λίγη υγρασία και μικρό ποσοστό ελαιολάδου και την μικρή ποσότητα απόβρωτων χαρακτηρίζεται και από μερικά πολύ σοβαρά μειονεκτήματα. Αυτά είναι το ότι είναι μια ασυνεχής διαδικασία, το ότι η ελαιοζύμη που παραμένει στα ελαιοδιαφράγματα αλλοιώνεται προκαλώντας αλλοίωση του ελαιολάδου ενώ έχει και υψηλό εργατικό κόστος (Κυριτσάκης 2007).

6.2 Φυγοκέντρωση

Η φυγοκέντρωση αποτελεί μια σχετικά νέα τεχνική διαχωρισμού του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη και βασίζεται στη διαφορά του ειδικού βάρους, που παρουσιάζουν τα συστατικά της ελαιοζύμης (ελαιόλαδο, νερό και στερεά συστατικά) Σχήμα 4.7. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται δια μέσου ενός οριζόντιου φυγοκεντρητή (decander).



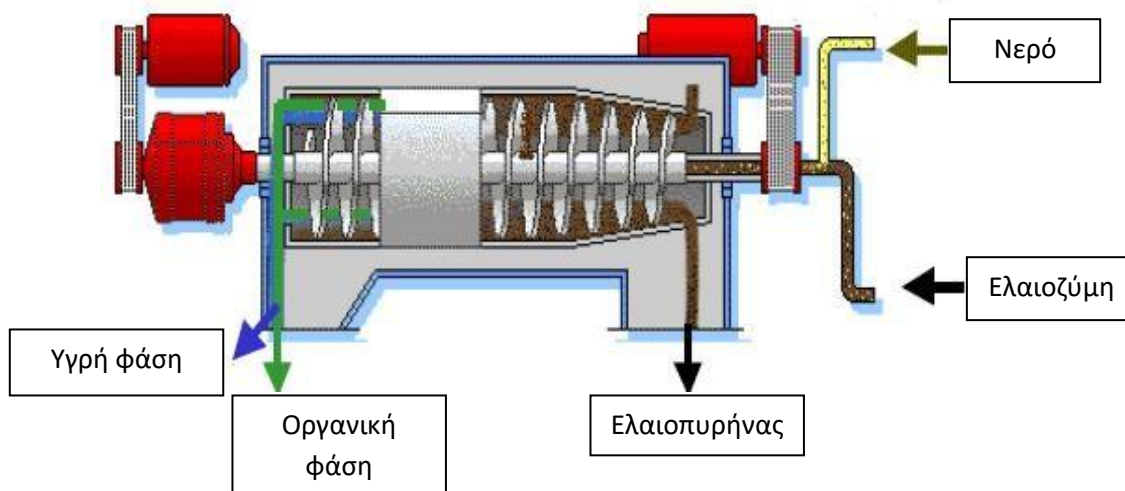
Σχήμα 4.7: Διαχωρισμός των συστατικών της πάστας ελιάς που υποβάλλονται σε φυγοκέντρωση (Barranco et. al. 2004)

Οι φυγοκεντρικοί διαχωριστήρες αποτελούνται από ένα κυλινδρικό κωνικό δοχείο. Μια μικρή διαφορά ανάμεσα στην ταχύτητα με την οποία περιστρέφονται τα διάφορα επί μέρους εξαρτήματα του εσωτερικού τμήματος του φυγοκεντρητή έχει ως αποτέλεσμα τη μετακίνηση του πυρήνα προς το ένα άκρο του ενώ τα άλλα δυο συστατικά της ελαιοζύμης (ελαιόλαδο και νερό) ωθούνται προς το άλλο άκρο.

Στα ελαιουργία λοιπόν φυγοκεντρικού τύπου η ελαιοζύμη μετά την μάλαξη στο μαλακτήρα αραιώνεται με νερό και στη συνέχεια φυγοκεντρείται δια μέσου φυγοκεντρητή όπου γίνεται ο διαχωρισμός είτε σε τρεις είτε σε δυο φάσεις. Στην πρώτη περίπτωση ονομάζεται decander τριών φάσεων ενώ στην δεύτερη decander 2 φάσεων.

Φυγοκέντρωση τριπλής φάσης

Η τριφασική διαδικασία είναι μια συνεχής διαδικασία (continuous process) που έχει αντικαταστήσει την παραδοσιακή μέθοδο. Χρονολογείται από τη δεκαετία του 1970. Οι αλεσμένες ελιές τοποθετούνται σε ένα τριφασικό φυγοκεντρικό διαχωριστήρα (decander) όπου τα διαφορετικά μέρη (ελαιόλαδο, απόνερα, ελαιοπυρήνας) διαχωρίζονται με την επίδραση της φυγοκέντρου δύναμης. Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι οι μεγάλες ποσότητες ύδατος που απαιτούνται και συνεπώς η παραγωγή σημαντικού όγκου υγρών αποβλήτων που προκαλούν ρύπανση. Υπολογίζεται ότι από 1000 kg καρπό, παράγονται 500 kg ελαιοπυρήνα (περιεκτικότητα σε υγρασία 50 %) και 1200 kg υγρά απόβλητα.



Σχήμα 4.8: Τριφασικός διαχωριστήρας.

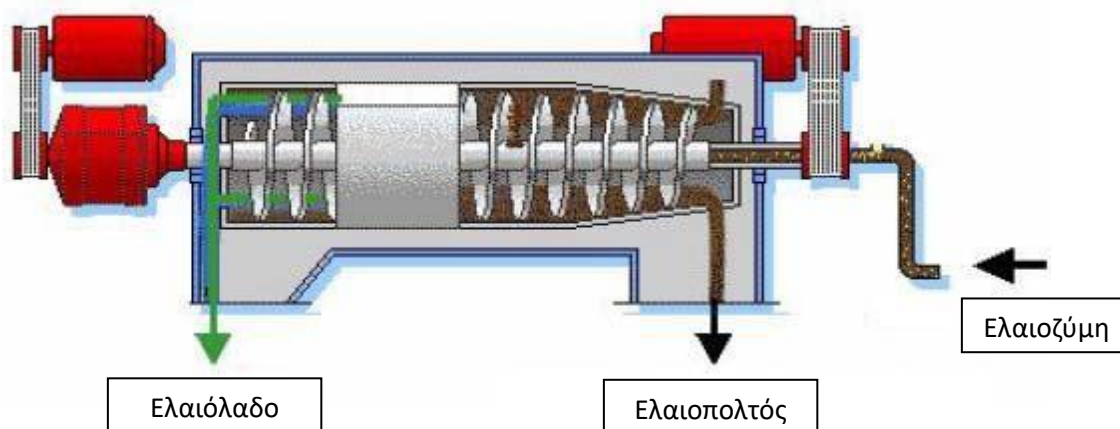
Φυγοκέντρωση διπλής φάσης

Τα τελευταία χρόνια έχουν τεθεί σε λειτουργία και στη χώρα μας ελαιοτριβεία δύο φάσεων με σκοπό την μείωση του όγκου των παραγόμενων αποβλήτων και την άρση της αναγκαιότητας χρήσης υψηλών ποσοτήτων νερού κατά τη επεξεργασία του ελαιοκάρπου για την παραλαβή του ελαιολάδου.

Αποτελούν φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες που εμφανίστηκαν σε βιομηχανική κλίμακα στην Ισπανία, με

στόχο τη μείωση παραγωγής αποβλήτων στη βιομηχανία ελαιολάδου. Να σημειωθεί ότι στα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία τριών φάσεων για την παραλαβή του ελαιολάδου από το ελαιόκαρπο απαιτείται αραίωση της ελαιοζύμης με μεγάλη ποσότητα νερού. Αντίθετα στα ελαιοτριβεία δύο φάσεων ο φυγοκεντρητής δεν χρειάζεται αραίωση της ελαιοζύμης με νερό και τη διαχωρίζει τελικά σε δύο μέρη (ελαιόλαδο και ελαιοπυρήνα) Σχήμα 4.9.

Η χρήση τέτοιων φυγοκεντρητών μειώνει στο ελάχιστο τη ποσότητα υγρών αποβλήτων που παράγονται κατά την επεξεργασία του ελαιοκάρπου και συνεπώς περιορίζεται το πρόβλημα διάθεσης τους. Παράλληλα τα φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία δύο φάσεων έχουν την ίδια ή και ελαφρά καλύτερη απόδοση ελαιόλαδου από τα φυγοκεντρικά τριών φάσεων, ενώ δίνουν ελαιόλαδο με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε φυσικές αντιοξειδωτικές ουσίες, οι οποίες προσδίδουν μεγαλύτερο χρόνο διατήρησης του ελαιόλαδου. Υπολογίζεται ότι κατά την επεξεργασία 1000 kg καρπού παράγονται 800 kg περίπου υγρής ελαιοπυρήνας. Σοβαρό, όμως, μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι ο ελαιοπυρήνας που προκύπτει έχει αυξημένη υγρασία και είναι δύσκολος στο χειρισμό, στη μεταφορά και την επεξεργασία. Επιπλέον, ξηραίνεται με αργό ρυθμό και έχει υψηλό ρυπαντικό φορτίο.



Σχήμα 4.9: Διφασικός διαχωριστήρας.

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του Φυγοκεντρικού διαχωριστήρα

Τα πλεονεκτήματα των φυγοκεντρικών διαχωριστήρων είναι:

- ✓ λειτουργούν αυτόματα
- ✓ είναι ανοξείδωτοι και
- ✓ η απουσία ελαιοδιαφραγμάτων προστατεύει το ελαιόλαδο από επιμολύνσεις που μπορεί να προέρχονται από την αλλοίωση της ελαιοζύμης που παραμένει στα ελαιοδιαφράγματα.

Τα μειονεκτήματα από την άλλη πλευρά είναι:

- ✓ υψηλό κόστος κατασκευής

- ✓ απώλεια φαινολικών συστατικών όταν χρησιμοποιείται πολύ νερό
- ✓ απώλεια αρωματικών συστατικών όταν εφαρμόζονται υψηλές θερμοκρασίες
- ✓ απαιτείται πολύ ενέργεια
- ✓ μεγάλο ποσοστό υγρασίας στον ελαιοπυρήνα και
- ✓ πολλά απόνερα που μολύνουν το περιβάλλον.

6.3 Συνάφεια

Πέρα από την πίεση και την φυγοκέντρωση, για την παραλαβή του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη χρησιμοποιείται και η συνάφεια.

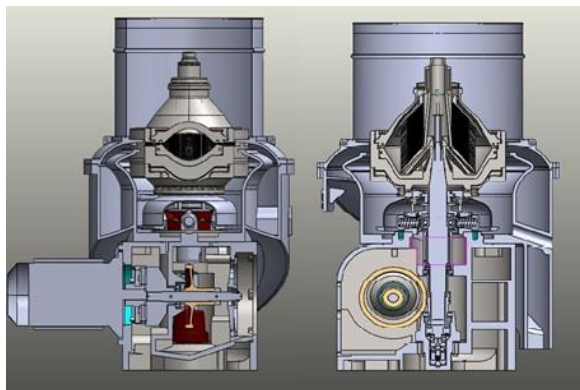
Το μηχάνημα στο οποίο εφαρμόζεται η συνάφεια για την παραλαβή του ελαιολάδου είναι γνωστό με το όνομα *Sinolea*. Στο μηχάνημα αυτό χρησιμοποιείται εξάρτημα το οποίο αποτελείται από 6.000 περίπου μεταλλικά ελάσματα από ειδικό κράμα μετάλλου που παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτική συνάφεια με το ελαιόλαδο.

Όταν τα μεταλλικά ελάσματα έρχονται σε επαφή με την ελαιοζύμη, λόγω της μεγάλης συνάφειας ελαιολάδου–μετάλλου συγκρατούν μικρές ποσότητες ελαιολάδου, το οποίο στην συνέχεια απομακρύνεται με μορφή σταγόνων και συγκεντρώνεται σε ειδική λεκάνη. Τα φυτικά υγρά και μέρος του ελαιολάδου που δεν συγκρατήθηκε από τα ελάσματα παραμένουν στην ελαιοζύμη. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται αρκετές φορές και έτσι απομακρύνεται το μεγαλύτερο μέρος του ελαιολάδου. Η απόδοση αυτής της μεθόδου εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της ελαιοζύμης και τον χρόνο επεξεργασίας. Το ποσοστό διαχωρισμού ανέρχεται σε 40 – 45% για δύσκολη ελαιοζύμη και σε 70 – 75% για εύκολη. Όταν οι ελιές έχουν μικρή περιεκτικότητα σε υγρά και μεγάλη σε στερεά συστατικά τότε η απόδοση είναι καλή. Επίσης η απόδοση εξαρτάται και από την ποικιλία της ελιάς. Η δυσκολία της διαδικασίας εξαρτάται από την μεμβράνη που περικλείει τις σταγόνες του ελαιολάδου. Σε εξαιρετικά δύσκολες περιπτώσεις η παρουσία κolloειδών ελαχιστοποιεί τη διαφορά επιφανειακής τάσης του νερού και του ελαιολάδου. Αυτό εμποδίζει τις σταγόνες του ελαιολάδου να συνενωθούν. Τέτοια φαινόμενα μπορούν να ρυθμιστούν με την αύξηση της θερμοκρασίας ή με χρήση αδρανών βοηθητικών υλών επεξεργασίας.

Το ελαιόλαδο που περιλαμβάνεται με τη μέθοδο της συνάφειας λέγεται σινολέα και είναι εξαιρετικής ποιότητας αφού διατηρεί όλα τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του καρπού της ελιάς. Το ελαιόλαδο που παραμένει στην ελαιοζύμη παραλαμβάνεται μετά από προσθήκη νερού, περαιτέρω μάλαξη και φυγοκέντρωση. Ο συνδυασμός των δυο μεθόδων έχει απόδοση σχεδόν 99% (Κυριτσάκης 2007).

7. Τελικός διαχωρισμός – Καθαρισμός ελαιολάδου

Οποιαδήποτε μέθοδος (πίεση, φυγοκέντρωση, συνάφεια) και αν εφαρμοστεί για τον διαχωρισμό και την παραλαβή του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη, απαραίτητο για τον τελικό καθαρισμό του είναι το πέρασμά του από τον ελαιοδιαχωριστήρα Σχήμα 4.10.



Σχήμα 4.10: Τομή ελαιοδιαχωριστήρα (<http://www.onerseparator.com.tr/en/products/olive-oil/index.html>).

Οι ελαιοδιαχωριστήρες θα πρέπει να έχουν σωστή ρύθμιση των διαφραγμάτων, να λειτουργούν με σταθερή τροφοδοσία και με την προσθήκη ελάχιστης ποσότητας νερού με μέγιστη θερμοκρασία τους 27 °C ώστε να μην καταστρέφονται τα αρωματικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου.

Ο ελαιοδιαχωριστήρας αποτελείται από τον σταθερό κορμό και το κινητό τύμπανο το οποίο περιστρέφεται με μεγάλο αριθμό στροφών (6.000 – 7.000 rpm). Ένας μεγάλος αριθμός κωνικών δίσκων (πίατα) είναι κατάλληλα προσαρμοσμένος σε αυτό. Η υγρή φάση κατανέμεται σε λεπτά στρώματα πάνω στην περιμετρική επιφάνεια κάθε δίσκου και έτσι η επίδραση της φυγοκεντρικής δύναμης, με την εφαρμογή της οποίας διαχωρίζεται το ελαιόλαδο από τα απόνερα και τις ξένες ύλες γίνεται πιο αποτελεσματική.

Τέλος οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τον τελικό διαχωρισμό – καθαρισμό του ελαιολάδου είναι:

- ✓ Ειδικό βάρος: Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά του ειδικού βάρους των συστατικών της υγρής φάσης τόσο ευκολότερος είναι ο διαχωρισμός τους.
- ✓ Σχήμα και διαστάσεις σταγονιδίων: Όσο πιο μεγάλα είναι τα σταγονίδια του μείγματος τόσο πιο γρήγορα γίνεται ο διαχωρισμός. Τα μικρά σταγονίδια συντελούν στο σχηματισμό γαλακτωμάτων. Τα λεία και στρογγυλά σταγονίδια διαχωρίζονται ευκολότερα από τα ανώμαλα και επιμήκη.
- ✓ Ιξώδες: Όσο πιο ρευστή είναι η υγρή φάση τόσο πιο γρήγορα διαχωρίζεται.
- ✓ Θερμοκρασία: Η θερμοκρασία διευκολύνει το διαχωρισμό, αλλά αλλοιώνει την ποιότητα.

5. Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΑΛΑΞΗΣ ΣΤΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΤΗΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

5.1 Εισαγωγή

Το παρθένο ελαιόλαδο διακρίνεται από τα άλλα φυτικά έλαια λόγω των θρεπτικών και αρωματικών ιδιοτήτων του, πέρα από τα αποδεδειγμένα οφέλη για την υγεία. Αυτό παράγεται με φυσικές τεχνικές που περιλαμβάνουν τη σύνθλιψη των ελιών, την μάλαξη της ελαιόπαστας και τον διαχωρισμό της φάσης ελαίου και νερού. Παραδοσιακά η μάλαξη αποτελείται από συνεχές και με αργό ρυθμό (20 – 30 rpm) ζύμωμα της ελαιόπαστας με προσεκτικό έλεγχο της θερμοκρασίας. Η φάση αυτή είναι πολύ χρήσιμη για την επίτευξη υψηλής και ικανοποιητικής απόδοσης παραγωγής ελαιολάδου (Clodoveo, 2012). Ουσιαστικά είναι μια διαδικασία που προετοιμάζει την ελαιόπαστα για περαιτέρω διαδικασία διαχωρισμού, αναδεύοντας την συνεχώς για να σπάσει τα γαλακτώματα και να διευκολύνει τη συγχώνευση των μικρών σταγονιδίων λαδιού σε μεγαλύτερα. Κατά την διαδικασία της μάλαξης, λαμβάνουν χώρα διάφορες ενζυμικές και χημικές αντιδράσεις που επηρεάζουν την ποιότητα και τη σύνθεση του τελικού προϊόντος (Yorulmaz et. al., 2016).

Παράλληλα, το μοναδικό αισθητηριακό προφίλ του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου οφείλεται στην παρουσία των δευτερευόντων συστατικών του, κυρίως φαινολικών και πτητικών ενώσεων, τα οποία παραμένουν στο λάδι λόγω της χρήσης μόνο μηχανικών διεργασιών για την εξαγωγή του από τον καρπό του ελαιοκάρπου. Όπως έχει ήδη αναφερθεί το φρέσκο και η αίσθηση του πράσινου αρώματος των παρθένων ελαιολάδων υψηλής ποιότητας οφείλεται κυρίως στην παρουσία πτητικών ενώσεων που σχηματίζονται από το μονοπάτι της λιποξυγενάσης (LOX) από ελεύθερα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα. Τα φαινολικά συστατικά επηρεάζουν τη γεύση, ιδίως, την αίσθηση της πικράδας και του πικάντικου, την οξειδωτική σταθερότητα, την διάρκεια ζωής και τις θρεπτικές ιδιότητες του παρθένου ελαιολάδου. Τα φαινολικά και τα πτητικά είναι επομένως σε μεγάλο βαθμό υπεύθυνα για τη γεύση των εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων και καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό το βαθμό προτίμησης των καταναλωτών για αυτό το προϊόν που εκτιμάται ιδιαίτερα (Gomez – Rico, 2009).

Τα φαινολικά και πτητικά συστατικά των φρέσκων ελαιολάδων εξαρτώνται τόσο από την σύσταση των καρπών της ελιάς αλλά και τις τεχνολογικές μεταβλητές που χρησιμοποιούνται κατά την διαδικασία παραγωγής του και κυρίως το σπάσιμο και την μάλαξη. Ιδιαίτερα κατά την διάρκεια της μάλαξης, παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στη χημική σύνθεση του ελαιολάδου λόγω των φαινομένων κατανομής μεταξύ ελαίου και νερού και αντιστρόφως και της καταλυτικής δραστηριότητας των ενζύμων, τα οποία απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια του σταδίου του σπασίματος, λόγω της διαταραχής των κυτταρικών ιστών. Αυτή η τεχνολογική λειτουργία καθορίζει την ισορροπία μεταξύ της ποιότητας και της ποσότητας του λαδιού που εξάγεται και εξαρτάται από ένα εύρος παραμέτρων που είναι (Clodoveo, 2012):

- ✓ οι τεχνικές προδιαγραφές του μαλακτήρα,
- ✓ ο χρόνος της μάλαξης,
- ✓ η θερμοκρασία μάλαξης,
- ✓ η ατμόσφαιρα σε επαφή με την ελαιόπαστα,
- ✓ η προσθήκη νερού και πρόσθετων ουσιών.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η χρήση λανθασμένων παραμέτρων κατά την διαδικασία της μάλαξης θέτει σε κίνδυνο τις οργανοληπτικές ιδιότητες του προϊόντος και καταστρέφει τις ουσίες που προσδίδουν οφέλη στην υγεία του ανθρώπου.

5.2 Τεχνικές προδιαγραφές του μαλακτήρα

Παραδοσιακά, η μάλαξη γίνεται σε ημι-κυλινδρικές δεξαμενές εξοπλισμένες με άξονα με περιστρεφόμενους βραχίονες και ανοξειδωτες λεπίδες διαφορετικών σχημάτων και μεγεθών. Ανάλογα με τη θέση του άξονα περιστροφής, οι μαλακτήρες μπορούν να ταξινομηθούν σε οριζόντιους και κατακόρυφους, αν και, βάσει τεχνικών και οικονομικών λόγων, οι οριζόντιοι είναι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι. Τα τοιχώματα του μαλακτήρα είναι κοίλα επιτρέποντας στο ζεστό νερό να ρέει ανάμεσα στα τοιχώματα για να θερμανθεί η ελαιόπαστα. Η ελαιόπαστα επίσης αναδεύεται συνεχώς σε ελεγχόμενη θερμοκρασία. Μόλις ολοκληρωθεί η διαδικασία της μάλαξης, η πάστα αφαιρείται από το κάτω μέρος της δεξαμενής μέσω μιας αντλίας που την τροφοδοτεί στο διαχωριστήρα για την μετέπειτα επεξεργασία (Clodoveo, 2012).

Για πολλά χρόνια το καπάκι του μαλακτήρα δεν έκλεινε ερμητικά, για παράδειγμα ήταν μια ανοξειδωτή σχάρα. Λόγω του γεγονότος αυτού υπήρχε σημαντική απώλεια των περιοχόμενων φαινολικών και πτητικών ενώσεων του ελαιολάδου. Στην πραγματικότητα, η σχάρα επέτρεπε την απώλεια των πτητικών ενώσεων στον αέρα πάνω από τη δεξαμενή. Επιπλέον η ανάδευση της ελαιόπαστας σε επαφή με τον αέρα προκάλεσε την οξειδωση των φαινολικών ουσιών και συνεπώς την απώλεια τους από το ελαιόλαδο (Tamborrino, 2010).

Η φάση της μάλαξης έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών ερευνών, η οποία οδήγησε στην αναζήτηση νέων τεχνολογιών. Τα τελευταία χρόνια οι βελτιώσεις στην τεχνολογία των μαλακτών περιλαμβάνουν νέα μοντέλα με επεξεργασία αδρανούς αερίου (άζωτο ή αργόν) και έλεγχο συγκέντρωσης οξυγόνου χρησιμοποιώντας ερμητικά κλειστό κάλυμμα. Πιο αναλυτικά, η επεξεργασία σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου έχει μειώσει την ποσότητα του υπεροξειδίου, μειώνοντας δραστικά τα φαινόμενα οξειδωσης κατά τη φάση της μάλαξης. Η συνεχής ροή αζώτου επίσης μειώνει την οξειδωση των φαινολικών ενώσεων, αυξάνοντας την οξειδωτική σταθερότητα του προϊόντος (Tamborrino et. al., 2010).

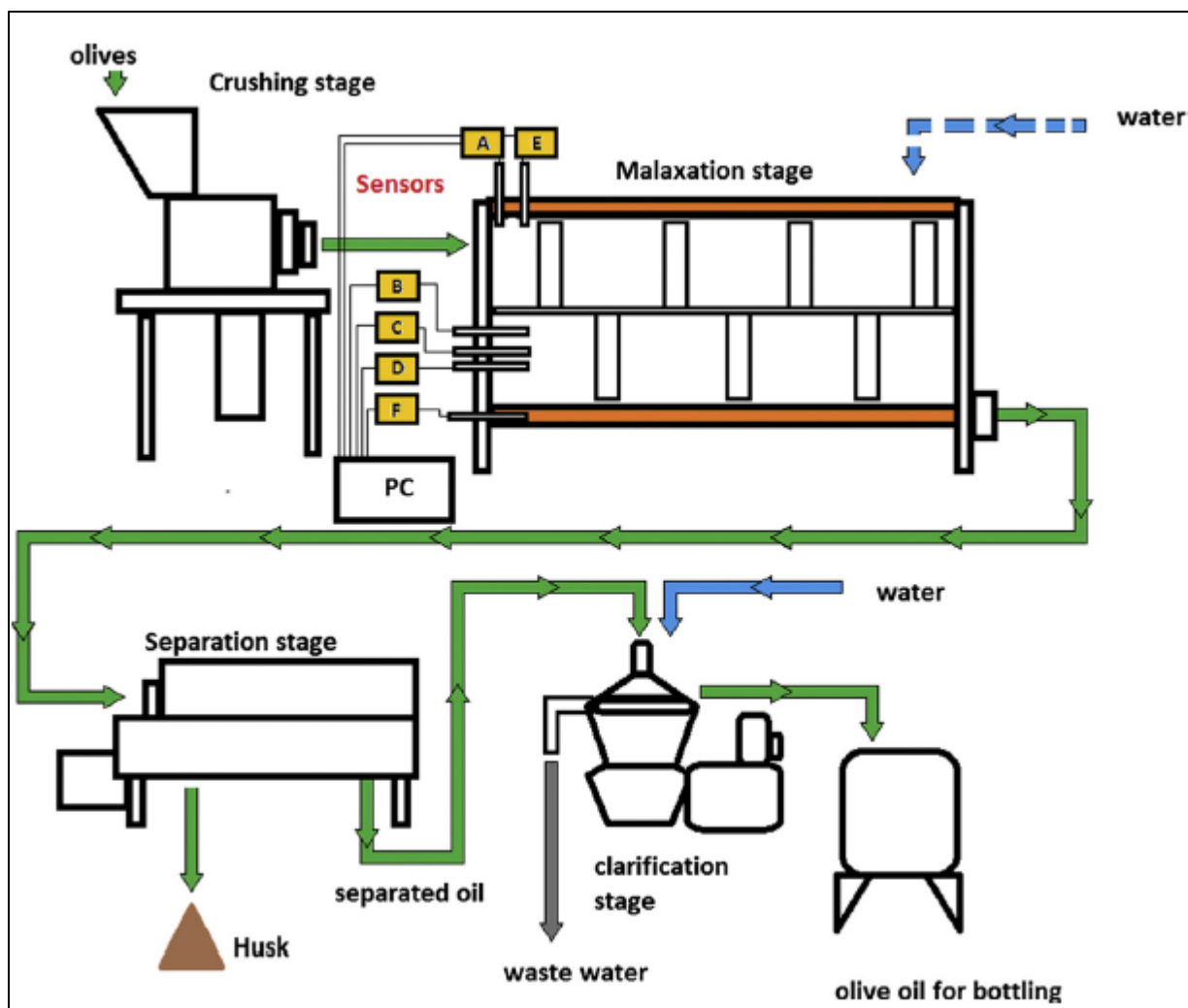
Με αυτό το σκεπτικό (Clodoveo, 2012) προτάθηκε ένας καινοτόμος αναμείκτης του μαλακτήρα. Αυτό το νέο μηχάνημα έχει αναπτυχθεί με στόχο να βελτιώσει τη διαδικασία της ζύμωσης και την θέρμανση της ελαιόπαστας, αυξάνοντας την επιφάνεια μεταφοράς θερμότητας προκειμένου να μειωθεί ο χρόνος ανάμιξης. Ο αναμείκτης σχεδιάστηκε για να εγγυάται τον τέλειο έλεγχο της ατμόσφαιρας σε επαφή με την πάστα. Προκειμένου να βελτιωθεί η επιφάνεια θέρμανσης ανά όγκο αυτός ο καινοτόμος αναμείκτης έχει σχεδιαστεί με κυκλικό και σπειροειδές ενδιάμεσο χώρο που καλύπτει ολόκληρη την εσωτερική διαμήκη επιφάνεια της δεξαμενής. Αυτό σημαίνει ότι η πάστα μπορεί να μεταφερθεί και να διατηρηθεί στην επιθυμητή θερμοκρασία πιο γρήγορα και αποτελεσματικά.



Σχήμα 5.1: Ένας πρωτοποριακός μαλακτήρας σε μια βιομηχανική μονάδα. Αυτό το νέο μηχάνημα έχει χρησιμοποιηθεί σε πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν κατά την περίοδο 2007/08, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του στις θρεπτικές και οργανοληπτικές ιδιότητες του ελαιολάδου (Tamborrino et. al., 2010).

Ο νέος μαλακτήρας είναι εξοπλισμένος με έναν πιο αποτελεσματικό κύλινδρο που έχει σχεδιαστεί για να παρέχει αμφίδρομη ώθηση στην ελαιόπαστα, αναγκάζοντάς την να περιστρέφεται συνεχώς και να έρχονται έτσι νέα τμήματα πάστας σε επαφή με τα τοιχώματα θέρμανσης. Οι αρχικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε αυτό το μηχάνημα έχουν επισημάνει τη σημασία του, όταν χρησιμοποιείται σε συνεχή επεξεργασία, σε σχέση με τις θρεπτικές και τις οργανοληπτικές ιδιότητες του προκύπτοντος ελαιολάδου. Ο νέος αναμείκτης επιτρέπει καλύτερο έλεγχο παραμέτρων επεξεργασίας όπως θερμοκρασία, χρόνο μάλαξης και ατμόσφαιρα σε επαφή με τον πάστα ελιάς, διευκολύνοντας έναν συνδυασμό που βελτιώνει την ποιότητα του ελαιολάδου.

Πολύ σημαντική τέλος είναι η βοήθεια της τεχνολογίας ώστε να δίνονται σε πραγματικό χρόνο όλες οι σημαντικές παράμετροι της μάλαξης όπως η θερμοκρασία του νερού στο χιτώνιο του μαλακτήρα, η θερμοκρασία της ελαιόπαστας, το ιξώδες της, η συγκέντρωση οξυγόνου στον άνω χώρο της δεξαμενής και στο εσωτερικό της πάστας, καθώς και η αύξηση του CO₂ στον άνω χώρο του μίξερ. Ένας τέτοιος μαλακτήρας έχει σχεδιαστεί και κατασκευαστεί από την ερευνητική ομάδα των Amirante P., Clodoveo M. L., Leone A., & Tamborrino, A. (Clodoveo, 2012).



Σχήμα 5.2: Σχέδιο της γραμμής επεξεργασίας ελαιολάδου εξοπλισμένο με το πρωτότυπο καινοτόμο μαλακτήρα. Ο μαλακτήρας είναι εξοπλισμένος με ένα σύνολο αισθητήρων που είναι χρήσιμοι για τη μέτρηση της συγκέντρωσης οξυγόνου στον άνω χώρο της δεξαμενής (A) και στο εσωτερικό της ελαιόπαστας (B), τη θερμοκρασία της ελαιόπαστας (C), το ιξώδες της ελαιόπαστας (D), την αύξηση του CO₂ στον κεντρικό χώρο του μαλακτήρα (E) και επίσης την θερμοκρασία του νερού στο θερμαντικό κάλυμμα (F). Όλοι οι αισθητήρες συνδέονται με ηλεκτρονικό υπολογιστή (PC) για την απόκτηση των δεδομένων (Clodoneo, 2012).

5.3 Επίδραση της μάλαξης στα φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου

5.3.1 Επίδραση του χρόνου μάλαξης

Τις τελευταίες δυο δεκαετίες έχουν πραγματοποιηθεί μια σειρά από πειράματα κυρίως σε Ιταλικές και Ισπανικές ποικιλίες ελαιοκάρπου σε εργαστηριακή και βιομηχανική κλίμακα.

Σύμφωνα με τους Angerosa et al. (2001) ομοιογενείς παρτίδες των 100 Kg από τις Ιταλικές ποικιλίες ελαιοκάρπου Coratina και Frantoio χωρίστηκαν σε δέκα δείγματα η κάθε μια. Σκοπός της έρευνας, σε

εργαστηριακό επίπεδο, ήταν να μελετηθεί η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων κατά την διάρκεια της μάλαξης στην ποιότητα των εξαγόμενων ελαιολάδων. Η ελαιοποίηση πραγματοποιήθηκε έπειτα από διαφορετικούς χρόνους μάλαξης των 15, 30, 45, 60 και 90 λεπτών ενώ στο παραγώμενο ελαιόλαδο, ανάμεσα σε άλλες παραμέτρους, μετρήθηκαν και οι συγκεντρώσεις σε σεκοϊριδοειδή συστατικά. Στον πίνακα 5.1 συνοψίζεται η τάση των σεκοϊριδοειδών σε συνάρτηση με την διάρκεια της μάλαξης.

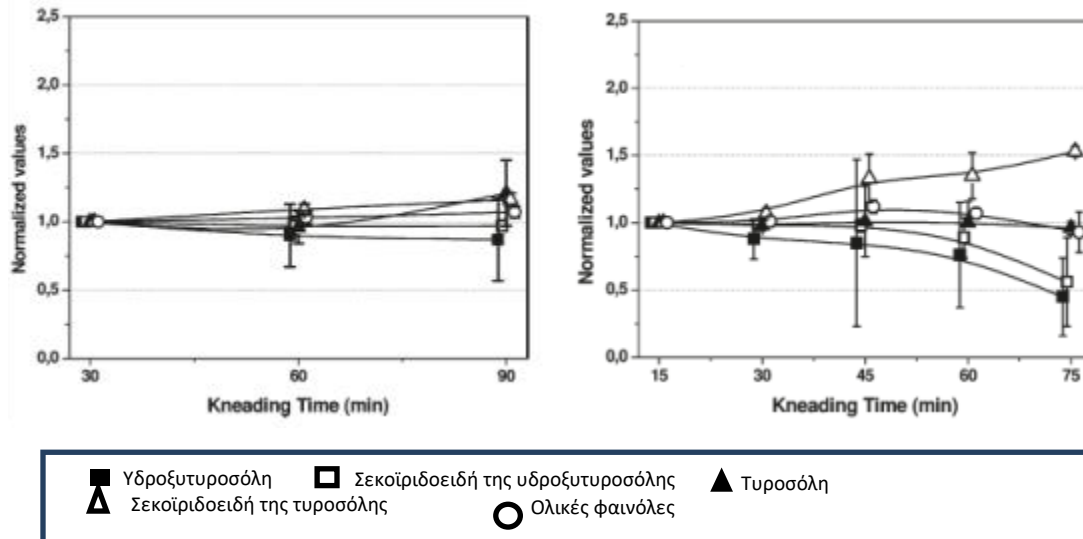
<i>Ποικιλία/Χρόνος</i>	<i>15 min</i>	<i>30 min</i>	<i>45 min</i>	<i>60 min</i>	<i>90 min</i>
Coratina (25 °C)	651	511	470	426	363
Coratina (35 °C)	357	357	-	263	219
Frantoio (25 °C)	179	93	78	61	31
Frantoio (35 °C)	105	87	71	30	27

Πίνακας 5.1: Συνολική ποσότητα σεκοϊριδοειδών (ppm) ελαιολάδων εξαγόμενων σε προκαθορισμένους χρόνους και θερμοκρασίες μάλαξης (Angerosa et al., 2001).

Όπως φαίνεται, ο χρόνος της μάλαξης επιδρά αρνητικά στην συνολική ποσότητα σεκοϊριδοειδών. Παρόμοια αποτελέσματα είχαν εξαχθεί και από τους Servili et al. (1998) οι οποίοι και αποδίδουν την μείωση της συγκέντρωσης των φαινολών στην ενεργοποίηση των ενδογενών ενζύμων οξειδοοξειδοκτάσης.

Σε αντίστοιχη έρευνα οι Gomez et al. (2009) πειραματίστηκαν χρησιμοποιώντας ελαιόκαρπο της Ισπανικής ποικιλίας Cornicabra σε βιομηχανικό αλλά και εργαστηριακό περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν δύο δείγματα των 800 Kg τα οποία στην συνέχεια χωρίστηκαν σε μικρότερα δείγματα των 200 Kg. Σκοπός της έρευνας ήταν η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου μάλαξης στην σύσταση της ελαιόπαστας και του αντίστοιχου ελαιολάδου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την αύξηση του χρόνου μάλαξης παρατηρήθηκε μια μικρή μείωση του παραγώγου των σεκοϊριδοειδών, της υδροξυτυροσόλης της τάξης του 5% ενώ από την άλλη η τυροσόλη αυξήθηκε μεταξύ του 15 και 20%. Οι τάσεις αυτές είναι σύμφωνες και με παλαιότερες μελέτες όπως των Di Jionacchino et al. (2002), Angerosa et al. (2001) και Lercker et al. (1999). Ακόμα οι τάσεις αυτές διαπιστώθηκαν και στις εργαστηριακές δοκιμές με την διαφορά ότι η μείωση της υδροξυτυροσόλης ήταν ίση με 45% ενώ η αύξηση της τυροσόλης 50% (Σχήμα 5.3).

Επίσης σύμφωνα με τους Stefanoudaki et al. (2011) εξετάστηκε το πόσο επηρεάζει η διάρκεια της μάλαξης δυο ποικιλίες ελαιοκάρπου, την Ελληνική Κορωνέικη και την Ιταλική Coratina, σε διφασικό και τριφασικό ελαιοτριβείο σε βιομηχανική κλίμακα. Οι χρόνοι που εξετάστηκαν είναι τα 20, 30 και 45 min για την Κορωνέικη και 30, 45 και 60 min για την Coratina. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την πάροδο του χρόνου μάλαξης δεν παρατηρήθηκε μεγάλη αλλαγή στην συγκέντρωση των ολικών φαινολών (Πίνακας 5.2).



Σχήμα 5.3 : Η επίδραση του χρόνου μάλαξης σε βιομηχανική κλίμακα (αριστερά) και σε εργαστηριακή κλίμακα (δεξιά) (Gomez et al. 2009).

Ποικιλία Coratina	Διφασικό			Τριφασικό		
	20 min	45 min	60 min	20 min	45 min	60 min
Ολικές φαινόλες (ppm γαλλικού οξέως)	187,85	182,00	173,40	98,85	112,50	104,05
Ποικιλία Κορωνέικη	Διφασικό			Τριφασικό		
	20 min	30 min	45 min	20 min	30 min	45 min
Ολικές φαινόλες (ppm γαλλικού οξέως)	153,57	133,95	108,98	97,40	124,05	94,2

Πίνακας 5.2: Επίδραση του χρόνου μάλαξης και της μεθόδου ελαιοποίησης στις ολικές φαινόλες ελαιολάδου από δύο διαφορετικές ποικιλίες ελαιοκάρπου (Stefanouadaki et al. 2011).

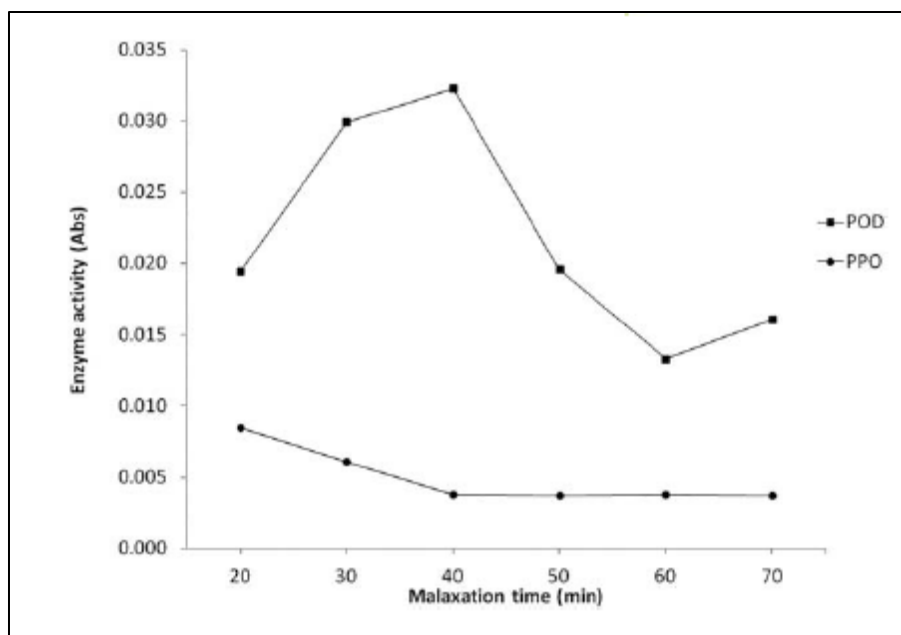
Μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Yorulmaz et al. (2016) είχε ως στόχο να εξετάσει την επίδραση του χρόνου μάλαξης στην Τούρκικη ποικιλία ελιάς Edremit yaglik. Σύμφωνα με τους συγγραφείς η περιεκτικότητα των ολικών φαινολών παρουσίασε ποικίλη διακύμανση με τον χρόνο μάλαξης ενώ παρατηρήθηκαν στατιστικά σοβαρές διαφορές. Τα υψηλότερα ποσοστά φαινολών καταγράφηκαν σε μικρό χρόνο μάλαξης της τάξης των 10 min ενώ τα χαμηλότερα όταν ο χρόνος ήταν ίσος με 20 min (Πίνακας 5.3).

Ολικές φαινόλες (mg/kg)	Χρόνος Μάλαξης (min)							
	10	20	30	40	50	60	70	80
	274,41	191,23	209,45	204,22	204,37	241,10	198,05	212,64

Πίνακας 5.3: Μεταβολές της συγκέντρωσης ολικών φαινολών κατά την διάρκεια της μάλαξης (Yorulmaz et al. (2016).

Η οξείδωση των φαινολικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της μάλαξης σχετίζεται με τη δραστικότητα ενζύμων και επηρεάζεται από τις συνθήκες επεξεργασίας του ελαιολάδου. Η πολυφαινολοξειδάση και η υπεροξειδάση είναι δύο κύρια ένζυμα που καταλύουν την αντίδραση οξείδωσης των πολυφαινολών κατά το στάδιο της μάλαξης και ελαχιστοποιούν έτσι την περιεκτικότητά τους στην ελαιόπαστα και στο τελικό

προϊόν. Η επίδραση των διαφορετικών χρόνων μάλαξης στη δραστικότητα των πολυφαινολοξειδασών και υπεροξειδάσης δίνεται στο Σχήμα 5.4. Η δραστικότητα των πολυφαινολοξειδασών είχε την τάση να μειώνεται όσο ο χρόνος μάλαξης αυξανόταν, αλλά μετά από ένα ορισμένο σημείο (40 λεπτά) παρέμεινε σχεδόν σταθερή. Η δραστικότητα της υπεροξειδάσης εμφάνισε καμπύλη σε σχήμα καμπάνας και έφτασε στο μέγιστο όριο της όταν η μάλαξη διήρκεσε 40 λεπτά. Η άνοδος, που φαίνεται στην καμπύλη σε σχήμα καμπάνας, πιθανότατα οφείλεται στην απελευθέρωση ενδογενής υπεροξειδάσης στο μέσο της αντίδρασης. Από την άλλη πλευρά, η μείωση της καμπύλης σε σχήμα καμπάνας οφείλεται πιθανότατα στην αναστολή του υποστρώματος της ελευρωπαίνης, από τη δραστικότητα της υπεροξειδάσης.



Σχήμα 5.4: Η δράση των ενζύμων πολυφαινολοξειδάσης (PPO) και υπεροξειδάσης (POD) κατά την διάρκεια της μάλαξης (Yorulmaz et al. 2016).

Οι Jimenez et al. (2014) εξέτασαν πιο αναλυτικά την επίδραση του χρόνου σε διαφορετικά φαινολικά συστατικά για δυο Ισπανικές ποικιλίες ελαιοκάρπου την Hojiblanca και την Picual. Τα αποτελέσματα έδειξαν μείωση της συγκέντρωσης σεκοϊριδοειδών αλλά και ελεύθερων φαινολών όπως η υδροξυτυροσώλη και η τυροσώλη. Όπως αναφέρθηκε αυτές οι μειώσεις στις συγκεντρώσεις πιθανότατα οφείλονταν στην ενεργοποίηση ενδογενών ενζύμων οξειδοοδουκτάσης, όπως η πολυφαινόλη οξειδάση, υπεροξειδάση και λιποξυγενάση, των οποίων η δράση αυξήθηκε με την αύξηση της έκθεσης της ελαιόπαστας στον αέρα (Ranalli et al., 2003). Επιπρόσθετα, ο αυξημένος χρόνος μάλαξης παρέτεινε την επαφή μεταξύ της πάστας και του φυτικού νερού, ευνοώντας τη διάχυση των φαινολών στην υδατική φάση. Αντίθετα, ο αυξανόμενος χρόνος μάλαξης είχε μικρή επίδραση στα φαινολικά οξέα, τα φλαβονοειδή και την λιγνάνη.

Φαινολικές ενώσεις	Χρόνος Μάλαξης	Ημερομηνία Συγκομιδής*			
		I	II	III	IV
Υδροξυτυροσόλη	45 min	4,832	4,540	5,321	5,132
	90 min	4,764	3,652	4,862	3,123
Τυροσόλη	45 min	14,23	9,450	10,43	8,320 ^c
	90 min	12,50	7,450	7,320	7,250
Δεκαρβοξυμεθυλικό αγλυκο ελευρωπαϊνης, οξειδωμένη διαλδεϋδική μορφή	45 min	1,921	1,845	1,917	1,827
	90 min	1,349	0,751	0,768	1,125
Αγλυκο ελευρωπαϊνης, διαλδεϋκή μορφή	45 min	123,2	80,78	45,62	42,12
	90 min	119,0	75,42	33,09	30,32
Δεκαρβοξυμεθυλικό αγλυκο λιγκροσίδης, οξειδωμένη διαλδεϋδική μορφή	45 min	72,52	65,32	48,51	20,45
	90 min	69,23	54,2	39,50	21,31
Αγλυκο λιγκροσίδης, διαλδεϋδική μορφή	45 min	58,31	30,91	31,89	20,32
	90 min	49,23	31,23	29,34	20,46
Αγλυκο ελευρωπαϊνης, αλδεϋδική και υδροξυλική μορφή	45 min	40,22	26,05	11,92	4,156
	90 min	43,17	21,34	11,39	4,321
Αγλυκο λιγκροσίδης, αλδεϋδική και υδροξυλική μορφή	45 min	38,11	20,35	4,064	3,915
	90 min	36,59	21,12	4,111	3,033
Βανίλλικό οξύ	45 min	Nd	0,5	nd	nd
	90 min	Nd	nd	nd	nd
p-κουμαρικό οξύ	45 min	2,120	2,729	0,950	nd
	90 min	2,836	2,022	0,831	nd
Λουτεόνη	45 min	1,820	2,022	0,891	0,500
	90 min	1,517	1,341	0,926	0,630
Απιγενίνη	45 min	4,932	6,412	6,899	3,931
	90 min	5,022	6,013	6,123	4,032
Πινορεσινόλη	45 min	3,24	4,034	4,367	1,923
	90 min	3,56	4,215	4,287	2,124

Πίνακας 5.4: Συγκέντρωση φαινολών (mg/kg) ελαιολάδων της ποικιλίας Hojiblanca από ελαιόκαρπο συλλογής σε διαφορετικές ημερομηνίες και σε δυο χρόνους μάλαξης διάρκειας 45 και 90 min. *Ημερομηνίες συγκομιδής: I (3 Νοεμβρίου), II (18 Νοεμβρίου), III (3 Δεκεμβρίου) και IV (18 Δεκεμβρίου), (Jimenez et al. 2014).

Φαινολικές ενώσεις	Χρόνος Μάλαξης	Ημερομηνία Συγκομιδής*			
		I	II	III	IV
Υδροξυτυροσόλη	45 min	4,832	4,540	5,321	5,132
	90 min	4,764	3,652	4,862	3,123
Τυροσόλη	45 min	14,23	9,450	10,43	8,320
	90 min	12,50	7,450	7,320	7,250
Δεκαρβοξυμεθυλικό αγλυκο ελευρωπαΐνης, οξειδωμένη διαλδεϋκή μορφή	45 min	1,921	1,845	1,917	1,827
	90 min	1,349	0,751	0,768	1,125
Αγλυκο ελευρωπαΐνης, διαλδεϋδική μορφή	45 min	123,2	80,78	45,62	42,12
	90 min	119,0	75,42	33,09	30,32
Δεκαρβοξυμεθυλικό αγλυκο λιγκροσίδης, οξειδωμένη διαλδεϋδική μορφή	45 min	72,52	65,32	48,51	20,45
	90 min	69,23	54,29	39,50	21,31
αγλυκο λιγκροσίδης, διαλδεϋδική μορφή	45 min	58,31	30,91	31,89	20,32
	90 min	49,23	31,23	29,34	20,46
Αγλυκο ελευρωπαΐνης, αλδεϋδική και υδροξυλική μορφή	45 min	40,22	26,05	11,92	4,156
	90 min	43,17	21,34	11,39	4,321
Αγλυκο λιγκροσίδης, αλδεϋδική και υδροξυλική μορφή	45 min	38,11	20,35	4,064	3,915
	90 min	36,5	21,12	4,111	3,033
Βανιλικό οξύ	45 min	Nd	0,5	nd	nd
	90 min	Nd	nd	nd	nd
p-κουμαρικό οξύ	45 min	2,120	2,729	0,950	nd
	90 min	2,836	2,022	0,831	nd
Λουτεόνη	45 min	1,820	2,022	0,891	0,500
	90 min	1,517	1,341	0,926	0,630
Απιγενίνη	45 min	4,932	6,412	6,899	3,931
	90 min	5,022	6,013	6,123	4,032
Πινορεσινόλη	45 min	3,24	4,034	4,367	1,923
	90 min	3,56	4,215	4,287	2,124

Πίνακας 5.5: Συγκέντρωση φαινολών (mg/kg) ελαιολάδων της ποικιλίας Picual από ελαιόκαρπο συλλογής σε διαφορετικές ημερομηνίες και σε δυο χρόνους μάλαξης διάρκειας 45 και 90 min. *Ημερομηνίες συγκομιδής: I (3 Νοεμβρίου), II (18 Νοεμβρίου), III (3 Δεκεμβρίου) και IV (18 Δεκεμβρίου) (Jimenez et al. 2014).

Θα πρέπει επίσης να αναφερθεί πως αντίστοιχες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί και από άλλες ομάδες επιστημόνων. Επιγραμματικά μπορούν να αναφερθούν οι Inajeros et. al. (2009), Lukic et al. (2017), Ranalli et al. (2003), Youssef (2012), Kalua et al. (2006) και Miho et al. (2020). Στον παρακάτω Πίνακα 5.6 παρατίθενται, οι κυριότερες έρευνες των τελευταίων χρόνων με αναφορά κάποιων σημαντικών παραμέτρων και των αποτελεσμάτων αυτών.

Επικεφαλής Επιστημονικής ομάδας	Κλίμακα πειράματος*	Ποικιλία ελαιοκάρπου	Είδος φαινολικών ουσιών	Αποτέλεσμα
Angerosa (2001)	E	Coratina - Frantoio	Σεκοϊριδοειδή	Αρνητική επίδραση
Gomez (2009)	E + B	Cornicabra	Σεκοϊριδοειδή, Υδροξυτυροσόλη, Τυροσόλη	Αρνητική επίδραση στα Σεκοϊριδοειδή και Υδροξυτυροσόλη. Θετική επίδραση στην Τυροσόλη
Stefanouadaki (2011)	E + B	Koroneiki - Coratina	Ολικές φαινόλες	Πολύ μικρή επίδραση
Yorulmaz (2016)	B	Edremit yaglik	Ολικές φαινόλες	Ποικίλη διακύμανση
Jimenez (2014)	E	Hojiblanca - Picual	Σεκοϊριδοειδή, Υδροξυτυροσόλη, Τυροσόλη	Αρνητική επίδραση στα Σεκοϊριδοειδή και Υδροξυτυροσόλη και στην Τυροσόλη
Inajeros (2009)	B	Cornicabra	Ολικές φαινόλες, ο - δυφαινόλη	Πολύ μικρή αύξηση των ολικών φαινολών και πολύ μικρή μείωση της ο - δυφαινόλης
Lukic (2017)	E	Oblica	Διάφορες	Σε γενικές γραμμές μικρή επίδραση
Ranalli (2003)	B	Leccino – Dritta – Caroleo	Ολικές φαινόλες, Υδροξυτυροσόλη, Τυροσόλη, ο - δυφαινόλη	Αρνητική επίδραση σε όλες
Youssef (2012)	E	Chemlali - Chetoui	Ολικές φαινόλες, ο - δυφαινόλη	Ποικίλη διακύμανση
Kalua (2006)	E	Frantoio	3,4-DHPEA-DEDA, τυροσόλη	Ποικίλη διακύμανση για 3,4-DHPEA-DEDA και καμία επίδραση στην τυροσόλη
Miho (2020)	E	Arbosana – Bosana – Blanqueta – Coratina – Frantoio -Mixani	Διάφορες	Μείωση όλων των φαινολικών ουσιών εκτός της ελαιοκανθάλης και της ελαιασίνης που αυξήθηκαν

Πίνακας 5.6: Συγκεντρωτικά στοιχεία έρευνας για την επίδραση του χρόνου μάλαξης στα φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου. (* E: Εργαστηριακό, B: Βιομηχανικό).

5.3.2 Επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης

Τα αποτελέσματα της μελέτης των Angerosa et al. (2001) φαίνονται στον Πίνακα 5.7 στον οποίο συνοψίζεται η τάση των σεκοϊριδοειδών σε συνάρτηση με την θερμοκρασία της μάλαξης.

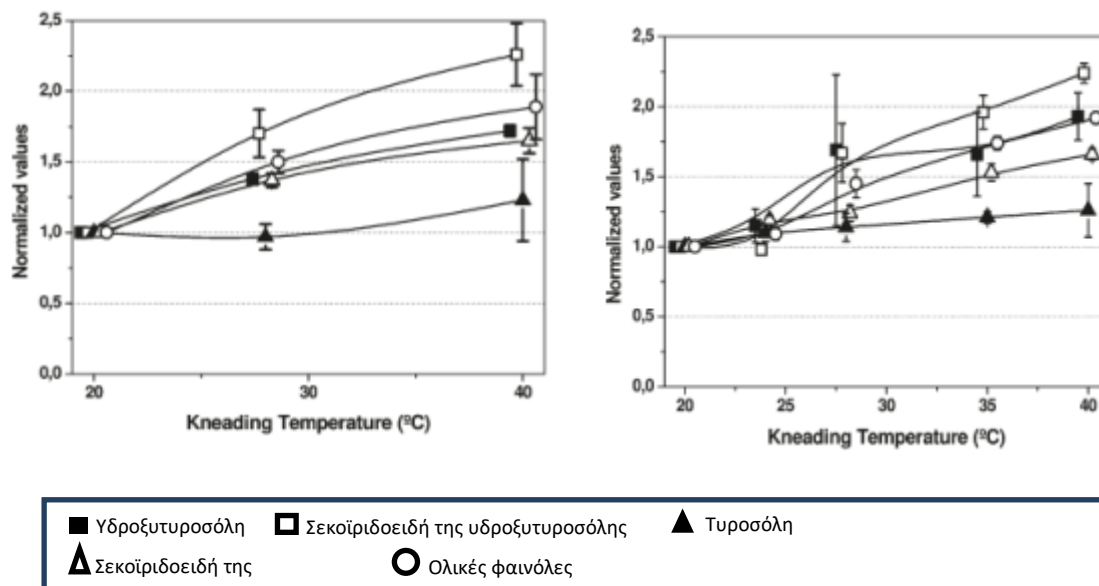
Ποικιλία/χρόνος	15 min	30 min	45 min	60 min	90 min
Coratina (25 °C)	651	511	470	426	363
Coratina (35 °C)	357	357	-	263	219
Frantoio (25 °C)	179	93	78	61	31
Frantoio (35 °C)	105	87	71	30	27

Πίνακας 5.7: Συνολική ποσότητα σεκοϊριδοειδών (ppm) ελαιολάδων εξαγόμενων σε προκαθορισμένους χρόνους και θερμοκρασίες μάλαξης (Angerosa et al., 2001).

Όπως φαίνεται, η αύξηση της θερμοκρασίας της μάλαξης από τους 25 °C στους 35 °C επιδρά αρνητικά και μάλιστα σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από ότι ο χρόνος στην συνολική ποσότητα σεκοϊριδοειδών. Παρόμοια αποτελέσματα είχαν εξαχθεί και από τους Servili, Baldioli & Monterodo (1994) τα πειράματα των οποίων έδειξαν ότι η θερμοκρασία της μάλαξης ήταν η αιτία αξιοσημείωτης μείωσης της συγκέντρωσης ιδιαίτερα των παραγώγων που περιέχουν υδροξυτυροσόλη (3,4-διυδροξυφαινυλαιθανόλη).

Επίσης τα αποτελέσματα της μελέτης των Gomez et al. (2009) έδειξαν ότι σε βιομηχανική κλίμακα με την αύξηση της θερμοκρασίας μάλαξης από τους 20 στους 40 °C υπήρξε μεγάλη αύξηση του παραγώγου των σεκοϊριδοειδών, της υδροξυτυροσόλης και της τυροσόλης (Σχήμα 5.5). Για παράδειγμα η υδροξυτυροσόλη αυξήθηκε μεταξύ 220 και 630% στα δείγματα που εξετάστηκαν. Παρόμοια συμπεριφορά αύξησης παρατηρήθηκε μεταξύ 300 και 110% και των δειγμάτων σε εργαστηριακή κλίμακα, Σχήμα 5.5. Τα αποτελέσματα είναι αντίθετα με αυτά που βρέθηκαν σε άλλα εργαστηριακά πειράματα (δείγματα μικρότερα των 10 με 20 Kg), όπως για παράδειγμα των Angerosa et al., (2001) τα οποία ανέφεραν μείωση της συγκέντρωσης των φαινολών με την αύξηση της θερμοκρασίας μάλαξης. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, παρά την αναφερόμενη αύξηση του συντελεστή κατανομής των φαινολικών ενώσεων, η μείωση αυτών των ενώσεων οφείλεται στην οξείδωση, επειδή η μικρή ποσότητα ζυμωμένης ελαιόπαστας προκάλεσε υπερβολική επαφή με ατμοσφαιρικό οξυγόνο, αν και αυτό δεν παρατηρήθηκε στο εργαστηριακό μέρος του τρέχοντος πειράματος. Είναι πολύ ενδιαφέρον να αναφερθεί ότι η χρήση υψηλότερου αριθμού πειραματικών θερμοκρασιών, όπως πραγματοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη σε εργαστηριακή κλίμακα, κατέδειξε σημαντική αύξηση της φαινολικής περιεκτικότητας σε ελαιόλαδο εντός του στενού διαστήματος των 24 – 28 C°.

Σύμφωνα ακόμα με τους Stefanoudaki et al. (2011), τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας μάλαξης παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης των ολικών φαινολών (Πίνακας 5.8).



Σχήμα 5.5 : Η επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης-σε βιομηχανική κλίμακα (αριστερά) και σε εργαστηριακή κλίμακα (δεξιά) (Gomez et al. 2009).

Ποικιλία Κορωνέικη	Θερμοκρασία μάλαξης (°C)			
	15	30	37	42
Ολικές φαινόλες (ppm γαλλικού οξέως)	271,5	384,9	456,9	533,3

Πίνακας 5.8: Συνολική συγκέντρωση ολικών φαινολών ελαιολάδων εξαγόμενων σε διαφορετικές θερμοκρασίες της ποικιλίας Κορωνέικη (Stefanoudaki et al. 2011).

Οι Inajeros et al. (2009) πραγματοποίησαν πείραμα με διαφορετικές θερμοκρασίες μάλαξης για την ποικιλία ελαιοκάρπου Cornicabra. Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε αντιοξειδωτικά του παρθένου ελαιολάδου που μελετήθηκε, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η συνολική περιεκτικότητα σε φαινόλες και ο-διφαινόλες αυξήθηκε σημαντικά στα παρθένα ελαιόλαδα με αυξανόμενη θερμοκρασία μάλαξης (μεταξύ 75 και 120% από 20 έως 40 °C), Πίνακας 5.9. Το γεγονός αυτό οφείλεται πιθανώς στο ότι η υψηλότερη θερμοκρασία μάλαξης συνεπάγεται αύξηση του συντελεστή κατανομής των φαινολικών ενώσεων μεταξύ των φάσεων ελαίου και νερού της πάστας της ελιάς, αυξάνοντας τη φαινολική περιεκτικότητα στο παρθένο ελαιόλαδο (Rodis et al. 2009).

Θερμοκρασία Μάλαξης °C		Βιομηχανικό Ελαιοτριβείο			Εργαστηριακό ελαιοτριβείο				
		20	28	40	20	24	28	35	40
Ολικές φαινόλες (mg/kg)	I	450,5	649,0	788,5	467,5	516,5	723,0	832,5	885,0
	II	265,5	408,8	532,3	333,3	390,3	481,2	581,6	672,7
ο-Διφαινόλες	I	205,5	326,5	390,5	240,9	253,0	443,5	500,0	527,4
	II	104,5	183,7	267,0	141,1	146,0	225,4	275,8	343,8

Πίνακας 5.9: Συνολική συγκέντρωση ολικών φαινολών και ο - Διφαινολών ελαιολάδων εξαγόμενων σε διαφορετικές θερμοκρασίες της ποικιλίας Cornicabra σε βιομηχανική και εργαστηριακή κλίμακα (Inajeros et al. 2009).

Μια πολύ λεπτομερής μελέτη πραγματοποιήθηκε από τους Ranalli et al. (2001) για τρεις Ιταλικές ποικιλίες ελαιοκάρπου Caroleo, Leccino και Dritta σε βιομηχανική κλίμακα. Σε αυτό το πείραμα έγιναν

μετρήσεις της συγκέντρωσης φαινολικών ουσιών σε τέσσερις θερμοκρασίες μάλαξης 20, 25, 30 και 35 °C.

Παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση των ολικών φαινολών των ελαιολάδων αυξήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας μάλαξης της ελαιόπαστας (Πίνακας 5.10). Προφανώς, υπήρξε μια αυξανόμενη απελευθέρωση φαινολών (από τον φυτικό ιστό), η οποία στην συνέχεια διαλύθηκε σε αυξανόμενες ποσότητες στην ελαιώδη φάση. Η αύξηση της συγκέντρωσης φαινολών ήταν πιο μεγάλη όταν η θερμοκρασία της πάστας αυξήθηκε από 25 σε 30 °C. Ωστόσο, η περιεκτικότητα σε φαινόλες δεν αυξήθηκε όταν η θερμοκρασία της πάστας αυξήθηκε από 30 σε 35 °C. Ένα παρόμοιο μοτίβο αύξησης παρατηρήθηκε για τις ο-δифαινόλες, οι οποίες αντιπροσώπευαν περισσότερο από το 50% του συνολικού κλάσματος φαινόλης και για τις κύριες ελεύθερες φαινόλες 3,4-(διυδροξυφαινυλ)αιθανόλη (3,4-DHPEA) και ρ-(υδροξυφαινυλ)αιθανόλη (ρ-HPEA) και τα άγλυκα που τις περιέχουν. Αυτά τα ευρήματα συμφωνούν με τα αποτελέσματα άλλων μελετών (Lercker et al. 1999, Solinas et al. 1978 και Servili et al. 1994). Πράγματι, η αύξηση θερμοκρασίας, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας μάλαξης της ελαιόπαστας, ευνοούν τη δραστηριότητα των ενζύμων της οξειδοοξειδάσης που υπάρχουν στον ελαιόκαρπο, όπως η πολυφαινολοξειδάση, η λιποξυγενάση και η υπεροξειδάση που είναι αρκετά υψηλή στους 35 °C. Σύμφωνα με τους Servili et al. 1998, η πολυφαινολοξειδάση απενεργοποιήθηκε σχεδόν εντελώς κατά τη σύνθλιψη των ελιών και τα μόνα ενεργά ένζυμα θα ήταν η λιποξυγενάση και η υπεροξειδάση. Η λιποξυγενάση καταλύει το σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων και μπορεί επίσης να είναι υπεύθυνη για μια έμμεση οξείδωση των σεκοριδοειδών. Ένα άλλο δραστικό ένζυμο είναι η β-γλυκοσιδάση η οποία θα μπορούσε να έχει ρόλο στην παραγωγή άγλυκων φαινολών (σεκοριδοειδών) μέσω υδρόλυσης της γλυκοσίδης της ελευρωπαΐνης και των γλυκοζιτών δυμεθυλολευρωπαΐνης.

Θερμοκρασία °C	<i>Caroleo</i>				<i>Leccino</i>				<i>Dritta</i>			
	20	25	30	35	20	25	30	35	20	25	30	35
Φαινόλες	115	128	146	144	125	136	157	159	119	130	159	155
ο - δифαινόλες	56	65	79	79	60	68	83	81	61	68	84	85
Τυροσόλη	20,3	26,1	37,2	38,5	33,7	39,0	48,8	47,5	22,6	27,0	35,5	36,6
Υδροξυτυροσόλη	35,1	41,3	52,7	53,5	48,6	56,5	66,8	65,0	43,1	46,2	57,5	55,4

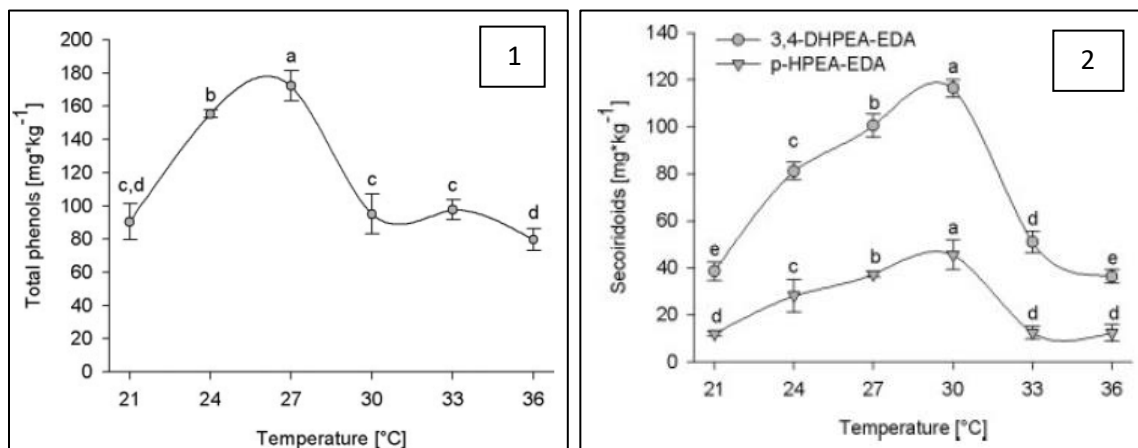
Πίνακας 5.10: Συγκέντρωση φαινολών ενώσεων ελαιολάδων εξαγόμενων σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι συγκεντρώσεις είναι σε mg/kg (Ranalli et al. 2001).

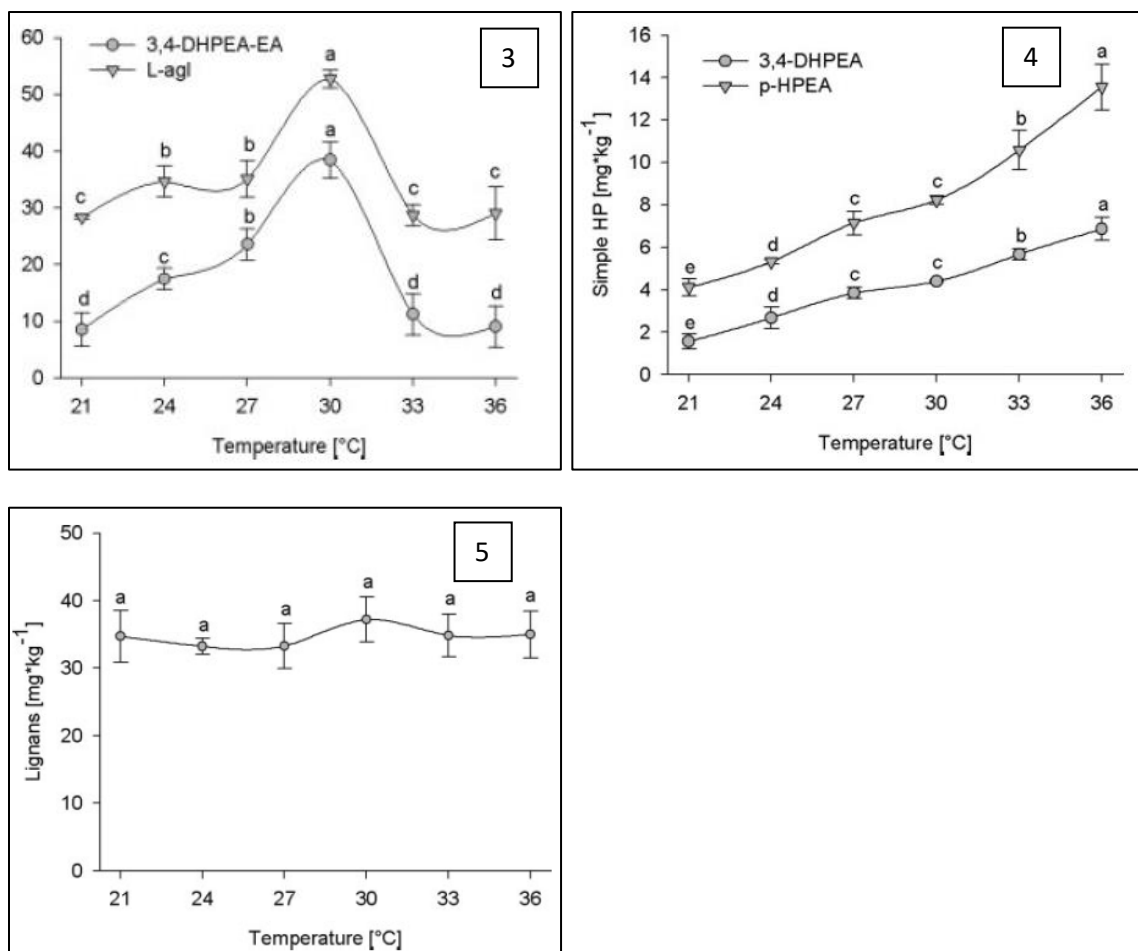
Οι συγγραφείς ισχυρίζονται επίσης ότι η δραστηριότητα των ενδογενών ενζύμων οξειδοοξειδάσης μπορεί να μειωθεί σημαντικά με έκπλυση της ελαιόπαστας κατά τη διάρκεια του σταδίου της μάλαξης με N₂. Σημαντικό αποτέλεσμα επίσης θα μπορούσε επίσης να επιτευχθεί με τη μείωση το pH της ελαιόπαστας, ενώ η επεξεργασία της με αντιοξειδωτικά ή ενζυμικούς αναστολείς (K₂S₂O₅ και διμεθυλδιθειοκαρβαμικό νάτριο NaDDC) δεν θα είχε θετική επίδραση. Η μείωση του pH της πάστας ελιάς μειώνει το βαθμό διαχωρισμού των ενώσεων φαινόλης και πιθανώς την υδατοδιαλυτότητά τους. Τα κολλοειδή που υπάρχουν στην πάστα ελιάς θα μπορούσαν να έχουν ρόλο στη μείωση της απώλειας των φαινολικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της μάλαξης. Αυτές οι ενώσεις, στην πραγματικότητα, μπορούν να αλληλεπιδράσουν με υδρόφιλα κολλοειδή δίνοντας σταθερά σύμπλοκα και επομένως δεν έρχονται σε επαφή με τα σταγονίδια ελαίου.

Αντίστοιχο πείραμα πραγματοποίησαν και οι Boselli et al. (2009) χρησιμοποιώντας δυο δείγματα, το πρώτο από μείγμα δυο ποικιλιών Frantoio και Leccino και το δεύτερο από την ποικιλία Coratina. Οι συγκεντρώσεις των συνολικών φαινολών συσχετίστηκαν θετικά με την θερμοκρασία μάλαξης. Κατά την

παραγωγή των ελαιολάδων και για θερμοκρασία μάλαξης 25 °C, το φρέσκο μείγμα Frantoio/Leccino είχε χαμηλότερες συνολικές φαινόλες, κατά 36% και 41%, από τα ελαιόλαδα που λήφθηκαν στους 35 C° και 45 C°, αντίστοιχα. Ομοίως παρατηρήθηκε ότι τα φρέσκα έλαια Coratina που στους 25 °C, είχαν υψηλότερες ολικές φαινόλες κατά 14% και 28% από τα ελαιόλαδα που λήφθηκαν στους 35 C° και 45 C°, αντίστοιχα. Έτσι, αύξηση της θερμοκρασίας μάλαξης οδηγεί σε μεγαλύτερη απελευθέρωση των φαινολών από τα στερεά μέρη του καρπού του ελαιοκάρπου στη φάση ελαίου. Αυτές οι αυξήσεις στις συγκεντρώσεις φαινόλης στα μίγματα Frantoio/Leccino ήταν υψηλότερες όταν η ελαιόπαστα θερμάνθηκε από τους 25 °C στους 35 °C (36% περισσότερες φαινολικές ενώσεις), ενώ στα έλαια Coratina, οι φαινολικές συγκεντρώσεις ήταν υψηλότερες όταν η ελαιόπαστα θερμάνθηκε από τους 35 °C στους 45 °C (17% περισσότερες φαινολικές). Αυτά τα ευρήματα συμφωνούν με τα αποτελέσματα που λαμβάνονται σε άλλες μελέτες (Lercker, Frega, Bocci, & Mozzon, 1999; Servili, Baldioli, & Montedoro, 1994; Solinas, Di Giovacchino & Mascolo, 1978).

Οι Parenti et al. (2008) μελέτησαν την μεταβολή των υδρόφυλων φαινολών (απλών φαινολών, σεκορειδοειδών και λιγνανών) στις θερμοκρασίες 21, 24, 27, 30, 33 και 36 °C. Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκε δείγμα από την Ιταλική ποικιλία Frantoio σε εργαστηριακό επίπεδο. Η διακύμανση των συνολικών υδρόφυλων φαινολών σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας φαίνεται στο Σχήμα 5.6. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται μια καμπανοειδής καμπύλη με αύξηση της συγκέντρωσης μέχρι τους 27 °C ενώ στην συνέχεια παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης μέχρι τους 36 °C. Την ίδια τάση ακολουθούν και τα σεκορειδοειδή (υδροξυτυροσόλης, διαλδεϋδική μορφή του δεκαρβοξυμεθυλικού ελαινολικού οξέως, άγλυκο ελευρωπαίνης και άγλυκο της λιγκοστρίδης). Διαφορετική συμπεριφορά παρατηρήθηκε για τις p-υδροξυ-φαινόλη αιθανόλης και την 3,4 δΐυδροξυφαινόλη αιθανόλη τις δυο κυριότερες απλές φαινόλες. Παρόλο των πολύ μικρών συγκεντρώσεων των φαινολών αυτών (1–7 mg/kg και 4–15 mg/kg αντίστοιχα) αυτές αυξήθηκαν γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τέλος δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη μεταβολή της συγκέντρωσης των λιγνανών με την αύξηση της θερμοκρασίας.





Σχήμα 5.6: Η επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης 1. Στις συνολικές υδρόφυλλες φαινόλες, 2. Των φαινολών 3,4 – DHPEA – EDA και p – HPEA – EDA, 3. Των φαινολών 3,4 – DHPEA – EA και άγλυκο της λιγκοστρίδης και 4. Των Λιγνανών (Parenti et al. 2008).

Άλλες πειραματικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί είναι από τους Lukic et al. (2017), Ranalli et al. (2003), Kalua et al. (2006) και Marx et al. (2020). Στον παρακάτω Πίνακα 5.11 παρατίθενται, οι κυριότερες έρευνες των τελευταίων χρόνων με αναφορά κάποιων σημαντικών παραμέτρων και των αποτελεσμάτων αυτών.

Επικεφαλής Επιστημονικής ομάδας	Κλίμακα πειράματος*	Ποικιλία ελαιοκάρπου	Είδος φαινολικών ουσιών	Αποτέλεσμα
Angerosa (2001)	E	Coratina - Frantoio	Σεκοϊριδοειδή	Πολύ μεγάλη αρνητική επίδραση
Gomez (2009)	E + B	Cornicabra	Σεκοϊριδοειδή, Υδροξυτυροσόλη, Τυροσόλη	Μεγάλη αύξηση όλων των φαινολικών συστατικών
Stefanoudaki (2011)	E	Koroneiki	Ολικές φαινόλες	Μεγάλη αύξηση των ολικών φαινολών
Inajeros (2009)	B + E	Cornicabra	Ολικές φαινόλες, ο - δυφαινόλη	Μεγάλη αύξηση των ολικών φαινολών και της ο - δυφαινόλης
Ranalli (2001)	B	Leccino – Dritta – Caroleo	Ολικές φαινόλες, Υδροξυτυροσόλη, Τυροσόλη, ο - δυφαινόλη	Αύξηση όλων των φαινολικών ουσιών
Bosseli 2009	B	Frantoio/ Leccino – Coratina	Ολικές φαινόλες	Αύξηση
Lukic (2017)	E	Oblica	Διάφορες	Αύξηση των ολικών φαινολών και της πλειονότητας σεκορειδοειδών, μείωση φαινολικών οξέων και φλαβονοειδών
Kalua (2006)	E	Frantoio	3,4-DHPEA-DEDA, τυροσόλη	Αύξηση για 3,4-DHPEA-DEDA στην τυροσόλη
Parenti (2008)	E	Frantoio	Υδροφύλλες φαινόλες	Αύξηση μέχρι τους 27 °C και στην συνέχεια μείωση
Marx (2020)	B	Cobracosca	Φαινολικές αλκοόλες, φλαβονοειδή, άγλυκα σεκορειδοειδών, φαινολικά οξέα και διυδροξυβενζοϊκά παράγωγα, Υδροξυτυροσόλη, τυροσόλη	Μικρές μεταβολές για τις φαινολικές αλκοόλες, μεγάλη μείωση για φλαβονοειδή και τα άγλυκα σεκορειδοειδών, μείωση των φαινολικών οξέων, μικρή μεταβολή στα διυδροξυβενζοϊκά παράγωγα, μείωση στην Υδροξυτυροσόλη και τυροσόλη

Πίνακας 5.11: Συγκενρωτικά στοιχεία έρευνας για την επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης στα φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου. (* E: Εργαστηριακό, B: Βιομηχανικό).

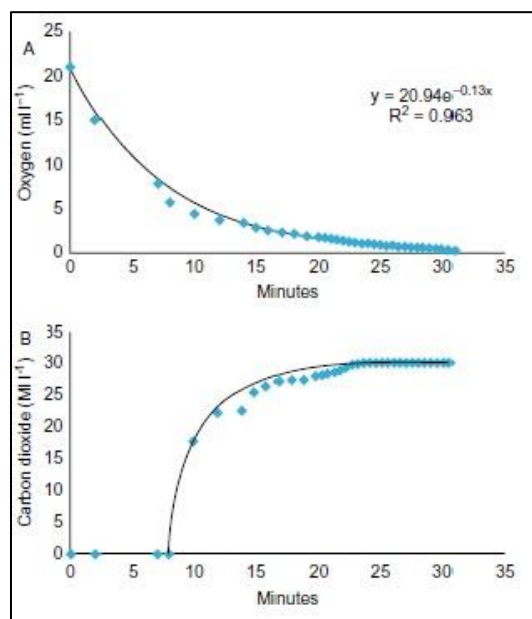
5.3.3 Επίδραση της ατμόσφαιρας σε επαφή με την ελαιόπαστα

Η αλλαγή της συγκέντρωσης του οξυγόνου κατά τη διάρκεια της μάλαξης θα μπορούσε να αποτελέσει επιλογή για τη βελτιστοποίηση της συγκέντρωσης φαινολών του ελαιολάδου. Αυτή αποτελεί θεμελιώδη πτυχή από τεχνολογική άποψη. Στην πραγματικότητα και λόγω της μεγάλης μεταβλητότητας στην συγκέντρωση φαινολικών ουσιών στους καρπούς της ελιάς, οι οποίες σχετίζονται με αγρονομικούς παράγοντες όπως η καλλιέργεια, η ωρίμανση των φρούτων και οι καλλιεργητικές πρακτικές, μπορεί να γίνει διαχείριση των συνθηκών μάλαξης με σκοπό την βέλτιστη τιμή των φαινολών του ελαιολάδου χωρίς σημαντικές τροποποιήσεις στο προφίλ αρώματος. Η περιεκτικότητα του οξυγόνου μπορεί να ρυθμιστεί κατά τη διάρκεια της μάλαξης με επεξεργασία με αδρανή αέρια ή με τη χρήση του CO₂ που παράγεται φυσικά από τις ελαιόπαστες (Clodoveo et al, 2012).

Πιο συγκεκριμένα οι Tamborino et al. (2010) μελέτησαν την αλλαγή της συγκέντρωσης του οξυγόνου και του CO₂ χρησιμοποιώντας τον καινοτόμο μαλακτήρα που αναφέρθηκε στην παράγραφο 5.2, Σχήμα 5.1 και με πλήρη έλεγχο των συνθηκών μάλαξης όπως ο χρόνος και η θερμοκρασία. Αρχικά υπήρξε μια ταχεία μείωση της συγκέντρωσης του O₂ ακολουθούμενη από μια σταδιακή μείωση του ποσοστού κατανάλωσης. Η συγκέντρωση O₂ μειώθηκε κάτω από 5% μετά από περίπου 20 λεπτά, και μετά σταδιακά μειώθηκε στο μηδέν, (Σχήμα 5.7). Αρχικά η συγκέντρωση O₂ μειώθηκε κατά περίπου 2 ml/L*min, πιθανώς προκαλούμενη από την οξειδωτική δράση ενζύμων όπως η λιποξυγενάση, η

πολυφαινολοξειδάση και η υπεροξειδάση. Κάποιο μέρος από αυτό το οξυγόνο μπορεί να καταναλωθεί από την κυτταρική αναπνοή που προκύπτει από τη διάσπαση των κυτταρικών δομών με την σύνθλιψη και την συνεχή μάλαξη. Όσο αφορά την παραγωγή του CO₂ κατά την διάρκεια της μάλαξης, αυτή μπορεί να προήλθε από την αναπνοή ή μια διαδικασία ζύμωσης που πραγματοποιείται από κύτταρα των διαφορετικών ιστών που αποτελούν τον καρπό της ελιάς. Είναι πιο πιθανό, ωστόσο, ότι αυτό το αέριο συσσωρεύτηκε στο μεσοκυτταρικό της ελιάς κατά την αναπνοή και απελευθερώθηκε όταν οι ιστοί διαταράχθηκαν κατά τη διάρκεια της σύνθλιψης (Servili et al., 2008).

Η φυσική αύξηση της συγκέντρωσης CO₂ σε συνδυασμό με τη μείωση του O₂ στον χώρο του μαλακτήρα θα μπορούσε ενδεχομένως να βελτιώσει την ποιότητα του παραγόμενου ελαιολάδου. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα οξειδωτικά φαινόμενα που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της μάλαξης έχουν ως αποτέλεσμα την απώλεια ενώσεων όπως οι πολυφαινόλες, οι τοκοφερόλες και οι χλωροφύλλες, οι οποίες είναι σημαντικές τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και στη διατήρηση του ίδιου του ελαιολάδου. Στο πείραμα που αναφέρθηκε η ατμόσφαιρα του μαλακτήρα κορέστηκε από διοξείδιο του άνθρακα, διευκολύνοντας τη μείωση των οξειδωτικών φαινομένων χωρίς τη χρήση αδρανών αερίων. Αυτό μειώνει σημαντικά το κόστος της διαδικασίας εξαγωγής, (Tamborino et al., 2010).



Σχήμα 5.7: A: Η μείωση του Οξυγόνου κατά την διάρκεια της μάλαξης στον καινοτόμο μαλακτήρα, B: Εκπομπή CO₂ κατά την διάρκεια της μάλαξης στον καινοτόμο μαλακτήρα, (Tamborino et al., 2010).

Οι Servili et al. (2008) μελέτησαν την συγκέντρωση των φαινολικών ουσιών με διάφορες περιεκτικότητες σε O₂ της ατμόσφαιρα μάλαξης. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε για δύο ποικιλίες ελαιοκάρπου Coratina και Ogliarola σε βιομηχανικό επίπεδο. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 5.12.

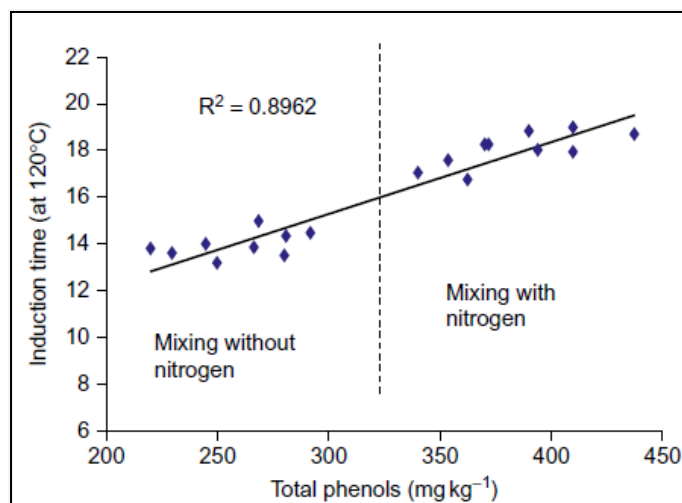
Φαινολική ένωση	αρχική μερική πίεση O ₂ στον θάλαμο του μαλακτήρα σε (kPa)			
	0	30	50	100
	<i>Ποικιλία Ogliarola</i>			
3,4-DHPEA	1,00	0,84	0,64	0,75
p-HPEA	3,11	3,12	4,05	4,18
3,4-DHPEA-EDA	247,68	235,16	117,80	118,09
p-HPEA-EDA	126,41	118,61	86,28	85,43
(+)-1- ακετοξυπινορεσινόλη	21,00	25,39	22,30	24,07
(+)-πινορεσινόλη	6,83	7,57	7,01	7,12
3,4-DHPEA-EA	212,21	186,40	100,88	98,19
	<i>Ποικιλία Coratina</i>			
3,4-DHPEA	6,79	3,15	4,40	1,38
p-HPEA	10,00	5,88	7,80	4,35
3,4-DHPEA-EDA	478,87	437,70	343,08	229,86
p-HPEA-EDA	144,24	135,30	126,16	125,11
(+)-1- ακετοξυπινορεσινόλη	30,81	25,83	29,19	27,14
(+)-πινορεσινόλη	8,12	7,96	8,64	7,93
3,4-DHPEA-EA	475,59	361,91	339,15	170,61

Πίνακας 5.12: Συγκεντρώσεις φαινολών (mg/kg) ελαιολάδων τα οποία παρήχθησαν σε ατμόσφαιρες μάλαξης διαφορετικής σύστασης (Servilli et al., 2008).

Τα παράγωγα ελευρωπαΐνης, διμεθυλολευρωπαΐνης και λιγκροσίδης όπως τα 3,4-DHPEA-EDA, 3,4-DHPEA-EA και p-HPEA-EDA επηρεάστηκαν σε μεγάλο βαθμό από τις συγκεντρώσεις O₂ κατά τη διάρκεια της μάλαξης, ενώ οι λιγνάνες, όπως η πινορεσινόλη και η ακετοξυπινορεσινόλη μεταβλήθηκαν πολύ λιγότερο. Στην πραγματικότητα, φαίνεται οι συγκεντρώσεις τους να είναι ανεξάρτητες από το επίπεδο O₂ στο μαλακτήρα.

Στα ίδια αποτελέσματα έφθασαν και οι Parenti et al. (2006) οι οποίοι πειραματίστηκαν μετρώντας τις συγκεντρώσεις των φαινολικών ουσιών σε ανοιχτό και σφραγισμένο μαλακτήρα. Επίσης και επειδή το CO₂ αποτελεί το πιο βαρύ συστατικό του αέρα είναι εφικτό να στρωματοποιηθεί γύρω από την ελαιόπαστα έχοντας ως αποτέλεσμα την καλύτερη προστασία από την οξείδωση.

Η μάλαξη υπό την παρουσία N₂ φαίνεται να αναστέλλει την δράση της πολυφαινολοξειδάσης έχοντας ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης φαινολών (Vierhuis et al., 2001, Servili et al. 2003). Τα αποτελέσματα επίσης συμφωνούν με τους Sanchez – Ortiz et al. (2008). Σε αυτήν την μελέτη αναφέρεται ότι μειωμένη συγκέντρωση του οξυγόνου κατά την βιομηχανική διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου εκτός από την ευεργετική επίδραση στα θρεπτικά συστατικά διαμέσου της μείωσης της οξείδωσης φαινολών, μπορεί να βελτιώσει και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του. Ως αποτέλεσμα του συνδυασμού της μείωσης του οξυγόνου και της επέκτασης του χρόνου μάλαξης βρέθηκε μεγαλύτερη συγκέντρωση φαινολών, πιο πιθανά από την υψηλή δραστηριότητα της β-γλυκοσιδάσης.



Σχήμα 5.8: Σχέση μεταξύ συνολικής συγκέντρωσης φαινολών και χρόνου επαγωγής. Συσχέτιση μεταξύ της συνολικής περιεκτικότητας σε φαινόλες και του χρόνου επαγωγής. Τα δεδομένα δείχνουν μέσες τιμές (m) και τυπικές αποκλίσεις (sd). Φαινολικές ενώσεις που λαμβάνονται από τα έλαια που εκχυλίζονται σε μαλακτήρα χρησιμοποιώντας συνεχή ροή αζώτου. Οι ημερομηνίες συσχετίστηκαν με την οξειδωτική σταθερότητα. Έλαια με υψηλότερη περιεκτικότητα σε φαινόλη εμφανίζουν μειωμένη οξείδωση. Κάθε σημείο στο γράφημα αντιπροσωπεύει τη μέση τιμή πέντε τιμών. (Tamborrino et al., 2010).

5.3.4 Επίδραση της προσθήκης νερού και βοηθητικών ουσιών

Στη διαδικασία της εκχύλισης του ελαιολάδου, το 10–20% αυτού παραμένει εντός των μη προστατευμένων κυττάρων ή παραμένει στο κολλοειδές σύστημα της ελαιοπάστας (microgels) ενώ ένα άλλο μέρος δεσμεύεται σε γαλάκτωμα με το φυτικό νερό (Espinola et al., 2009). Η δυσκολία απελευθέρωσης αυτού του «δεσμευμένου» ελαιολάδου έγκειται κυρίως στο γεγονός ότι τα σταγονίδια διασπαρμένου ή γαλακτωματοποιημένου ελαίου περιβάλλονται από μια μεμβράνη λιποπρωτεΐνης (φωσφολιπίδια και πρωτεΐνες) που τα διατηρεί σε αυτήν την κατάσταση. Όταν αυτό το φαινόμενο είναι πιο έντονο, οι λαμβανόμενες ελαιοπάστες ονομάζονται «δύσκολες πάστες» και συνήθως χρειάζονται τη χρήση ενός πρόσθετου, το οποίο θα μπορούσε να προστεθεί στο στάδιο της μάλαξης, για τη διάσπαση των γαλακτωμάτων, επιτρέποντας το μεγαλύτερο μέρος του λαδιού να εξαχθεί. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα πρόσθετα είναι: το νερό, ο τάλκης, το ανθρακικό ασβέστιο, το αλάτι και, σε ορισμένες χώρες, τα παρασκευάσματα ενζύμων (Clodoveo et al, 2012).

Προσθήκη νερού

Προκειμένου να διευκολυνθεί η εκχύλιση λαδιού μπορεί να προστεθεί στην ελαιοπάστα χλιαρό νερό (συνήθως 50 – 70 Lt νερού σε 100 kg πάστας ελιάς). Η προσθήκη νερού στην πάστα κατά τη διάρκεια της μάλαξης για τη βελτίωση της εκχυλισιμότητας του ελαιολάδου προτάθηκε αρκετές δεκαετίες πριν. Αυτή είχε σημαντική επίδραση στους δείκτες ποιότητας του ελαιολάδου (Ben-David et al., 2010). Οι φαινόλες υδρόφιλης φύσης μειώνονται ανάλογα με την ποσότητα νερού που προστίθεται. Επομένως, η χρήση χλιαρού νερού διευκολύνει την εξαγωγή λαδιού, αλλά επίσης οδηγεί σε χαμηλότερα επίπεδα πολυφαινόλης, και κατά συνέπεια σε μικρότερη διάρκεια ζωής (Velasco & Dobarganes, 2002). Η

προσθήκη νερού, στην πραγματικότητα, τροποποιεί τις συγκεντρώσεις των διαλυτών ουσιών σε λιπαρές και υδατικές φάσεις. Επομένως κατά τη διάρκεια της μάλαξης, οι φαινολικές ουσίες διαλύονται σε ελαιώδεις και υδατικές μη αναμίξιμες φάσεις σε επαφή, σύμφωνα με την αντίστοιχη τιμή της σταθεράς (K) του συντελεστή κατανομής, η οποία εκφράζεται με την ακόλουθη εξίσωση:

$$K = \frac{[A]_{\text{υδατικής φάση}}}{[A]_{\text{λιπαρής φάση}}}$$

όπου το K είναι η σταθερά του συντελεστή κατανομής και [A] είναι η συγκέντρωση της χημικής ένωσης A, εκφραζόμενη ως mol/l (ή mg/l). Η τιμή του K, σε συνθήκες χημικοφυσικής ισορροπίας, εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και επομένως, είναι σταθερή σε σταθερή θερμοκρασία. Φυσικά, ο συντελεστή κατανομής ισχύει αυστηρά μόνο για τη μεμονωμένη χημική ένωση και δεν ισχύει για τη συνολική περιεκτικότητα της φαινόλης στο ελαιόλαδο και το φυτικό νερό. Πολλές φαινολικές ουσίες, στην πραγματικότητα, υπάρχουν στον καρπό της ελιάς, στο ελαιόλαδο και τα φυτικά λύματα και καθένα από αυτά έχει μια συγκεκριμένη τιμή της σταθεράς του συντελεστή κατανομής (K) μεταξύ των συγκεντρώσεων στις υδατικές και λιπαρές φάσεις που βρίσκονται σε επαφή. Ωστόσο, πρόσφατα, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η απώλεια σε φαινόλες, οι φυγοκεντρικοί τριφασικοί διαχωριστήρες βελτιώθηκαν ώστε να είναι σε θέση να διαχωρίσουν το λάδι χρησιμοποιώντας μόνο μια μικρή ποσότητα χλιαρού νερού (0–20L/100 kg ελιών) για την αραιώση της πάστας ελιάς. Αυτά οι διαχωριστήρες ονομάζονται «διαχωριστήρες εξοικονόμησης νερού» και μπορούν να παράγουν ελαιόλαδο πιο πλούσιο σε φαινόλες από τα παραδοσιακά μοντέλα (Clodoveo et al, 2012).

Ένυδρο πυριτικό μαγνήσιο και ανθρακικό ασβέστιο

Ο τάλκης (ένυδρο πυριτικό μαγνήσιο) έχει εγκριθεί ως πρόσθετο τροφίμων (E553b) (Οδηγία CE 30/2001). Η χρήση του τάλκη ως πρόσθετου έχει αποδειχθεί ότι αυξάνει την απόδοση εκχύλισης λαδιού (έως 24%) χωρίς αλλοιώσεις στην ποιότητα του λαδιού (Espinola et al., 2009), (Fernandez et al. 2008). Η προσθήκη κονιορτοποιημένου τάλκη σε δύσκολες ελαιόπαστες βελτιώνει τη δομή της, μειώνοντας τα γαλακτώματα (Uceda, Jiménez, & Beltran, 2006). Ωστόσο, η υπερδοσολογία σε τάλκη μπορεί να μειώσει την απόδοση της διαδικασίας. Η ποσότητα του χρησιμοποιούμενου τάλκη κυμαίνεται από 0,3% έως 1% του βάρους των αλεσμένων ελιών. Επίσης, το ανθρακικό ασβέστιο (E170) εγκρίνεται από τους κανονισμούς της Ευρωπαϊκής Ένωσης (οδηγία CE 30/2001). Δεν αντιδρά με το ελαιόλαδο λόγω της κρυσταλλικής του δομής και της συνάφειάς του με το νερό και απομακρύνεται εύκολα με φυγοκέντρηση μαζί με τον ελαιοπυρήνα λόγω της υψηλής του πυκνότητας (2,72 g / cm³) και της συνάφειας του με το νερό. Το μέγεθος της κοκκομετρίας των σωματιδίων του πρόσθετου μπορεί να επηρεάσει την απόδοση του ελαιολάδου: η απόδοση εκχύλισης μειώνεται καθώς το μέγεθος των σωματιδίων αυξήθηκε. Για το ίδιο μέγεθος σωματιδίων, το ανθρακικό ασβέστιο βρέθηκε να εκχylίζει μεγαλύτερη ποσότητα λαδιού από το τάλκη. Λαμβάνοντας υπόψη την ποιότητα του ελαιολάδου, δεν ανιχνεύθηκε καμία επίδραση από κανένα από τα πρόσθετα καθώς τα συστατικά του παρέμειναν αναλλοίωτα κατά τη διαδικασία εκχύλισης. Η οργανοληπτική αξιολόγηση έδωσε το ίδιο αποτέλεσμα για όλα τα ελαιόλαδα, ανεξάρτητα από το εάν χρησιμοποιήθηκε κάποιο πρόσθετο ή όχι, υποδεικνύοντας ότι αυτές οι ενώσεις δρουν μόνο στη διαδικασία εκχύλισης λαδιού (Clodoveo et al, 2012).

Αλάτι (NaCl)

Η προσθήκη αλατιού φαίνεται να είναι μια εφικτή εναλλακτική λύση για τη βελτίωση της εξαγωγής ελαιολάδου. Έχει αναφερθεί επίσης η σκοπιμότητα χρήσης κοινού αλατιού (χλωριούχο νάτριο) ως πρόσθετο για τη φυσική εκχύλιση ελαιολάδου με παρόμοιες αποδόσεις σε ελαιόλαδο με τον κονιορτοποιημένο τάλκη και χωρίς σημαντικές αλλαγές στις κύριες φυσικοχημικές παραμέτρους του ελαιολάδου. Η παρουσία NaCl στην ελαιόπαστα αυξάνει την πυκνότητα και την ιοντική ισχύ της υδατικής φάσης που θα μπορούσε να επηρεάσει τη διαλυτότητα ορισμένων ενώσεων ενώ μπορεί ακόμη και να ρυθμίσει τη δραστηριότητα αυτών των δραστικών ενζύμων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της μάλαξης (Clodoveo et al, 2012).

Σύμφωνα με τους Perez et al. (2008) μελετήθηκε η χρήση τεσσάρων συγκεντρώσεων κοινού αλατιού (NaCl) ως πρόσθετου για την εξαγωγή παρθένου ελαιολάδου από την ποικιλία ελαιοκάρπου Picual. Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακή κλίμακα και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ελαιολάδων που παρελήφθησαν συγκρίθηκαν με αυτά που λαμβάνονται με την χρησιμοποίηση ως πρόσθετου του τάλκη.

Τα έλαια που εξήχθησαν από την ποικιλία Picual μετά την προσθήκη NaCl δεν επηρεάστηκαν σημαντικά στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους που καθορίζουν το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο. Η προσθήκη NaCl κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εκχύλισης συσχετίστηκε θετικά με την παρουσία ενώσεων ο-διφαινόλης και τη σταθερότητα των λαμβανόμενων ελαίων. Επιπλέον, η χρήση NaCl είχε ως αποτέλεσμα σημαντική αύξηση στο περιεχόμενο των χρωστικών ουσιών (β-καροτένιο, λουτεΐνη και χλωροφύλλη α και β) αλλά και όπως θα δούμε και παρακάτω σε πτητικές ενώσεις στα ελαιόλαδα.

Ο Πίνακας 5.13 δείχνει τα φαινορικά προφίλ των ελαίων που μελετήθηκαν. Οι ολικές φαινόλες, και τα παράγωγα της ο-διφαινόλης και των σεκοϊριδοειδών αυξήθηκαν αναλογικά στα ελαιόλαδα που ελήφθησαν μετά την προσθήκη NaCl. Η σαφέστερη επίδραση της προσθήκης NaCl κατά τη διάρκεια της μάλαξης της ελαιόπαστας ήταν η αύξηση της AGO (αλδεϋδική μορφή άγλυκου της ελευρωπαΐνης), που διπλασίασε το περιεχόμενό της όταν χρησιμοποιήθηκε 2,5% NaCl. Επιπλέον, η περιεκτικότητα των φλαβονών (απιγενίνη και λουτεολίνη) συσχετίστηκε επίσης θετικά με το NaCl, παρουσιάζοντας μέγιστη τιμή, όταν η συγκέντρωση του άλατος ήταν 2,5%. Η σημαντική αύξηση των ενώσεων ο-δυφαινολών, των οποίων η αντιοξειδωτική δράση είναι γνωστή μπορεί να εξηγήσει και την προκαλούμενη από NaCl αύξηση της σταθερότητας του ελαιολάδου.

Ένωση (mmol/kg ελαίου)	Συγκέντρωση NaCl (%)				
	0,0	1,0	2,5	5,0	10,0
ρ-κουμαρικό οξύ	0,0073	0,0076	0,0102	0,0101	0,0078
Βανιλλικό οξύ	0,0029	0,0026	0,0018	0,0022	0,0023
Κιναμμικό οξύ	0,0053	0,0068	0,0081	0,0102	0,0102
Φερουλικό οξύ	0,0053	0,0047	0,0062	0,0048	0,0065
Οξική υδροξυτυροσώλη	0,0146	0,0113	0,0071	0,0124	0,0078
Υδροξυτυροσώλη	0,0216	0,0100	0,0079	0,0073	0,0079
Τυροσώλη	0,0115	0,0076	0,0066	0,0078	0,0069
DGO	0,3040	0,2956	0,1730	0,1840	0,1575
DGL	0,1325	0,1171	0,0619	0,0928	0,0621
AGO	0,5230	0,7200	1,1470	1,4410	1,7960
AGL	0,0701	0,0772	0,0730	0,0693	0,0791
Λουτεολίνη	0,1568	0,2485	0,3389	0,2556	0,2206
Απιγενίνη	0,0923	0,1199	0,1536	0,1229	0,1176
Παράγωγα ο-δυφαινόλης	1,038	1,285	1,674	1,901	2,190
Παράγωγα σεκοριδοϊδών	1,029	1,210	1,455	1,787	2,095
Σύνολο φαινολικών ενώσεων	1,375	1,638	2,005	2,230	2,492

Πίνακας 5.13: Περιεκτικότητα φαινολικών ενώσεων σε ελαιόλαδα εξαγόμενα φυσικά από τον ελαιόκαρπο Picual στο ώριμο πράσινο στάδιο, χρησιμοποιώντας ως πρόσθετο NaCl σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. DGO: Διαλδεϊδική μορφή άγλυκου της δεκαρβοξυμεθυλικής ελευρωπαΐνης, DGL: Διαλδεϊδική μορφή άγλυκου της δεκαρβοξυμεθυλικής λιγκροσίδης, AGO: αλδεϊδική μορφή άγλυκου της ελευρωπαΐνης, AGL: Αλδεϊδική μορφή άγλυκου της λιγκροσίδης (Perez et. al. 2008).

Φυσικά ενζυματικά σύμπλοκα

Τα παρασκευάσματα ενζύμων αποδείχθηκε ότι αυξάνουν τις αποδόσεις εκχύλισης ελαίου στην κλίμακα 10,2 – 13,5 kg ελαίου ανά τόνο ελιών, ανεξάρτητα από την ποικιλία ελιάς που έχει υποστεί επεξεργασία. Άλλες μελέτες έδειξαν ότι οι ενζυμικές επεξεργασίες είχαν ως αποτέλεσμα υψηλότερες συνολικές αποδόσεις ελαίου. Η αύξηση κυμαινόταν από 0,9% έως 2,4% σε υγρή βάση, σε σύγκριση με τις μη επεξεργασμένες πάστες (Clodoneo et al, 2012). Η Ισπανία ήταν η πρώτη χώρα που θέσπισε κανονισμό για τη χρήση πρόσθετων. Η ισπανική λίστα πρόσθετων περιλαμβάνει επίσης το ένζυμο carbohydrase από το *Aspergillus aculeatus*. Σήμερα πολύ λίγα είναι γνωστά για τον ειδικό ρόλο των διαφόρων συστατικών ενζύμων που υπάρχουν στις παρασκευάσματα ενζύμων. Φαίνεται ότι η σύνθεση των ενζύμων καταστρέφουν τα τοιχώματα των κυττάρων που φέρουν το ελαιόλαδο που διαφεύγουν τη σύνθλιψη ενώ επίσης έχει παρόμοια αποτελέσματα στο κολλοειδές σύστημα της ελαιόπαστας (πηκτίνες, ημικυτταρίνες, πρωτεΐνες κ.λπ.) που συγκρατούν τα σταγονίδια ελαίου. Με αυτόν τον τρόπο, τα σταγονίδια λαδιού απελευθερώνονται και σταδιακά συγχωνεύονται σε μεγαλύτερα σταγονίδια μέχρι να σχηματίσουν μια μάζα ελεύθερου ελαίου, η οποία εξάγεται μηχανικά. Το ένζυμο σπάζει, όχι μόνο τα υγρά / στερεά γαλακτώματα, αλλά και τα υγρά / υγρά γαλακτώματα που προκαλούνται κυρίως από τη σύνθλιψη του ελαιόκαρπου. Έχει επίσης θετική επίδραση στα ρεολογικά χαρακτηριστικά της πάστας, ως αποτέλεσμα της οποίας οι φάσεις (υγρά και στερεά) να διαχωρίζονται καλύτερα. Οι συστηματικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν τη δεκαετία του 1980, αποκάλυψαν ότι κανένα μόνο ένζυμο δεν ήταν κατάλληλο για την αποτελεσματική διάλυση και εξαγωγή ελαίου από ελιές.

Οι Iconomou et al. (2010) σε μελέτη τους ασχολήθηκαν με την επίδραση διαφόρων ενζυματικών συνδυασμών κατά τη διάρκεια της μάλαξης της ελαιόπαστας από την ποικιλία Μεγαρείτικη, με ή χωρίς έκπλυση αζώτου, έχοντας ως στόχο να εξετάσουν την συγκέντρωση φαινολικών αντιοξειδωτικών στο παρθένο ελαιόλαδο και τα ποιοτικά και αισθητικά χαρακτηριστικά του χρησιμοποιώντας ένα τριφασικό σύστημα εξαγωγής σε βιομηχανική κλίμακα. Στον Πίνακα 5.14 παρατηρείται σημαντική αύξηση των ολικών φαινολών κατά την χρήση όλων των ενζύμων και αύξηση των ο-διφαινολών με τα E₂ και E₂ + N₂.

	Απλό ελαιόλαδο	E ₁	E ₂	E ₂ + N ₂
Ολικές Φαινόλες (mg γαλλικού οξέως /kg)	113,4	180,8	188,8	179,2
Ολικές φαινόλες μετά από αποθήκευση 5 μηνών	87,8	134,9	174,3	149,1
ο-διφαινόλες (mg καφεϊκού οξέως /kg)	17,9	18,5	23,2	22,5

Πίνακας 5.14: Χρωματομετρικός προσδιορισμός των συνολικών φαινολών, ορθο-διφαινολών σε παρθένο ελαιόλαδο από την ποικιλία Μεγαρείτικη με την χρησιμοποίηση εμπορικών ενζύμων κατά την διάρκεια της μάλαξης. E1: Olivex+Glucanex. E2: 2 x E1 (Η συγκέντρωση των ενζύμων είναι διπλή από ότι στην E₁). E2+N2: Olivex+Glucanex+Nitrogen (Iconomou et. al. 2010).

Είναι πλέον αποδεκτό ότι η ενζυματική επεξεργασία της ελαιόπαστας θα μπορούσε να έχει σημαντικές επιπτώσεις στην αποθήκευση ελαιολάδου, καθώς και οργανοληπτικά και θρεπτικά οφέλη. Τα κύρια πλεονεκτήματα της χρήσης ενζύμων κατά την εξαγωγή ελαιολάδου είναι

- ✓ αυξημένη απόδοση (έως 2 κιλά λάδι ανά 100 κιλά ελιές) υπό ψυχρές συνθήκες επεξεργασίας.
- ✓ καλύτερη φυγοκεντρική κλασμάτωση του λιπαρού διαλύματος
- ✓ λάδι με υψηλά επίπεδα αντιοξειδωτικών και βιταμίνης E
- ✓ επιβράδυνση του ταγγίσματος
- ✓ συνολική βελτίωση των λυμάτων.

Τα ποιοτικά και ποσοτικά αποτελέσματα που επιτυγχάνονται με την αξιοποίηση των βιοτεχνολογιών κατά την παραγωγή ελαιολάδου φαίνεται να είναι οικονομικά συμφέρουσα (παρά το κόστος τους) καθώς και φιλικά προς το περιβάλλον.

5.4 Επίδραση της μάλαξης στα πτητικά συστατικά του ελαιολάδου

5.4.1 Επίδραση του χρόνου μάλαξης

Όπως και στις φαινολικές ενώσεις έτσι και στα πτητικά συστατικά οι περισσότερες μελέτες αφορούν Ιταλικές και Ισπανικές ποικιλίες ελαιοκάρπου σε εργαστηριακή και βιομηχανική κλίμακα.

Σύμφωνα με τους Angerosa et al. (2001) στον Πίνακα 5.15 συνοψίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των πτητικών συστατικών σε συνάρτηση με την διάρκεια της μάλαξης.

	25 °C					35 °C				
	15'	30'	45'	60'	90'	15'	30'	45'	60'	90'
Coratina										
Εξανάλη	1,1	1,2	1,0	1,3	1,6	0,3	0,6		0,9	1,5
Εξαναλ-1-ολη	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1		0,2	0,3
Οξικός εξυλεστέρας	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		0,0	0,0
Trans-2-εξανάλη	12,6	18,3	15,2	18,7	21,2	15,9	20,8		26,5	33,4
Trans-2-εξεν-1-ολη	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4		0,5	0,9
Cis-3-εξεν-1-ολη	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	0,2	0,2		0,2	0,3
Οξικός Cis-3-εξενόλεστέρας	0,8	0,8	0,4	0,2	0,3	0,2	0,2		0,1	0,1
Διμερή πεντενίου	0,7	0,6	0,7	0,8	0,8	0,6	0,7		0,6	0,7
1-πεντεν-3-όνη	0,6	0,8	0,8	0,7	0,9	0,5	0,4		0,4	0,4
Trans-2-πεντενάλη	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2		0,1	0,1
1-πεντεν-3-ονη	0,4	0,5	0,5	0,5	0,7	0,3	0,5		0,5	0,7
Trans-2-πεντεν-1-ολη	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1
Cis-2-πεντεν-1-ολη	0,5	0,6	0,7	0,7	1,0	0,5	0,7		0,7	0,9
Frantoio										
Εξανάλη	0,7	1,7	1,6	2,2	4,3	1,3	1,0	1,7	2,2	4,5
Εξαναλ-1-ολη	0,4	0,4	0,5	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
Οξικός εξυλεστέρας	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
Trans-2-εξανάλη	30,9	39,1	53,4	60,0	61,9	27,8	30,3	45,3	39,4	49,7
Trans-2-εξεν-1-ολη	0,4	0,6	0,7	0,7	1,0	0,4	0,4	0,7	0,8	1,6
Cis-3-εξεν-1-ολη	0,5	0,3	0,4	0,3	0,5	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
Οξικός Cis-3-εξενόλεστέρας	1,5	1,3	1,2	0,7	0,7	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
Διμερή πεντενίου	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,5	0,4	0,6	0,6	0,6
1-πεντεν-3-όνη	0,6	0,9	1,0	0,9	0,9	0,5	0,6	0,6	0,6	0,4
Trans-2-πεντενάλη	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
1-πεντεν-3-ονη	0,3	0,4	0,5	0,5	0,6	0,2	0,3	0,4	0,4	0,5
Trans-2-πεντεν-1-ολη	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
Cis-2-πεντεν-1-ολη	0,5	0,6	0,8	0,8	1,2	0,3	0,5	0,6	0,6	0,8

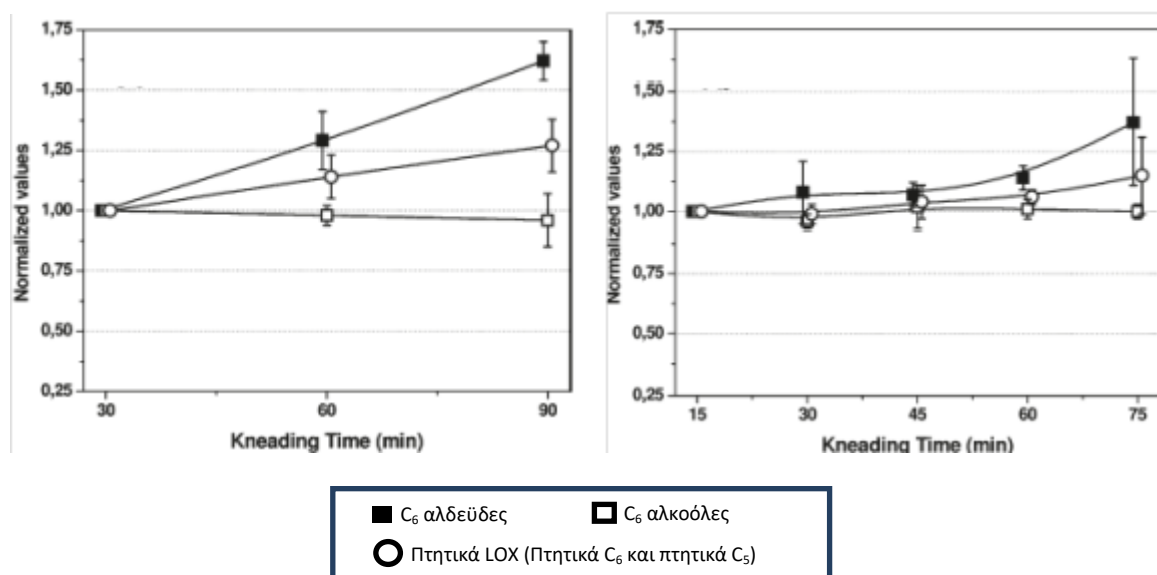
Πίνακας 5.15: Συγκεντρώσεις ενώσεων C₆ και C₅ προερχόμενες από τα μονοπάτια λιποξυγενάσης, εκφρασμένες σε ppm, σε ελαιόλαδα που λαμβάνονται από δύο ιταλικές ποικιλίες χρησιμοποιώντας διαφορετικούς χρόνους και θερμοκρασίες μάλαξης (Angerosa et al., 2001).

Τα αποτελέσματα του πειράματος ήταν ότι οι αλκοόλες C₆ και C₅ και οι καρβονυλικές ενώσεις, συγκεκριμένα η trans-2-εξανάλη και η εξανάλη, αυξήθηκαν με το χρόνο μάλαξης. Μάλιστα η trans-2-εξανάλη στην ποικιλία Coratina αυξήθηκε κατά 70% περίπου από τα 15 στα 90 λεπτά μάλαξης και η εξανάλη κατά 45% για τον ίδιο χρόνο. Στην ποικιλία Frantoio οι αυξήσεις ήταν πολύ μεγαλύτερες 100% και 514% αντίστοιχα. Αντίθετα ανιχνεύθηκε σημαντική μείωση για τους εστέρες C₆. Στην ποικιλία

Coratina ο οξικός cis-3-εξενύλικος εστερας μειώθηκε κατά 62% από τα 30 λεπτά και μετά ενώ στην ποικιλία Frantoio επίσης μειώθηκε κατά 53% περίπου στον ίδιο χρόνο.

Αξιολογώντας την επίδραση του χρόνου της μάλαξης στην σύσταση των πτητικών συστατικών μπορεί να παρατηρηθεί ότι η εξανάλη η οποία θεωρείται μια από τις πιο σημαντικές ενώσεις που συντελούν στο άρωμα του ελαιολάδου, λόγω του χαμηλού της ορίου όσφρησης, φαίνεται να ευνοείται με το πέρασμα του χρόνου μάλαξης. Αντιστρόφως, ο σχηματισμός και των δύο εστέρων C₆ διαμέσου του λινολεϊκού και του λινολενικού οξέως, που συμβάλλουν στην πρόκληση της αντίληψης του φρουτώδους, επηρεάζονται αρνητικά από τον χρόνο μάλαξης. Η αύξηση του χρόνου μάλαξης προκάλεσε την αύξηση της trans-2-εξεν-1-όλης. Σε μικρότερο βαθμό επηρεάστηκαν οι συγκεντρώσεις των C₅ ενώσεων. Οι πιο σημαντικές απώλειες εντοπίστηκαν για την 1-πεντεν-3-όλη, η οποία σε προηγούμενη έρευνα βρέθηκε να σχετίζεται με πικρές και πικάντικες αισθήσεις (Angerosa et al., 2001).

Επίσης, στην μελέτη των Gomez et al. (2009) παρατηρήθηκε μια σημαντική αύξηση των αλδευδών C₆ στο παραγόμενο ελαιόλαδο καθώς ο χρόνος μάλαξης αυξανόταν. Κυρίως η περιεκτικότητα σε E-2-εξανάλη, η οποία αυξήθηκε κατά 70% κατά μέσο όρο και για τις δυο παρτίδες μεταξύ 30 και 90 λεπτών μάλαξης στο βιομηχανικό ελαιοτριβείο. Σε μικρότερο βαθμό αυξήσεις παρατηρήθηκαν και σε εργαστηριακό επίπεδο. Φαίνεται ότι οι μεγαλύτεροι χρόνοι ζύμωσης επιτρέπουν τον εμπλουτισμό με πτητικά της ελαιώδους φάσης της ελαιόπαστας. Επίσης, δεν βρέθηκαν σημαντικές αλλαγές στο περιεχόμενο των αλκοολών C₆, Σχήμα 5.9.



Σχήμα 5.9: Επίδραση του χρόνου μάλαξης σε βιομηχανική κλίμακα (αριστερά) και σε εργαστηριακή κλίμακα (δεξιά) (Gomez et al. 2009).

Η μελέτη από τους Yorulmaz et al. (2016) είχε ως στόχο να εξετάσει την επίδραση του χρόνου μάλαξης στην Τούρκικη ποικιλία ελιάς Edremit yaglik. Η μεταβολή στις πτητικές ενώσεις κατά τη διάρκεια της μάλαξης δίδεται στον Πίνακα 5.16.

Η εξανάλη είναι η κυρίαρχη πτητική ένωση των εξαιρετικά παρθένων ελαιολάδων που είναι γνωστή ως η κύρια πτητική ένωση C₆ που εμφανίζεται με οξείδωση του λινολεϊκού οξέος σε όλη την οδό

λιποξυγενάσης (Kalua et al., 2007). Η συγκέντρωση εξανάλης επηρεάστηκε αρνητικά κατά την διάρκεια της μάλαξης. Στην αρχή της διαδικασίας της ζύμωσης, η συγκέντρωση της εξανάλης ήταν στο μέγιστο της επίπεδο και όταν η ελαιόπαστα ζυμώθηκε για 80 λεπτά, η συγκέντρωσή της μειώθηκε σημαντικά και έφτασε την ελάχιστη τιμή της.

Η trans-2-εξενάλη ήταν η δεύτερη κυρίαρχη αλδεϋδη του δειγμάτων ελαιολάδου. Οι μεταβολές της trans-2-εξενάλης κατά τη διάρκεια της μάλαξης βρέθηκαν να είναι στατιστικά ασήμαντες, αλλά η μέγιστη ποσότητα αυτής της ένωσης παρατηρήθηκε στον ελάχιστο χρόνο μάλαξης των 10 λεπτών. Η τρίτη πτητική ένωση των ελαιολάδων που εξετάστηκε ήταν το 3-αιθυλ-1,5-οκταδιένιο το οποίο έδειξε μεταβολές κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, αλλά όταν ζυμώθηκε η ελαιόπαστα για 30 και 70 λεπτά, αυξήθηκε και έφτασε στο μέγιστο βαθμό. Οι 2,4-εξαδιενάλη και trans-3-εξεν-1-ολη ήταν τα άλλα άφθονα πτητικά των υπό ανάλυση δειγμάτων. Η συγκέντρωση της 2,4-εξαδιενάλης γενικώς μειώθηκε κατά την διάρκεια της επεξεργασίας ενώ η ποσότητα της trans-3-εξεν-1-όλης αυξήθηκε με την αύξηση του χρόνου μάλαξης. Επίσης η μακρά περίοδος μάλαξης είχε θετική επίδραση στην συγκέντρωση της trans-3-εξεν-1-όλης η οποία έχει αναφερθεί ότι είναι ένας από τους κύριους δείκτες ωρίμανσης του ελαιολάδου. Άλλες αλδεϋδες που αναγνωρίστηκαν ήταν οι trans-2-πεντενάλη, επτανάλη και νονανάλη. Οι αλλαγές της trans-2-πεντενάλης και της επτανάλης κατά την διάρκεια της μάλαξης ήταν στατιστικά επουσιώδης, αλλά η συγκέντρωση της νονανάλης παρουσίασε σημαντικές μεταβολές σε διαφορετικούς χρόνους μάλαξης και έφτασε στην μέγιστη τιμή της στα 30 λεπτά.

Όσον αφορά τις αλκοόλες αύξηση παρατηρήθηκε στην 1-εξανόλη της οποίας η συγκέντρωση έφτασε την μέγιστη τιμή της όταν ο χρόνος μάλαξης αυξήθηκε στα 80 λεπτά. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν για την φαινυλοαιθανόλη και την φαινυλομεθανόλη. Ομοίως στατιστικά σημαντικά αποτελέσματα επιτεύχθηκαν για την trans-3-εξεν-1-ολη, οξικό άλας και trans-7-μεθυλ-1,6-διοξασπαινόλη. Αξιόλογες μεταβολές δεν παρατηρήθηκαν για τις συγκεντρώσεις της αιθανάλης, trans-2-πεντενάλη και trans-2-εξέν-1-όλης.

Από την ομάδα των υδρογονανθράκων ο κυρίαρχος υδρογονάνθρακας των ελαιολάδων βρέθηκε να είναι το σεσκιτερπένιο (που κυριαρχεί στο έλαιο του ginger), του οποίου η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσής του μετρήθηκε στα 30 min χρόνου μάλαξης. Επίσης αξιοσημείωτες μεταβολές μετρήθηκαν στις συγκεντρώσεις των trans 3,7-dimethyl-1,3,6-οκτατριένιο, γ-κουρκουμένιο, 11-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methylβενζόλιο και b-sesquiphellandrene (3-(1,5-Dimethyl-4-hexenyl)-6-methylene-1-cyclohexene). Τέλος από τις κετόνες η ποσότητα της 3-πεντανόνης αυξήθηκε σημαντικά με την αύξηση του χρόνου της μάλαξης ενώ αντίθετα μειώθηκε η ποσότητα της 2-επτανόνης.

	Χρόνος μάλαξης (min)							
	10	20	30	40	50	60	70	80
Αιθανόλη	261,79	135,07	584,08	738,46	156,68	234,30	301,35	242,58
1,3-Πενταδιένιο	27,93	30,07	37,98	30,48	71,74	44,74	74,93	66,41
Οξικό Οξύ	102,44	67,75	88,18	34,61	88,69	44,02	53,67	59,07
3-πεντανόνη	42,37	17,86	92,64	81,38	202,15	137,41	102,71	146,04
2-αιθυλοφουρανιο	18,11	3,40	14,87	14,75	2,62	5,65	2,66	4,25
3-μεθυλο-1-βουτανόλη	10,07	6,91	12,35	5,30	10,26	10,18	29,49	28,14
Trans-2-πεντενάλη	35,46	25,91	36,17	28,82	23,75	23,87	29,49	28,14
Τολουένιο	16,43	11,01	33,84	14,71	22,64	23,87	28,62	35,40
Trans-2-πεντεν-1-ολη	49,54	57,83	54,04	54,85	60,47	84,18	102,43	50,81
Εξανάλη	3844,51	1892,44	3212,24	2171,73	2584,84	2597,18	2368,74	909,60
Εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοεξάνιο	79,73	52,03	96,79	51,34	146,13	99,01	83,85	75,22
Trans-2-εξανάλη	609,92	437,42	305,11	111,65	319,45	459,24	462,15	257,48
Trans-3-εξέν-1-ολη	394,03	229,48	2702,28	1574,14	1495,32	2017,83	2277,16	2683,27
Trans-2-εξέν-1-ολη	-	-	119,03	24,54	56,97	152,96	116,42	78,15
1-εξανόλη	347,41	232,32	902,57	456,69	554,48	881,01	924,67	1103,05
1,3-δυμεθυλοβενζόλιο	-	-	1,23	-	2,20	1,99	2,18	1,31
2-επτανόνη	12,64	-	8,21	-	-	-	1,39	-
2-προπενύλο-Κυκλοπεντάνιο,2-προπενύλιο	49,83	30,83	70,55	53,08	43,87	68,77	47,91	63,98
Επτανάλη	4,63	3,46	9,20	5,74	4,57	7,76	7,98	6,60
2,4-εξαδιενάλη	434,61	41,50	365,20	396,05	164,59	220,72	106,54	225,62
3-αιθύλο-1,5-οκταδιένιο	465,77	275,48	766,21	533,20	275,81	702,53	715,82	641,00
Οκταμεθυλοκυκλοτρισιλοεξάνιο	22,08	10,46	14,10	29,35	7,34	5,08	11,58	13,11
Οξικός Trans-3-εξενυλεστερας	319,18	269,04	497,20	355,98	227,31	616,84	502,80	414,00
Οξικός εξυλεστερας	122,13	56,96	180,61	129,32	84,60	189,92	167,26	135,26
dl-λιμονένιο	1,67	1,95	4,37	-	8,53	-	3,69	1,48
Βενζολμεθανόλη	-	-	3,48	1,39	-	3,03	2,87	3,74
3,7-δυμεθυλο-trans-1,3,6-οκτατριένιο	2,75	-	20,37	5,41	-	15,57	15,67	12,32
Trans-7-μεθυλ-1,6-διοξασπινόλη	5,66	-	9,76	5,81	3,98	3,86	7,33	7,67
Νονανάλη	41,15	34,93	130,79	78,32	54,05	115,84	120,38	54,12
Φανυλαιθανόλη	7,45	6,50	29,76	20,21	7,17	27,94	34,52	38,28
Δεκαμεθυλοκυκλοπεντασιλοεξάνιο	86,01	34,93	61,71	71,71	80,31	66,67	58,48	59,03
Βενζοϊκός 2-υδροξυμεθυλεστερας	1,11	-	6,89	2,88	2,61	6,47	7,21	20,55
Δωδεκαμεθυλοκυκλοεξασιλοεξάνιο	43,35	13,06	27,85	34,99	35,34	35,04	27,96	30,73
α-κοπαένιο	16,33	11,66	29,08	20,02	13,74	28,28	28,58	27,45
Σεσκιτερπένιο	24,02	26,48	99,72	46,28	27,22	86,72	86,31	85,06
γ-κουρκουμένιο	0,81	2,75	5,78	2,84	2,01	4,52	12,02	11,08
1-(1,5-δυμεθυλο-4-εξενυλ)-4-μεθυλοβενζόλιο	15,58	10,46	64,95	31,34	17,44	55,65	57,02	32,31
Τετραδεκαμεθυλοκυκλοεπτασιλοεξάνιο	-	-	-	10,85	11,60	4,02	2,05	3,87
E, E-α-φαρνεσίνη	4,61	6,54	95,34	19,38	6,58	61,25	42,42	10,74
β-Σεσκιφελανδρένη (β-Sesquiphellandrene)	5,19	4,72	28,59	9,70	5,47	22,52	14,62	20,69
1,6-διοξικυκλοδωδεκαν-7,12-διόνη	19,22	-	-	7,93	19,44	-	-	-

Πίνακας 5.16: Πτητικές ενώσεις ελαιολάδου σε διαφορετικούς χρόνους μάλαξης (Yorulmaz et al. 2016).

Οι Reboredo et al. (2014) μελέτησαν την επίδραση των συνθηκών μάλαξης στις βασικές ποιοτικές παραμέτρους, καθώς και στα πτητικά προφίλ των εξαιρετικά παρθένων ελαιολάδων προερχόμενες από τις ποικιλίες Morisca και Manzanilla de Sevilla που καλλιεργούνται σε μια αναδυόμενη περιοχή ελαιοκαλλιέργειας στη βορειοδυτική Ισπανία σε βιομηχανικό επίπεδο. Για το σκοπό αυτό, δοκιμάστηκαν δύο θερμοκρασίες (20/30 °C) και δύο χρόνους μάλαξης (30/90 min).

Λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση του χρόνου στα δυο είδη ελαιολάδου που μελετήθηκαν, παρατηρήθηκαν αντίθετα αποτελέσματα για τις πιο άφθονες αλδεΐδες C₆, trans-2-εξανάλη και εξανάλη. Πιο συγκεκριμένα στο ελαιολάδο από την ποικιλία Morisca οι αλδεΐδες C₆ μειώθηκαν σε συγκέντρωση όσο ο χρόνος μάλαξης αυξανόταν. Στην περίπτωση του ελαιολάδου της ποικιλίας Manzanilla de Sevilla, η τάση διέφερε εντελώς και ήταν σύμφωνη με άλλες ποικιλίες όπως η Ιταλική Coratina και Frantoio

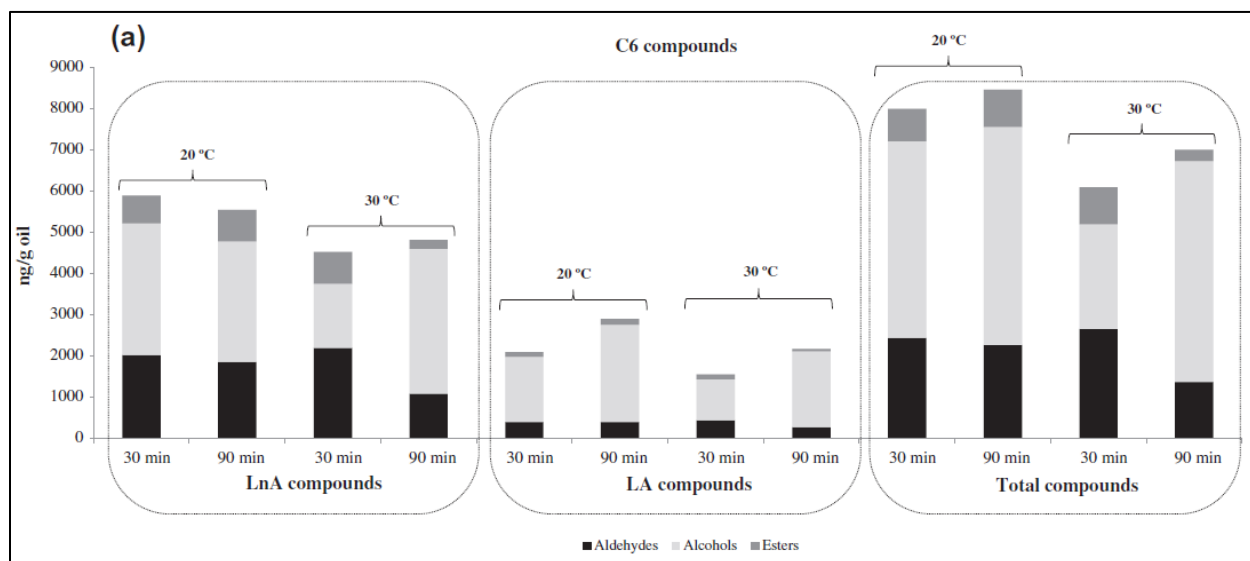
(Angerosa et al., 2001), Leccino, Dritta και Caroleo (Ranalli et al., 2003), η Ισπανική Cornicabra (Gómez-Rico et al., 2009) και το Τυνησιακό Chemlali και Chetoui (Youssef et al., 2013), (Σχήμα 5.10). Εξετάζοντας αυτά τα αποτελέσματα είναι ξεκάθαρο ότι η ενζυμική δραστηριότητα (όπως είναι οι πολυφαινολοξυδάσες, λιποξυγενάσες και υπεροξυδάσες) κατά την διαδικασία της μάλαξης εξαρτάται από την ποικιλία της ελιάς.

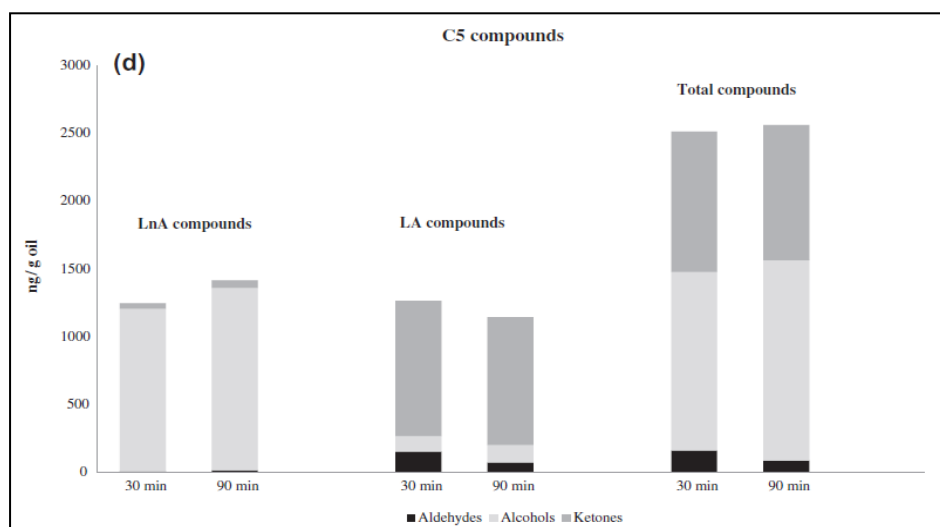
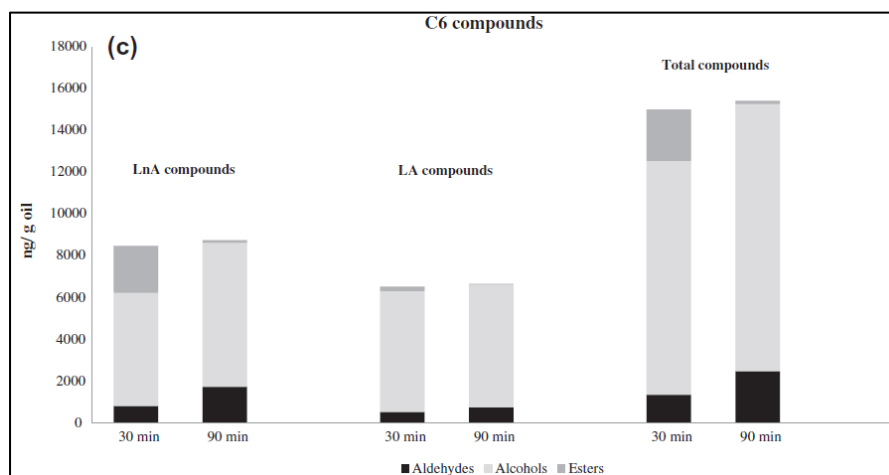
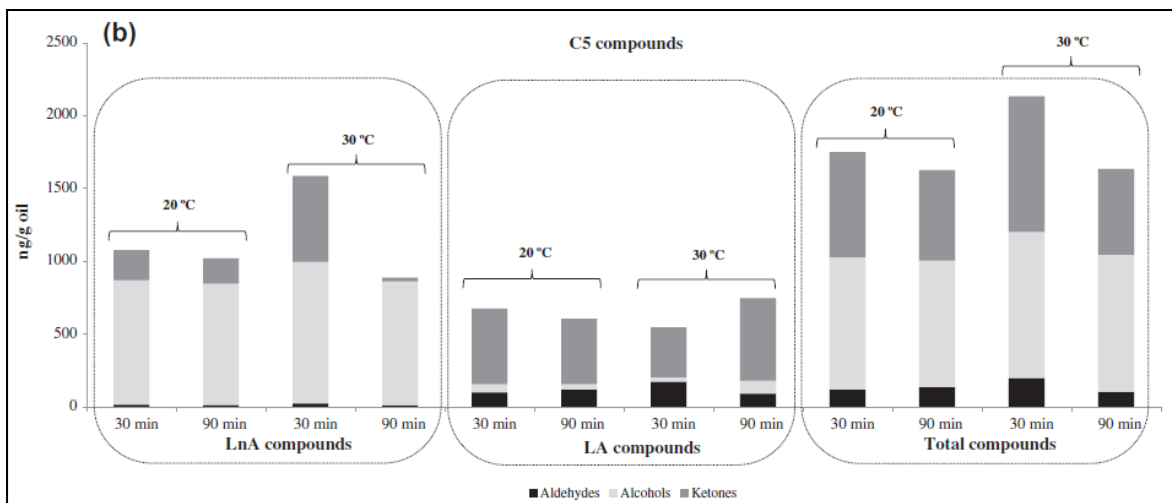
Η συγκέντρωση των αλκοολών C₆ παρουσίασε επίσης αύξηση με τον αυξανόμενο χρόνο μάλαξης και για τις δύο ποικιλίες εκτός από την trans-2-εξέν-1-όλη σε χαμηλές θερμοκρασίες (20 °C) για τα ελαιόλαδα από την ποικιλία Morisca.

Αξιοσημείωτη μείωση παρατηρήθηκε για τους εστέρες C₆ στους 30 °C και στις δύο ποικιλίες και ειδικότερα για τον οξικός cis-3-εξενύλεστερας. Οι Ranalli et al. (2003) απέδωσαν αυτήν τη συμπεριφορά σε μια προοδευτική απενεργοποίηση της αλκοολικής ακετυλοτρανφεράσης.

Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων C₅ επηρεάστηκαν διαφορετικά με την πάροδο του χρόνου μάλαξης και για τις δύο ποικιλίες. Για τα έλαια Morisca, οι κετόνες ήταν οι ενώσεις που παρουσίασαν τις πιο σημαντικές αλλαγές, αλλά μόνο στους 30 °C. Έτσι, οι συγκεντρώσεις της 1-πεντεν-3-όνης μειώθηκαν δραστικά ενώ η ποσότητα των 3-πεντανόνη αυξήθηκε. Ωστόσο, η συγκέντρωση των κετονών στα έλαια Manzanilla de Sevilla δεν μεταβλήθηκαν. Από την άλλη πλευρά, η ποσότητα των LnA-αλκοολών σε αυτά τα ελαιόλαδα, ειδικά η Cis-2-πεντεν-1-όλη, ήταν υψηλότερη σε παρατεταμένους χρόνους μάλαξης.

Σε γενικές γραμμές, η συνολική συγκέντρωση των πτητικών C₆ αυξήθηκε με την αύξηση του χρόνου ζύμωσης της ελαιόπαστας και για τα δύο ελαιόλαδα ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία. Για τα πτητικά C₅, αυτή η συμπεριφορά διατηρήθηκε στην περίπτωση των ελαίων Manzanilla de Sevilla αλλά όχι στην περίπτωση των ελαίων Morisca όπου οι ενώσεις C₅ έτειναν να μειώνονται σε υψηλούς χρόνους.





Σχήμα 5.10: a) Σύνολο C₆ πτητικών ενώσεων της ποικιλίας Morisca, b) Σύνολο C₅ πτητικών ενώσεων της ποικιλίας Morisca c) Σύνολο C₆ πτητικών ενώσεων της ποικιλίας Manzanilla de Sevilla, d) Σύνολο C₅ πτητικών ενώσεων της ποικιλίας Manzanilla de Sevilla (Reboredo et al., 2014).

Άλλες πειραματικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί είναι από τους Lukic et al. (2017), Ranalli et al. (2003), Kalua et al. (2006). Στον παρακάτω Πίνακα 5.17 παρατίθενται οι κυριότερες έρευνες των τελευταίων χρόνων με αναφορά κάποιων σημαντικών παραμέτρων και των αποτελεσμάτων αυτών.

Επικεφαλής Επιστημονικής ομάδας	Κλίμακα πειράματος*	Ποικιλία ελαιοκάρπου	Είδος πτητικών ουσιών	Αποτέλεσμα
Angerosa (2001)	E	Coratina - Frantoio	C ₆ και C ₅	Σημαντική αύξηση της εξανάλης και Trans-2-εξενάλης, μείωση των εστέρων C ₆ , μικρή μείωση 1-πεντεν-3-όνης
Gomez (2009)	E + B	Cornicabra	C ₆ αλδεΐδες, C ₆ αλκοόλες	Σημαντική αύξηση των C ₆ αλδεϋδών, καμία διαφορά των C ₆ αλκοολών
Yorulmaz (2016)	B	Edremit yaglik	C ₆ αλδεΐδες, C ₆ αλκοόλες, υδρογονάνθρακες, κετόνες	Ποικίλη διακύμανση
Reboredo (2014)	B	Morisca – Manzanilla de Sevilla	C ₆ αλδεΐδες, C ₆ αλκοόλες, ενώσεις C ₅	Οι C ₆ αλδεΐδες στην Morisca μειώθηκαν και στην Manzanilla de Sevilla αυξήθηκαν, οι C ₆ αλκοόλες αυξήθηκαν, οι ενώσεις C ₅ μειώθηκαν για την Morisca και αυξήθηκαν για την Manzanilla de Sevilla
Lukic (2017)	E	Oblica	C ₆ αλδεΐδες, C ₆ αλκοόλες, ενώσεις C ₅	Σε γενικές γραμμές μικρή επίδραση
Ranalli (2003)	B	Leccino – Dritta – Caroleo	C ₆ αλδεΐδες, C ₆ αλκοόλες, C ₆ εστέρες, ενώσεις C ₅	Αύξηση σε όλα εκτός από C ₆ εστέρες
Youssef (2012)	E	Chemlali - Chetoui	C ₆ αλδεΐδες, C ₆ αλκοόλες, C ₆ εστέρες, ενώσεις C ₅	Αύξηση σε C ₆ αλδεΐδες, C ₆ αλκοόλες, μείωση σε C ₆ εστέρες, από ενώσεις C ₅ μεγάλη μείωση της 6-μεθυλ-5-επτεν-2-όνης
Kalua (2006)	E	Frantoio	Εξανάλη, οκτάνιο	Αύξηση της εξανάλης μέχρι τα 60 min και στην συνέχεια μείωση, αύξηση του οκτανίου

Πίνακας 5.17: Συγκεντρωτικά στοιχεία έρευνας για την επίδραση του χρόνου μάλαξης στα πτητικά συστατικά του ελαιολάδου. (* E: Εργαστηριακό, B: Βιομηχανικό).

5.4.2 Επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης

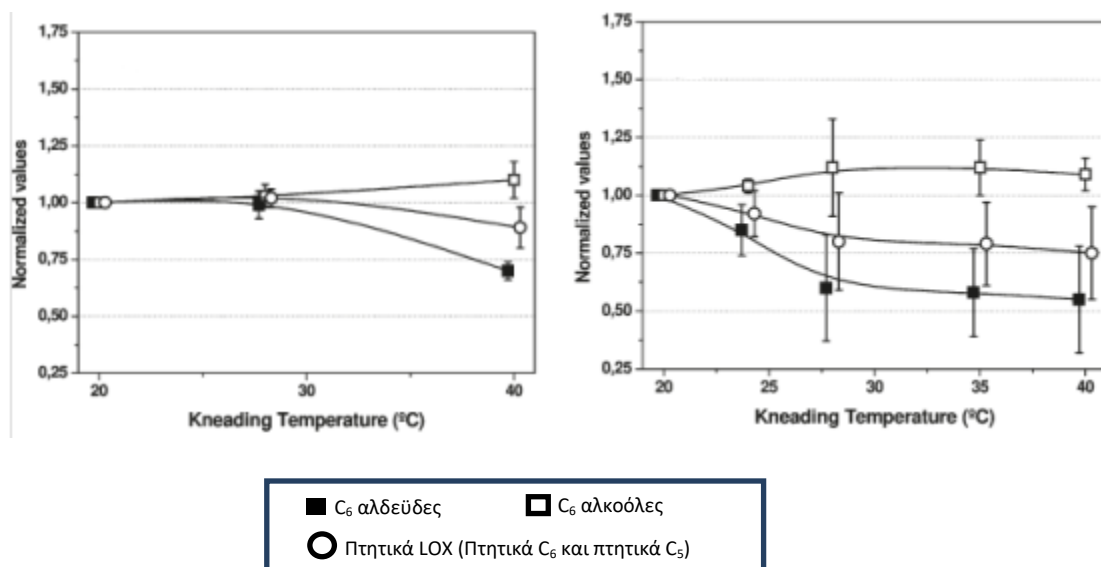
Σύμφωνα με τους Angerosa et al. (2001) η αύξηση της θερμοκρασίας μάλαξης δεν είχε μεγάλη επίδραση στην συγκέντρωση της εξανάλης. Αντιστρόφως, ο σχηματισμός και των δύο εστέρων C₆ από το λινολενικό και λινολεϊκό οξύ, που συμβάλλουν στη δημιουργία του ευχάριστου φρουτώδους, επηρεάστηκε αρνητικά από την αύξηση της θερμοκρασίας. Η αύξηση της θερμοκρασίας μάλαξης προκάλεσε την αύξηση της trans-2-εξεν-1-όλης. Οι συγκεντρώσεις των C₅ ενώσεων επηρεάστηκαν επίσης από την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μεγαλύτερη μείωση παρατηρήθηκε στην 1-πεντεν-3-όνη η οποία σε προηγούμενη μελέτη έχει βρεθεί να συνδέεται με την αίσθηση του πικρού και πικάντικου.

	15'		30'		45'		60'		90'	
	25 °C	35 °C	25 °C	35 °C	25 °C	35 °C	25 °C	35 °C	25 °C	35 °C
Coratina										
Εξανάλη	1,1	0,3	1,2	0,6	1,0		1,3	0,9	1,6	1,5
Εξαναλ-1-ολη	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2		0,2	0,2	0,3	0,3
Οξικός εξενυλεστέρας	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0	0,0
Trans-2-εξανάλη	12,6	15,9	18,3	20,8	15,2		18,7	26,5	21,2	33,4
Trans-2-εξεν-1-ολη	0,2	0,3	0,2	0,4	0,3		0,4	0,5	0,5	0,9
Cis-3-εξεν-1-ολη	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3		0,3	0,2	0,4	0,3
Οξικός Cis-3- εξενυλεστέρας	0,8	0,2	0,8	0,2	0,4		0,2	0,1	0,3	0,1
Διμερή πεντενίου Pentene dimers	0,7	0,6	0,6	0,7	0,7		0,8	0,6	0,8	0,7
1-πεντεν-3-όνη	0,6	0,5	0,8	0,4	0,8		0,7	0,4	0,9	0,4
Trans-2-πεντενάλη	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2		0,2	0,1	0,2	0,1
1-πεντεν-3-όνη	0,4	0,3	0,5	0,5	0,5		0,5	0,5	0,7	0,7
Trans-2-πεντεν-1- όλη	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1		0,1	0,1	0,1	0,1
Cis-2-πεντεν-1-ολη	0,5	0,5	0,6	0,7	0,7		0,7	0,7	1,0	0,9
Frantoio										
Εξανάλη	0,7	1,3	1,7	1,0	1,6	1,7	2,2	2,2	4,3	4,5
Εξαναλ-1-ολη	0,4	0,1	0,4	0,1	0,5	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2
Οξικός εξενυλεστέρας	0,3	0,0	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1
Trans-2-εξανάλη	30,9	27,8	39,1	30,3	53,4	45,3	60,0	39,4	61,9	49,7
Trans-2-εξεν-1-ολη	0,4	0,4	0,6	0,4	0,7	0,7	0,7	0,8	1,0	1,6
Cis-3-εξεν-1-ολη	0,5	0,1	0,3	0,1	0,4	0,2	0,3	0,2	0,5	0,2
Οξικός Cis-3- εξενυλεστέρας	1,5	0,3	1,3	0,2	1,2	0,2	0,7	0,2	0,7	0,2
Διμερή πεντενίου Pentene dimers	0,6	0,5	0,6	0,4	0,7	0,6	0,7	0,6	0,7	0,6
1-πεντεν-3-όνη	0,6	0,5	0,9	0,6	1,0	0,6	0,9	0,6	0,9	0,4
Trans-2-πεντενάλη	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2
1-πεντεν-3-ονη	0,3	0,2	0,4	0,3	0,5	0,4	0,5	0,4	0,6	0,5
Trans-2-πεντεν-1- όλη	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
Cis-2-πεντεν-1-ολη	0,5	0,3	0,6	0,5	0,8	0,6	0,8	0,6	1,2	0,8

Πίνακας 5.18: Συγκεντρώσεις ενώσεων C₆ και C₅ προερχόμενες από τα μονοπάτια λιποξυγενάσης, εκφρασμένες σε ppm, σε ελαιόλαδα που λαμβάνονται από δύο ιταλικές ποικιλίες χρησιμοποιώντας διαφορετικούς χρόνους και θερμοκρασίες μάλαξης (Angerosa et al., 2001).

Οι Gomez et al. (2009) πειραματίστηκαν χρησιμοποιώντας ελαιόκαρπο της Ισπανικής ποικιλίας Cornicabra σε βιομηχανικό αλλά και εργαστηριακό περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν δύο δείγματα των 800 Kg τα οποία στην συνέχεια χωρίστηκαν σε μικρότερα δείγματα των 200 Kg. Σκοπός της έρευνας ήταν η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου μάλαξης στην σύσταση της ελαιόπαστας και του αντίστοιχου ελαιολάδου.

Η επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης των πτητικών ενώσεων προερχόμενων από το μονοπάτι της λιποξυγενάσης σε βιομηχανικό και σε εργαστηριακό επίπεδο φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 5.11.



Σχήμα 5.11: Επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης σε βιομηχανική κλίμακα (αριστερά) και σε εργαστηριακή κλίμακα (δεξιά), (Garcia et al. 2009).

Στο πείραμα βιομηχανικής κλίμακας σε όλες τις περιπτώσεις, με την αύξηση της θερμοκρασίας μάλαξης, παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης των C₆ αλδεϋδών και κυρίως της E-2-εξανάλης (μείωση 30% σε μέσο όρο όλων των δειγμάτων). Επίσης μικρή αύξηση μετρήθηκε στις C₆ αλκοόλες και κυρίως στην εξαν-1-όλη και Z-3-εξεν-1-όλη. Σε εργαστηριακό επίπεδο παρατηρήθηκαν παρόμοιες τάσεις με το βιομηχανικό και κυρίως με τις συγκεντρώσεις της E-2-εξανάλης και εξανάλης οι οποίες μειώθηκαν κατά 48% και 32% αντίστοιχα όταν η θερμοκρασία μάλαξης αυξήθηκε από τους 20 στους 40 °C.

Οι Reboredo et al. (2014) μελέτησαν την επίδραση των συνθηκών μάλαξης στις βασικές ποιοτικές παραμέτρους, καθώς και στα πτητικά προφίλ των εξαιρετικά παρθένων ελαιολάδων προερχόμενες από τις ποικιλίες Morisca και Manzanilla de Sevilla που καλλιεργούνται σε μια αναδυόμενη περιοχή ελαιοκαλλιέργειας στη βορειοδυτική Ισπανία σε βιομηχανικό επίπεδο. Για το σκοπό αυτό, δοκιμάστηκαν δύο θερμοκρασίες (20/30 °C) και δύο χρόνοι μάλαξης (30/90 min). Οι αλλαγές στην συγκέντρωση των πτητικών συστατικών μελετήθηκαν μόνο για την ποικιλία Morisca. Αναφέρεται ότι η θερμοκρασία της μάλαξης γενικά προκαλεί μείωση των συγκεντρώσεων των πτητικών ουσιών από το μονοπάτι της λιποξυγενάσης, ως συνέπεια της αποδεδειγμένης απενεργοποίησης των λυσάων υδρουπεροξειδίου. Αυτή η τάση έχει αποδειχθεί και από άλλους συγγραφείς (Angerosa et al., 2001, Gómez-Rico et al., 2009, Kalua et al., 2006, Ranalli et al., 2001).

Σε παρατεταμένους χρόνους μάλαξης (90 λεπτά) οι περισσότερες ενώσεις C₆ υπέστησαν στατιστικά σημαντικές διακυμάνσεις με την αυξανόμενη θερμοκρασία. Οι C₆ αλδεϋδες, αλκοόλες και εστέρες που προέρχονται από το λινολενικό οξύ (trans-2-εξανάλη, Cis-3-εξεν-1-όλη, οξικός Cis-3-εξενυλεστέρας, αντίστοιχα) και το λινολεϊκό οξύ (εξανάλη, 1-εξανόλη και οξικός εξυλεστέρας, αντίστοιχα) μειώθηκε. Παρατηρήθηκε μόνο μια αύξηση στις αλκοόλες C₆ από το λινολενικό οξύ, και πιο συγκεκριμένα η ποσότητα της trans-2-εξεν-1-όλης ήταν υψηλότερη κατά τη δοκιμή στις ακραίες θερμοκρασίες των 30 °C και χρόνου των 90 min.

Συμπερασματικά, η συνολική συγκέντρωση των πτητικών C₆ μειώθηκε με υψηλές θερμοκρασίες ανεξάρτητα από τον χρόνο ζύμωσης πάστας. Για τα πτητικά C₅, όταν ο χρόνος μάλαξης ήταν στα 30 min, παρατηρήθηκε αύξηση της συνολικής ποσότητας των ενώσεων C₅ στους 30 °C. Στα 90 min μάλαξης οι ενώσεις C₅ του λινολενικού οξέως μειώθηκαν και οι ενώσεις C₅ του λινολεϊκού οξέως αυξήθηκαν ελαφρώς, Πίνακας 5.19.

Πτητικό συστατικό	Συγκεντρώσεις σε (ng/g)			
	30 min χρόνος μάλαξης		90 min χρόνος μάλαξης	
	20 °C	30 °C	20 °C	30 °C
ενώσεις C₆				
Trans-2-εξανάλη	2037	2204	1867	1096
C ₆ /LnA-αλδεΐδες	2037	2204	1867	1096
Cis-3-εξεν-1-όλη	1003	1011	1104	897
Trans-3-εξεν-1-όλη	12,2	11.8	13.3	13.7
Trans-2-εξεν-1-όλη	2162	531	1787	2586
Cis-2-εξεν-1-όλη	7,7	4,7	11,0	14,1
C ₆ /LnA-αλκοόλες	3185	1559	2915	3511
οξεικό Cis-3-εξενύλιο	667	764	764	210
Trans-2- οξικό εξενυλεστέρας	4,9	4,7	5,9	6,0
C ₆ /LnA-εστέρες	672	769	770	216
εξανάλη	415	455	412	284
C ₆ /LA-αλδεΐδες	415	455	412	284
1-εξανόλη	1574	986	2360	1840
C ₆ /LA-αλκοόλες	1574	986	2360	1840
οξικό εξύλιο	113	118	134	57.4
C ₆ /LA-εστέρες	113	118	134	57.4
ενώσεις C₅				
Trans-2-πενανάλη	17,7	24,4	15,5	12,1
C ₅ /LnA-αλδεΐδες	17,7	24,4	15,5	12,1
1-πεντεν-3-όλη	650	765	624	634
Cis-2-πεντεν-1-όλη	160	156	168	167
Trans-2-πεντεν-1-όλη	44.3	52.1	40.9	49.7
C ₅ /LnA-αλκοόλες	854	973	833	851
1-πεντεν-3-όνη	205	589	173	24.2
C ₅ /LnA-κετόνες	205	589	173	24.2
πεντανάλη	102	176	121	92.9
C ₅ /LA-αλδεΐδες	102	176	121	92.9
1-πεντανόλη	55,7	30,1	36,9	89,1
C ₅ /LA- αλκοόλες	55,7	30,1	36,9	89,1
3-πεντανόνη	517	340	448	565
C ₅ /LA-κετόνες	517	340	448	565
Σύνολο	9747	8223	10085	8639

Πίνακας 5.19: Συγκεντρώσεις πτητικών συστατικών των ελαιολάδων από την ποικιλία Morisca (Reboredo et al. 2014).

Οι Lukic et al. (2017) μελέτησαν την επίδραση του βαθμού ωρίμανσης, διάρκεια και θερμοκρασία μάλαξης στις φαινόλες, πτητικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των ελαιολάδων που προέρχονται από την ποικιλία Oblica σε εργαστηριακό επίπεδο. Η χαμηλή θερμοκρασία 22 C° μάλαξης παρατηρήθηκε ότι ευνοεί τον σχηματισμό των ενώσεων E-2-πεντεν-1-αλη, εξανάλης, E-2-εξανάλης και E-2-εξεν-1-όλης, γεγονός το οποίο αναμενόταν, καθώς το ένζυμο υδροπεροξειδικής λυάσης, υπεύθυνο για το σχηματισμό τους, έχει μέγιστη δραστηριότητα στους 15 °C (Clodoveo et al., 2014). Αντίθετα οι υψηλότερες θερμοκρασίες το αναστέλλουν εν μέρει (Angerosa et al., 2001). Παρόμοια συμπεριφορά βρέθηκε από τους Angerosa et al. (2001), Gómez-Rico et al. (2009), και Reboredo-

Rodríguez et al. (2014). Οι υψηλότερες θερμοκρασίες μάλαξης προάγουν τη μετατροπή αλδεϋδών σε αλκοόλες (Clodoneo et al., 2014), η οποία αυξήθηκε στους 30 °C, με εξαίρεση την (E) -2-εξέν-1-όλη. Πιθανότατα προκλήθηκε από πολύ υψηλότερη δραστηριότητα της αλκοολικής αφυδρογονάσης στους 30 °C από ό, τι στους 22 °C.

Οι Ranalli et al. (2001) μελέτησαν την επίρεια της θερμοκρασίας μάλαξης σε παρθένα ελαιόλαδα από τρεις Ιταλικές ποικιλίες Caroleo, Leccino και Dritta σε βιομηχανικό επίπεδο. Οι δοκιμές έγιναν για θερμοκρασίες μάλαξης 20, 25, 30 και 35 °C. Στον παρακάτω Πίνακα 8.20 φαίνονται οι συγκεντρώσεις των πτητικών ενώσεων στις διάφορες θερμοκρασίες.

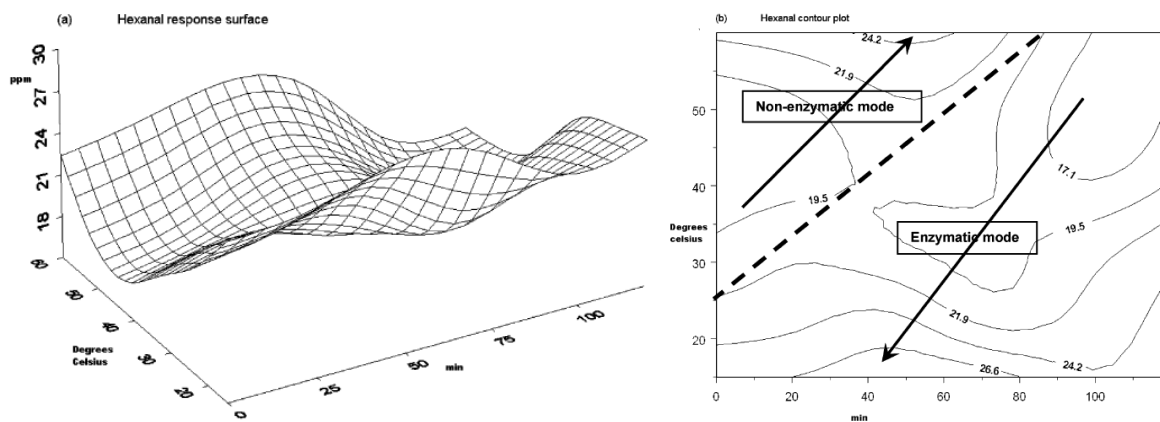
Τα πτητικά που δημιουργούν την αίσθηση του πράσινου, του μονοπατιού της λιποξυγενάσης που έχουν ως πρόδρομο το λινολεϊκό οξύ όπως είναι η εξανάλη, εξαν-1-όλη, και ο οξικός εξενυλεστέρας επηρεάστηκαν αρνητικά με την άνοδο της θερμοκρασίας μάλαξης. Επίσης τα βιοπαραγόμενα μέσω του μονοπατιού της λιποξυγενάσης trans-2-εξενάλη και trans-2-εξεν-1-όλη επηρεάστηκαν αρνητικά από την θερμοκρασία της μάλαξης. Αρνητικά ακόμη επηρεάστηκαν και τα πτητικά προερχόμενα από το λινολενικό οξύ και τα οποία είναι Cis-3-εξενάλη, Cis-3-εξεν-1-όλη και ο οξικός cis-3-εξενυλεστέρας. Το τελικό αποτέλεσμα της μελέτης ήταν ανεξάρτητα της ποικιλίας ελαιοκάρπου το σύνολο των πράσινων πτητικών C₆ προερχόμενων από το λινολεϊκό οξύ και από το λινολενικό οξύ και το σύνολο των πράσινων πτητικών C₅ από το μονοπάτι της λιποξυγενάσης μειώθηκαν όσο αυξανόταν η θερμοκρασία της μάλαξης.

Τέλος οι Kalua et al. (2006) μελέτησαν επίσης την επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης (15, 30, 45 και 60 °C) σε διαφορετικούς χρόνους μάλαξης (30, 60, 90 και 120 min) σε παρθένα ελαιόλαδα προερχόμενα από την Ιταλική ποικιλία Frantoio σε βιομηχανικό επίπεδο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η συγκέντρωση της εξανάλης μειώθηκε φθάνοντας το ελάχιστό της στους 50 °C και στην συνέχεια αυξήθηκε με την μετέπειτα αύξηση της θερμοκρασίας, Σχήμα 5.12.

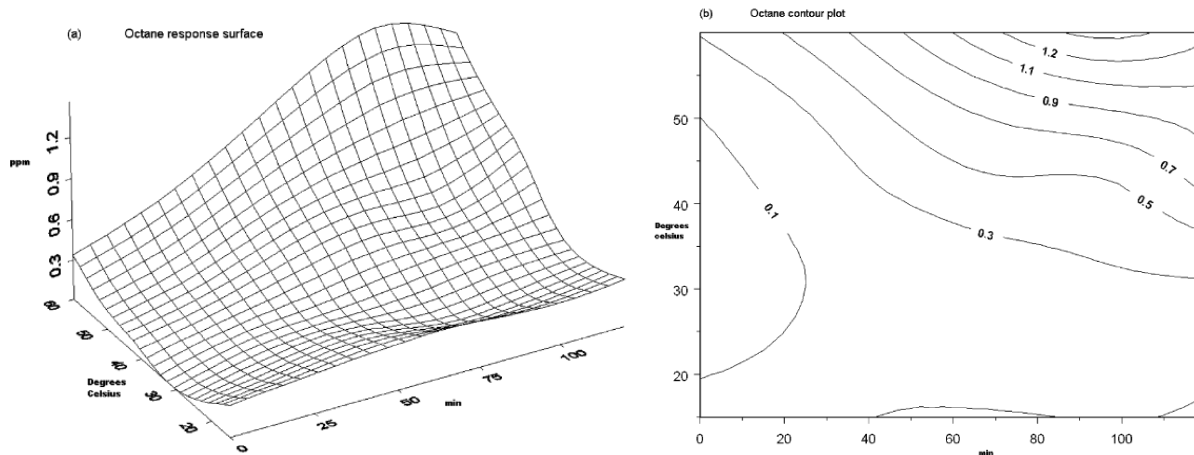
Το οκτάνιο παράγεται από την αποσύνθεση του 10-υδροξυπεροξειδίου του ελαϊκού οξέος και συσχετίζεται με το ελάττωμα της μούχλας στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιόλαδου. Οι υψηλές θερμοκρασίες μάλαξης ευνόησαν το σχηματισμό οκτανίου όπως φαίνεται και από το Σχήμα 5.13.

Θερμοκρασία (°C)	Caroleo				Leccino				Dritta			
	20	25	30	35	20	25	30	35	20	25	30	35
π-οκτάνιο	0,8	1,0	1,5	2,2	0,3	0,4	0,6	0,8	0,2	0,9	2,3	4,1
οξικός αιθυλεστέρας	0,6	0,7	1,0	1,5	0,5	0,5	0,8	1,5	1,0	1,4	1,8	2,6
αιθανόλη	3,3	3,8	4,4	5,7	2,3	2,9	3,5	4,7	3,2	3,2	4,0	5,9
ισοβουτυλική αλκοόλη	5,8	6,2	6,7	9,3	5,5	6,0	6,7	8,9	6,0	5,8	7,0	9,5
ισοαμυλική αλκοόλη	4,7	4,8	5,5	8,7	4,2	4,9	5,5	8,4	5,3	5,2	6,9	9,3
π-αμυλική αλκοόλη	1,5	1,4	1,9	3,7	1,4	1,6	1,8	3,3	1,9	2,0	2,5	4,6
οξικό οξύ	5,8	6,1	6,9	8,8	5,5	5,4	6,0	8,5	6,1	6,5	7,1	9,3
2-μεθυλ-βουτυραλδεϋδη	1,8	1,6	1,4	0,8	1,7	1,5	1,2	0,7	2,2	2,0	1,6	1,0
3-μεθυλ-βουτυραλδεϋδη	0,5	0,4	0,3	0,1	0,4	0,4	0,3	0,1	0,7	0,6	0,4	0,2
εξανάλη	12,4	11,8	11,2	9,3	11,5	11,3	10,9	9,0	14,5	13,9	13,0	9,7
Trans-2-εξενάλη	425,4	408,6	388,7	306,3	545,7	520,3	489,4	405,3	499,5	471,3	438,8	397,6
Trans-2-πεντενάλη	3,5	3,1	2,6	2,0	3,9	3,6	3,3	2,5	3,7	3,4	2,9	2,1
1-πεντεν-3-όλη	10,8	9,9	8,5	6,4	12,3	11,4	10,0	8,1	11,2	10,5	9,5	7,8
2-πεντεν-3-όλη	12,5	11,4	10,1	8,5	15,8	14,5	13,0	10,6	13,7	12,4	10,8	8,8
εξαν-1-όλη	9,5	8,9	8,0	6,8	13,7	13,0	12,1	9,0	11,5	10,4	9,1	8,2
Cis-3-εξεν-1-όλη	8,7	8,2	7,4	5,8	10,5	10,0	9,1	8,2	9,3	8,6	7,7	6,1
trans-2-εξεν-1-όλη	41,7	38,5	33,3	26,1	71,2	67,2	61,4	53,4	52,6	48,7	43,5	36,8
οκταν-1-όλη	5,1	4,7	4,0	3,1	2,5	2,1	1,6	1,0	4,8	4,2	3,5	2,1
βουταν-2-όνη	4,2	3,9	3,4	2,2	5,3	4,8	4,1	3,0	4,6	4,3	3,9	3,2
πενταν-3-όνη	17,4	16,1	14,5	12,0	16,8	15,3	13,2	9,2	25,2	22,0	18,2	14,1
πεντ-1-εν-3-όνη	6,6	5,8	5,0	3,5	18,3	15,4	11,6	6,3	5,9	5,5	5,0	3,6
Οξικός εξενυλεστέρας	4,8	4,5	3,9	3,0	6,7	6,3	5,7	4,6	5,5	5,1	4,5	3,4
Οξικός Cis-3-εξενυλεστέρας	4,8	4,6	4,0	3,2	6,9	6,6	6,0	4,8	5,7	5,7	5,0	3,8

Πίνακας 5.20: Συγκεντρώσεις επιλεγμένων πτητικών ουσιών (εκφραζόμενες σε εννεαν-1-όλη) που αναλύθηκαν σε δείγματα τριών ποικιλιών παρθένου ελαιολάδου που ελήφθησαν σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες μάλαξης. Συγκεντρώσεις σε mg/kg. (Ranalli et al., 2001).



Σχήμα 5.12: (a): Απεικόνιση της συγκέντρωσης εξανάλης (ppm είναι μg/g ελαιολάδου) σε σχέση με τον χρόνο και την θερμοκρασία μάλαξης, (b): Ισοϋψείς απεικόνιση χρόνου και θερμοκρασίας μάλαξης με τις τιμές των ισοϋψών να ισούνται με τις συγκεντρώσεις σε εξανάλη σε μg/g ελαιολάδου (Kalua et al. 2006).



Σχήμα 5.13: (a): Απεικόνιση της συγκέντρωσης οκτανίου (ppm είναι μg/g ελαιολάδου) σε σχέση με τον χρόνο και την θερμοκρασία μάλαξης, (b): Ισοϋψείς απεικόνιση χρόνου και θερμοκρασίας μάλαξης με τις τιμές των ισοϋψών να ισούνται με τις συγκεντρώσεις σε οκτάνιο σε μg/g ελαιολάδου (Kalua et al. 2006).

Στον παρακάτω Πίνακα 5.21 παρατίθενται συγκεντρωτικά οι κυριότερες έρευνες των τελευταίων χρόνων με αναφορά κάποιων σημαντικών παραμέτρων και των αποτελεσμάτων αυτών.

Επικεφαλής Επιστημονικής ομάδας	Κλίμακα πειράματος*	Ποικιλία ελαιοκάρπου	Είδος πτητικών ουσιών	Αποτέλεσμα
Angerosa (2001)	E	Coratina - Frantoio	C ₆ και C ₅	Μικρή επίδραση της εξανάλης, μείωση των C ₆ εστέρων, μείωση των C ₅ ενώσεων και κυρίως της 1-πεντεν-3-όνης
Gomez (2009)	E + B	Cornicabra	C ₆ αλδεΐδες, C ₆ αλκοόλες	Σημαντική μείωση των C ₆ αλδεϋδών, πολύ μικρή αύξηση των C ₆ αλκοολών
Reboredo (2014)	B	Morisca	C ₆ αλδεΐδες, C ₆ αλκοόλες, C ₆ εστέρες, ενώσεις C ₅	Οι C ₆ αλδεΐδες, C ₆ αλκοόλες, C ₆ εστέρες μειώθηκαν. Οι ενώσεις C ₅ ποικίλη διακύμανση ανάλογα με τον χρόνο μάλαξης
Lukic (2017)	E	Oblica	C ₆ αλδεΐδες, C ₆ αλκοόλες, ενώσεις C ₅	Οι C ₆ αλδεΐδες, C ₆ αλκοόλες μειώθηκαν. Καμία αξιοσημείωτη μεταβολή των ενώσεων C ₅
Ranalli (2001)	B	Leccino – Dritta – Caroleo	C ₆ αλδεΐδες, C ₆ αλκοόλες, C ₆ εστέρες, ενώσεις C ₅	Μείωση όλων των πτητικών ενώσεων
Kalua (2006)	E	Frantoio	Εξανάλη, οκτάνιο	Μείωση της εξανάλης μέχρι τους 50 °C και στην συνέχεια αύξηση, μείωση του οκτανίου

Πίνακας 5.21: Συγκεντρωτικά στοιχεία έρευνας για την επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης στα πτητικά συστατικά του ελαιολάδου. (* E: Εργαστηριακό, B: Βιομηχανικό).

5.4.3 Επίδραση της ατμόσφαιρας σε επαφή με την ελαιόπαστα

Η χρήση του N₂ κατά τη διάρκεια της μάλαξης όχι μόνο μειώνει την οξειδωτική αποδόμηση των φαινολικών συστατικών, αλλά, ταυτόχρονα, τροποποιεί τα πτητικά συστατικά του ελαιολάδου. Η εξέλξη

των πτητικών συστατικών στις ελαιόπαστες κατά τη διάρκεια της μάλαξης μελετήθηκε για να δείξει την επίδραση της συγκέντρωσης του O₂ στο σχηματισμό των αρωμάτων λόγω της δραστηριότητας της λιποξυγενάσης από τους Servili et al., 2008. Ωστόσο, ο σχηματισμός των πτητικών συστατικών υποδηλώνει ότι, για την ενεργοποίηση του μονοπατιού της λιποξυγενάσης και την ανάπτυξή του σε όλο χρόνο μάλαξης, η ποσότητα του οξυγόνου που ενσωματώνεται από τις ελαιόπαστες κατά τη σύνθλιψη είναι πιθανώς επαρκής (Clodoveo et al., 2012).

Οι Servilli et al. (2008) μελέτησαν την συγκέντρωση των πτητικών ουσιών με διάφορες περιεκτικότητες σε O₂ της ατμόσφαιρα μάλαξης. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε για δύο ποικιλίες ελαιοκάρπου Coratina και Ogliarola σε βιομηχανικό επίπεδο. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 5.22. Η σύνθεση των πτητικών ενώσεων των ελαιολάδων που αναφέρεται στον πίνακα αυτό, εμφανίζει σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών μάλαξης, ιδιαίτερα για τις αλκοόλες C₅ και C₆, αλλά και μεταξύ των δυο ποικιλιών. Εντούτοις, ο συγγραφέας αναφέρει ότι όπως παρουσιάστηκε στην μελέτη, στον θάλαμο του καλυμμένου μαλακτήρα, δεν παρατηρήθηκαν σχέσεις μεταξύ της συγκέντρωσης πτητικών ενώσεων και της συγκέντρωσης O₂ κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας.

	αρχική μερική πίεση O ₂ στον θάλαμο του μαλακτήρα σε (kPa)			
	0	30	50	100
<i>Ποικιλία Ogliarola</i>				
Αλδεΐδες				
2-πεντενάλη (E)	291,5	343,0	247,5	269,5
εξανάλη	939,5	1.546,0	1.011,5	1.499,5
2-εξανάλη (E)	43.645,0	39.130,0	37.315,0	38.170,0
Αλκοόλες				
1-πεντανόλη	28,5	128,0	122,5	158,0
2-πεντεν-1-όλη (E)	55,5	63,0	50,5	38,5
1-πεντεν-3-όλη	567,0	871,0	690,0	809,5
1-εξανόλη	8.357,0	9.699,0	11.660,0	13.675,0
3-εξεν-1-όλη (E)	35,0	41,0	47,5	61,5
3-εξεν-1-όλη (Z)	286,5	434,0	341,0	400,5
2-εξεν-1-όλη (E)	7.662,5	8.616,0	9.355,0	9.780,0
<i>Ποικιλία Coratina</i>				
Αλδεΐδες				
2-πεντενάλη (E)	548,5	509,7	636,7	613,0
εξανάλη	1.187,0	1.624,3	1.532,1	1.744,0
2-εξανάλη (E)	51.565,0	52.900,0	54.340,5	53.920,0
Αλκοόλες				
1-πεντανόλη	40,0	54,3	39,4	48,0
2-πεντεν-1-όλη (E)	87,5	67,0	105,8	105,0
1-πεντεν-3-όλη	890,0	820,0	1.093,5	1.185,0
1-εξανόλη	2.326,0	3.694,2	1.788,0	2.170,0
3-εξεν-1-όλη (E)	25,5	31,6	20,0	21,0
3-εξεν-1-όλη (Z)	561,0	513,6	486,3	498,0
2-εξεν-1-όλη (E)	3.654,5	5.905,0	3.350,1	4.185,0

Πίνακας 5.22: Συγκεντρώσεις φαινολών (mg/kg) ελαιολάδων τα οποία παρήχθησαν σε ατμόσφαιρες μάλαξης διαφορετικής σύστασης. (Servilli et al., 2008).

Τέλος, σύμφωνα με τους Tamborrino et al. (2010) όταν χρησιμοποιήθηκε αέρας στον θάλαμο του μαλακτήρα τα εξαγόμενα ελαιόλαδα περιείχαν πολύ υψηλότερες ποσότητες πτητικών ουσιών από τα ελαιόλαδα που παράχθηκαν με την παρουσία N₂, Πίνακας 5.23.

Πτητικές ενώσεις (mg/kg)	100% αέρας		100% άζωτο	
	m	SD	m	SD
Εξανάλη	11,6	0,5	3,1	0,1
Trans-2-εξανάλη	147,3	5,8	43,5	2,1
1-εξανόλη	45,2	3,1	3,9	0,7
Trans-2-εξεν-1-όλη	11,9	0,3	4,6	0,9
cis-3-εξεν-1-όλη	7,7	0,4	1,4	0,1
cis-2-πεντεν-1-όλη	3,6	0,1	nd	nd

Πίνακας 5.23: Ποσότητα των πτητικών ενώσεων C₆ και C₅, που προέρχονται από την οδό λιποξυγενάσης και που βρέθηκαν στα παρθένα ελαιόλαδα που παράχθηκαν κάτω από δύο διαφορετικές ατμόσφαιρες μάλαξης με αέρα και με άζωτο. m: μέσες τιμές, SD: τυπική απόκλιση. (Tamborrino et al., 2010).

5.4.4 Επίδραση της προσθήκης πρόσθετων ουσιών στα πτητικά συστατικά

Ένυδρο πυριτικό μαγνήσιο και ανθρακικό ασβέστιο

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω όσον αφορά την επίδραση των πρόσθετων του πυριτικού μαγνησίου (τάλκη) και του ανθρακικού ασβεστίου στην ποιότητα του ελαιολάδου, δεν ανιχνεύθηκε καμία επίδραση καθώς τα συστατικά του παρέμειναν αναλλοίωτα κατά τη διαδικασία εκχύλισης. Η οργανοληπτική αξιολόγηση έδωσε το ίδιο αποτέλεσμα για όλα τα ελαιόλαδα, ανεξάρτητα από το εάν χρησιμοποιήθηκε κάποιο πρόσθετο ή όχι, υποδεικνύοντας ότι αυτές οι ενώσεις δρουν μόνο στη διαδικασία εκχύλισης λαδιού (Clodoneo et al, 2012). Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουν επίσης οι Espinola et al. (2009), Espinola et al. (2015) και οι Squeo et al. (2016).

Αλάτι (NaCl)

Σύμφωνα με τους Perez et al. (2008) μελετήθηκε η χρήση συγκεντρώσεων κοινού αλατιού (NaCl) ως πρόσθετου για την εξαγωγή παρθένου ελαιολάδου από την ποικιλία ελαιοκάρπου Picual. Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακή κλίμακα και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ελαιολάδων που παρελήφθησαν συγκρίθηκαν με αυτά που λαμβάνονται με την χρησιμοποίηση ως πρόσθετου του τάλκη.

Το προφίλ πτητικών ενώσεων του παρθένου ελαιολάδου που λαμβάνεται μετά την προσθήκη NaCl φαίνεται να πλεονεκτεί σε σχέση με αυτό του απλού ελαιολάδου ελέγχου (Πίνακας 5.24). Η αύξηση των αλδευδών και αλκοολών C₆ και C₅ που προσδίδουν τις πράσινες νότες που χαρακτηρίζουν τη γεύση των παρθένων ελαιολάδων, σε έλαια που λαμβάνονται μετά την προσθήκη NaCl μπορεί να θεωρηθεί θετικό

αποτέλεσμα της δοκιμής. Τα κυριότερα πτητικά των παρθένων ελαιολάδων παράγονται τη στιγμή της διάρρηξης των ιστών του πολτού της ελιάς κατά την σύνθλιψη, μέσω της οδού λιποξυγενάσης.

Παρόλο που η διαδικασία της μάλαξης φαίνεται να είναι λιγότερο σημαντική όσον αφορά τη βιοσύνθεση του αρώματος, η θερμοκρασία και ο χρόνος ζύμωσης της ελαιόπαστας έχουν αναφερθεί από αρκετούς συγγραφείς ως κρίσιμες για την απελευθέρωση των πτητικών που είχαν προηγουμένως σχηματιστεί και τη μεταφορά αυτών των ενώσεων στο λάδι. Υπό αυτήν την έννοια, η αύξηση της συγκέντρωσης NaCl στην υδατική φάση θα ευνοούσε τη μεταφορά αυτών των πτητικών ενώσεων στο ελαιόλαδο, δημιουργώντας παρθένα ελαιόλαδα σημαντικά πιο πλούσια σε πράσινες νότες. Στα ίδια συμπεράσματα καταλήγουν επίσης και οι Cruz et al. (2006).

Πτητική ένωση (ng/g ελαίου)	Απλό ελαιόλαδο	NaCl (5%)
(E)-εξ-3-ενάλη	240,60	391,99
(Z)-εξ-3-ενάλη	625,95	1.200,18
(Z)-εξ-2-ενάλη	496,72	1.062,41
(E)-εξ-2-ενάλη	16.522,72	18.761,01
Σύνολο Αλδεΐδες C ₆ / Λινολενικού οξέως	17.855,99	21.415,59
(E)-εξ-3-ενόλη	4,23	2,23
(Z)-εξ-3-ενόλη	152,44	183,38
(E)-εξ-2-ενόλη	21,00	8,70
Σύνολο Αλκοόλες C ₆ / Λινολενικού οξέως	177,67	194,30
Εξανάλη	985,87	2.022,47
Εξανόλη	23,67	24,52
Σύνολο C ₆ /Λινολεϊκού οξέως	1.009,54	2.046,99
Διμερή πεντενίου	5.131,87	6.422,66
Πεντ-1-εν-3-όνη	841,08	1.431,05
(Z)-πεντ-2-ενάλη	65,70	93,30
(E)-πεντ-2-ενάλη	149,84	238,56
Πεντ-1-εν-1-όλη	335,65	686,69
(Z)-πεντ-2-εν-1-όλη	587,46	1.239,37
(E)-πεντ-2-εν-1-όλη	127,70	144,77
Σύνολο C ₅ /Λινολενικού οξέως	7.239,29	10.256,41
Σύνολο LOX εστέρες	69,30	71,59
Σύνολο όχι LOX εστέρες	169,54	253,31

Πίνακας 5.24: Περιεκτικότητα πτητικών ενώσεων ελαιολάδων που εκχυλίζονται φυσικά από ελιές «Picual» στο ώριμο-πράσινο στάδιο ωρίμανσης, χωρίς NaCl και χρήση ως πρόσθετου NaCl (5%) (Perez et. al. 2008).

Φυσικά ενζυματικά σύμπλοκα

Οι Iconomou et al. (2010) σε μελέτη τους ασχολήθηκαν με την επίδραση διαφόρων ενζυματικών συνδυασμών κατά τη διάρκεια της μάλαξης της ελαιόπαστας από την ποικιλία Μεγαρείτικη, με ή χωρίς έκπλυση αζώτου, έχοντας ως στόχο να εξετάσουν την συγκέντρωση φαινολικών αντιοξειδωτικών στο παρθένο ελαιόλαδο και τα ποιοτικά και αισθητικά χαρακτηριστικά του χρησιμοποιώντας ένα τριφασικό σύστημα εξαγωγής σε βιομηχανική κλίμακα.

Ο Πίνακας 5.25 δείχνει την αισθητηριακή αξιολόγηση του παρθένου ελαιολάδου που λαμβάνεται με ένζυμα (E1 και E2), από μια ομάδα εκπαιδευμένων δοκιμαστών. Οι δοκιμές με τα ένζυμα E1 και E2

οδήγησαν σε σημαντική βελτίωση των περισσότερων από τα επιθυμητά χαρακτηριστικά των αισθητηριακών χαρακτηριστικών του ελαιολάδου, ιδιαίτερα της γεύσης του φρουτώδους, του πράσινου φυλλώδους και του μήλου σε σύγκριση με το απλό ελαιόλαδο. Οι συνολικοί οργανοληπτικοί βαθμοί από ένα πάνελ γεύσης για τα ελαιόλαδα με τα ένζυμα E1 και E2 ήταν 7,0 και 6,50, αντίστοιχα, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το απλό ήταν χαμηλότερη από το αποδεκτό όριο ($\geq 6,50$) για το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο (EE Κανονισμός 2568/91). Συνολικά, τα E1 και E2 δεν διέφεραν σημαντικά σε κάθε μεμονωμένο αισθητηριακό χαρακτηριστικό και συνολική βαθμολογία, αν και σημείωσαν υψηλότερη βαθμολογία σε σύγκριση με το απλό. Η χρήση ενζύμων βελτίωσε την ποιότητα του ελαιολάδου με εμπλουτισμό με φυσικά αντιοξειδωτικά και αύξηση στην προστασία του από την οξείδωση και τη βελτίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του.

Χαρακτηριστικά	Απλό ελαιόλαδο	E ₁	E ₂
Φρουτώδες	0,65	1,90	2,56
Μήλο	0,57	1,25	1,86
Πράσινο φύλλο	0,71	1,56	1,14
Πικρό	0,00	0,25	0,00
Πικάντικο	0,56	1,00	0,86
Γλυκό	1,57	2,00	2,43
Συνολική βαθμολογία	5,50	7,00	6,50

Πίνακας 5.25: Οργανοληπτική εκτίμηση παρθένων ελαιολάδων με την προσθήκη κατά την διάρκεια της μάλαξης εμπορικών ενζύμων (E₁, E₂), που πραγματοποιήθηκε από μια ομάδα δέκα εκπαιδευμένων δοκιμαστών. Όριο αποδοχής για το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο ≥ 6.5 , E1: Olivex+Glucanex. E2: 2 x E1 (Η συγκέντρωση των ενζύμων είναι διπλή από ότι στην E₁), Iconomou et al. (2010).

Ο κανονισμός της ΕΕ (2568/91 και οι τροποποιήσεις του) απαγορεύουν τη χρήση οποιουδήποτε πρόσθετου (χημικό, ένζυμο) εκτός από την προσθήκη νερού και τάλκη για την εκχύλιση παρθένου ελαιολάδου κατά την διάρκεια της μάλαξης. Ωστόσο, ενδέχεται να υπάρχουν τροποποιήσεις στον παραπάνω κανονισμό στο μέλλον, για την παραγωγή ελαιολάδου, καθώς και άλλα ένζυμα έχουν ήδη εγκριθεί και χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία γεωργικών τροφίμων και χυμών με τεχνολογικά και οικονομικά οφέλη. Επομένως, τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης μπορεί να έχουν μια πιθανή πρακτική εφαρμογή στην παραγωγή ελαιολάδου. Προηγούμενες αναφορές για την επίδραση της ταυτόχρονης χρήσης ενζύμων και αζώτου στην ποιότητα του ελαιολάδου είναι λιγιστές στη βιβλιογραφία και δεν δείχνουν μια συγκεκριμένη τάση σε όλες τις περιπτώσεις ενώ περιπλέκονται ανάλογα με το χρησιμοποιούμενη ποικιλία ελιάς, ενδογενή ένζυμα, κ.λπ. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά, η επίδραση τόσο των ενζύμων όσο και του αζώτου δεν παρουσίασε καμία βελτίωση ή ακόμη και ελαφρά μείωση της ποιότητας του ελαιολάδου σε σύγκριση με τη χρήση ενός μόνο ενζύμου.

5.5 Συμπεράσματα

Η μάλαξη τα τελευταία χρόνια έχει αναγνωριστεί ως ένα από τα πιο κρίσιμα σημεία στη διαδικασία μηχανικής εξαγωγής του ελαιολάδου ενώ ο σχεδιασμός του μαλακτήρα έχει υποστεί μεγάλες αλλαγές λόγω των πολυάριθμων επιστημονικών μελετών που δημοσιεύθηκαν τα τελευταία είκοσι χρόνια. Πολλές από αυτές τις μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για τη διερεύνηση αυτής της κρίσιμης φάσης και της επιρροής της στην ποιότητα του ελαιολάδου. Παρακάτω αναφέρονται τα εξαγόμενα συμπεράσματα:

- 1) Οι συνθήκες μάλαξης όπως ο χρόνος, η θερμοκρασία και η σύνθεση της ατμόσφαιρας σε επαφή με την ελαιόπαστα μπορούν να επηρεάσουν τη δραστηριότητα των ενζύμων που είναι υπεύθυνα για τα διατροφικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος.
- 2) Φαίνεται ότι η ενζυματική δραστηριότητα που είναι υπεύθυνη για τα διατροφικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου εξαρτάται και από την ποικιλία του ελαιοκάρπου.
- 3) Αύξηση του χρόνου μάλαξης οδηγεί τις περισσότερες φορές σε μείωση της συγκέντρωσης των φαινολών του ελαιολάδου. Αυτές οι μειώσεις στις συγκεντρώσεις πιθανότατα οφείλονται στην ενεργοποίηση ενδογενών ενζύμων οξειδοοδουκτάσης, όπως η πολυφαινόλη οξειδάση, υπεροξειδάση και λιποξυγενάση, των οποίων η δράση αυξάνονται με την αύξηση της έκθεσης της ελαιόπαστας στον αέρα. Επιπρόσθετα, ο αυξημένος χρόνος μάλαξης παρατείνει την επαφή μεταξύ της πάστας και του φυτικού νερού, ευνοώντας τη διάχυση των φαινολών στην υδατική φάση. Τέλος, η παρατεταμένη επαφή της ελαιόπαστας με τον ατμοσφαιρικό αέρα έχει ως συνέπεια την οξειδωτική αποικοδόμηση των φαινολικών ενώσεων και συνεπώς την μείωση της συγκέντρωσής τους.
- 4) Η αύξηση της θερμοκρασίας μάλαξης επιδρά αυξητικά στην συγκέντρωση των φαινολών. Το γεγονός αυτό οφείλεται πιθανώς στο ότι η υψηλότερη θερμοκρασία μάλαξης συνεπάγεται αύξηση του συντελεστή κατανομής των φαινολικών ενώσεων μεταξύ των φάσεων ελαίου και νερού της πάστας της ελιάς, αυξάνοντας τη φαινολική περιεκτικότητα στο παρθένο ελαιόλαδο. Επίσης η αύξηση θερμοκρασίας, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας μάλαξης της ελαιόπαστας, ευνοεί τη δραστηριότητα των ενζύμων της οξειδοοδουκτάσης που υπάρχουν στον ελαιοκάρπο, όπως η πολυφαινολοξειδάση, η λιποξυγενάση και η υπεροξειδάση.
- 5) Αύξηση του χρόνου μάλαξης οδηγεί σε γενικές γραμμές σε αύξηση των πτητικών συστατικών. Προκειμένου αυτό να είναι εφικτό ο μαλακτήρας θα πρέπει να κλείσει ερμητικά κατά τη διάρκεια λειτουργίας ώστε να ελεγχθεί στρατηγικά η συγκέντρωση του οξυγόνου χρησιμοποιώντας παράλληλα όταν χρειάζεται αδρανή αέρια.
- 6) Αύξηση της θερμοκρασίας μάλαξης έχει ως συνέπεια την μείωση των πτητικών συστατικών του ελαιολάδου. Έχει αναφερθεί ότι θερμοκρασίες υψηλότερες από 25°C μειώνουν τη δραστηριότητα δύο βασικών ενζύμων της λιποξυγενάσης και του υδροϋπεροξειδίου λυάσης. Η μερική αναστολή αυτών των ενζύμων μειώνει το σχηματισμό κορεσμένων και ακόρεστων αλδευδών C₆, αλκοολών και εστέρων που είναι υπεύθυνοι για την αίσθηση του κομμένου γρασιδιού και τις γευστικές νότες λουλουδιών.
- 7) Οι πειραματικές μελέτες έδειξαν ότι θερμοκρασία μάλαξης μικρότερη των 30°C και χρόνου μάλαξης μεταξύ 30 και 45 λεπτών είναι οι βέλτιστες για την επίτευξη καλής ποιότητας ελαιολάδου χωρίς να διακυβεύεται η απόδοση.
- 8) Η χρήση αδρανών αερίων κατά τη διάρκεια της μάλαξης μειώνει την οξειδωτική αποικοδόμηση των φαινολικών ενώσεων και επιτρέπει την επέκταση του χρόνου μάλαξης χωρίς να καταστρέφεται το παραγόμενο ελαιόλαδο. Επιπλέον, ο αυξανόμενος χρόνος μάλαξης επιτρέπει την αύξηση της απόδοσης εκχύλισης ελαιολάδου, κυρίως στην περίπτωση «δύσκολων» ελαιόπαστων.
- 9) Η χρήση του CO₂ που παράγεται φυσικά από τις ελαιόπαστες κατά τη διάρκεια της μάλαξης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος για την επίτευξη φυσικής αδρανοποίησης του θαλάμου του μαλακτήρα, επιτρέποντας μεγάλη μείωση του κόστους που προκύπτει από τη χρήση αδρανών αερίων.

- 10) Η προσθήκη χλιαρού νερού στην ελαιόπαστα κατά τη διάρκεια της μάλαξης μπορεί να βελτιώσει την ικανότητα εκχύλισης του ελαίου αλλά ταυτόχρονα οι υδρόφιλες φαινόλες μειώνονται ανάλογα με την ποσότητα νερού που προστίθεται.
- 11) Η χρήση του τάλκη ως πρόσθετου έχει αποδειχθεί ότι αυξάνει την απόδοση εκχύλισης λαδιού (έως και 24%) χωρίς όμως να έχει κάποια επίδραση στην ποιότητα του ελαιολάδου.
- 12) Η χρήση NaCl στην μάλαξη φαίνεται να έχει θετικά αποτελέσματα στην συγκέντρωση των φαινολικών και πτητικών συστατικών του ελαιολάδου.
- 13) Η μείωση του pH της πάστας ελιάς μειώνει το βαθμό διαχωρισμού των ενώσεων φαινόλης και πιθανώς την υδατοδιαλυτότητά τους.
- 14) Τα ενζυματικά παρασκευάσματα αυξάνουν την απόδοση του ελαιολάδου και θα μπορούσαν να έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην αποθήκευση του ελαιολάδου, καθώς και στα αισθητήρια και θρεπτικά οφέλη.

Η ποιότητα του παρθένου ελαιολάδου θα μπορούσε να βελτιωθεί ακόμη περισσότερο με τη ρύθμιση των παραμέτρων μάλαξης και την παρακολούθηση των χημικών και βιοχημικών αλλαγών της ελαιόπαστας με πιο μεγάλη ακρίβεια. Για παράδειγμα σε πολλά ελαιοτριβεία η διαδικασία μάλαξης ελέγχεται χειροκίνητα ή με απλούς μεθόδους ελέγχου που διατηρούν κάποιες παραμέτρους και θερμοκρασίες σε σταθερές τιμές, καθώς υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή. Συνήθως οι χειριστές πρέπει να χρησιμοποιούν την εμπειρία τους για να ελέγχουν τη διαδικασία. Ο αυτόματος έλεγχος της εξαγωγής λαδιού από ελαιοκάρπο εξακολουθεί να είναι ένα πεδίο υπό διερεύνηση. Στο μέλλον, ο μαλακτήρας θα μπορούσε να εξοπλιστεί από μια σειρά αισθητήρων που θα μπορούν να παρακολουθούν σε πραγματικό χρόνο τις παραμέτρους εξαγωγής και να πραγματοποιούν τη σωστή διόρθωση της διαδικασίας για την επίτευξη της καλύτερης ποιότητας του παρθένου ελαιολάδου. Επομένως, απαιτείται αυτοματοποίηση των διεργασιών για την απόκτηση προϊόντος υψηλής ποιότητας, με βέλτιστες αποδόσεις της διαδικασίας με χαμηλό κόστος. Η χρήση αισθητήρων και ανιχνευτών για τη συνεχή μέτρηση σημαντικών χημικών ιδιοτήτων θα μπορούσε να έχει σημαντικά τεχνικά οφέλη.

Στον Ελλαδικό χώρο σήμερα καλλιεργούνται ένας μεγάλος αριθμός ποικιλιών ελαιοκάρπου ενώ η αξία του παραγόμενου προϊόντος είναι αδιαμφισβήτητη. Παρόλα αυτά φαίνεται ότι στον τομέα της έρευνας δεν έχουν πραγματοποιηθεί τα απαραίτητα βήματα που θα διασφαλίσουν - βελτιώσουν την ποιότητά του, τουλάχιστον αντίστοιχα βήματα με τους μεγαλύτερους ανταγωνιστές που είναι η Ισπανία και η Ιταλία. Προκειμένου το Ελληνικό ελαιόλαδο να βελτιώσει την θέση του στην παγκόσμια αγορά θα πρέπει να γίνει σοβαρή έρευνα και επένδυση που θα έχει ως αποτέλεσμα την εύρεση των απαραίτων παραμέτρων που θα βελτιώσουν την ποιότητά του. Ένα μέρος της έρευνας αυτής θα μπορούσε να είναι και η μελέτη των παραμέτρων της μάλαξης στις διάφορες ποικιλίες ελαιοκάρπου με την δημιουργία ενός πρότυπου εργαστηρίου που θα έχει ως μοναδικό σκοπό την βελτίωση των διατροφικών και οργανοληπτικών συστατικών των Ελληνικών ελαιολάδων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Angerosa F., d'Alessandro N., Basti C., Vito R., (1998a) Biogeneration of volatile compounds in virgin olive oil : their evolution in relation to malaxation time. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, pp. 2940- 2944. <https://doi.org/10.1021/jf970641m>

Angerosa F., Camera, L., d' Alessandro, N. & Mellerio G. (1998b). Characterization of Seven New Hydrocarbon Compounds Present in the Aroma of Virgin Olive Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* Vol. 46, pp. 648-653. <https://doi.org/10.1021/jf970352y>

Angerosa, F. (2002). Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality evaluated by analytical approaches and sensor panels. *European Journal of Lipid Science Technology* Vol. 104, pp. 639–660. [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200210\)104:9/10<639::AID-EJLT639>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200210)104:9/10<639::AID-EJLT639>3.0.CO;2-U)

Angerosa Franca, Servili Maurizio, Selvaggini Roberto, Taticchi Agnese, Esposto Sonia, Montedoro Gianfrancesco (2004). Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality, *Journal of Chromatography A*, 1054 (2004) 17–31. **DOI: 10.1016/S0021-9673(04)01298-1**

Angerosa, F., Mostallino, R., Basti, C., & Vito, R. (2001). Influence of malaxation temperature and time on the quality of virgin olive oils. *Food Chemistry*, 72, 19e28. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00194-1](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00194-1)

Aparicio, R. & Luna, G. (2002). Characterization of monovarietal virgin olive oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 614–627. [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200210\)104:9/10<614::AID-EJLT614>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200210)104:9/10<614::AID-EJLT614>3.0.CO;2-L)

Baccouri O., Bendini A., Cerretani L., Guerfel M., Baccouri B., Lercker G., Zarrouk M., Miled D.D.B. (2008). Comparative study on volatile compounds from Tunisian and Sicilian monovarietal virgin olive oils. *Food Chemistry*, 111, 322-328. **DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.03.066**

Barranco D., Fernandez – Escobar R., Rallo L., Olive growing, 1st English edition of the 5th revised and enlarged edition of *El Cultivo del Olivo* (2004). RIRDC Australia 2010. <https://australianolives.com.au/wp-content/uploads/2018/06/Olive-Growing-Manual-Chapter-1.pdf>

Benicasa C., De Nino A., Lombardo N., Perri E., Sindona G., Tagarelli A. (2003). Assay of Aroma Active Components of Virgin Olive Oils from Southern Italian Regions by SPME-GC/Ion Trap Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, pp. 733- 741. <https://doi.org/10.1021/jf0258095>

Boselli Emanuele, Giuseppe Di Lecce, Strabbioli Rosanna, Pieralisi Gennaro, Frega G. Natale (2009). Are virgin olive oils obtained below 27 C° better than those produced at higher temperatures?. *LWT - Food Science and Technology*. **doi:10.1016/j.lwt.2008.09.018**

Boskou Dimitrios, Blekas Georgios, Tsimidou Maria (2006), Olive Oil Composition. **DOI:10.1201/9781439832028.pt2**

Boskou D, Blekas G., Tsimidou M., (2005). Phenolic compounds in olive oil and olives, Current topics in nutraceutical research Vol. 3, No. 2, pp. 125 – 136. <https://www.researchgate.net/publication/259560918>

Clodoveo M., (2012). Malaxation: Influence on virgin olive oil quality (2012). Past, present and future – An overview. *Trends in food science & technology* 25 13 – 23. **DOI: 10.1016/j.tifs.2011.11.004**

- Clodoveo, M. L., Hachicha Hbaieb, R., Kotti, F., Scarascia Mugnozza, G., & Gargouri, M. (2014). Mechanical strategies to increase nutritional and sensory quality of virgin olive oil by modulating the endogenous enzyme activities. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 13, 135–154. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12054>
- Croft, H., & Chen, J. M. (2018). Leaf Pigment Content. *Comprehensive Remote Sensing*, 117–142. [doi:10.1016/b978-0-12-409548-9.10547-0](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409548-9.10547-0)
- Del Fabro Adriano, Η Ελιά, Εκδόσεις Ψύχαλου 2009
- Escuderos M.E., Uceda M., Sánchez S., Jiménez A. (2007). Instrumental technique evolution for olive oil sensory analysis. *European Journal of Lipid Science and Technology* 109:536–546. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200600239>
- Fooks Richard (2002), Το βιβλίο της Ελιάς, Εκδόσεις Ψύχαλου.
- Gutierrez, F.; Arnaud, T.; Miguel, A. & Albi, M.A. (1999). Influence of ecological cultivation on virgin olive oil quality. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76, 617–621. <https://doi.org/10.1007/s11746-999-0012-8>
- Gómez-Rico A., Inarejos-García A. M., Salvador M. D., Fregapane G. (2009). Effect of malaxation conditions on phenol and volatile profiles in olive paste and the corresponding virgin olive oils (*Olea europaea* L. cv. Cornicabra). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 3587–3595. <https://doi.org/10.1021/jf803505w>
- Inarejos-García Antonio M., Gómez-Rico Aurora, Salvador M. Desamparados, Fregapane Giuseppe (2009). Influence of malaxation conditions on virgin olive oil yield, overall quality and composition, *Euro Food Res Technol* (2009) 228:671–677, [DOI 10.1007/s00217-008-0977-9](https://doi.org/10.1007/s00217-008-0977-9)
- Juan Sánchez, John L. Harwood (2002). Biosynthesis of triacylglycerols and volatiles in olives. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104 (2002) 564–573. [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200210\)104:9/10<564::AID-EJLT564>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200210)104:9/10<564::AID-EJLT564>3.0.CO;2-5)
- Kalua C. M., Bedgood D. R., Bishop A. G., & Prenzler P. D. (2006). Changes in volatile and phenolic compounds with malaxation time and temperature during virgin olive oil production. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 54, 7641–7651. <https://doi.org/10.1021/jf061122z>
- Kalua, C. M., Allen, M. S., Bedgood Jr., D. R., Bishop, A. G., Prenzler, P. D., & Robards, K. (2007). Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: a critical review. *Food Chemistry*, 100, 273–286. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.09.059>
- Κυριτσάκης, Απ. (Θεσσαλονίκη 2007), Ελαιόλαδο συμβατικό και βιολογικό βρώσιμη ελιά-πάστα ελιάς.
- Kiritsakis A.K., (1998). Flavour components of olive oil – A review, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 75, no. 6. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0205-6>
- Lercker G., Frega N., Bocci F., Mozzori M., (1999). Volatile constituents and oxidative stability of virgin olive oils: influence of the kneading of the olive paste. *Grasas Aceites*, 50, 26–29. [DOI: https://doi.org/10.3989/gya.1999.v50.i6.693](https://doi.org/10.3989/gya.1999.v50.i6.693)

LIFE, Ορθή πρακτική για τη βελτίωση των περιβαλλοντικών επιδόσεων στον κλάδο του ελαιόλαδου, Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2010, https://ec.europa.eu/environment/archives/life/publications/lifepublications/lifefocus/documents/oliveoil_gr.pdf

Lukic Igor, Zanetic Mirella, Špika Maja Jukic, Lukic Marina, Koprivnjak Olivera, Bubola Karolina Brkic (2017). Complex interactive effects of ripening degree, malaxation duration and temperature on Oblica cv. virgin olive oil phenols, volatiles and sensory quality. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.04.047>

Μπογιατζής Σταμάτης (Αθήνα 2014), Επιστήμη Υλικών ΙΙ, Ενότητα 8: Λιπαρές ύλες και φυτικές ίνες, Έκδοση 1, Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: ocp.teiath.gr

Marco D.R., Gomes da Silva, Ana M. Costa Freitas, Maria J. B. Cabrita and Raquel Garcia, (2012). Olive Oil Composition: Volatile Compounds, Olive Oil - Constituents, Quality, Health Properties and Bioconversions, Dr. Dimitrios Boskou (Ed.). DOI: 10.5772/28512

Marx M.G. Ítala, Casal Susana, Rodrigues Nuno, Pinho Teresa, Veloso C.A. Ana, Pereira A. José, Peres M. António (2020). Impact of the malaxation temperature on the phenolic profile of cv. Cobrançosa olive oils and assessment of the related health claim, Food Chemistry, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127726>

McKenzie M. Jean and Koch R. Klaus (2004). Rapid analysis of major components and potential authentication of South African olive oils by quantitative ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy, South African Journal of Science 100, July/August 2004. https://journals.co.za/docserver/fulltext/sajsci/100/7-8/sajsci_v100_n7_a12.pdf?expires=1609100311&id=id&accname=guest&checksum=F954BD0E75A606EB7D79C66E061F7A33

Miho H., Morala J., Lopez-Gonzalez M.A., Dieza C.M., Priego-Capote F. (2020). The phenolic profile of virgin olive oil is influenced by malaxation conditions and determines the oxidative stability, Food Chemistry. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126183>

Morales, M. T.; Luna, G. & Aparicio, R. (2005). Comparative Study of Virgin Olive oil sensory Defects. Food Chemistry Vol. 91, pp. 293-301. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.06.011>

Morales, M. T.; Rios, J. J. & Aparicio, R. (1997) Changes in the volatile composition of virgin olive oil during oxidation: flavors and off flavors. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 45, 2666–2673. <https://doi.org/10.1021/jf960585+>

Montedoro G., Bertuccioli M., Anichini F., (1978). Aroma Analysis of Virgin Olive Oil by Head Space Volatiles Extraction Techniques, in Flavor of Foods and Beverages, edited by G. Charalampous and G. Inglet, Academic Press, New York, , pp. 247–281.

Ninfali P., Bacchiocca M., Biagiotti E., Esposto S., Servili M., Rosati A., Montedoro G.F., (2008). A 3-year study on quality, nutritional and organoleptic evaluation of organic and conventional extra virgin olives oils. Journal of the American Oil Chemists' Society 85; 151-158. DOI: 10.1007/s11746-007-1171-0

Parenti Alessandro, Spugnoli Paolo, Masella Piernicola, Calamai Luca (2008). The effect of malaxation temperature on the virgin olive oil phenolic profile under laboratory-scale conditions, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2008, 110, 735–741 735, DOI 10.1002/ejlt.200700307

Parenti, A., Spugnoli, P., Masella, P., Calamai, L., & Pantani, O. L. (2006). Improving olive oil quality using CO₂ evolved from olive pastes during processing. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108, 904e912. [DOI: 10.1002/ejlt.200600182](https://doi.org/10.1002/ejlt.200600182)

Pizarro C., Tecedor S. R., Pérez-del-Notario N., Sáiz J. M. G., (2011). Recognition of Volatile Compounds as Markers in Geographical Discrimination of Spanish Extra Virgin Olive Oils by Chemometric Analysis of

NewsletterInternationalOliveCouncil, No 144, December 2019.

Non-Specific Chromatography Volatile Profiles, *Journal of Chromatography A*, Vol. 1218, pp. 518–523. [DOI: 10.1016/j.chroma.2010.11.045](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.11.045)

Polese Jean – Marie, Η καλλιέργεια των ελαιόδενδρων, Εκδόσεις Βασδέκη, 2008

Ranalli Alfonso, Pollastri Luciano, Contento Stefania, Iannucci Emilia, Lucera Lucia (2003). Effect of olive paste kneading process time on the overall quality of virgin olive oil, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105 (2003) 57–67. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200390018>

Ranalli A., Contento S., Schiavone C., Simone N. (2001). Malaxing temperature affects volatile and phenol composition as well as other analytical features of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103, 228–238. [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200104\)103:4<228::AID-EJLT228>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200104)103:4<228::AID-EJLT228>3.0.CO;2-7)

Ranalli A., De Mattia G., Ferrante M.L. (1998) The characteristics of percolation olive oils produced with a new processing enzyme aid. *International Journal of Food Science and Technology* 33(3): 247-258. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2621.1998.00147.x>

Rodis Panayotis S., Karathanos Vaios T., Mantzavinou Antonia. Partitioning of Olive Oil Antioxidants between Oil and Water Phases (2002), *J. Agric. Food Chem.* 2002, 50, 596–601, <https://doi.org/10.1021/jf010864j>

Ryan Danielle and Robards Kevin, (1998). Phenolic compounds in olives, *Analyst*, Vol. 123 (31R–44R). [DOI: 10.1039/A708920A](https://doi.org/10.1039/A708920A)

Salas J. (2004). Characterization of alcohol acyltransferase from olive fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, pp. 3155- 3158. [DOI: 10.1021/jf035433a](https://doi.org/10.1021/jf035433a)

Servili M., Esposito S., Lodolini E., Selvaggini R., Taticchi A., Urbani S., Montedoro G., Serravalle M., Gucciservili R. (2007). Irrigation Effects on Quality, Phenolic Composition, and Selected Volatiles of Virgin Olive Oils Cv. Leccino. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 6609-6618. [DOI: 10.1021/jf070599n](https://doi.org/10.1021/jf070599n)

Servili, M., Baldioli, M., Selvaggini, R., Mariotti, F., Federici, E., & Montedoro, G. F. (1998). Effect of malaxation under N₂ flush on phenolic and volatile compounds of virgin olive oil. In J. Sanchez, E. Cerda-Olmedo, & E. Martinez-Force, *Advances in plant lipid research*. Secretariado de publicaciones (pp. 307±310). Spain: Universidad de Sevilla.

Smolarek K. Amanda and Nanjoo Suh, (2011). Chemopreventive Activity of Vitamin E in Breast Cancer: A Focus on γ - and δ -Tocopherol. <https://www.mdpi.com/2072-6643/3/11/962/htm>

Tamborrino Antonia, Clodoveo Maria Lisa, Leone Alessandro, Amirante Paolo and Paice G. Alistair, (2010). The Malaxation Process: Influence on Olive Oil Quality and the Effect of the Control of Oxygen Concentration in Virgin Olive Oil, Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374420-3.00009-7>

Tovar M.J., Romero M.P., Girona J., Motilva M.J. (2002). L-phenylalanine ammonia-lyase activity and concentration of phenolics in developing olive (*Olea europaea* L cv Arbequina) fruit grown under different irrigation regimes. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 82, 892–898. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1122>

Tripoli Elisa, Marco Giammanco*, Garden Tabacchi, Danila Di Majo, Santo Giammanco and Maurizio La Guardia, (2005). The phenolic compounds of olive oil: structure, biological activity and beneficial effects on human health, *Nutrition Research Reviews* 18, 98–112. DOI: [10.1079/NRR200495](https://doi.org/10.1079/NRR200495)

Visioli F., Bellomo G., Galli C. (1998) Free Radical-Scavenging Properties of Olive Oil Polyphenols. *Biochemical And Biophysical Research Communications* 247: 60-64. DOI: [10.1006/bbrc.1998.8735](https://doi.org/10.1006/bbrc.1998.8735)

Vivancos J. et al (2016), A neuroimaging study of pleasant and unpleasant olfactory perceptions of virgin olive oil, Vol.67, No4. DOI: <https://doi.org/10.3989/gya.0329161>

Ziberna Lovro, Samec Dunja, Mocan Andrei, Seyed Fazel Nabavi, Anupam Bishayee, Ammad Ahmad Farooqi, Antoni Sureda, Seyed Mohammad Nabavi (2017), Oleonic Acid Alters Multiple Cell Signaling Pathways: Implication in Cancer Prevention and Therapy, *Int. J. Mol. Sci.* 2017, 18(3), 643. <https://doi.org/10.3390/ijms18030643>

Yorulmaz Aslı, Yıldırım Aslı, Duran Mustafa, Kula Ozer, Kıvrak Mucahit, (2016). Impact of malaxation on quality and compositional characteristics of edremit yağlık olive oil, *Journal of food processing and preservation*, DOI: [10.1111/jfpp.13291](https://doi.org/10.1111/jfpp.13291)

Youssef Ouni, Mokhtar Guerfel, Abdelly Chedly, Mohamed Salma Nayet, Mokhtar Zarrouk, Guido Flamini (2012). Changes in volatile compounds and oil quality with malaxation time of Tunisian cultivars of *Olea europaea*. *International Journal of Food Science and Technology*. doi:[10.1111/j.1365-2621.2012.03160.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2012.03160.x)

WEB – SITES

http://homouniversalisgr.blogspot.com/2013/04/blog-post_2.html (ημερομηνία πρόσβασης: 21/01/2021)

<https://www.elliniki-georgia.gr/pagkosmio-emporio-elaioladou-protexores-se-paragogi-eisagoges-exagoges/> (ημερομηνία πρόσβασης: 21/01/2021)

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Amphora_olive-gathering_BM_B226.jpg (ημερομηνία πρόσβασης: 21/01/2021)

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:01991R2568-20151016&from=EN> (ημερομηνία πρόσβασης: 21/01/2021)

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:02012R0432-20150127&qid=1429875618515&from=EL> (ημερομηνία πρόσβασης: 21/01/2021)

<https://aristoleo.com/el/blog/> (ημερομηνία πρόσβασης: 21/01/2021)

<https://www.karavatsis.gr/index.php?com=categoriesboxes&c=317> (ημερομηνία πρόσβασης: 21/01/2021)

<https://karapatas-olivepress.gr/el/stadia-paragogis> (ημερομηνία πρόσβασης: 21/01/2021)

<http://www.onerseparator.com.tr/en/products/olive-oil/index.html> (ημερομηνία πρόσβασης: 21/01/2021)

North American Olive Oil Association <https://www.aboutoliveoil.org/olive-oil-production-by-country>
(ημερομηνία πρόσβασης: 21/01/2021)