



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ  
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΑΣ ΕΛΙΑΣ ΚΑΙ  
ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ ΣΤΗ ΦΑΣΗ ΤΗΣ ΜΑΛΑΞΗΣ  
ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΛΑΒΗΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Του

Γεώργιου Αναδιώτη

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  
Απρίλιος, 2021



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ  
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΑΣ ΕΛΙΑΣ ΚΑΙ  
ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ ΣΤΗ ΦΑΣΗ ΤΗΣ ΜΑΛΑΞΗΣ  
ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΑΡΑΛΑΒΗΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Του

Γεώργιου Αναδιώτη

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: Ζακυνθινός Γεώργιος, Καθηγητής

Καλαμάτα  
Απρίλιος, 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

DEVELOPMENT OF EMULSIONS IN THE MASSAGE PHASE DURING  
OLIVE OIL RECEIPT TREATMENT

Master Thesis

By

George Anadiotis

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: Zakynthinos George, Professor

Kalamata  
April, 2021

Οι υπογράφωντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία (master thesis) με τίτλο «Ανάπτυξη γαλακτωμάτων στη φάση της μάλαξης κατά την επεξεργασία παραλαβής ελαιολάδου» που παρουσιάστηκε από τον Γεώργιο Αναδιώτη και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή.

The signatories declare that we have examined the postgraduate diploma thesis titled “Development of emulsions in the kneading phase during the processing of receiving olive oil” presented by George Anadiotis and we affirm that it is accepted.

**Όνοματεπώνυμο & Υπογραφή 1<sup>ου</sup> Μέλους Επιτροπής  
(Name and Signature of 1<sup>st</sup> Commission Member):**

Ζακυνθινός Γεώργιος, Καθηγητής/  
Zakynthinos George, Professor

**Όνοματεπώνυμο & Υπογραφή 2<sup>ου</sup> Μέλους Επιτροπής  
(Name and Signature of 2<sup>nd</sup> Commission Member):**

Πετρόπουλος Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής/  
Petropoulos Dimitrios, Associate Professor

**Όνοματεπώνυμο & Υπογραφή 3<sup>ου</sup> Μέλους Επιτροπής  
(Name and Signature of 3<sup>rd</sup> Commission Member):**

Ρεκούμη Κωνσταντίνα, Λέκτορας Εφαρμογών/  
Rekoumi Konstantina, Lecturer

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 Peloponnese 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.

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

Γεώργιος Αναδιώτης /  
George Anadiotis



Πνευματική ιδιοκτησία © 2021 Πανεπιστήμιο Πελοποννήσου  
Όλα τα δικαιώματα διατηρούνται

Copyright © 2021 University of Peloponnese  
All rights reserved

**Copyright © Γεώργιος Αναδιώτης, 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 το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το 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.

*Αφιερώνω τη διατριβή στους γονείς μου και στον αδερφό μου*

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του «Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών Τεχνολογία και Ποιότητα Επιτραπέζιας Ελιάς και Ελαιολάδου», του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου. Μετά το πέρας της διπλωματικής εργασίας, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωσή της.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας, κ. Γεώργιο Ζακυνθινό, Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμη και Τεχνολογία Τροφίμων του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου, για την ανάθεση του θέματος και την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Η συνεργασία που είχαμε ήταν άψογη και στάθηκε αρωγός σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Τέλος η εργασία αυτή δεν θα ήταν δυνατό να ολοκληρωθεί χωρίς τη συμπαράσταση της οικογένειάς μου, την οποία ευχαριστώ θερμά τόσο για την ηθική όσο και για την υλική υποστήριξη που μου παρείχε, όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....</b>	<b>6</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>8</b>
<b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ .....</b>	<b>9</b>
<b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ.....</b>	<b>111</b>
<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>12</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΠΡΑΚΤΙΚΕΣ ΣΤΟ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟ.....</b>	<b>14</b>
1.1. Εισαγωγή .....	14
1.2 Διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου.....	15
1.2.1. Συγκομιδή ελαιοκάρπου.....	15
1.2.2 Πλύσιμο και αφαίρεση φύλλων .....	17
1.2.3. Άλεση .....	17
1.2.3. Μάλαξη .....	22
1.2.4. Διαχωρισμός .....	24
1.2.5. Κάθετη φυγοκέντρωση .....	27
1.2.6. Διήθηση - Φιλτράρισμα .....	28
1.2.7. Αποθήκευση.....	30
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup> ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ .....</b>	<b>31</b>
2.1. Εισαγωγή.....	31
2.2. Σύσταση Ελαιολάδου - Γαλακτωμάτων .....	31
2.2.1. Λιπαρά οξέα .....	322
2.2.2. Τριακυλογλυκερόλες (Τριγλυκερίδια).....	33
2.2.3. Μόνο- και Δι-Ακυλογλυκερόλες (Μόνο- και Δι-Γλυκερίδια).....	33
2.2.4. Ελεύθερα Λιπαρά Οξέα.....	34
2.2.5. Στερόλες .....	35



2.2.6. Φωσφολιπίδια (φωσφατίδια) .....	43
2.2.7. Αλκοόλες.....	43
2.2.8. Αλειφατικές αλκοόλες.....	433
2.2.9. Διτερπενικές αλκοόλες.....	44
2.2.10. Κηροί.....	44
2.2.11. Σκουαλένιο.....	45
2.2.12. Πολικές φαινολικές ενώσεις .....	46
2.2.13. Τριτερπενικά οξέα.....	51
2.2.14. Βιταμίνη Ε.....	53
2.2.15. Χρωστικές (Καροτενοειδή, Χλωροφύλλες) .....	544
2.2.16. Πτητικές οργανικές ενώσεις .....	58
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup> ΜΑΛΑΞΗ ΕΛΑΙΟΖΥΜΗΣ .....</b>	<b>61</b>
3.1. Μηχανές μάλαξης: από τις παραδοσιακές στις νεότερες μηχανές.....	61
3.2. Επίδραση του Χρόνου Μάλαξης: επιπτώσεις στην απόδοση και την ποιότητα του ελαιολάδου .....	64
3.2.1. Απόδοση εκχύλισης ελαιολάδου .....	64
3.2.2. Εμπορικές ποιοτικές παράμετροι.....	66
3.2.3. Πολυφαινόλη .....	66
3.2.4. Οξειδωτική σταθερότητα .....	67
3.2.5. Πτητικές ενώσεις .....	67
3.3. Επίδραση της Θερμοκρασίας Μάλαξης: επιπτώσεις στην απόδοση και την ποιότητα ελαιολάδου.....	68
3.3.1. Απόδοση εκχύλισης λαδιού .....	68
3.3.2. Εμπορικές ποιοτικές παράμετροι.....	68
3.3.3. Πολυφαινόλες .....	69
3.3.4. Πτητικές ενώσεις .....	71

3.4. Επίδραση της Σύνθεσης ατμόσφαιρας μέσα στο μαλακτήρα: επιπτώσεις στην απόδοση και την ποιότητα του ελαιολάδου.....	72
3.4.1. Απόδοση παραγωγής.....	72
3.4.2. Χημική σύνθεση.....	72
3.4.3. Πολυφαινόλες.....	73
3.4.4. Πτητικές ενώσεις.....	744
3.5. Πρόσθετα μάλαξης: επιπτώσεις στην απόδοση και την ποιότητα ελαιολάδου.....	744
3.5.1. Προσθήκη νερού.....	75
3.5.2. Ένυδρο πυριτικό μαγνήσιο και ανθρακικό ασβέστιο.....	76
3.5.3 Αλάτι.....	76
3.5.4. Φυσικά ενζυματικά σύμπλοκα.....	77
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup> ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>79</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>82</b>

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μάλαξη είναι ένα κρίσιμο στάδιο της διαδικασίας εξαγωγής ελαιολάδου. Αυτή η φάση συνίσταται από μία αργή και συνεχή ανάμιξη, με στόχο τη μείωση των γαλακτωμάτων που σχηματίζονται κατά τη διαδικασία άλεσης και τη διευκόλυνση της συγχώνευσης των σταγονιδίων λαδιού. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης, η ελαιοζύμη υποβάλλεται σε αργή, σταδιακή και ελεγχόμενη θέρμανση, η οποία μειώνει το ιξώδες και επιτρέπει την ενεργοποίηση των ενζύμων που είναι υπεύθυνα για την απόδοση εκχύλισης και την ποιότητα του λαδιού.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η παρουσία των τελευταίων εξελίξεων της τεχνολογίας μάλαξης και την επίδρασή της στις αναλυτικές παραμέτρους που σχετίζονται με την ποιότητα του ελαιολάδου, τα διατροφικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος. Απώτερος στόχος είναι η αναλυτική περιγραφή της σύνθεσης των γαλακτωμάτων στη φάση της μάλαξης κατά την επεξεργασία παραλαβής ελαιολάδου.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφικής ανασκόπησης ανάλογα με την προσαρμογή των παραμέτρων της διαδικασίας, κατά τη διάρκεια της μάλαξης, καθορίζεται από μια ισορροπία μεταξύ ποιότητας και ποσότητας, οπότε η σωστή ρύθμιση των παραμέτρων του χρόνου, της θερμοκρασίας και της ατμοσφαιρικής σύνθεσης στο χώρο πάνω από τη μάζα (headspace), επηρεάζει σημαντικά τη διαδικασία.

Έχουν διεξαχθεί πολυάριθμες μελέτες για τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων μάλαξης όπως ο χρόνος και η θερμοκρασία. Γενικά, η παράμετρος χρόνου επηρεάζει θετικά τις αποδόσεις εκχύλισης, ωστόσο η μεγάλες χρονικές περίοδοι μπορούν να βλάψουν ανεπανόρθωτα την ποιότητα του λαδιού. Η θερμοκρασία επηρεάζει τις δραστηριότητες των ενζύμων, με αποτέλεσμα τη μείωση του φαινολικού περιεχομένου λόγω της οξειδωσης αυτής της σημαντικής κατηγορίας αντιοξειδωτικών ενώσεων.

Η βιβλιογραφική ανασκόπηση για την ποιότητα του ελαιολάδου παρείχε κατευθυντήριες γραμμές σχετικά με τις επιπτώσεις της συγκέντρωσης οξυγόνου που υπάρχει στο χώρο πάνω από τη μάζα (headspace) στο μαλακτήρα, στην ποιότητα του ελαιολάδου. Όλες οι μελέτες έχουν δείξει ότι η απουσία οξυγόνου κατά τη διάρκεια

της διαδικασίας μάλαξης αποτρέπει την υποβάθμιση των πολυφαινολών και το σχηματισμό αρωμάτων, ενώ η υπερβολική παρουσία οξυγόνου προάγει την αποδόμηση των φαινολικών ενώσεων και το σχηματισμό αρωματικών ουσιών.

Λέξεις Κλειδιά: ελαιόλαδο, μάλαξη, γαλακτώματα, μαλακτήρας, ποιότητα ελαιολάδου

## SUMMARY

The malaxation is a critical step in the olive oil extraction process. This phase consists of a slow and continuous mixing, with the aim of reducing the emulsions formed during the grinding process and facilitating the merging of the oil droplets. In addition, during this phase, the yeast undergoes slow, gradual and controlled heating, which reduces viscosity and allows the activation of enzymes that are responsible for extraction efficiency and oil quality.

The aim of this work is the presence of the latest developments in malaxation technology and its effect on the detailed parameters related to the quality of olive oil, the nutritional and organoleptic characteristics of the product. The ultimate goal is the detailed description of the composition of the emulsions in the malaxation phase during the olive oil receiving processing.

According to the results of the literature review depending on the adjustment of the parameters of the process, during the malaxation, it is determined by a balance between quality and quantity, so the correct adjustment of the parameters of time, temperature and atmospheric composition in the headspace, significantly affects the process.

Numerous studies have been performed to optimize malaxation parameters such as time and temperature. In general, the time parameter has a positive effect on extraction efficiencies, however long periods of time can irreparably damage oil quality. Temperature affects the activities of enzymes, resulting in a decrease in phenolic content due to the oxidation of this important class of antioxidants.

The literature review on the quality of olive oil provided guidelines on the effects of the oxygen concentration in the malaxer headspace, on the quality of the olive oil. All studies have shown that the absence of oxygen during the kneading process prevents the degradation of polyphenols and the formation of aromas, while the presence of excessive oxygen promotes the breakdown of phenolic compounds and the formation of aromatic substances.

Keywords: olive oil, massage, emulsions, blender, olive oil quality

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1. Δονούμενο κόσκινο και αποφυλλωτήριο.....	17
Εικόνα 1.2. Συστήματα άλεσης, A: πέτρινος μύλος, B: σφυρόμυλος, C: οδοντωτός δίσκος, D: de - stoner .....	19
Εικόνα 1.3. Η μηχανή μάλαξης και η εξέλιξή της. (A) Παραδοσιακό μηχάνημα μάλαξης που χαρακτηρίζεται από σχήμα λίκνου και μη στεγανό κλείσιμο. Αυτός ο τύπος μηχανής προκαλεί σημαντική απώλεια φαινολικών και πτητικών ενώσεων. (B) Καινοτόμο μηχάνημα μάλαξης που χαρακτηρίζεται από κυλινδρική μόνωση που καλύπτει ολόκληρη την εσωτερική επιφάνεια της δεξαμενής για ταχύτερη και αποτελεσματικότερη θέρμανση της ελαιοζύμης. Η ερμητική στεγανοποίηση διασφαλίζει τον τέλειο έλεγχο της ατμόσφαιρας σε επαφή με την ελαιοζύμη στο μηχάνημα μάλαξης μέσω βαλβίδων για αδρανές αέριο (άζωτο ή αργό). .....	24
Εικόνα 1.4. Διαχωρισμός λαδιού από στερεές και υγρές φάσεις ελαιοζύμης: A: σύστημα πίεσης; B: συστήματα φυγοκέντρισης (B1: τριφασικό ντεκάντερ, B2: διφασικό ντεκάντερ); C: σύστημα διήθησης .....	27
Εικόνα 1.5. Κάθετη φυγοκέντρηση (A), διήθηση (B), αποθήκευση (C) και εμφιάλωση (D). .....	28
Εικόνα 2.1 Απεικόνιση της χημικής δομής διαφόρων ισομερών μορφών διακυλογλυκερόλης.....	344
Εικόνα 2.2. Απεικόνιση χημικής δομής ελεύθερων λιπαρών οξέων.....	35
Εικόνα 2.3. 4α-Δεσμεθυλοστερόλες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο .....	37
Εικόνα 2.4. 4α-Δεσμεθυλοστερόλες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο (Συνέχεια). .....	38
Εικόνα 2.5. 4α-Δεσμεθυλοστερόλες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο (Συνέχεια). .....	39
Εικόνα 2.6. 4α-Δεσμεθυλοστερόλες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο (Συνέχεια).....	40
Εικόνα 2.7. Δομή 4-α μεθυλοστερολών του ελαιολάδου: ομπτουσιφολιόλη, γραμιστερόλη, κυκλοευκαλενόλη και κιτροσταδιενόλη .....	41
Εικόνα 2.8. Δομές διτερπενικών αλκοολών του ελαιολάδου: φυτόλη και γερανυλογερανιόλη .....	44
Εικόνα 2.9. Σκουαλένιο .....	46
Εικόνα 2.10. Δομή της τυροσόλης και υδροξυτυροσόλης, απλών φαινολών του παρθένου ελαιολάδου.....	446
Εικόνα 2.11. Δομές σεκοειριδοειδών και παραγώγων σεκοειριδοειδών του παρθένου ελαιολάδου: ελευρωπαΐνη, άγλυκο ελευρωπαΐνης, διαλδεϋδικό παράγωγο άγλυκου	

ελευρωπαΐνης, δικαρβοξυμεθυλ μορφή άγλυκου ελευρωπαΐνης, άγλυκο λιγκστροσιδίου .....	47
Εικόνα 2.12. Δομές των φαινολικών οξέων του παρθένου ελαιολάδου .....	48
Εικόνα 2.13. Δομές φλαβονοειδών και λιγνανών του παρθένου ελαιολάδου: απιγενίνη, λουτεολίνη, πηνορητινόλη και ακετοξυπηρητινόλη.....	49
Εικόνα 2.14. Χημικές δομές ολεανολικού και Μασλινικού οξέος, ουβαόλης και ερυθροδιόλης.....	52
Εικόνα 2.15. Χημικές δομές τοκοφερολών και τοκοτριενολών.....	54
Εικόνα 2.16. Αλλαγές και μεταφορά χρωστικών ουσιών στη μεταποίηση των καρπών της ελιάς για την απόκτηση ελαιολάδου και πυρηνελαίου .....	56
Εικόνα 2.17. Παράγωγα χλωροφύλλης που υπάρχουν στον καρπό της ελιάς. Το διακεκομμένο πλαίσιο δείχνει τις κύριες χρωστικές .....	557
Εικόνα 2.18. Η βιοσυνθετική οδός των καροτενοειδών που εμφανίζεται στον καρπό της ελιάς.....	58
Εικόνα 2.19. Πτητικά προϊόντα που προέρχονται από λινολενικό οξύ μέσω της οδού λιποξυγενάσης στις ελιές .....	60
Εικόνα 3.1. Σχέδιο της γραμμής επεξεργασίας ελαιολάδου εξοπλισμένο με το πρωτότυπο της καινοτόμου μηχανής μάλαξης. Ο μαλακτήρας είναι εξοπλισμένος με ένα σύνολο αισθητήρων που είναι χρήσιμοι για τη μέτρηση της συγκέντρωσης οξυγόνου στον χώρο πάνω από τη μάζα της δεξαμενής (Α) και στο εσωτερικό της ελαιοζύμης (Β), της θερμοκρασίας της ελαιοζύμης (C), του ιξώδους της ελαιοζύμης (D), την αύξηση του CO <sub>2</sub> στο χώρο πάνω από τη μάζα του μαλακτήρα (E) και επίσης τη θερμοκρασία του νερού στο θερμαντικό κάλυμμα (F). Όλοι οι αισθητήρες συνδέονται με έναν προσωπικό υπολογιστή (PC) για την απόκτηση των δεδομένων. ....	663
Εικόνα 3.2. Επίδραση του χρόνου μάλαξης (30, 45 και 60 λεπτά) σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (27, 32 και 35°C) στις αποδόσεις εκχύλισης ελαιολάδου (kg λαδιού / kg ελιών * 100).....	65
Εικόνα 3.3. Η τάση των συνολικών φαινολικών ενώσεων (χρωματομετρική μέθοδος) σε σχέση με τη θερμοκρασία μάλαξης.....	70
Εικόνα 3.4 Η τάση των ενώσεων του σεοϊριδοειδούς σε σχέση με τη θερμοκρασία μάλαξης.....	71





## **ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ**

NMR: Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός

GAE: Ισοδύναμο Γαλλικού Οξέος

EFSA: Ευρωπαϊκή Αρχή Ασφάλειας Τροφίμων

LDL: Χαμηλή Πυκνότητα Λιποπρωτεϊνών

PC: Φαινολικές Ενώσεις

OxC: Συγκέντρωση Οξυγόνου

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μάλαξη, συνιστά ένα πολύ σημαντικό στάδιο στη βιομηχανική παραλαβή του ελαιολάδου. Μελετήθηκε από πολλούς συγγραφείς, αλλά δεν έχει πραγματοποιηθεί ακόμη μια διεξοδική διερεύνηση των επιπτώσεών της στη σύνθεση του ελαίου. Μία αποτελεσματική μάλαξη της ελαιοζύμης είναι ζωτικής σημασίας για την παραγωγή παρθένου ελαιολάδου εξαιρετικής ποιότητας. Είναι σημαντικό να εξαχθεί η βέλτιστη ποσότητα λαδιού, με τις σωστές ποσότητες αντιοξειδωτικών και την καλύτερη δυνατή γεύση.

Το ελαιόλαδο εξάγεται αποκλειστικά από καρπούς μέσω μηχανικών τεχνικών που περιλαμβάνουν βήματα έκθλιψης, μάλαξης και εξαγωγής. Κάθε μία από αυτές τις τεχνολογικές λειτουργίες, εκτός από τα χαρακτηριστικά των καρπών της ελιάς, επηρεάζει την ποιότητα του προϊόντος. Η προπαρασκευή της ελαιοζύμης μπορεί να χωριστεί σε δύο φάσεις, την άλεση των καρπών και τη μάλαξη. Η άλεση των καρπών έχει ως κύριο στόχο να σπάσει τους φυτικούς ιστούς προκειμένου να απελευθερώσει τις σταγόνες ελαίου που περιέχονται στα κύτταρα του μεσοκαρπίου. Στη συνέχεια, η μάλαξη προετοιμάζει την ελαιοζύμη για διαχωρισμό του λαδιού. Παραδοσιακά, το στάδιο μάλαξης αποτελείται από χαμηλό (20-30 rpm) και συνεχές ζύμωμα ελαιοζύμης σε προσεκτικά ελεγχόμενη θερμοκρασία. Αυτή η φάση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την επίτευξη υψηλών και ικανοποιητικών αποδόσεων εκχύλισης. Στην πραγματικότητα, αυτή η βασική τεχνολογική λειτουργία βοηθά τα μικρά σταγονίδια του λαδιού που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της άλεσης να συγχωνεύονται σε μεγάλες σταγόνες που μπορούν εύκολα να διαχωριστούν μέσω μηχανικών συστημάτων και διασπάζονται τα γαλακτώματα λαδιού / νερού που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της λειτουργίας σύνθλιψης.

Η αύξηση του μεγέθους του λαδιού ευνοεί την αύξηση του «ελεύθερου λαδιού». Επιπλέον, αυτή η λειτουργία διακόπτει ένα ποσοστό των λιπαρών κυττάρων που παραμένουν άθικτα κατά το πρώτο στάδιο (σύνθλιψη) επιτρέποντας την ανάκτηση ενός άλλου κλάσματος λαδιού. Ωστόσο, η μάλαξη της ελαιοζύμης πρέπει να εξεταστεί πολύ περισσότερο από έναν απλό φυσικό διαχωρισμό, επειδή λαμβάνει χώρα μια πολύπλοκη βιοεπεξεργασία που σχετίζεται πολύ με την ποιότητα και τη σύνθεση του τελικού προϊόντος. Κατά τη διάρκεια της μάλαξης, παρατηρούνται

σημαντικές αλλαγές στη χημική σύνθεση του λαδιού λόγω των φαινομένων διαχωρισμού μεταξύ ελαίου και νερού και αντιστρόφως και της καταλυτικής δραστηριότητας των ενζύμων στους καρπούς, τα οποία απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια του σταδίου σύνθλιψης, λόγω της διαταραχής των κυτταρικών ιστών. Αυτή η τεχνολογική λειτουργία καθορίζει την ισορροπία μεταξύ της ποιότητας και της ποσότητας του λαδιού που εξάγεται μεταβάλλοντας ένα εύρος παραμέτρων (χρόνος, θερμοκρασία, ατμόσφαιρα σε επαφή με την ελαιοζύμη, προσθήκη χλιαρού νερού και συσσωματωμάτων) (Amirante et al., 2009a, 2009b). Για παράδειγμα, είναι γνωστό ότι οι συνθήκες μάλαξης μπορεί να τροποποιήσουν το περιεχόμενο των φαινολικών ενώσεων (Ranalli et al., 2001) και των πτητικών ενώσεων (Angerosa et al., 2001; Ranalli et al., 2001; Servili et al., 2003a) στο ελαιόλαδο και, κατά συνέπεια, τις ιδιότητές του. Η χρήση λανθασμένων συνθηκών ανάμειξης θέτουν σε κίνδυνο τις διατροφικές και οργανοληπτικές ιδιότητες του προϊόντος.

Ο στόχος αυτής της εργασίας είναι η παρουσίαση της ανάπτυξης γαλακτωμάτων στη φάση της μάλαξης κατά την επεξεργασία παραλαβής ελαιολάδου και η αναλυτική παρουσίαση της επίδρασης της τεχνολογίας μάλαξης στις αναλυτικές παραμέτρους που σχετίζονται με την ποιότητα του ελαιολάδου, τα διατροφικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΠΡΑΚΤΙΚΕΣ ΣΤΟ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟ

## 1.1. Εισαγωγή

Το παρθένο ελαιόλαδο αποτελεί την κύρια πηγή λιπαρών στις χώρες της λεκάνης της Μεσογείου, όπου ιστορικά συγκεντρώνεται η παραγωγή ελαιολάδου. Η χημική του σύσταση αποτελείται από τα μείζονα και τα ήσσονα συστατικά. Τα μείζονα συστατικά, τα οποία περιλαμβάνουν γλυκερόλες, αντιπροσωπεύουν πάνω από το 98% του βάρους του λαδιού. Τα ήσσονα συστατικά, τα οποία αποτελούν το 2% περίπου του βάρους του λαδιού, περιλαμβάνουν πάνω από 230 χημικές ενώσεις, π.χ. αλειφατικές και τριτερπενικές αλκοόλες, στερόλες, υδρογονάνθρακες, πτητικές ενώσεις και αντιοξειδωτικά. Η ποιότητα του παρθένου ελαιολάδου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η ποικιλία, η καλλιέργεια της ελιάς και οι εργασίες συγκομιδής, αποθήκευσης και επεξεργασίας του ελαιοκάρπου (Clodoveo, 2017).

Η διαδικασία της παραλαβής έχει αμελητέες επιπτώσεις στα κύρια συστατικά, αλλά μπορεί να προκαλέσει σημαντικές μεταβολές στα ήσσονα συστατικά, κυρίως στις φαινολικές και πτητικές ουσίες (Clodoveo, 2017; Clodoveo et al., 2015; Clodoveo et al., 2014).

Σχετικά με το φαινολικό προφίλ, οι πολυφαινόλες του παρθένου ανήκουν σε διαφορετικές κατηγορίες ενώσεων: φαινολικά οξέα, φαινυλαιθυλαλκοόλες, υδροξυ-ισοχρωμάνες, φλαβονοειδή, λιγνάνες και σεκοϊριδοειδή. Η ποσότητα των φαινολικών ενώσεων είναι πολύ σημαντική παράμετρος, όταν πρόκειται να αξιολογήσουμε την ποιότητα του παρθένου ελαιολάδου. Οι φαινόλες έχουν στενή σχέση με την αντίσταση του ελαιολάδου στην οξείδωση και με την τυπικές γεύσεις του πικρού και πικάντικου. Επιπλέον, αυτές οι ενώσεις μπορούν να παρέχουν στον οργανισμό ένα μηχανισμό άμυνας που καθυστερεί το γήρας και εμποδίζει την καρκινογένεση, την αρτηριοσκλήρωση, την παχυσαρκία, ασθένειες του ήπατος και φλεγμονές. Η φαινολική σύσταση του παρθένου ελαιολάδου είναι το αποτέλεσμα μιας πολύ περίπλοκης και πολυμεταβλητής αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε γενοτυπικούς και αγρονομικούς, περιβαλλοντικούς και τεχνολογικούς παράγοντες. Πιο συγκεκριμένα η διαδικασία της παραλαβής (και κυρίως τα στάδια της έκθλιψης και της μάλαξης) επηρεάζει τα μέγιστα τη φαινολική σύνθεση του παρθένου ελαιολάδου, εξαιτίας της

δραστηριότητας των ενδογενών ενζύμων του ελαιοκάρπου, τα οποία απελευθερώνονται στην ελαιοζύμη κατά τη διάρκεια αυτών των σταδίων (Clodoveo et al., 2014; Clodoveo et al., 2015).

Οι φαινολικές ενώσεις διεγείρουν τους υποδοχείς γεύσης και επίσης τις ελεύθερες απολήξεις του τρίδυμου νεύρου, προκαλώντας στους πρώτους την αίσθηση του πικρού και στις δεύτερες την αίσθηση του πικάντικου και του στυφού. Από την άλλη τα πτητικά συστατικά δίνουν ερέθισμα στους οσφρητικούς υποδοχείς. Η διέγερση των ανθρώπινων αισθητήριων υποδοχέων από τις πτητικές ουσίες των παρθένων ελαιολάδων αυξάνει τις αισθητικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν το λεπτό άρωμα (Clodoveo et al., 2014; Clodoveo et al., 2015).

Όσον αφορά το αρωματικό κλάσμα, περίπου 180 ενώσεις, που ανήκουν σε διάφορες κατηγορίες χημικών ενώσεων (αλδεΐδες, αλκοόλες, εστέρες, κετόνες, υδρογονάνθρακες, οξέα), έχουν διαχωριστεί από τα πτητικά κλάσματα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικής ποιότητας. Τα τυπικά θετικά και αρνητικά αρώματα και γεύσεις που επηρεάζουν το πτητικό κλάσμα του παρθένου ελαιολάδου προκύπτουν από διαφορετικούς μηχανισμούς. Οι ευχάριστες οσμές οφείλονται σε ενώσεις που παράγονται ενζυματικά από τη λεγόμενη οδό της λιποξυγενάσης. Αντιθέτως, τα κύρια ελαττώματα ή ανεπιθύμητες οσμές οφείλονται σε ζύμωση των σακχάρων (κρασώδες), μετατροπή αμινοξέων (λευκίνη, ισολευκίνη, βαλίνη, ατροχάδο), ενζυματικές δραστηριότητες των μυκήτων (μουχλιασμένο) ή αναερόβιους μικροοργανισμούς (μούργα) και διαδικασίες αυτοξειδωσης (ταγγό) (Clodoveo et al., 2014; Clodoveo et al., 2015).

Η σωστή κατανόηση της επίδρασης του κάθε βήματος της διαδικασίας παραλαβής στις πολυφαινόλες και τις πτητικές ενώσεις των παρθένων ελαιολάδων είναι χρησιμίστους ελαιοτριβείς, ώστε να μπορούν να καθορίσουν την ποσότητα και την ποιότητα του προϊόντος (Clodoveo et al., 2014; Clodoveo et al., 2015).

## **1.2 Διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου**

### **1.2.1. Συγκομιδή ελαιοκάρπου**

Η συγκομιδή είναι το τελικό βήμα της ελαιοκαλλιέργειας, αλλά, αν γίνει στη λάθος στιγμή ή με λάθος τρόπο, μπορεί να επηρεάσει το καθαρό εισόδημα για τον

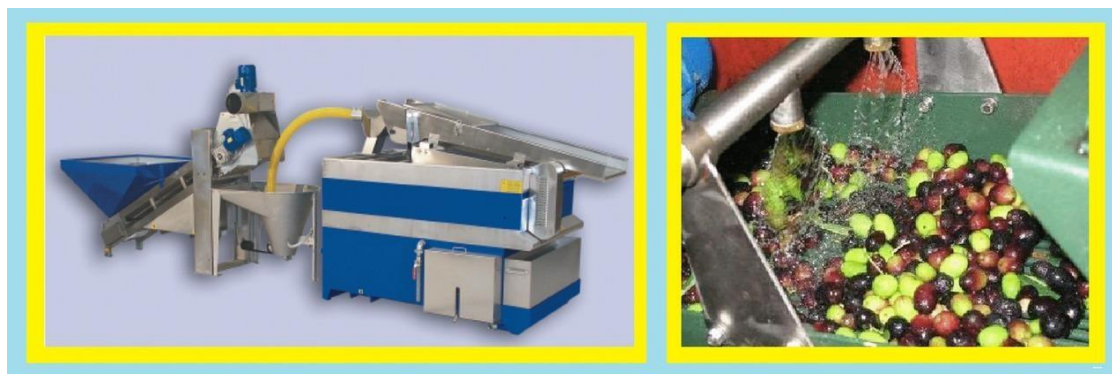
παραγωγό. Η εποχή της συγκομιδής του ελαιοκάρπου επηρεάζει σημαντικά την ποιότητα του ελαιολάδου. Τα περισσότερα χημικά χαρακτηριστικά, όπως το προφίλ των λιπαρών οξέων, το πολυφαινολικό περιεχόμενο, η ελαιοπεριεκτικότητα και το χρώμα, μπορούν να ρυθμιστούν από τον χρόνο της συγκομιδής. Η διάρκεια ζωής μπορεί επίσης να επηρεαστεί από τη διαχείριση της καλλιέργειας. Η συγκομιδή του ελαιοκάρπου πρέπει να γίνεται όταν η ποσότητα και η ποιότητα του λαδιού είναι στο μέγιστο. Όσον αφορά την συγκέντρωση των πολυφαινολών, υπάρχει μια αυξητική τάση στην αρχή της εποχής της συγκομιδής πριν ο καρπός αλλάξει χρώμα, έπειτα υπάρχει μείωση όσο οι ελιές ωριμάζουν και συνεπώς η έντονη πικάντικη και πικρή γεύση του παρθένου ελαιολάδου μειώνεται επίσης (Clodoveo et al., 2014).

Ακόμα, τα συστήματα συγκομιδής μπορούν να επηρεάσουν τον ελαιοκαρπο και την ποιότητα του ελαιολάδου. Η συγκομιδή με το χέρι είναι η καλύτερη μέθοδος για την αποφυγή τραυματισμού του ελαιοκάρπου, αλλά δυστυχώς το κόστος της είναι πολύ υψηλό. Αντιθέτως, η εφαρμογή μηχανικής συγκομιδής μειώνει το κόστος της συγκομιδής, αλλά αυξάνει τον κίνδυνο τραυματισμού του ελαιοκάρπου. Όταν το ποσοστό των τραυματισμένων καρπών είναι μεγάλο, η εξαγωγή του ελαιολάδου πρέπει να γίνει άμεσα και να αποφεύγεται η αποθήκευσή του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Clodoveo et al., 2014).

Η αποθήκευση των καρπών δημιουργεί πτητικές ενώσεις που ευθύνονται για τις δυσάρεστες γεύσεις. Η πολύωρη αποθήκευση του καρπού (για περισσότερες από 24 ώρες) πριν την επεξεργασία δεν ενδείκνυται για την παραγωγή υψηλής ποιότητας ελαιολάδου. Η ορθή πρακτική στη διαχείριση του καρπού συνιστά οι ελιές να περνούν στη μεταποίηση όσο το δυνατόν ταχύτερα μετά τη συγκομιδή, χωρίς να παρεμβάλλεται αποθήκευσή τους. Ο καρπός αλλοιώνεται κατά την αποθήκευση, μέσω της δράσης παθογόνων μικροοργανισμών, των διαδικασιών γήρανσης και ζύμωσης και σαν αποτέλεσμα μηχανικής καταπόνησης του ελαιοκάρπου. Οι αρνητικές πτητικές ενώσεις αυξάνονται εξαιτίας της αυξημένης δραστηριότητας των ενζύμων, πιθανώς εξαιτίας της σταδιακής αποσύνθεσης της κυτταρικής δομής. Το ελαιολάδο που παραλαμβάνεται από αλλοιωμένους καρπούς συνήθως έχει υψηλή οξύτητα, χαμηλή σταθερότητα και χαρακτηριστική δυσάρεστη οσμή ( off-flavor) (Jimenez-Jimenez et al., 2013; Clodoveo et al., 2014).

### 1.2.2 Πλύσιμο και αφαίρεση φύλλων

Τα περισσότερα ελαιοτριβεία περνούν τις ελιές από δονούμενο κόσκινο και αποφυλλωτήριο για να αφαιρεθούν τα φύλλα και άλλα υπολείμματα. Έπειτα, οι ελιές πλένονται, ειδικά αν έχουν μαζευτεί από το έδαφος ή έχουν υπολείμματα από ψεκασμούς φυτοπροστασίας. Αν οι ελιές έχουν μαζευτεί απευθείας από το δένδρο, το βήμα του πλυσίματος μπορεί να παραληφθεί. Η επιπλέον υγρασία ίσως μειώσει την αποτελεσματικότητα της παραλαβής, επειδή σχηματίζονται γαλακτώματα νερού/ελαίου. Τα ελαιόλαδα που προέρχονται από πλυμένες ελιές είναι συνήθως λιγότερο επιθυμητά, με μειωμένες τις ιδιότητες του πικρού και του πικάντικου, αλλά επιπλέον έχουν και λιγότερο φρουτώδες άρωμα (Clodoveo et al., 2014).



Εικόνα 1.1. Δονούμενο κόσκινο και αποφυλλωτήριο. Πηγή: Clodoveo et al., 2014.

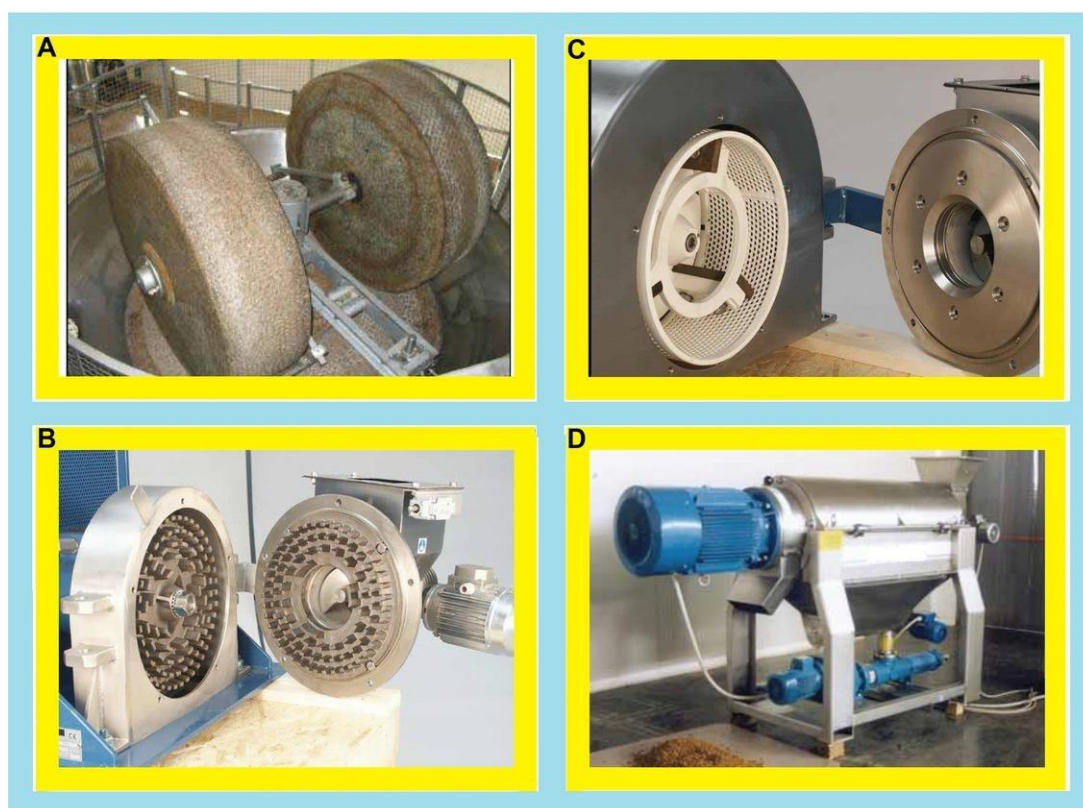
### 1.2.3. Άλεση

Το πρώτο βήμα για την εξαγωγή παρθένου ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο είναι η άλεση (έκθλιψη). Οι ελιές περνούν από την άλεση προκειμένου να δημιουργηθεί η ελαιοζύμη, η οποία είναι το πρώτο στάδιο για την παραλαβή του ελαιολάδου. Ο τρόπος άλεσης είναι κρίσιμος και για την ποσότητα αλλά και την ποιότητα του παραγόμενου ελαιολάδου. Είναι κρίσιμο βήμα για την απελευθέρωση και την εκκίνηση των ενδογενών ενζυματικών δραστηριοτήτων (Clodoveo, 2012). Στην πραγματικότητα, ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται μπορεί να επηρεάσει διάφορες ιδιότητες της προκύπτουσας πάστας ελιάς. Ανάλογα με τις διάφορες μηχανικές δράσεις, οι κύριες πτυχές που μπορούν να αλλάξουν είναι η θερμοκρασία, η κοκκομετρία θραυσμάτων, η έκθεση στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο και η διαφορική σύνθλιψη των ιστών της ελιάς. Αυτές οι διαφορές είναι κρίσιμες για την απελευθέρωση και την έναρξη ενδογενών ενζυματικών δραστηριοτήτων (Servili et

al., 2012). Ως συνέπεια αυτών των πιθανών φυσικών, χημικών και βιοχημικών παραλλαγών, ικανών να επηρεάσουν τις ενδογενείς οξειδοοδουκτάσες, οι φαινολικές και οι πτητικές ενώσεις του παρθένου ελαιολάδου που σχετίζονται με τις ενδογενείς οξειδοαναγωγάσες, είναι επιρρεπής κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της μηχανικής επεξεργασίας (Servili and Montedoro, 2002). Η συγκέντρωση υδρόφιλων φαινολών στο παρθένο ελαιόλαδο συνδέεται με τη δραστηριότητα των ενδογενών οξειδοαναγωγασών που προωθούν την οξείδωσή τους κατά τη διάρκεια της μάλαξης. Η οσμή του παραληφθέντος παρθένου ελαιολάδου καθορίζεται από τη δραστηριότητα των ενζύμων που εμπλέκονται στην οδό της λιποξυγενάσης η οποία δρα αμέσως μετά τη θραύση του καρπού (Clodoveo et al., 2014).

Η θραύση γίνεται συνήθως με τέσσερα είδη μηχανημάτων (Clodoveo et al., 2014):

- Τον παραδοσιακό πέτρινο μύλο,
- Σπαστήρες (σφυρόμυλοι ή με οδοντωτούς δίσκους),
- Η καινοτομία de-stoner (εκπυρηνωτής).





Εικόνα 1.2. Συστήματα άλεσης, A: πέτρινος μύλος, B: σφυρόμυλος, C: οδοντωτός δίσκος, D: de - stoner. Πηγή: Clodoveo et al., 2014

Ο πέτρινος μύλος αποτελείται από τρεις μυλόπετρες, οι οποίες περιστρέφονται κυκλικά σε μια μεγάλη γρανιτένια πλάκα και αλέθουν τις ελιές σε ελαιοζύμη. Πρόκειται για ένα πολύ ακριβό μηχάνημα, εξαιτίας του γρανίτη που χρησιμοποιείται. Η συσκευή είναι ογκώδης, με χαμηλή απόδοση και με υψηλό εργατικό κόστος. Δεν τεμαχίζει την επιδερμίδα του καρπού, απελευθερώνοντας λιγότερη χλωροφύλλη. Κατά την εκτεταμένη περιστροφή σχηματίζονται μεγάλες σταγόνες λαδιού, έτσι κάτω από ορισμένες συνθήκες το στάδιο της μάλαξης δεν είναι απαραίτητο, μειώνοντας τον χρόνο παραλαβής. Η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την άλεση είναι χαμηλή και έτσι η ελαιοζύμη δεν θερμαίνεται (Clodoveo et al., 2014). Η έλλειψη θέρμανσης που προκύπτει προστατεύει τη διαδικασία της λιποξυγενάσης από τη μετουσίωση, ωστόσο τα προϊόντα αυτής της δεξαμενής ενζύμων, μόλις σχηματιστούν, διαρρέουν στο περιβάλλον, εξαιτίας της υψηλής πτητικότητάς τους και της μεγάλης επιφάνειας που βρίσκεται σε επαφή τον αέρα. Αυτές οι παράμετροι που αναφέρθηκαν τελευταίες καθορίζουν την οξείδωση των πολυφαινόλων, η οποία προκαλεί μείωση της σταθερότητας του προϊόντος, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται η ένταση των γεύσεων του πικρού και του πικάντικου. Έχοντας υπόψη αυτή την παρατήρηση, ο παραδοσιακός πέτρινος μύλος συστήνεται για την επεξεργασία πικρότερων ποικιλιών ελιάς, πλούσιων σε πολυφαινόλες (π.χ. Coratina, Moraiolo, Picual), οι οποίες δεν είναι πάντα αποδεκτές από τους καταναλωτές (Clodoveo et al., 2013a)

Στους σπαστήρες τύπου σφυρόμυλου, ένα στροφέιο με τρεις ή τέσσερις κοπήρες από ανθεκτικές μεταλλικές πλάκες αλέθει τις ελιές μέσα σε σταθερό κόσκινο. Η διάμετρος των οπών του κόσκινου (σήτα) καθορίζει το πάχος της ελαιοζύμης. Ο σφυρόμυλος είναι μια μηχανή συνεχούς λειτουργίας με υψηλή απόδοση. Μπορεί να αντέξει υπολείμματα, όπως πέτρες και χοντρούς κόκκους. Ο σφυρόμυλος εξάγει περισσότερες φαινόλες, έτσι το ελαιόλαδο που προκύπτει έχει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής από αυτό του πετρόμυλου. Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά επηρεάζονται επίσης. Στην πραγματικότητα, εξαιτίας αυτών των ουσιών το ελαιόλαδο μπορεί να έχει πιο έντονες τις γεύσεις του πικρού και του πικάντικου. Η χρήση του μεταλλικού σπαστήρα μπορεί να σχηματίσει γαλακτώματα, τα οποία εμποδίζουν το διαχωρισμό του νερού από το ελαιόλαδο. Επιπλέον, ο σφυρόμυλος παράγει πιο έντονο

θρυμματισμό των κουκουτσιών απ' όσο ένας σπαστήρας με δίσκους, αυξάνοντας τη θερμοκρασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει δυσμενείς επιπτώσεις στην οδό λιποξυγενάσης. Επιπλέον, ο σφυρόμυλος αυξάνει το επίπεδο οξειδωσης του λαδιού σε σχέση με το σπαστήρα με δίσκους ή τον πέτρινο μύλο, εξαιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας της ελαιοζύμης που προκαλείται από τη μετατροπή της κινητικής ενέργειας των σφυριών που περιστρέφονται με μεγάλη ταχύτητα σε θερμική ενέργεια εξαιτίας της τριβής (Amirante et al., 2010a).

Ο σπαστήρας με δίσκους είναι μια μηχανή συνεχούς λειτουργίας με μεγάλη απόδοση. Οι ελιές που τροφοδοτούνται στο σπαστήρα εκτοξεύονται από το κέντρο του και συνθλίβονται καθώς διέρχονται μέσω του οδοντωτού δίσκου. Όπως και ο σφυρόμυλος, ο σπαστήρας με δίσκους είναι πιο οικονομικός από τον πέτρινο μύλο, αλλά δεν μπορεί να αντέξει υπολείμματα, όπως πέτρες και χαλίκια. Υπάρχει η δυνατότητα ρύθμισης με ακρίβεια του μεγέθους των στερεών της ελαιοζύμης, αλλά η ρύθμιση δεν γίνεται εύκολα. Ο σπαστήρας με δίσκους αποφεύγει την υπερθέρμανση της ζύμης και συμβάλλει στην ελαχιστοποίηση οποιασδήποτε τάσης προς οξειδωση. Μπορεί να προσδώσει στο ελαιόλαδο μεγαλύτερη διάρκεια ζωής σε σχέση με τα ελαιόλαδα που εξάγονται με τη χρήση πέτρινου μύλου. Ίσως δημιουργηθούν γαλακτώματα που θα εμποδίσουν τον διαχωρισμό νερού/λαδιού. Η χρήση σπαστήρα με δίσκους μπορεί να επηρεάσει τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά: το ελαιόλαδο μπορεί να έχει πιο έντονη πικάντικη γεύση (αυτό ίσως να είναι πλεονέκτημα όταν έχουμε πιο ήπιες ποικιλίες ελιάς) (Amirante et al., 2010a).

Η νέα προσέγγιση στην άλεση, βασίζεται στη διαφοροποιημένη έκθλιψη των διάφορων μερών του ελαιοκάρπου, όπως η επιδερμίδα, η σάρκα και ο πυρήνας. Ο εκπυρηνωτής (e-stoner) είναι μια μη δραστική μέθοδος για την άλεση μόνο των ιστών της σάρκας του ελαιοκάρπου (Amirante et al., 2006; Dugo et al., 2007; Servili et al., 2007; Rodríguez et al., 2008). Η ελαιοζύμη που προκύπτει αποτελείται μόνο από το σαρκώδες μέρος (μεσοκάρπιο), χωρίς τον πυρήνα (ξύλινο ενδοκάρπιο) που περιέχει τον σπόρο (ενδοσπέρμιο). Το ελαιόλαδο που προκύπτει έχει υψηλότερο επίπεδο φαινολών από τις άλλες μεθόδους άλεσης (Amirante et al., 2006; Servili et al., 2007). Τα μηχανήματα που χρησιμοποιούνται μπορούν να βελτιώσουν την απόδοση του ελαιοτριβείου, αφού οι πυρήνες (οι οποίοι αποτελούν το 25% περίπου του συνολικού όγκου της ζύμης) απομακρύνονται. Μπορεί να δίνει ελαφρά χαμηλότερη απόδοση ελαιολάδου σε σχέση με τα άλλα συστήματα (Amirante et al., 2010a). Η εκπυρήνωση

της ελαιοζύμης μπορεί να μειώσει την απόδοση κατά 1,5kg ελαιολάδου ανά 100kg ελαιοκάρπου σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους. Η εκπυρήνωση έχει μικρότερες επιπτώσεις για το περιβάλλον και βελτιώνει την ποιότητα του παραγόμενου ελαιολάδου (Amirante et al., 1987).

#### Επίδραση του σταδίου της έκθλιψης (σπάσιμο) στην ποιότητα του ελαιολάδου

Η έκθλιψη του ελαιοκάρπου έχει καθοριστική σημασία για την ποιότητα του ελαίου και την περιεκτικότητα σε ήσσονα συστατικά. Κάθε σύστημα δρα μηχανικώς με διαφορετικό τρόπο για να σπάσει την πρώτη ύλη και η ελαιοζύμη που προκύπτει έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά όσον αφορά τον κατατεμαχισμό (granulation) και την επιφάνεια των σωματιδίων που εκτίθενται στον αέρα. Αυτές οι διαφοροποιήσεις είναι ζωτικής σημασίας για τις ενδογενείς ενζυμικές δράσεις και επηρεάζουν την τελική συγκέντρωση σε φαινόλες και πτητικά. Γι' αυτόν τον λόγο το σπάσιμο της ελιάς θεωρείται όχι μια απλή φυσική διεργασία αλλά ένας παράγοντας-κλειδί για την ποιότητα του παρθένου ελαιολάδου (Veneziani et al., 2016).

Επειδή η θερμοκρασία στη μάλαξη είναι κρίσιμος παράγοντας, πρόσφατες πατέντες προτείνουν την προσθήκη ενός εναλλάκτη θερμότητας στη γραμμή παραγωγής μετά το σπάσιμο. Αυτή η ρύθμιση της θερμοκρασίας επιτρέπει μερική παρεμπόδιση της ενζυμικής ενεργότητας από τα ενδογενή ένζυμα και την παραγωγή ελαίου με ψηλότερο επίπεδο φαινολών. Στις νέες τεχνολογίες περιλαμβάνεται και η εκπυρήνωση, που μπορεί να συμβάλει στην παραγωγή ελαίου με περισσότερες φαινόλες λόγω του περιορισμού των ενζύμων και κυρίως της υπεροξειδάσης του πυρήνα στην πάστα που προέρχονται (από τον πυρήνα). Η μέθοδος αυτή έχει το μειονέκτημα του κόστους και της απώλειας περίπου 1.5% στην απόδοση των ελίων σε έλαιο. Γενικώς η επιλογή των μέσων σπασίματος αποτελεί μια βασική στρατηγική επιλογή εξαρτώμενη από την πρώτη ύλη και τις επιθυμητές ιδιότητες του προϊόντος. Ο τρόπος και η έκταση του κατατεμαχισμού, η ταχύτητα περιστροφής στους σπαστήρες, η πυκνότητα του πλέγματος, η θερμοκρασία και το ιζώδες του θραυσθέντος υλικού είναι σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν τη δράση των ενδογενών ενζύμων και επηρεάζουν χημικές μεταβολές όπως η υδρόλυση των σεκοϊριδοειδών σε λιγότερο υδρόφιλα μόρια (μεγαλύτερη διαλυτότητα στη λιπαρή φάση) (Μπόσκου, 2017).

### 1.2.3. Μάλαξη

Η μάλαξη είναι ένα από τα πιο κρίσιμα σημεία της διαδικασίας παραλαβής του ελαιολάδου με μηχανικά μέσα (Clodoveo, 2012). Ο μαλακτήρας αποτελείται από μια δεξαμενή από ανοξείδωτο ατσάλι, η οποία περιέχει την ελαιοζύμη, έναν κεντρικό κοχλία, που αναδεύει την ελαιοζύμη αργά και συνεχώς, και μια κοχλιοειδή αντλία η οποία θα μεταφέρει τη ζύμη στο στάδιο του διαχωρισμού. Ο μαλακτήρας έχει τοιχώματα με σύστημα ζεστού νερού που θερμαίνουν την ελαιοζύμη, ενώ διαθέτει και θερμοστάτη. Ο μαλακτήρας είναι ένα μηχάνημα που δουλεύει με παρτίδες. Βρίσκεται ανάμεσα σε δύο μηχανές συνεχούς λειτουργίας: ένα μηχανικό σπαστήρα και έναν οριζόντιας διάταξης φυγοκεντρικό διαχωριστήρα (ντεκάντερ) (Clodoveo, 2012).

Από την άποψη των ελαιοτριβείων, η μάλαξη είναι χρήσιμη για την αύξηση της απόδοσης του ελαίου, καθώς, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας άλεσης, απελευθερώνονται τα πηκτικά, τα κυτταρινικά και τα ημικυτταρινικά ένζυμα (Obergholl 1997). Αυτά τα ενδογενή ένζυμα αποικοδόμησης τοιχώματος είναι επίσης ικανά να σπάσουν τα γαλακτώματα ελαίου-νερού αλλάζοντας τις ρεολογικές ιδιότητες της ελαιοζύμης και να αυξήσουν τη μικρή συγκέντρωση ενώσεων. Στην πραγματικότητα, στην ελαιοζύμη μπορεί να συμβεί αλληλεπίδραση μεταξύ πολυσακχαριτών και φαινολικών ενώσεων (Rubio - Senent et al., 2013). Εάν παραμείνουν αυτοί οι δεσμοί, η απελευθέρωση των δευτερευόντων ενώσεων στο ελαιόλαδο θα μπορούσε να ανασταλεί (Servili and Montedoro 2002; Servili et al., 2012). Κατά την αποξήρανση της ελαιοζύμης, συμβαίνει μια πολύπλοκη βιοεπεξεργασία (Clodoveo 2012), τροποποιώντας σημαντικά την ποιότητα και τη σύνθεση του τελικού προϊόντος, ιδίως της φαινόλης (Jimenez Marquez et al., 1995; Ranalli et al., 2001; Di Giovachino et al., 2002) και το περιεχόμενο των πτητικών (Angerosa et al., 2000; Ranalli et al., 2001; Servili et al., 2003). Είναι δυνατή η διαμόρφωση των ενδογενών ενζυματικών ενεργειών ελέγχοντας 3 κύριες παραμέτρους της διαδικασίας: τη θερμοκρασία, το χρόνο και τη σύνθεση της ατμόσφαιρας μέσα στο μαλακτήρα (Clodoveo, 2012).

Η μάλαξη της ελαιοζύμης είναι κάτι περισσότερο από απλός φυσικός διαχωρισμός. Κι αυτό επειδή κατά τη διάρκεια της μάλαξης λαμβάνει χώρα μια περίπλοκη βιοδιεργασία, η οποία έχει άμεση σχέση με την ποσότητα και την ποιότητα του

παραγόμενου ελαιολάδου και τη σύνθεσή του. Για παράδειγμα είναι γνωστό ότι οι συνθήκες μάλαξης μπορούν να μεταβάλουν το φαινολικό κλάσμα και τη συγκέντρωση των πτητικών συστατικών του παρθένου ελαιολάδου και συνεπώς και τις ιδιότητές του. Οι κύριες συνθήκες μάλαξης είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος μάλαξης και η σύνθεση της ατμόσφαιρας μέσα στον μαλακτήρα: αυτές οι τρεις παράμετροι μπορούν να επηρεάσουν τον ρυθμό των φυσικών, χημικών και ενζυματικών αντιδράσεων. Γενικά η αύξηση της θερμοκρασίας (από 20 σε 30°C) αυξάνει την ποσότητα ελαιολάδου που παραλαμβάνεται αλλά και τις αρνητικές ενζυματικές αντιδράσεις. Για την ακρίβεια, αν θεωρήσουμε ότι η απόδοση είναι η βασική οικονομική παράμετρος, οι ελαιοτριβείς έχουν την τάση να αυξάνουν τη θερμοκρασία της μάλαξης, με καταστροφικές συνέπειες στην ποιότητα του έξτρα παρθένου ελαιολάδου. Οι οξειδωτικές αντιδράσεις εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και η ταχύτητά τους αυξάνει όσο αυτή ανεβαίνει. Προκειμένου να περιοριστούν αυτές οι αρνητικές επιπτώσεις που επηρεάζουν αρνητικά το φαινολικό κλάσμα του ελαιολάδου, έχουν σχεδιαστεί καινοτόμοι μαλακτήρες που μειώνουν τη συγκέντρωση οξυγόνου και ρυθμίζουν την αναστολή των ενζύμων. Η μικρή ποσότητα οξυγόνου στο εσωτερικό του μαλακτήρα επιτρέπει την αύξηση της θερμοκρασίας μάλαξης, ενισχύοντας τη συγκέντρωση φαινολών στο παρθένο ελαιόλαδο εξαιτίας της μεγαλύτερης διαλυτότητας τέτοιων ουσιών στην ελαιώδη φάση (Clodoveo, 2012).

Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι κατά τη διάρκεια της μάλαξης τα ένζυμα που εμπλέκονται στην οδό της λιποξυγενάσης παραμένουν ενεργά σε χαμηλή θερμοκρασία (μικρότερη από 25° C), αφού η συγκέντρωση των πτητικών ενώσεων μπορεί να αυξηθεί στην ελαιοζύμη (Clodoveo, 2012).



Εικόνα 1.3. Η μηχανή μάλαξης και η εξέλιξή της. (Α) Παραδοσιακό μηχάνημα μάλαξης που χαρακτηρίζεται από σχήμα λίκνου και μη στεγανό κλείσιμο. Αυτός ο τύπος μηχανής προκαλεί σημαντική απώλεια φαινολικών και πτητικών ενώσεων. (Β) Καινοτόμο μηχάνημα μάλαξης που χαρακτηρίζεται από κυλινδρική μόνωση που καλύπτει ολόκληρη την εσωτερική επιφάνεια της δεξαμενής για ταχύτερη και αποτελεσματικότερη θέρμανση της ελαιοζύμης. Η ερμητική στεγανοποίηση διασφαλίζει τον τέλειο έλεγχο της ατμόσφαιρας σε επαφή με την ελαιοζύμη στο μηχάνημα μάλαξης μέσω βαλβίδων για αδρανές αέριο (άζωτο ή αργό). Πηγή: Clodoveo et al., 2014

#### 1.2.4. Διαχωρισμός

Ο διαχωρισμός του ελαιολάδου από τη στερεή και την υγρή φάση της ελαιοζύμης γίνεται με τη χρήση συστημάτων πίεσης, συνάφειας ή φυγοκέντρησης (Amirante et al., 2010b).

α. Το σύστημα παραλαβής με πίεση αποτελείται από μια ανοιχτή υδραυλική πρέσα με διαφράγματα αποστράγγισης από συνθετικές ίνες. Η ελαιοζύμη που λαμβάνεται από το στάδιο της μάλαξης τοποθετείται ομοιόμορφα με πάχος 2-3cm στα

ελαιοδιαφράγματα από συνθετικές ίνες, τα οποία λειτουργούν σαν φίλτρα. Τα ελαιοδιαφράγματα, στη συνέχεια, τοποθετούνται σε κινητές μονάδες (καρότσια) με κεντρικό άξονα Ένας μεταλλικός δίσκος και ένα διάφραγμα χωρίς ζύμη τοποθετούνται μετά από κάθε 3-4 διαφράγματα, για να υπάρχει ομοιόμορφη εφαρμογή και πιο σταθερό φορτίο. Έπειτα, το καρότσι και το φορτίο της τοποθετούνται κάτω από το υδραυλικό πιεστήριο. Με την άσκηση πίεσης, οι υγρές φάσεις (φυτικά υγρά και ελαιόλαδο) αποστραγγίζονται από την ελαιοζύμη. Η υδραυλική πίεση μπορεί να φτάσει τις 400atm. Τα υγρά, στη συνέχεια, μπορούν να διαχωριστούν είτε με την κλασική διαδικασία της καθίζησης ή με την πιο γρήγορη κάθετη φυγοκέντριση (Clodoveo et al., 2014; Clodoveo, 2017).

Η βασική αυτή μέθοδος χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα, αλλά θεωρείται απαρχαιωμένη επειδή είναι η παλαιότερη μέθοδος παραλαβής ελαιολάδου. Στα θετικά αυτής της μεθόδου συγκαταλέγονται η χρήση απλού και οικονομικού εξοπλισμού, οι χαμηλές απαιτήσεις ενέργειας και το γεγονός ότι η παραγόμενη ελαιοπυρήνα έχει χαμηλή υγρασία. Η παραδοσιακή μέθοδος είναι μια μέθοδος που επιτρέπει την παραλαβή ποιοτικού ελαιολάδου, με την προϋπόθεση ότι οι δίσκοι καθαρίζονται κατάλληλα από τα υπολείμματα ελαιοζύμης μετά από κάθε έκθλιψη. Αν δε γίνει σωστός καθαρισμός, όμως, η ελαιοζύμη που απομένει θα αρχίσει να ζυμώνεται, παράγοντας έτσι γευστικά ελαττώματα τα οποία θα επιμολύνουν το ελαιόλαδο που θα παραχθεί στη συνέχεια. Σε αυτή τη διαδικασία παραλαβής, η χρήση νερού είναι ελάχιστη σε σχέση με τις πιο σύγχρονες μεθόδους και έτσι αποφεύγεται το «ξέπλυμα» των πολυφαινολών. Από την άλλη, στο σύστημα αυτό η διαδικασία παραγωγής είναι ασυνεχής και περιλαμβάνει χρόνους αναμονής, οι οποίοι εκθέτουν την ελαιοζύμη στο οξυγόνο και το φως. Απαιτεί πολλή χειρωνακτική εργασία και διαρκεί περισσότερο χρόνο (Clodoveo, 2017).

β. Η σύγχρονη μέθοδος παραλαβής ελαιολάδου χρησιμοποιεί βιομηχανικό διαχωριστήρα (ντεκάντερ) για να διαχωρίσει όλες της φάσεις με τη χρήση της φυγοκέντρισης (Amirante, et al., 2000; Amirante, et al., 2001). Η μέθοδος βασίζεται στη διαφορά ειδικού βάρους των διαφορετικών περιεχομένων της (ελαιόλαδο, νερό και αδιάλυτα στερεά). Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω οριζόντιας φυγοκέντρισης (ντεκάντερ). Τα ντεκάντερ αποτελούνται από μια κυλινδρική κωνική λεκάνη (τύμπανο). Μέσα στη λεκάνη υπάρχει ένα κοίλο εξάρτημα αντίστοιχου σχήματος με ελικοειδή πτερύγια. Μια ελάχιστη διαφορά στην ταχύτητα με την οποία

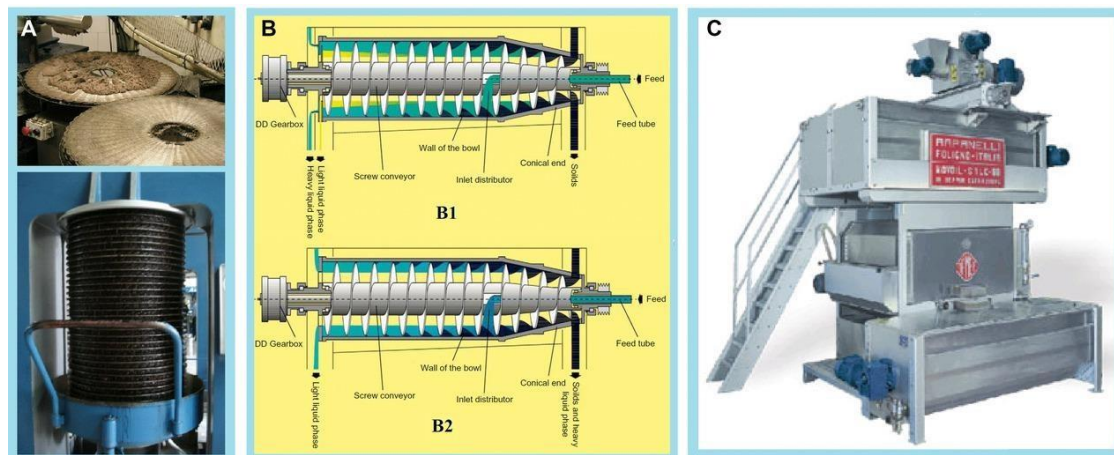
περιστρέφεται το τύμπανο και την ταχύτητα του εσωτερικού κοχλίου έχει ως αποτέλεσμα την κίνηση της ελαιοπυρήνας στο ένα άκρο, ενώ τα άλλα συστατικά της ελαιοζύμης (το λάδι και τα φυτικά υγρά) σπρώχνονται στο αντίθετο άκρο (Clodoveo, 2017).

Υπάρχουν δύο τύποι ντεκάντερ: ο διφασικός φυγοκεντρικός διαχωριστήρας και ο τριφασικός φυγοκεντρικός διαχωριστήρας. Στον τριφασικό φυγοκεντρικό διαχωριστήρα, η ελαιοζύμη χωρίζεται σε ελαιόλαδο, φυτικά υγρά και στερεό μέρος (ελαιοπυρήνας), όπως π.χ. θραύσματα κουκουτσιού και σάρκας. Κατά το πέρασμα στον τριφασικό φυγοκεντρικό διαχωριστήρα, προστίθεται νερό για να αραιωθεί η ελαιοζύμη που εισέρχεται. Στον διφασικό διαχωριστήρα, η ζύμη, αντιθέτως, χωρίζεται σε λάδι (σαν υγρή φάση) και σε μια στερεή φάση, που αποτελείται από υπολείμματα κουκουτσιού και σάρκας και φυτικά υγρά (υγρός ελαιοπυρήνας). Η διφασική διαδικασία απαιτεί καθόλου ή πολύ λίγη αραιώση στο στάδιο της μάλαξης. Η διφασική διαδικασία έχει χαμηλή κατανάλωση νερού και άρα λιγότερα απόνερα. Τα ελαιόλαδα που παραλαμβάνονται με διφασικό διαχωρισμό χαρακτηρίζονται από υψηλότερο περιεχόμενο σε πολυφαινόλες εξαιτίας της απουσίας νερού κατά τη διαδικασία αυτή (Clodoveo, 2017).

γ. Το μηχάνημα που χρησιμοποιείται κατά τη μέθοδο της συνάφειας είναι γνωστό με το όνομα «Sinolea». Η Sinolea αποτελείται από ένα ημικυλινδρικό πλέγμα από ανοξείδωτο ατσάλι και πολλές μικρές λεπίδες, οι οποίες κινούνται μέσω της σχισμής μέσα στο πλέγμα. Η κίνηση των λεπίδων είναι αργή επομένως, όταν βυθίζονται μέσα στην ελαιοζύμη όσο αυτή ανανεώνεται συνεχώς, καλύπτονται από λάδι. Η μέθοδος βασίζεται στη διαφορετική επιφανειακή τάση φυτικού υγρού και λαδιού. Εξαιτίας αυτής της διαφοράς, όταν μια χαλύβδινη λεπίδα βυθίζεται μέσα στην ελαιοζύμη, θα καλυφθεί πρωτίστως με λάδι. Όταν η λεπίδα αποσυρθεί, το ελαιόλαδο θα διαχωριστεί από τις άλλες φάσεις, δημιουργώντας έτσι μια ροή από σταγόνες λαδιού. Αυτό συμβαίνει επειδή, όταν υπάρχει η παρουσία στερεών στην ελαιοζύμη, το ελαιόλαδο έχει διεπιφανειακή τάση μικρότερη από το φυτικό υγρό σε σχέση με τις χαλύβδινες λεπίδες. Κατά την παραλαβή, το ελαιόλαδο δεν υπόκειται σε επιθετική μεταχείριση, γι' αυτό η ποιότητά του παραμένει πολύ υψηλή. Επιπλέον, δεν προστίθεται νερό. Το παρθένο ελαιόλαδο που παραλαμβάνεται με συνάφεια (πρώτη παραλαβή) έχει πιο υψηλό φαινολικό περιεχόμενο από τα λάδια που



παραλαμβάνονται με φυγοκέντριση (δεύτερη παραλαβή). Το σύστημα αυτό δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένο (Ranalli et al., 1997; Ranalli et al., 1998; Ranalli et al., 1999).



Εικόνα 1.4. Διαχωρισμός λαδιού από στερεές και υγρές φάσεις ελαιοζύμης: A: σύστημα πίεσης; B: συστήματα φυγοκέντρισης (B1: τριφασικό ντεκάντερ, B2: διφασικό ντεκάντερ); C: σύστημα διήθησης. Πηγή: Clodoveo et al., 2014

### 1.2.5. Κάθετη φυγοκέντριση

Το ελαιόλαδο που παραλαμβάνεται από το ντεκάντερ στη συνέχεια περνάει από επεξεργασία σε διαχωριστήρα με δίσκους (κάθετη φυγοκέντριση), ο οποίος χωρίζει το νερό που απομένει και διάφορα στερεά κατάλοιπα προκειμένου να καθαρίσει το ελαιόλαδο. Η κάθετη φυγοκέντριση λειτουργεί στα περίπου 6000 rpm. Μπορεί να προκαλέσει αύξηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο λάδι. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα μια αξιοσημείωτη μείωση της διάρκειας ζωής του ελαιολάδου, εξαιτίας της επιταχυνόμενης οξειδωσης. Το βήμα αυτό μπορεί να αντικατασταθεί από το φιλτράρισμα του ελαιολάδου (Clodoveo, 2017).

Όπως αναφέρθηκε πρόσφατα (Parenti et al., 2007, Masella et al., 2012), η κάθετη φυγοκέντριση προκαλεί ισχυρή οξυγόνωση του λαδιού με αποτέλεσμα σημαντική αύξηση των συγκεντρώσεων διαλυμένου οξυγόνου. Αυτή η κατάσταση μπορεί να οδηγήσει σε αισθητή μείωση του χρόνου αποθήκευσης λαδιού ως συνέπεια της επιταχυνόμενης οξειδωσης. Λαμβάνοντας υπόψη το άρωμα του προκύπτοντος λαδιού, παρατήρησαν μείωση των πτητικών ενώσεων C5. (ισοαμυλική, μεθυλο-2- βουτανόλη-1, πεντανόλη-1), C6 (εξανόλη-1) λόγω του διαχωρισμού αυτών των ουσιών μεταξύ των φάσεων λαδιού και νερού κατά την κατακόρυφη φυγοκέντριση. Δεδομένου ότι η κατακόρυφη φυγοκέντριση είναι το στάδιο επεξεργασίας που

συμβάλλει κυρίως στην οξυγόνωση του λαδιού, οι Masella et al. (2012) συνέστησαν την ανάγκη κατάλληλης μηχανικής κατακόρυφης φυγοκέντρησης σχεδιασμένη να περιορίζει το φαινόμενο οξυγόνωσης και την απώλεια αρωματικών πτητικών ενώσεων. Με αυτόν τον σκοπό, πρότειναν την κάλυψη του κατακόρυφου διαχωριστή με ένα αδρανές αέριο που θα ήταν ένας άλλος χρήσιμος τρόπος για τη μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου. Η κατακόρυφη φυγοκέντρηση λαδιού υπό αδρανές αέριο προκαλεί έντονη μείωση της οξυγόνωσης του ελαίου σε όρους μειωμένης συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου και οξειδωτικών δεικτών. Αυτή η τεχνική λύση φαίνεται να είναι μια πρακτική λύση για τη διατήρηση της ποιότητας του παρθένου ελαιολάδου.



Εικόνα 1.5. Κάθετη φυγοκέντρηση (A), διήθηση (B), αποθήκευση (C) και εμφιάλωση (D). Πηγή: Clodoveo et al., 2014

### 1.2.6. Διήθηση - Φιλτράρισμα

Μετά τη φυγοκέντρηση πολλοί παραγωγοί προτιμούν τη διήθηση με γη διατόμων ή ίνες κυτταρίνης, ώστε να επιτευχθεί ένα διαυγές προϊόν χωρίς υγρασία και αδιάλυτα

συστατικά τα οποία μπορούν να σχηματίσουν ίζημα στον πυθμένα του μέσου συσκευασίας. Στην πραγματικότητα, ένα υψηλής ποιότητας παρθένο ελαιόλαδο δεν χρειάζεται διήθηση εάν η κατακάθιση στις δεξαμενές είναι πλήρης (Μπόσκου, 2017). Η φυσική διαύγαση με κατακάθιση έχει το μειονέκτημα του μεγάλου χρόνου. Για τη μείωση του χρόνου αυτού έχει προταθεί και η χρήση υδροκυκλώνα, αλλά η σχετική βιβλιογραφία είναι περιορισμένη (Μπόσκου, 2017).

Η θολερότητα στο ελαιόλαδο οφείλεται στο σύστημα διασποράς/αιώρημα. Τα στερεά σωματίδια που συμβάλλουν στη θολερότητα του ελαιολάδου προέρχονται από τον ελαιόκαρπο. Έχουν μέγεθος από 5μm έως 60μm. Αιωρούμενες αμφίφιλες χημικές ενώσεις και νερό σχηματίζουν ένα κολλοειδές σύμπλεγμα, που έχει τη φυσική δομή ανάστροφων μικκυλίων και δίνει στο παρθένο ελαιόλαδο θολή όψη. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος απομάκρυνσης της θολερότητας είναι το φιλτράρισμα. Συνήθως, στο αφιλτράριστο λάδι παρατηρείται μια πιο γρήγορη οξείδωση. Το φιλτράρισμα δεν έχει κάποια σημαντική επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου, αλλά παρόλα αυτά παρατηρούνται μικρές αλλαγές, όπως ελαφρά υψηλότερες εντάσεις των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του μήλου και του γρασιδιού (Clodoveo, 2017).

Υπάρχουν πολλά συστήματα διήθησης, όπως τεπόζιτα, φιλτρόπρεςες και σάκοι διήθησης. Η διήθηση συνεπάγεται έκθεση στον αέρα και μείωση των φαινολών και σταθερότητας του ελαίου. Για την υπέρβαση τέτοιων προβλημάτων έχουν προταθεί η χρήση αδρανούς αερίου, αδρανή φίλτρα από πολυπροπυλένιο και η εφαπτομενική διήθηση (membrane cross-flow filtration system), μία συνεχής διαδικασία κατά την οποία το προς διήθηση ρευστό ρέει παράλληλα (εφαπτομενικά) με την επιφάνεια της μεμβράνης. Το φυσικό αδιάθιτο έλαιο («cloudy», «veiled» virgin Olive oil). Πολλοί καταναλωτές και σεφ προτιμούν αυτόν τον τύπο του ελαιολάδου για σαλάτες και πιάτα γκουρμέ, διότι θεωρούν ότι είναι πιο «φυσικό», πιο «πράσινο» προϊόν. Φυσικοχημικός ο τύπος αυτός είναι ένα γαλάκτωμα-σύστημα διασποράς μπορεί να έχει χρόνο ζωής αρκετών μηνών πριν αρχίσει η καθίζηση ιζήματος. Η φυσικοχημική αυτή κατάσταση οφείλεται στην παρουσία γλυκοζιτών ή, ενδεχομένως και άλλων τασενεργών ενώσεων που έμμεσα προστατεύουν το έλαιο από οξείδωση διότι διευκολύνουν την ενσωμάτωση στο γαλάκτωμα υδρόφιλων φαινολών που είναι φυσικά αντιοξειδωτικά και δρουν είτε με τους μηχανισμούς της αυτοοξείδωσης ή παρεμποδίζουν οξειδωτικά ένζυμα (Μπόσκου, 2017).

### 1.2.7. Αποθήκευση

Μετά τη διαδικασία εκχύλισης, το ελαιόλαδο πρέπει να φυλάσσεται σε ανοξειδωτο χάλυβα και να διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία μεταξύ 10 και 18 ° C πριν από την εμφιάλωση (Jiménez Márquez et al., 1995) (Εικόνα 5C). Η ανάπτυξη οξειδωτικού ταγγίσματος είναι η κύρια αιτία αλλοίωσης κατά την αποθήκευση (Morelló et al., 2004a, 2004b). Αυτή η αντίδραση συμβαίνει μεταξύ ακόρεστων λιπαρών οξέων και οξυγόνου (Frankel, 1991). Υπάρχουν 2 συνθετικοί παράγοντες που μπορούν να προσδιορίσουν την ευαισθησία του ελαιολάδου στην οξείδωση: τη σύνθεση λιπαρών οξέων και τη συγκέντρωση αντιοξειδωτικών ενώσεων, όπως καροτενοειδή, τοκοφερόλες και φαινολικές ενώσεις (Psomiadou & Tsimidou, 2002). Οι φαινολικές ενώσεις εμπλέκονται στην αντοχή του ελαιολάδου στην οξείδωση και είναι υπεύθυνες για την πικρή και πικάντικη γεύση της. Κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, όλες οι φαινολικές ενώσεις τείνουν να μειώνονται στη συγκέντρωση εκτός από τα λιγνάνη που φαίνεται να είναι τα πιο σταθερά. Όταν το ελαιόλαδο αποθηκεύεται ακατάλληλα, μπορεί να προκύψει δυσάρεστη οσμή ή γεύση που προκύπτει από τη διαδικασία του ταγγίσματος (Frankel, 2005). Αυτές οι αρνητικές πτητικές ουσίες, όπως εξάνιο, οκτάνιο και άλλες ενώσεις C8 και C9, σχηματίζονται μέσω μη ενζυματικής οξείδωσης κατά τη διάρκεια αποθήκευσης ελαιολάδου, που ευνοείται από υψηλές θερμοκρασίες, οξυγόνο, φως και προ-οξειδωτικά. Πρόσφατα, εφαρμόζεται η προσθήκη αζώτου, ώστε να αφαιρεθεί το διαλυμένο οξυγόνο από το ελαιόλαδο αμέσως μετά την παραλαβή του, επιμηκύνοντας με αυτόν τον τρόπο το χρόνο ζωής του στο ράφι (Masella et al., 2010).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup> ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

### 2.1. Εισαγωγή

Τα γαλακτώματα βρίσκουν εξαιρετικές εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων. Αποτελούνται από δύο αναμίξιμα υγρά, συνήθως την ελαιώδη φάση και την υδατική φάση. Ένα από τα αναμίξιμα υγρά διασπείρεται ως μικρές σφαίρες στο άλλο. Λόγω της διεπιφανειακής τάσης μεταξύ του ελαίου και της υδατικής φάσης, τα γαλακτώματα είναι θερμοδυναμικά ασταθή και τείνουν να διασπώνται με την πάροδο του χρόνου. Προκειμένου να αυξηθεί η σταθερότητα, προστίθενται γαλακτωματοποιητές. Οι γαλακτωματοποιητές προσροφώνται στη διεπαφή μεταξύ του λαδιού και του νερού, δημιουργώντας ένα φράγμα μεταξύ των σταγονιδίων λαδιού, αποτρέποντας έτσι τη συνένωση. Περαιτέρω σταθεροποίηση γαλακτώματος επιτυγχάνεται με την παρουσία παχυντικών παραγόντων. Αυτοί είναι συνήθως πολυσακχαρίτες και ο ρόλος τους είναι να αυξήσουν το ιξώδες της συνεχούς φάσης και, ως αποτέλεσμα, να καθυστερήσουν την κίνηση σταγονιδίων (Panagoroulou et al., 2015).

Η διαδικασία της μάλαξης συνιστά μια εξαιρετικά σημαντική φάση στην εξαγωγή ελαιολάδου. Κατά τη διάρκεια της φάσης μάλαξης, η ελαιοζύμη υποβάλλεται σε αργή συνεχή ζύμωση, με στόχο τη διασπορά των γαλακτωμάτων που σχηματίζονται κατά τη διαδικασία της σύνθλιψης και τη διευκόλυνση της επαρκούς συνένωσης. Είναι απαραίτητο να θερμαίνεται η ελαιοζύμη σε μια προσεκτικά ελεγχόμενη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της μάλαξης, προκειμένου να μειωθεί το ιξώδες του προϊόντος και να ενισχυθεί η ενζυματική του δράση, αυξάνοντας έτσι τις αποδόσεις εκχύλισης. Αυτή η λειτουργία διευκολύνει τις υψηλές αποδόσεις εκχύλισης, βοηθώντας τα μικρά σταγονίδια λαδιού να ενώνονται. Αυτά μπορούν να διαχωριστούν στη συνέχεια χρησιμοποιώντας φυγόκεντρο ντεκάντερ (Di Giovacchino, 2000).

### 2.2. Σύσταση Ελαιολάδου - Γαλακτωμάτων

Το ελαιολάδο, ως λιπαρή ύλη, αποτελείται κατά κύριο λόγο (περίπου 99%) από μείγμα τριακυλογλυκερολών (τριγλυκεριδίων), δηλαδή εστέρων της γλυκερόλης, με τρία λιπαρά οξέα, που μπορεί να είναι ίδια ή διαφορετικά. Σε μικρότερες

συγκεντρώσεις βρίσκονται επίσης: μονο- και δι-ακυλογλυκερόλες (μονο- και διγλυκερίδια), ελεύθερα λιπαρά οξέα, στερόλες, φωσφολιπίδια, αλειφατικές αλκοόλες, διτερπενικές αλκοόλες, υδρογονάνθρακες (σκουαλένιο), κηροί, πολικές φαινολικές ενώσεις, τριτερπενικά οξέα, τριτερπενικές διαλκοόλες, τοκοφερόλες, χρωστικές (χλωροφύλλες, καροτένια), πτητικά συστατικά (Καλογερόπουλος & Χίου, 2017).

Τα συστατικά του ελαιολάδου διακρίνονται σε σαπωνοποιήσιμα (ακυλογλυκερόλες, φωσφολιπίδια κ.ά.), που αποτελούν το 98-99,5% του ελαίου, και ασαπωνοποίητα (υδρογονάνθρακες, αλειφατικές αλκοόλες, στερόλες, πολικά φαινολικά συστατικά κ.α), ανάλογα με το αν αντιδρούν (σαπωνοποιούνται) ή όχι με υδροξείδια αλκαλίων.

Η περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε μακρο- και μικρο-συστατικά δεν είναι σταθερή αλλά εξαρτάται από πλήθος παραγόντων, όπως η ποικιλία της ελιάς, ο βαθμός ωρίμανσης του ελαιοκάρπου, η εποχή συγκομιδής, οι πεδοκλιματικές συνθήκες (κλίμα, υψόμετρο, έδαφος), αγρονομικοί παράγοντες (διαχείριση του ελαιώνα, άρδευση) και τεχνολογικοί παράγοντες (τεχνολογία παραλαβής και αποθήκευση του ελαιολάδου), που επηρεάζουν σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό τα συστατικά του τελικού προϊόντος (Καλογερόπουλος & Χίου, 2017).

### **2.2.1. Λιπαρά οξέα**

Τα λιπαρά οξέα των λιπαρών υλών μπορεί να είναι κορεσμένα ή ακόρεστα, με έναν ή περισσότερους διπλούς δεσμούς. Σε αντίθεση με τα περισσότερα φυτικά έλαια που είναι πλούσια σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, όπως το λινελαϊκό οξύ που έχει 2 διπλούς δεσμούς, το ελαιόλαδο είναι πολύ πλούσιο σε ελαϊκό οξύ, ένα μονοακόρεστο λιπαρό οξύ. Το ελαϊκό οξύ αποτελεί το 55-83% των λιπαρών οξέων του ελαιολάδου, ακολουθούμενο από το πολυακόρεστο λινελαϊκό οξύ, τα κορεσμένα παλμιτικό και στεατικό οξύ και το μονοακόρεστο παλμιτελαϊκό οξύ. Στο ελαιόλαδο βρίσκονται και άλλα λιπαρά οξέα σε περιεκτικότητες μικρότερες του 1%. Τα trans-λιπαρά οξέα συνήθως δεν ανιχνεύονται ή ανιχνεύονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στα παρθένα ελαιόλαδα. Σύμφωνα με τον κανονισμό 61 /2011 της Ευρωπαϊκής Ένωσης το σύνολο των ισομερών του trans-ελαϊκού οξέος δεν μπορεί να υπερβαίνει το 0,05% και το ίδιο ισχύει για το σύνολο των ισομερών του trans - λινελαϊκού και του trans-λινολενικού οξέος (Καλογερόπουλος & Χίου, 2017).

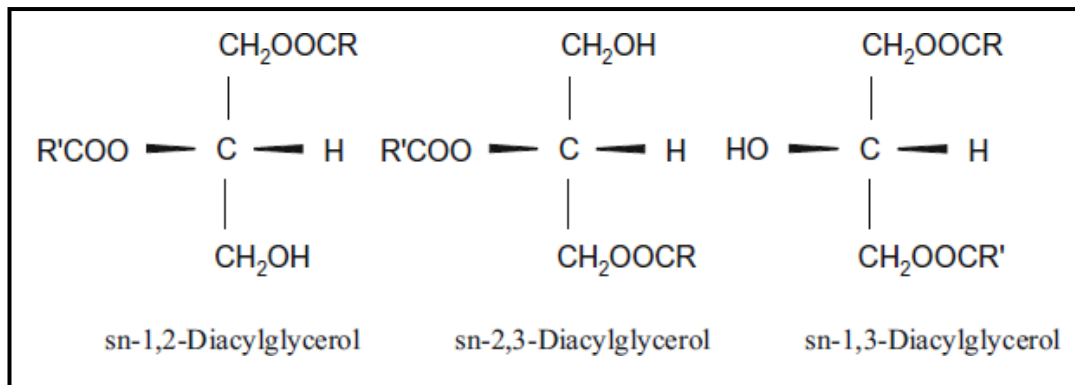
Η σύσταση των λιπαρών οξέων του παρθένου ελαιολάδου με την κυριαρχία του ελαϊκού οξέος και τα φυσικά αντιοξειδωτικά που περιέχει θεωρούνται υπεύθυνα για τη θερμική και οξειδωτική σταθερότητά του. Να σημειωθεί ότι όσο πιο ακόρεστο είναι ένα λιπαρό οξύ τόσο πιο εύκολα οξειδώνεται. Για παράδειγμα, το λινελαϊκό οξύ με 2 διπλούς δεσμούς οξειδώνεται 10-40 φορές ταχύτερα από το μονοακόρεστο ελαϊκό οξύ. Τα ελληνικά, ιταλικά και ισπανικά ελαιόλαδα χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα ελαϊκού οξέος και χαμηλή περιεκτικότητα λινελαϊκού και παλμιτικού οξέος (Καλογερόπουλος & Χίου, 2017).

### **2.2.2. Τριακυλογλυκερόλες (Τριγλυκερίδια)**

Μεταξύ των τριγλυκεριδίων του ελαιολάδου, αυτά που περιέχουν ελαϊκό οξύ αποτελούν 70-80% του βάρους του ελαίου. Σε μεγαλύτερη αφθονία ευρίσκεται η τριελαϋλογλυκερόλη (τριελαϊνη, OOO), εστέρας της γλυκερόλης με τρία ελαϊκά οξέα που αποτελεί το 40-59% των τριγλυκεριδίων, ακολουθούμενη από την παλμιτοδιελαϊνη (POO, 12-20%) την διελαϋλολινελαϊνη (OOL, 12.5-20%) και άλλες (Boskou, 2015).

### **2.2.3. Μόνο- και Δι-Ακυλογλυκερόλες (Μόνο- και Δι-Γλυκερίδια)**

Τα μονο- και δι-γλυκερίδια που ευρίσκονται στο ελαιόλαδο προέρχονται είτε από ενζυμική υδρόλυση των τριγλυκεριδίων είτε από ατελή βιοσύνθεσή τους. Στα παρθένα ελαιόλαδα οι συγκεντρώσεις των διγλυκεριδίων κυμαίνονται από 1 έως 2,8%, ενώ τα μονογλυκερίδια βρίσκονται σε σημαντικά χαμηλότερες ποσότητες (μικρότερες του 0,25%). Η κατανομή των λιπαρών οξέων στις θέσεις της γλυκερόλης των διγλυκεριδίων επηρεάζεται από τις συνθήκες αποθήκευσης. Οι 1,2 - διακυλογλυκερόλες που υπάρχουν στα φρέσκα έλαια τείνουν να ισομερίζονται προς τις πιο σταθερές 1,3- διακυλογλυκερόλες (Εικόνα 2.1). Έτσι, ο λόγος των 1,3- προς 1,2-διγλυκεριδίων παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ηλικία των ελαίων και τις συνθήκες αποθήκευσης και αποτελεί κριτήριο παρακολούθησης της ποιότητας (Pérez-Camino et al., 2001).

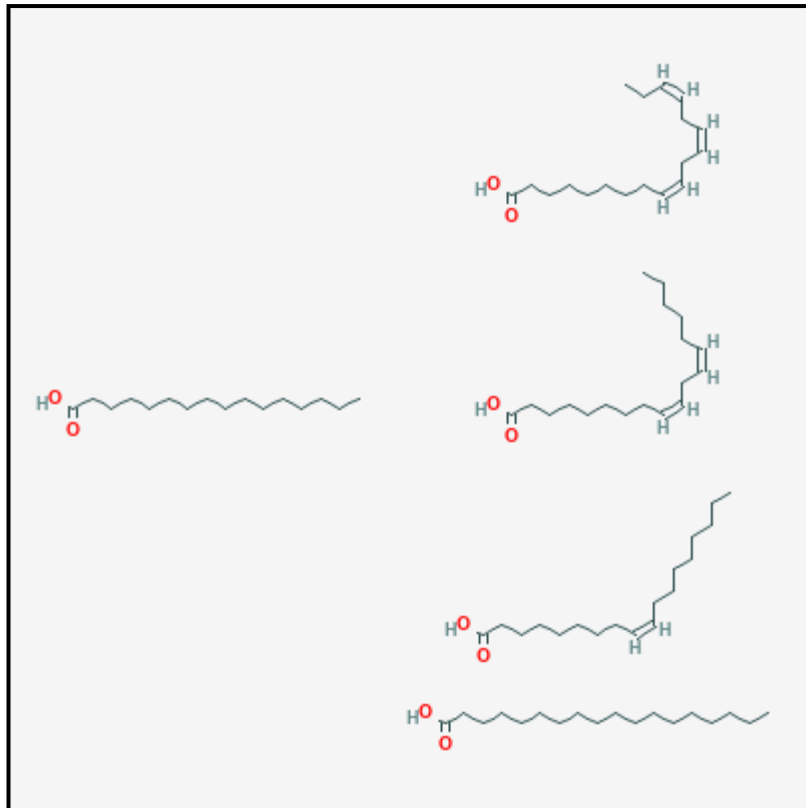


Εικόνα 2.1 Απεικόνιση της χημικής δομής διαφόρων ισομερών μορφών διακυλογλυκερόλης. Πηγή: Phuah et al., 2015

#### 2.2.4. Ελεύθερα Λιπαρά Οξέα

Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα προέρχονται από την υδρόλυση των ακυλογλυκερολών είναι υπεύθυνα για την ελεύθερη οξύτητα του ελαιολάδου, που αποτελεί κριτήριο ποιότητας. Σύμφωνα με τον Κανονισμό 61/2011 της Ευρωπαϊκής Ένωσης «Σχετικά με προσδιορισμό των χαρακτηριστικών των ελαιολάδων και των πυρηνελαίων καθώς και με τις μεθόδους προσδιορισμού», η οξύτητα του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,8%, η οξύτητα του παρθένου ελαιολάδου το 2,0%, αυτή του εξευγενισμένου ελαιολάδου το 0,3%, του σύνθετου ελαιολάδου το 1,0% (το «σύνθετο ελαιόλαδο» είναι μείγμα εξευγενισμένου και παρθένου ελαιολάδου που παλαιότερα λεγόταν «γνήσιο ελαιόλαδο»), ενώ του εξευγενισμένου πυρηνελαίου το 1,0% (Καλογερόπουλος & Χίου, 2017).





Εικόνα 2.2. Απεικόνιση χημικής δομής ελεύθερων λιπαρών οξέων Πηγή: Blekas et al., 2006

### 2.2.5. Στερόλες

Οι στερόλες είναι σημαντικά λιπίδια που σχετίζονται με την ποιότητα του ελαίου και χρησιμοποιούνται ευρέως για τον έλεγχο της γνησιότητάς του. Στο ελαιόλαδο ανιχνεύονται τέσσερις κατηγορίες στερολών: α) κοινές στερόλες (4 - δεσμεθυλοστερόλες), β) 4α-μεθυλοστερόλες, γ) τριτερπενικές αλκοόλες (4,4-διμεθυλοστερόλες) και δ) τριτερπενικές διαλκοόλες (Blekas et al., 2006).

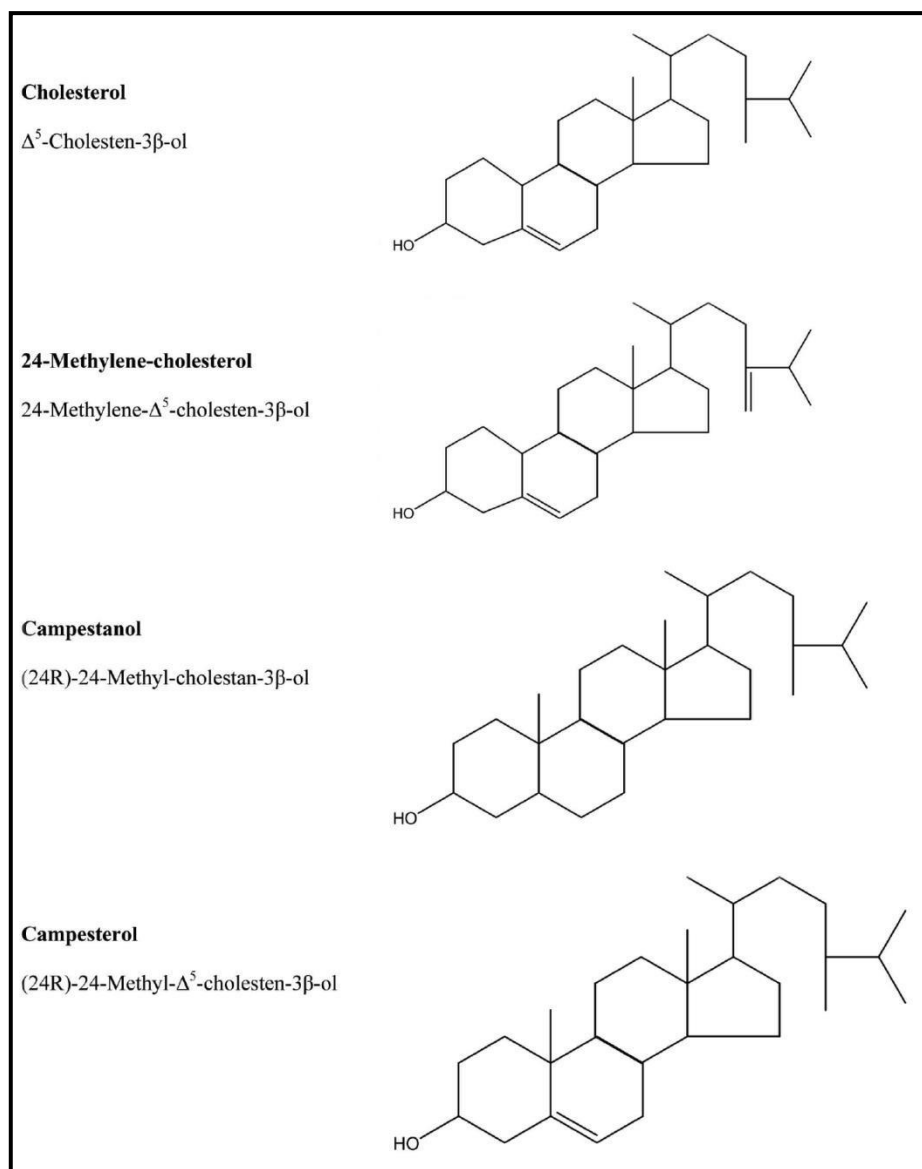
#### α) Κοινές στερόλες (4α-δεσμεθυλοστερόλες)

Συναντώνται κυρίως σε ελεύθερη και εστεροποιημένη μορφή και δευτερευόντως ως γλυκοζίτες και λιποπρωτεΐνες. Τα κύρια μέλη αυτής της τάξης στερολών είναι οι β-σιτοστερόλη, Δ<sup>5</sup>-αβεναστερόλη και καμπεστερόλη. Σε μικρότερες ποσότητες, ή σε ίχνη, αναφέρονται η στιγμαστερόλη, η χοληστερόλη, η βρασικαστερόλη, η κληροστερόλη, η εργοστερόλη, η σιτοστανόλη, η καμπεστανόλη και άλλες. Η συνολική περιεκτικότητα στερολών των παρθένων ελαιολάδων κυμαίνεται μεταξύ

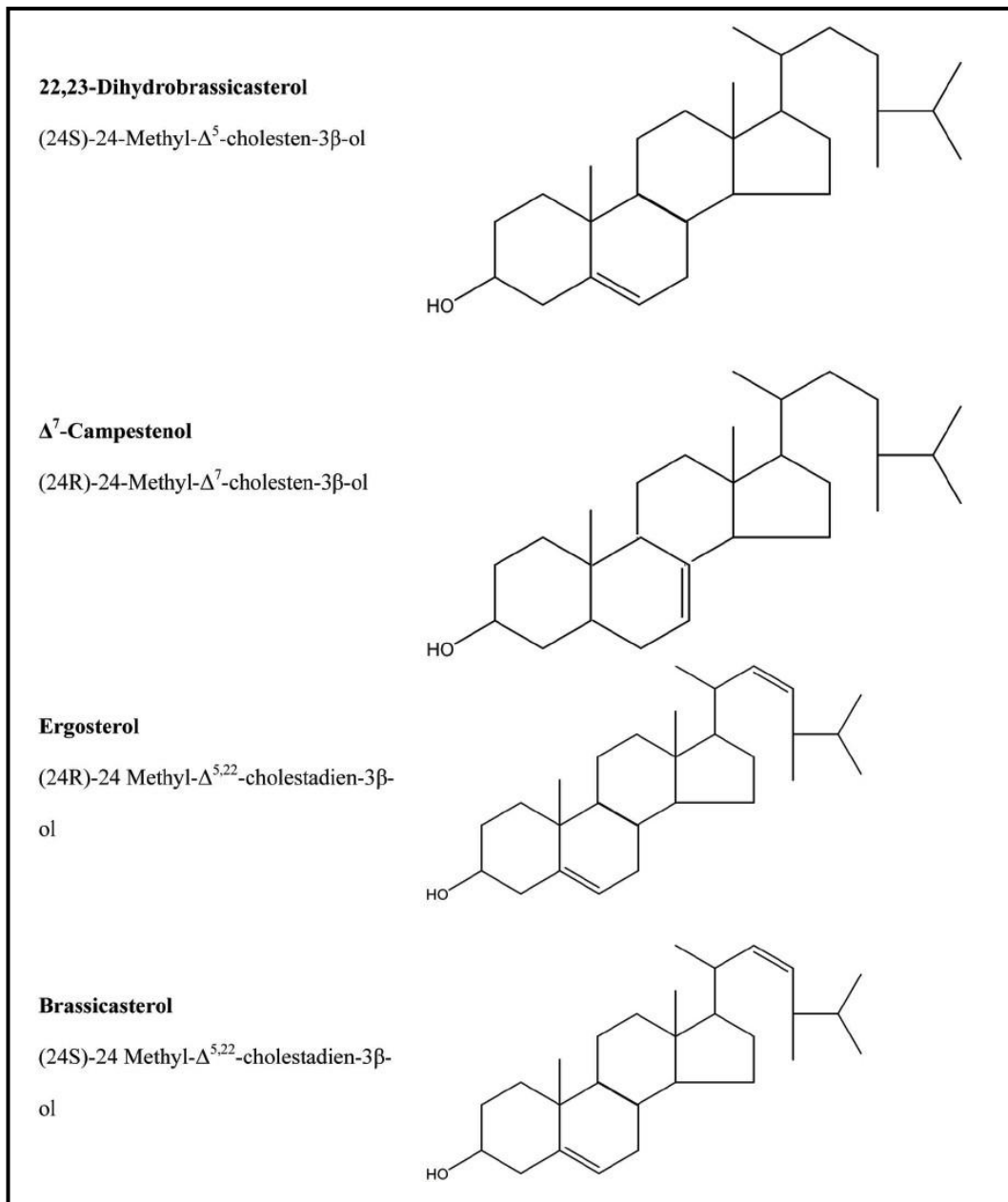
1000 mg/kg -που είναι το κατώτατο όριο το οποίο καθορίζεται από την Επιτροπή της Ευρωπαϊκής Ένωσης (κανονισμός 61/2011)- και 2000 mg/kg. Τα εξευγενισμένα ελαιόλαδα περιέχουν χαμηλότερα επίπεδα στερολών, επειδή η διαδικασία εξευγενισμού προκαλεί απώλειες που μπορεί να φθάσουν το 25%. Αντίθετα, η συνολική περιεκτικότητα των πυρηνελαίων σε στερόλες είναι έως και τριπλάσια αυτής των παρθένων ελαιολάδων. Μεταξύ των στερολών του ελαιολάδου, η β-σιτοστερόλη αποτελεί το 75-90% του κλάσματος των στερολών, η  $\Delta^5$ -αβεναστερόλη κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 5% και 20% -αν και έχουν αναφερθεί τιμές μέχρι 36% σε Ελληνικά παρθένα ελαιόλαδα-, ενώ η καμπεστερόλη και η στιγμαστερόλη αποτελούντο 4% και το 2% του κλάσματος των στερολών, αντίστοιχα. Οι υπόλοιπες στερόλες απαντώνται σε μικρότερες ποσότητες. Σε όλες τις περιπτώσεις, το ποσοστό της καμπεστερόλης είναι υψηλότερο από αυτό της στιγμαστερόλης. Οι συγκεντρώσεις  $\Delta^5$ -αβεναστερόλης,  $\Delta^7$ -αβεναστερόλης,  $\Delta^7$ -στιγμαστερόλης, στιγμαστερόλης και κληροστερόλης επιτρέπουν τη διάκριση μεταξύ των παρθένων ελαιολάδων, των εξευγενισμένων ελαιολάδων και των πυρηνελαίων (Σχήμα 2.2) (Boskou, 2006; Blekas et al., 2006) .

Ένα ποσοστό 10 έως 40% των ολικών στερολών βρίσκεται υπό μορφή εστέρων. Έχει βρεθεί ότι η σύσταση των δύο κλασμάτων στερολών -ελεύθερων και εστεροποιημένων- διαφέρει. Η  $\Delta^5$ -αβεναστερόλη, στιγμαστερόλη και βρασικαστερόλη υπάρχουν σε σχετικά μεγαλύτερες ποσότητες στην ελεύθερη παρά στην εστεροποιημένη μορφή, ενώ το αντίθετο ισχύει για τις  $\Delta^7$ -στερόλες, όπως η σιτοστερόλη. Έχει αναφερθεί ότι τα ακατέργαστα και εξευγενισμένα ελαιόλαδα και τα πυρηνέλαια περιέχουν σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις εστέρων σιτοστερόλης από τα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα. Επομένως το ποσοστό της ελεύθερης β-σιτοστερόλης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βασική παράμετρος για την αξιολόγηση της ποιότητας και της γνησιότητας ενός παρθένου ελαιολάδου. Στην περίπτωση των πυρηνελαίων οι απώλειες κατά τον εξευγενισμό είναι πιο έντονες στο κλάσμα των ελεύθερων στερολών. Τόσο η σύσταση των στερολών όσο και η συνολική περιεκτικότητά τους επηρεάζονται από την ποικιλία της ελιάς, το έτος συγκομιδής, τον βαθμό ωρίμανσης των καρπών, τον χρόνο αποθήκευσης των καρπών πριν την ελαιοποίηση, την επεξεργασία, καθώς και από γεωγραφικούς παράγοντες. Η αποθήκευση των ελαιοκάρπων προκαλεί αξιοσημείωτες αλλαγές στα επίπεδα μεμονωμένων στερολών. Οι πρακτικές συγκομιδής επηρεάζουν επίσης τα επίπεδα

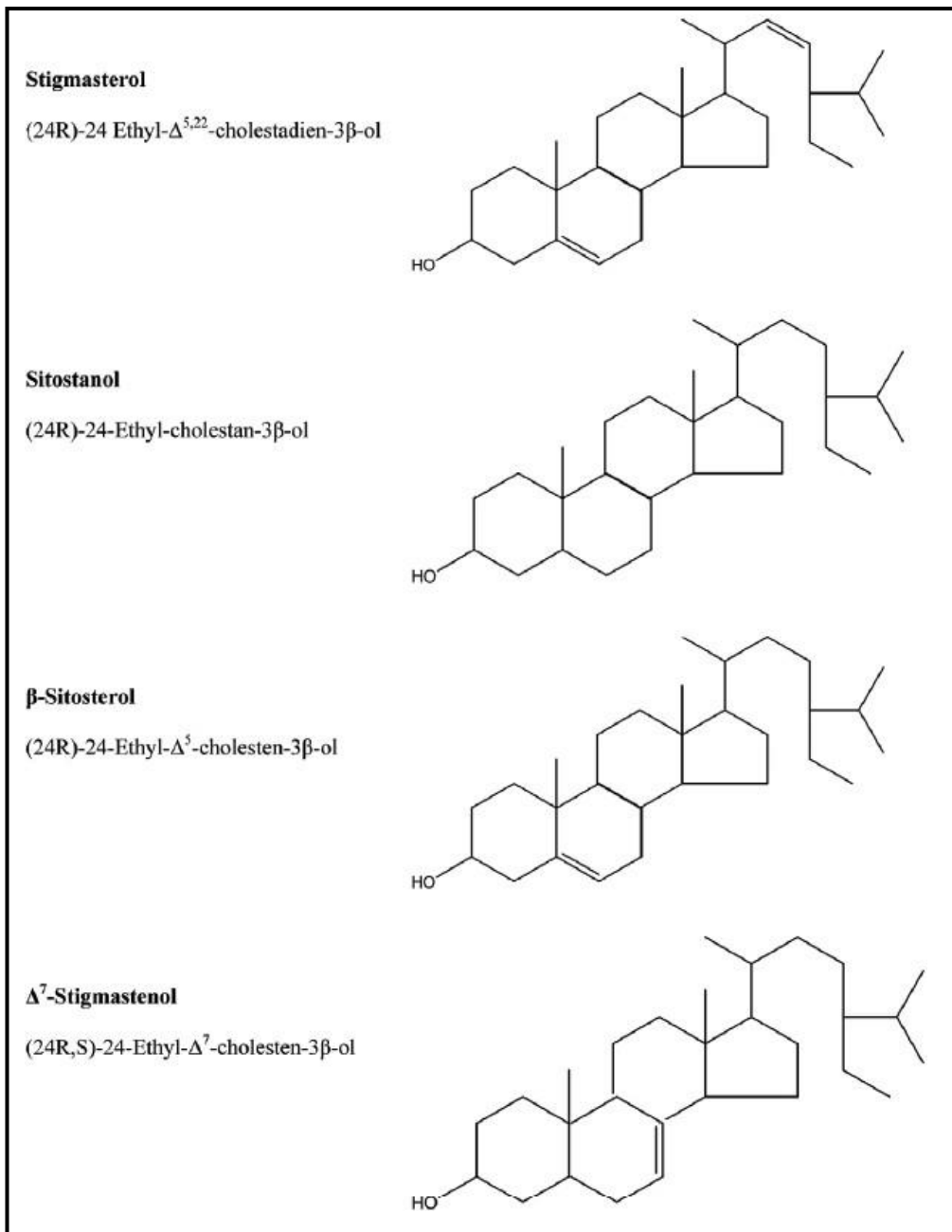
επιμέρους στερολών, για παράδειγμα, έχει δειχθεί ότι τα επίπεδα στιγμαστερόλης αυξάνονται όταν οι ελιές έχουν παραμείνει στο έδαφος πριν την ελαιοποίηση. Η διαδικασία του εξευγενισμού επίσης επηρεάζει, μεταβάλλοντας κυρίως τη σύνθεση του κλάσματος των ελευθέρων στερολών (Boskou, 2006; Blekas et al., 2006).



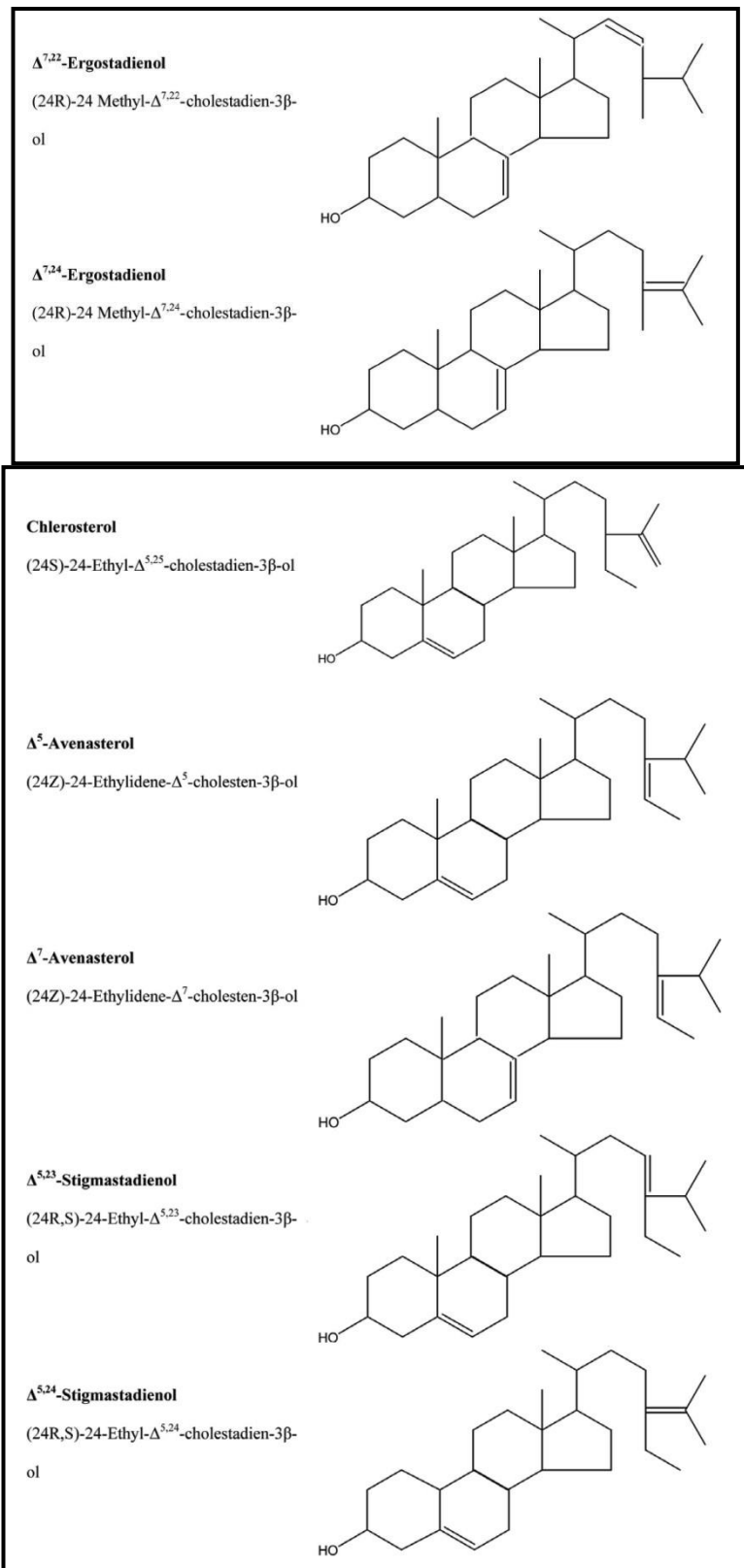
Εικόνα 2.3. 4 $\alpha$ -Δεσμεθυλοστερόλες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο. Πηγή: Blekas et al., 2006



Εικόνα 2.4. 4 $\alpha$ -Δεσμεθυλοστερόλες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο (Συνέχεια). Πηγή: Blekas et al., 2006



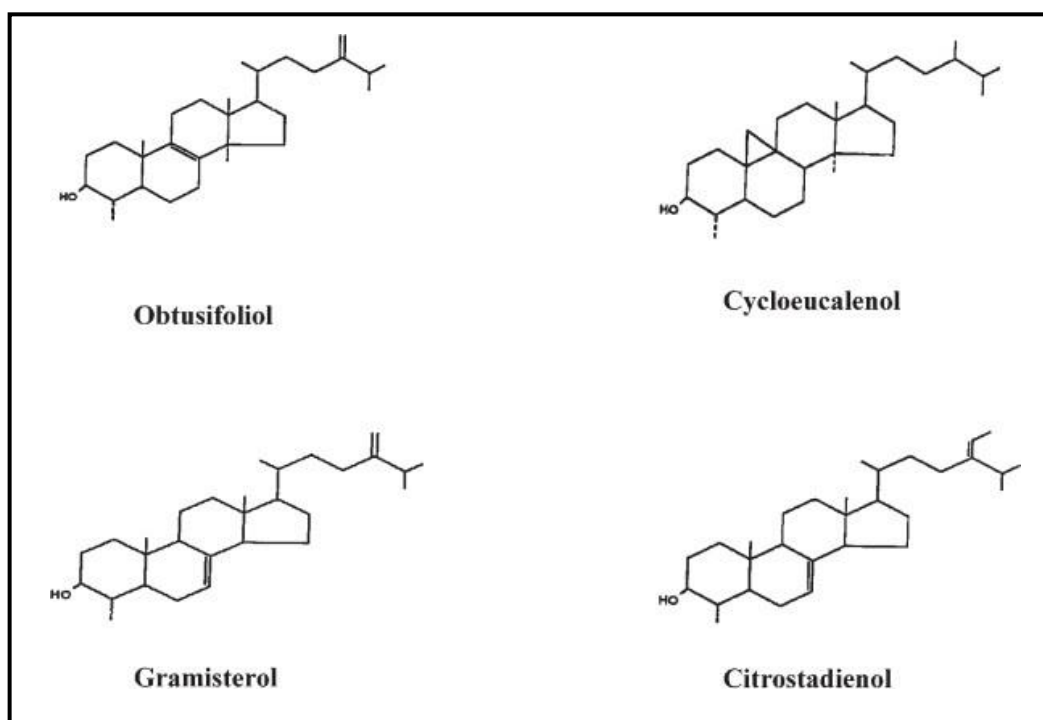
Εικόνα 2.5. 4 $\alpha$ -Δεσμεθυλοστερόλες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο (Συνέχεια). Πηγή:  
 Blekas et al., 2006



Εικόνα 2.6. 4α-Δεσμεθυλοστερόλες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο (Συνέχεια). Πηγή:  
 Blekas et al., 2006

### β) 4α-μεθυλοστερόλες

Το ελαιόλαδο περιέχει μικρές ποσότητες 4-μονομεθυλοστερολών, που αποτελούν ενδιάμεσα στη βιοσύνθεση στερολών και υπάρχουν σε ελεύθερες και εστεροποιημένες μορφές. Οι κυριότερες 4α-μεθυλοστερόλες είναι η ομπτουσιφολιόλη, η γραμιστερόλη, η κυκλοευκαλενόλη και η κιτροσταδιενόλη (Εικόνα 2.7), ενώ η αεριοχρωματογραφική ανάλυση έχει δείξει ότι το κλάσμα αυτών των στερολών είναι εξαιρετικά περίπλοκο και περιλαμβάνει ένα σημαντικό αριθμό δευτερευόντων συστατικών πολλά από τα οποία δεν έχουν ταυτοποιηθεί. Τα επίπεδα των συνολικών 4α-μεθυλοστερολών είναι χαμηλότερα από αυτά των κοινών στερολών και των τριτερπενικών αλκοολών και κυμαίνονται μεταξύ 50 και 360 mg/kg, ενώ οι συγκεντρώσεις τους είναι υψηλότερες στα πυρηνέλαια.



Εικόνα 2.7. Δομή 4-α μεθυλοστερολών του ελαιολάδου: ομπτουσιφολιόλη, γραμιστερόλη, κυκλοευκαλενόλη και κιτροσταδιενόλη. Πηγή: Blekas et al., 2006

### γ) Τριτερπενικές αλκοόλες (4,4-διμεθυλοστερόλες)

Τα κύρια συστατικά του κλάσματος των 4,4-διμεθυλοστερολών του ελαιολάδου είναι η β-αμυρίνη, η βουτυροσπερμόλη, η κυκλοαρτενόλη και η 24-μεθυλενοκυκλοαρτανόλη, ενώ έχουν ανιχνευθεί και άλλες 10 τριτερπενικές αλκοόλες σε μικρότερες ποσότητες ή σε ίχνη. Οι τριτερπενικές αλκοόλες υπάρχουν σε

ελεύθερη και σε εστεροποιημένη μορφή. Έχουν παρατηρηθεί σημαντικές διαφορές στην κατανομή των ολικών και εστεροποιημένων τριτερπενικών αλκοολών σε παρθένα ελαιόλαδα, κυρίως της 24-μεθυλενοκυκλοαρτανόλης, της βουτυροσπερμόλης και της κυκλοαρτενόλης. Διαφορές έχουν καταγραφεί επίσης και μεταξύ των παρθένων ελαιολάδων και των πυρηνελαίων. Οι συγκεντρώσεις των ολικών τριτερπενικών αλκοολών κυμαίνονται μεταξύ 350 και 1500 mg/kg. Η σύσταση του κλάσματος των τριτερπενικών αλκοολών και η συνολική συγκέντρωσή τους επηρεάζονται από την ποικιλία, το έτος συγκομιδής και την επεξεργασία. Κατά τον εξευγενισμό, λαμβάνουν χώρα σημαντικές δομικές τροποποιήσεις στο εν λόγω κλάσμα που οδηγούν στον σχηματισμό νέων παραγώγων της 24-μεθυλενοκυκλοαρτανόλης. Συνολικά, ο εξευγενισμός προκαλεί σημαντική μείωση των ελεύθερων τριτερπενικών αλκοολών και πιο περιορισμένη μείωση των εστεροποιημένων μορφών τους.

#### δ) Τριτερπενικές διαλκοόλες

Η ερυθροδιόλη (5α-ολεαν-12-εν-3β, 28-διόλη) και η ουβαόλη (Δ12-ουρσεν-3β, 28-διόλη) είναι οι κύριες τριτερπενικές διαλκοόλες που ανιχνεύονται στο ελαιόλαδο. Τα πεντακυκλικά τριτερπένια είναι γνωστό ότι έχουν αντιφλεγμονώδεις και αντιοξειδωτικές ιδιότητες, επειδή εμποδίζουν την υπεροξειδωση των λιπιδίων και καταστέλλουν την παραγωγή ανιόντων υπεροξειδίου.

Η περιεκτικότητά τους στα ελαιόλαδα επηρεάζεται κυρίως από την ποικιλία και από τεχνολογικούς χειρισμούς. Η ερυθροδιόλη βρίσκεται τόσο ελεύθερη όσο και εστεροποιημένη. Οι συνήθεις συγκεντρώσεις της ολικής ερυθροδιόλης στα παρθένα ελαιόλαδα κυμαίνονται από 19 έως 69 mg/kg, άνω αυτές της ελεύθερης ερυθροδιόλης είναι συνήθως χαμηλότερες των 50 mg/Kg. Τα πυρηνέλαια περιέχουν πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις ερυθροδιόλης σε σύγκριση με τα παρθένα ελαιόλαδα. Το άθροισμα των επιπέδων ερυθροδιόλης και ουβαόλης συνήθως δίδεται ως ποσοστό του κλάσματος των στερολών, επειδή οι τριτερπενικές διαλκοόλες συμπροσδιορίζονται με τις 4α-δεσμεθυλοστερόλες. Το επίπεδο αυτό, το οποίο δεν πρέπει να υπερβαίνει το όριο που έχει καθοριστεί από τον Κανονισμό της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Κανονισμός 1989/2003), χρησιμοποιείται ως αξιόπιστος δείκτης για τη διάκριση του ελαιολάδου από τα πυρηνέλαια.



### **2.2.6. Φωσφολιπίδια (φωσφατίδια)**

Στα ελαιόλαδα έχει επιβεβαιωθεί η παρουσία φωσφατιδυλοχολίνης, φωσφατιδικού οξέος, φωσφατιδυλοαιθανολαμίνης, φωσφατιδυλοϊνοσιτόλης, φωσφατιδυλοσερίνης και γλυκεροφωσφολιπιδίων. Αυξημένες συγκεντρώσεις φωσφολιπιδίων παρατηρούνται στα αφιλτράριστα έλαια. Η παρουσία αυτών των λιπιδίων μπορεί να είναι σημαντική. Επειδή έχουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες: μπορούν να δράσουν συνεργιστικά, συμβάλλοντας στην αναγέννηση αντιοξειδωτικών όπως η α-τοκοφερόλη ή οι πολικές φαινόλες, ενώ μπορούν να σχηματίσουν σταθερά σύμπλοκα με προοξειδωτικά μέταλλα και να τα «αδρανοποιήσουν». Η παρουσία τους, ωστόσο, σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει αφρισμό ή δημιουργία σκούρας χρώσης κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος. Η πιθανή συμβολή των φωσφολιπιδίων στην οξειδωτική σταθερότητα του ελαιολάδου δεν έχει μελετηθεί (Καλογερόπουλος Ν & Χίου, 2017).

### **2.2.7. Αλκοόλες**

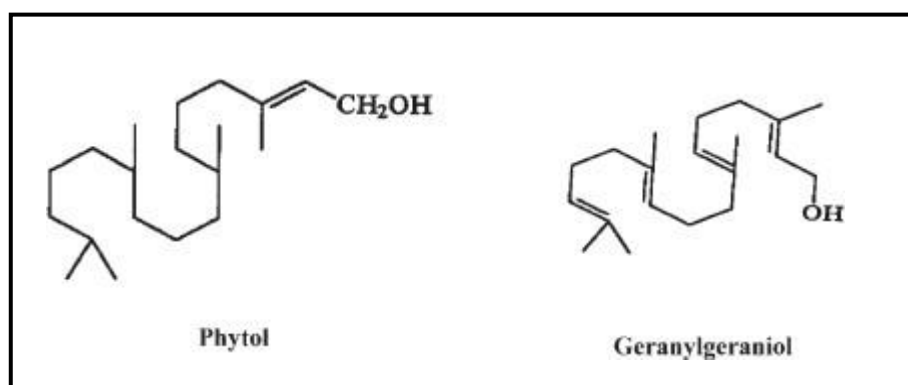
Οι αλκοόλες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο βρίσκονται σε ελεύθερη και σε εστεροποιημένη μορφή. Οι σημαντικότερες είναι οι αλειφατικές (λιπαρές) αλκοόλες και οι διαλκοόλες. Αλκοόλες με λιγότερα από δέκα άτομα άνθρακα στο μόριο τους και ορισμένες αρωματικές αλκοόλες (βενζυλική αλκοόλη και 2 -φαινυλαιθανόλη) αποτελούν συστατικά του πτητικού κλάσματος του ελαιολάδου (Blekas et al., 2006).

### **2.2.8. Αλειφατικές αλκοόλες**

Πρόκειται για κορεσμένες αλκοόλες με περισσότερα από 16 άτομα άνθρακα, που υπάρχουν σε ελεύθερη και σε εστεροποιημένη μορφή. Οι λιπαρές αλκοόλες του ελαιολάδου έχουν άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα, ενώ αυτές με περιττό αριθμό ανθράκων βρίσκονται σε ίχνη. Οι κύριες λιπαρές αλκοόλες του ελαιολάδου είναι οι εικοσιδυανόλη, εικοσιτετρανόλη, εικοσιεξανόλη και εικοσιοκτανόλη. Τα επίπεδάτους στα παρθένα ελαιόλαδα συνήθως δεν υπερβαίνουν τα 250 mg/kg, με την εικοσιτετρανόλη και εικοσιεξανόλη να βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία. Η περιεκτικότητα σε λιπαρές αλκοόλες επηρεάζεται από την ποικιλία, το έτος συγκομιδής, τον βαθμό ωρίμανσης των καρπών και την επεξεργασία (Blekas et al., 2006).

### 2.2.9. Διτερπενικές αλκοόλες

Οι διτερπενικές αλκοόλες φυτόλη και γερανυλογερανιόλη (Εικόνα 2.8) είναι δύο άκυκλα διτερπενοειδή του ελαιολάδου που βρίσκονται σε ελεύθερη και εστεροποιημένη μορφή. Η φυτόλη, η οποία πιθανώς προέρχεται από τη χλωροφύλλη, έχει βρεθεί σε μονοποικιλιακά παρθένα ελαιόλαδα σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 25 έως 595 mg/kg, ενώ η γερανυλογερανιόλη βρίσκεται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, συνήθως χαμηλότερες των 50 mg/kg. Τα επίπεδά της χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με αυτά επιλεγμένων αλειφατικών και τριτερπενικών αλκοολών για τον υπολογισμό του λεγόμενου αλκοολικού δείκτη, που αποτελεί χρήσιμη παράμετρο για την ανίχνευση της παρουσίας πυρηνελαίων σε παρθένο ελαιόλαδο. Οι κύριοι εστέρες των διτερπενικών αλκοολών που ανιχνεύονται στο κλάσμα κηρών του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου είναι κυρίως εστέρες της φυτόλης με ελαϊκό, εικοσανοϊκό, εικοσιδυανοϊκό και εικοσιτετρανοϊκό οξύ (Blekas et al., 2006).



Εικόνα 2.8. Δομές διτερπενικών αλκοολών του ελαιολάδου: φυτόλη και γερανυλογερανιόλη. Πηγή: Blekas et al., 2006

### 2.2.10. Κηροί

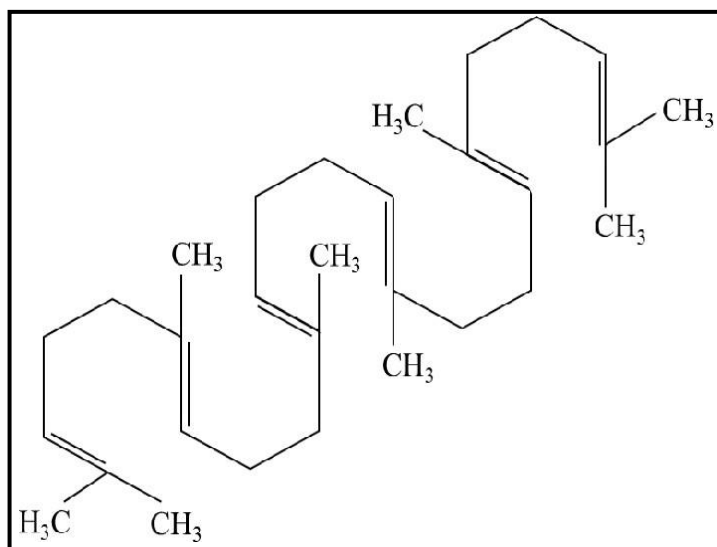
Οι κηροί είναι εστέρες λιπαρών οξέων με αλκοόλες μεγάλου μοριακού βάρους. Αποτελούν σημαντικά μικροσυστατικά του ελαιολάδου, διότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κριτήριο για τη διαφοροποίηση των διαφόρων τύπων ελαιολάδου. Οι κύριοι κηροί που ανιχνεύονται στο ελαιόλαδο είναι εστέρες του ελαϊκού ή του παλμιτικού οξέος με 36, 38, 40, 42, 44 και 46 άτομα άνθρακα. Οι συγκεντρώσεις των κηρών στα παρθένα ελαιόλαδα είναι χαμηλότερες από 50 mg/kg, ενώ τα ακατέργαστα και τα εξευγενισμένα πυρηνέλαια έχουν περιεκτικότητες

μεγαλύτερες των 2000 mg/kg. Η διαφορά αυτή χρησιμοποιείται επισήμως για τη διάκριση μεταξύ ελαιολάδων και πυρηνελαίων. Η περιεκτικότητα και η σύσταση των κηρών επηρεάζονται από την ποικιλία της ελιάς, το έτος συγκομιδής και τις διάφορες επεξεργασίες (Καλογερόπουλος & Χίου, 2017; Blekas et al., 2006).

### 2.2.11. Σκουαλένιο

Το σκουαλένιο [2,610,15,1923-εξαμεθυλοεικοδιτετρα-2,6,10,14,18,22-εξένιο] (Εικόνα 3.9). είναι ένας ακόρεστος υδρογονάνθρακας που υπάρχει σε ανθρώπινα, ζωικά, φυτικά και μικροβιακά κύτταρα και είναι πρόδρομη ένωση στη βιοσύνθεση των στερολών και άλλων βιοδραστικών τερπενοειδών. Είναι το κυριότερο συστατικό του μη σαπωνοποιήσιμου κλάσματος του ελαιολάδου και αποτελεί το 90% -και περισσότερο του κλάσματος των υδρογονανθράκων του. Οι συγκεντρώσεις του κυμαίνονται από 200 έως 7.500 mg/Kg ελαίου, ενώ έχουν αναφερθεί και υψηλότερες τιμές, έως 12.000 ngg/kg. Η περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε σκουαλένιο, εξαρτάται κυρίως από την ποικιλία της ελιάς και την τεχνολογία ελαιοποίησης, ενώ μειώνεται δραματικά κατά τη διαδικασία του εξευγενισμού (Boskou, 2006; Lombardo et al., 2018).

Η παρουσία του σκουαλενίου στο ελαιόλαδο, σε συνδυασμό με το μονοακόρεστο χαρακτήρα των λιπαρών οξέων του και τα φυσικά αντιοξειδωτικά του, θεωρείται από κάποιους ερευνητές ως υπεύθυνη για τις ευεργετικές ιδιότητες του ελαιολάδου για την υγεία και την προστατευτική του δράση έναντι ορισμένων μορφών καρκίνου (Boskou, 2006; Lombardo et al., 2018).



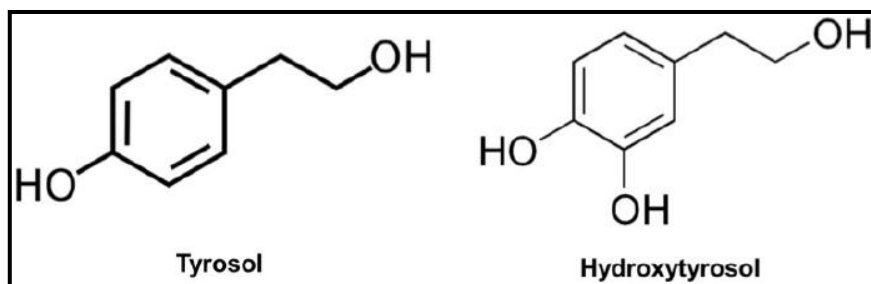
Εικόνα 2.9. Σκουαλένιο. Πηγή: Καλογερόπουλος & Χίου, 2017

### 2.2.12. Πολικές φαινολικές ενώσεις

Ο όρος «πολικές φαινολικές ενώσεις» αναφέρεται σε μια ευρεία ομάδα ενώσεων που αποτελούν δευτερογενείς μεταβολίτες των φυτών και έχουν ως κοινό δομικό χαρακτηριστικό την παρουσία τουλάχιστον ενός φαινολικού υδροξυλίου, δηλαδή ενός υδροξυλίου απευθείας συνδεδεμένου σε αρωματικό πυρήνα. Στη δομή των πολικών φαινολικών ενώσεων μπορεί να περιλαμβάνονται ετεροκυκλικοί - αποκλειστικά με οξυγόνο- πυρήνες, ενώ συχνά οι πολικές φαινόλες ανευρίσκονται συζευγμένες με σάκχαρα ή/και οργανικά οξέα. Στο ελαιόλαδο ο όρος χρησιμοποιείται με σκοπό να διαφοροποιήσει τις ενώσεις αυτές από μια άλλη κατηγορία λιποδιαλυτών (μη πολικών) φαινολικών ενώσεων, τις τοκοφερόλες (βιταμίνη E) (Mataix, 2002; Boskou et al., 2006).

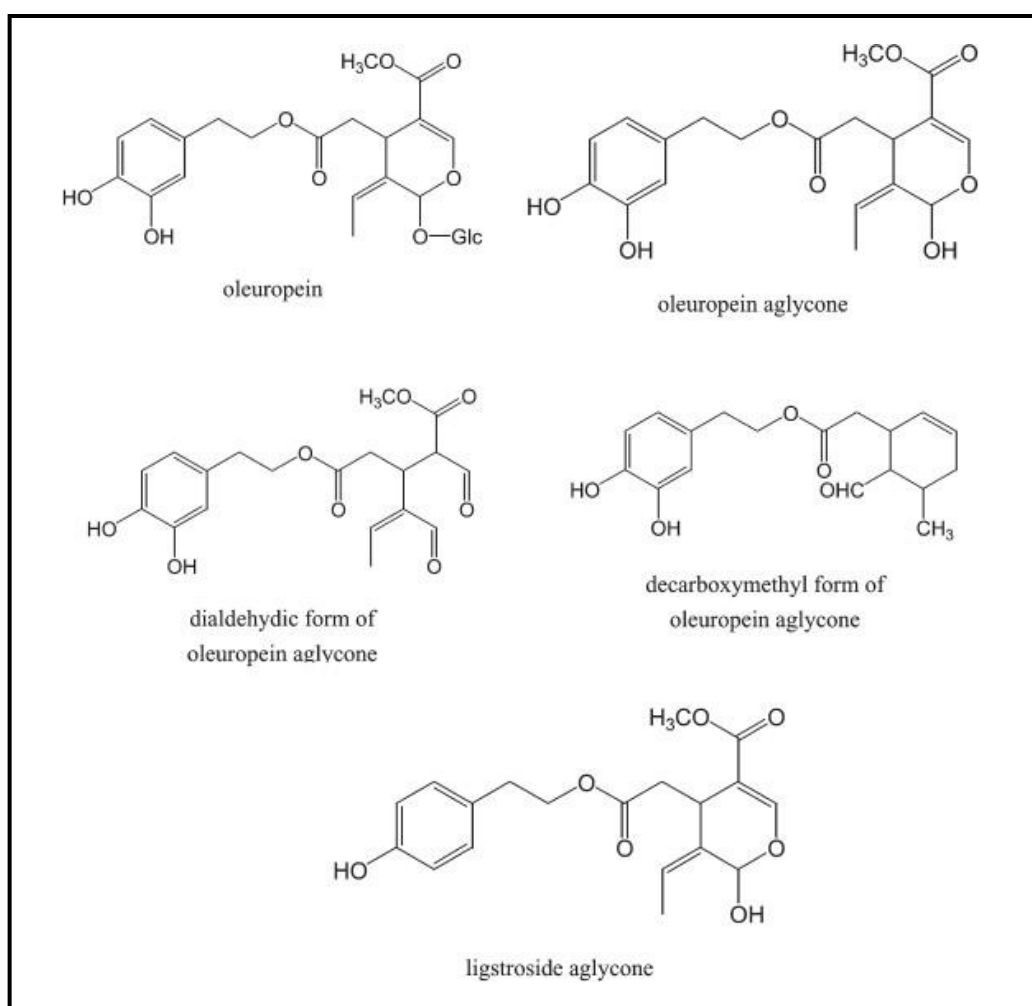
Οι πολικές φαινολικές ενώσεις του ελαιολάδου, συχνά χαρακτηριζόμενες με τον αδόκιμο όρο «πολυφαινόλες», αποτελούν ένα σύνθετο μείγμα ενώσεων με διακριτές και ποικίλες χημικές δομές, που λαμβάνονται από το παρθένο ελαιόλαδο μετά από εκχύλιση, συνήθως υγρού-υγρού με μεθανόλη ή μείγματα μεθανόλης-νερού. Στις κύριες τάξεις πολικών φαινολικών ενώσεων του ελαιολάδου περιλαμβάνονται οι απλές φαινόλες, τα σεκοειριδοειδή, τα φαινολικά οξέα, τα φλαβονοειδή και οι λιγνάνες (Boskou, 2008).

Οι απλές φαινόλες τυροσόλη (π-υδροξυφαινυλοαιθανόλη, HPEA) και υδροξυτυροσόλη (3,4-διυδροξυφαινυλο-αιθανόλη, DHPEA) είναι μεταξύ των βασικών πολικών φαινολικών συστατικών του παρθένου ελαιολάδου (Boskou et al., 2006) (Εικόνα 2.10).



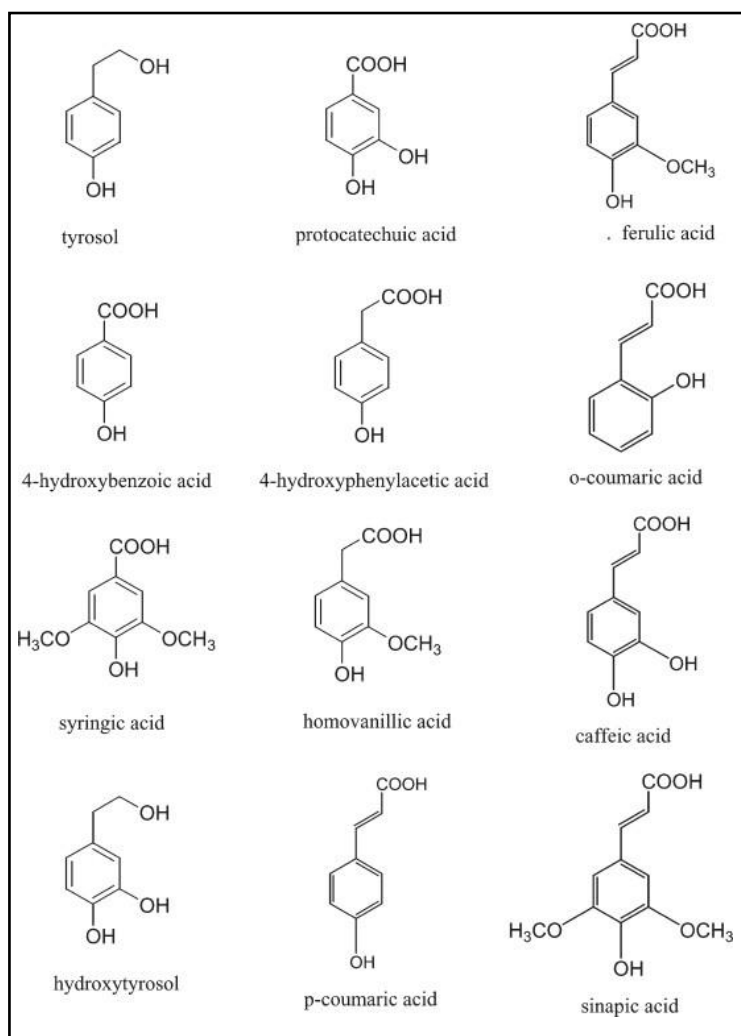
Εικόνα 2.10. Δομή της τυροσόλης και υδροξυτυροσόλης, απλών φαινολών του παρθένου ελαιολάδου. Πηγή: Καλογερόπουλος & Χίου, 2017

Στο παρθένο ελαιόλαδο ανευρίσκονται επίσης σεκοειριδοειδή, όπως η ελευρωπαΐνη (εστέρας υδροξυτυροσόλης με β-γλυκοζυλιωμένο ελενολικό οξύ) και το λιγκστροσιδίο (εστέρας τυροσόλης με β-γλυκοζυλιωμένο ελενολικό οξύ). Η ελευρωπαΐνη και το λιγκστροσιδίο, παρότι υπάρχουν σε αφθονία στον καρπό της ελιάς, απαντούν συγκριτικά σε εξαιρετικά μικρές ποσότητες στο παρθένο ελαιόλαδο ή και υπολείπονται γεγονός που σχετίζεται κατά μείζονα λόγο με τη διαδικασία παραγωγής του. Στο έλαιο απαντώνται κυρίως παράγωγα σεκοειριδοειδών συμπεριλαμβανομένων διαλδεΐδικών παραγώγων, όπως η ολεασίνη και η ολεοκανθάλη, καθώς και άγλυκων παραγώγων, όπως άγλυκο ελευρωπαΐνης, άγλυκο λιγκστροσιδίου (Boskou et al., 2006) (Εικόνα 2.11).

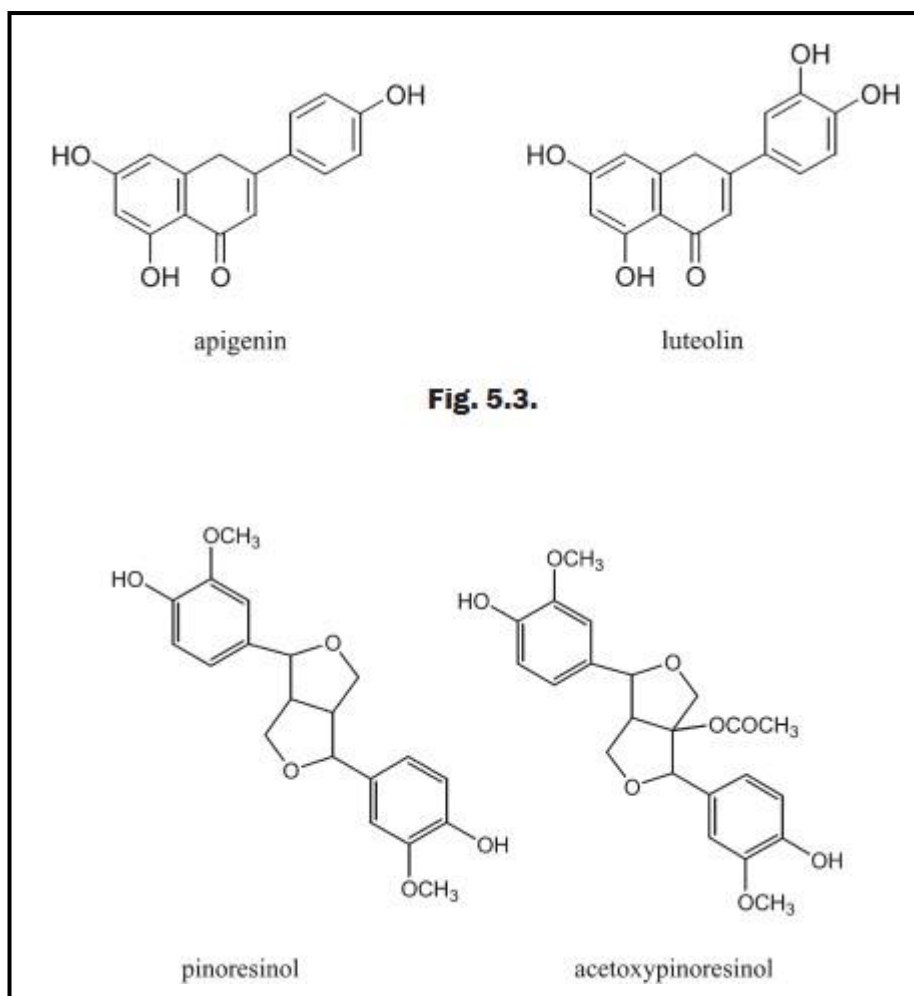


Εικόνα 2.11. Δομές σεκοειριδοειδών και παραγώγων σεκοειριδοειδών του παρθένου ελαιολάδου: ελευρωπαΐνη, άγλυκο ελευρωπαΐνης, διαλδεΐδικό παράγωγο άγλυκου ελευρωπαΐνης, δικαρβοξυμεθυλ μορφή άγλυκου ελευρωπαΐνης, άγλυκο λιγκστροσιδίου. Πηγή: Boskou et al., 2006

Τα φαινολικά οξέα του παρθένου ελαιολάδου περιλαμβάνουν βενζοϊκά οξέα, φαινυλοξικά και κινναμωμικά οξέα (Εικόνα 2.12), καθώς και παράγωγα αυτών. Μεταξύ των φλαβονοειδών του παρθένου ελαιολάδου συγκαταλέγονται η λουτεολίνη, η απιγενίνη, η (+)ταξιφολίνη, ενώ κύριες λιγνάνες είναι η πινορητινόλη, η (+)-1 -ακετοξυ-πινορητινόλη, η -υδροξυ-πινορητινόλη (Εικόνα 2.13). Μια άλλη κατηγορία πολικών φαινολών που έχει χαρακτηριστεί στο παρθένο ελαιόλαδο είναι οι υδροξυ-ισοχρωμάνες με ταυτοποιημένες 1 -φαινυλο-διυδροξυ-ισοχρωμάνη και την 1(3-μεθοξυ-4-υδροξυ)φαινυλο-6,7-διυδροξυ-ισοχρωμάνη. Οι ενώσεις αυτές θεωρείται ότι προκύπτουν από την υδροξυτυροσόλη κατά το στάδιο της μάλαξης. Παράλληλα, το πολικό κλάσμα του ελαιολάδου μπορεί επίσης να περιέχει μη φαινολικές ενώσεις, όπως το κινναμωμικό οξύ και το ελενολικό οξύ (Boskou et al., 2006).



Εικόνα 2.12. Δομές των φαινολικών οξέων του παρθένου ελαιολάδου. Πηγή: Boskou et al., 2006



Εικόνα 2.13. Δομές φλαβονοειδών και λιγνανών του παρθένου ελαιολάδου: απιγενίνη, λουτεολίνη, πηνορητινόλη και ακετοξυπηρητινόλη. Πηγή: Boskou et al., 2006

Το περιεχόμενο σε πολικές φαινόλες του ελαιολάδου, αλλά και εν γένει των φυτικών τροφίμων, μπορεί να αφορά είτε στο σύνολο αυτών είτε στο περιεχόμενο κάθε ταυτοποιημένης ένωσης ξεχωριστά. Ο προσδιορισμός του ολικού φαινολικού περιεχόμενου συνήθως πραγματοποιείται με τη δοκιμή Folin-Ciocalteu κατά την οποία, μετά από αντίδραση των πολικών φαινολών με το ομώνυμο αντιδραστήριο προς σχηματισμό έγχρωμου παραγώγου, το περιεχόμενο εκτιμάται φασματοφωτομετρικά με χρήση καμπύλης αναφοράς, συνήθως γαλλικού οξέος ή καφεϊκού οξέος. Η δοκιμή αυτή παρότι α) δεν είναι απόλυτα εκλεκτική, β) αποτελεί κατά βάση δοκιμή προσδιορισμού αντιοξειδωτικής δράσης και γ) τα αποτελέσματα μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με τη φύση των παρευρισκόμενων ενώσεων και το χρησιμοποιούμενο πρότυπο στην καμπύλη αναφοράς, εντούτοις είναι ευρέως

χρησιμοποιούμενη και θεωρείται ως ένα καλό μέσο ένδειξης του πολικού φαινολικού περιεχομένου. Ο προσδιορισμός των επιμέρους φαινολικών ενώσεων βασίζεται σε ενόργανες χρωματογραφικές τεχνικές, κυρίως υγρή χρωματογραφία με διάφορους ανιχνευτές αλλά και αέρια χρωματογραφία σε μικρότερο βαθμό. Ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR) έχει επίσης ενταχθεί στις τεχνικές προσδιορισμού φαινολικών ενώσεων ελαιολάδου (Boskou et al., 2006).

Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο του παρθένου ελαιολάδου κυμαίνεται ευρέως. Έχουν αναφερθεί τιμές στο εύρος 50-1000mg ισοδυνάμων γαλλικού οξέος ανά χιλιόγραμμο (mg GAE/kg), με τις συνήθεις τιμές να είναι μεταξύ 100 και 300 mg GAE/kg. Παράγοντες που επιδρούν στο πολικό φαινολικό περιεχόμενο του ελαιολάδου είναι η ποικιλία και ο βαθμός ωρίμανσης του ελαιοκάρπου, οι πεδοκλιματικές συνθήκες, η άρδευση, ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ συγκομιδής και έναρξης της ελαιοπαραγωγής, το σύστημα εξαγωγής ελαιολάδου και οι συνθήκες που επικρατούν κατά την ελαιοποίηση (σύστημα έκθλιψης, θερμοκρασία και χρόνος μάλαξης), αλλά και κατά τη συσκευασία, διανομή, αποθήκευση του προϊόντος. Οι παράγοντες αυτοί καθορίζουν τόσο το είδος όσο και τα επίπεδα των επιμέρους φαινολικών ενώσεων. Σε ποσοτική βάση τα επίπεδα των επιμέρους πολικών φαινολικών ενώσεων συνήθως διαφέρουν μεταξύ των ελαιολάδων. Αυτό μπορεί να αποδοθεί τόσο στους αγρονομικούς, γενετικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες που προαναφέρθηκαν όσο και στις μεθόδους προσδιορισμού που χρησιμοποιούνται από τα διάφορα εργαστήρια. Σε αδρές γραμμές επικρατούν τα διαλδεϋδικά παράγωγα του ελενολικού οξέος, συζευγμένου με τυροσόλη ή υδροξυτυροσόλη, και τα άγλυκα ελευρωπαΐνης και λιγκστροσιδίου, ακολουθούμενα από λιγνάνες, τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη. Στα φρέσκα έλαια συνήθως απαντώνται περισσότερο πολύπλοκες δομικά ενώσεις, όπως παράγωγα σεκοειριδοειδών, ενώ στα επί μακρόν αποθηκευμένα έλαια επικρατούν οι απλούστερες δομικά πολικές φαινόλες όπως η τυροσόλη και υδροξυτυροσόλη. Οι ενώσεις αυτές προκύπτουν από υδρόλυση των σεκοειριδοειδών, δεδομένου ότι αποτελούν τμήμα της μοριακής δομής τους. Η διαδικασία εξευγενισμού εν γένει απογυμνώνει το έλαιο από πολικές φαινόλες κατ' αναλογία με τα σπορέλαια, τα οποία λόγω του εξευγενισμού τους πρακτικά στερούνται των πολικών φαινολικών ενώσεων. Το «σύνθετο ελαιόλαδο» αναμένεται να περιέχει πολικές φαινολικές ενώσεις μόνο ως αποτέλεσμα της ανάμειξης του εξευγενισμένου με το παρθένο ελαιόλαδο (Καλογερόπουλος & Χίου, 2017).



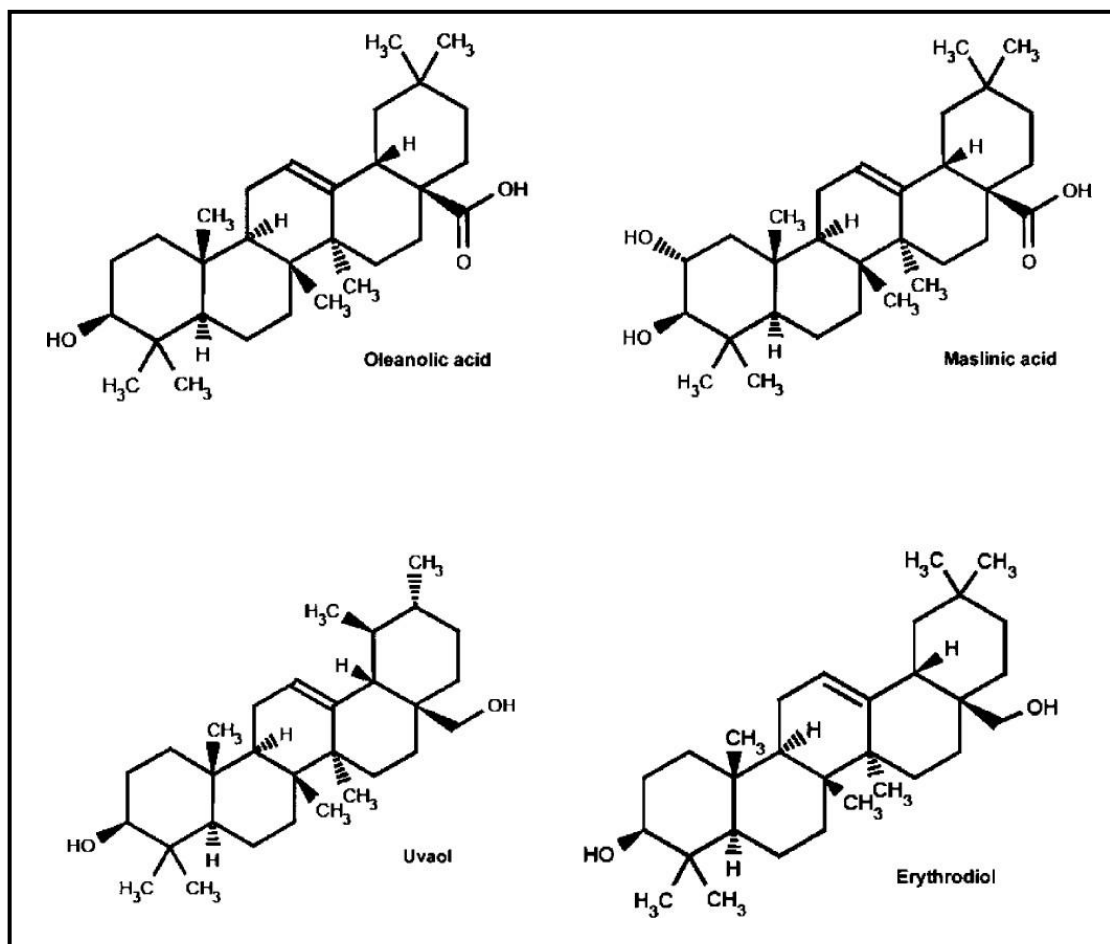
Τις τελευταίες δεκαετίες το επιστημονικό ενδιαφέρον σχετικά με τις πολικές φαινολικές ενώσεις είναι ιδιαίτερα αυξημένο. Οι πολικές φαινόλες του ελαιολάδου, σε συνδυασμό με τις τοκοφερόλες, ευθύνονται σε σημαντικό βαθμό για την οξειδωτική και θερμική σταθερότητα του ελαιολάδου. Παράλληλα, επιδεικνύουν μια σειρά ευεργετικών δράσεων για την υγεία. Βασική και καλά τεκμηριωμένη ιδιότητα των πολικών φαινολικών ενώσεων αποτελεί η αντιοξειδωτική τους δράση και η επακόλουθη προστασία των λιπιδίων του αίματος από οξείδωση. Ήδη από το 2011 η Ευρωπαϊκή Αρχή Ασφάλειας Τροφίμων (EFSA) προσυπογράφει την προστατευτική επίδραση την οποία ασκεί η κατανάλωση ελαιολάδου που περιέχει τυροσόλη, υδροξυτυροσόλη και παραγώγων τους (5 mg ημερησίως) έναντι της οξείδωσης των χαμηλής πυκνότητας λιποπρωτεϊνών (LDL). Παράλληλα, οι πολικές φαινόλες του ελαιολάδου επιδεικνύουν αντιφλεγμονώδη, αντικαρκινική, αντιμικροβιακή δράση, διαφοροποιούν την έκφραση γονιδίων που εμπλέκονται στο μεταβολισμό λιπιδίων, την οξείδωση, τη φλεγμονή, την καρκινογένεση κ.ά (Καλογερόπουλος & Χίου, 2017).

Οι πολικές φαινολικές ενώσεις θεωρούνται υπεύθυνες για την πικρή και στυπτική γεύση του ελαιολάδου. Η πικρή γεύση φαίνεται να σχετίζεται θετικά με το πολικό φαινολικό περιεχόμενο, αποδιδόμενη εν πολλοίς στο περιεχόμενο του ελαιολάδου σε παράγωγα ελευρωπαΐνης και λινγκστροσιδίου. Η τυροσόλη φαίνεται να συμβάλλει στη στυπτική γεύση. Η πικάντικη γεύση του ελαιολάδου έχει επίσης αποδοθεί σε παράγωγα σεκοειριδοειδών, μεταξύ των οποίων στην ολεοκανθάλη (Boskou et al., 2006).

### **2.2.13. Τριτερπενικά οξέα**

Τα υδροξυπεντακυκλικά τριτερπενικά οξέα είναι σημαντικά βιοδραστικά συστατικά του ελαιοκάρπου (Εικόνα 2.14). Τα κύρια τριτερπενικά οξέα του παρθένου ελαιολάδου είναι το ολεανολικό οξύ (3β-υδροξυολεαν-1 2-εν-28-ικό οξύ), το μασλινικό οξύ (2α, 3β-διυδροξυολεαν-12-εν-28-ικό οξύ) και σε μικρότερες ποσότητες το ουρσολικό οξύ (3β-υδροξυουρσ-12-εν-28-ικό οξύ). Το βετουλινικό οξύ (3β-υδροξυουρσ-20-(29)-εν-28-ικό οξύ) έχει επίσης αναγνωριστεί στον φλοιό ελιών της ιταλικής ποικιλίας Coratina. Η συνολική περιεκτικότητα τριτερπενικών οξέων σε εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα από διάφορες ποικιλίες ελιάς κυμαίνεται μεταξύ 40 και 185 mg/kg. Τα παρθένα ελαιόλαδα περιέχουν συνήθως παρόμοιες

συγκεντρώσεις ολεανολικού και μασλινικού οξέος, ενώ το ουρσολικό βρίσκεται σε ίχνη. Αντίθετα, στα πυρηνέλαια η περιεκτικότητα σε ολεανολικό οξύ είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη του μασλινικού (Boskou, 2015; Sánchez-Quesada et al., 2013).



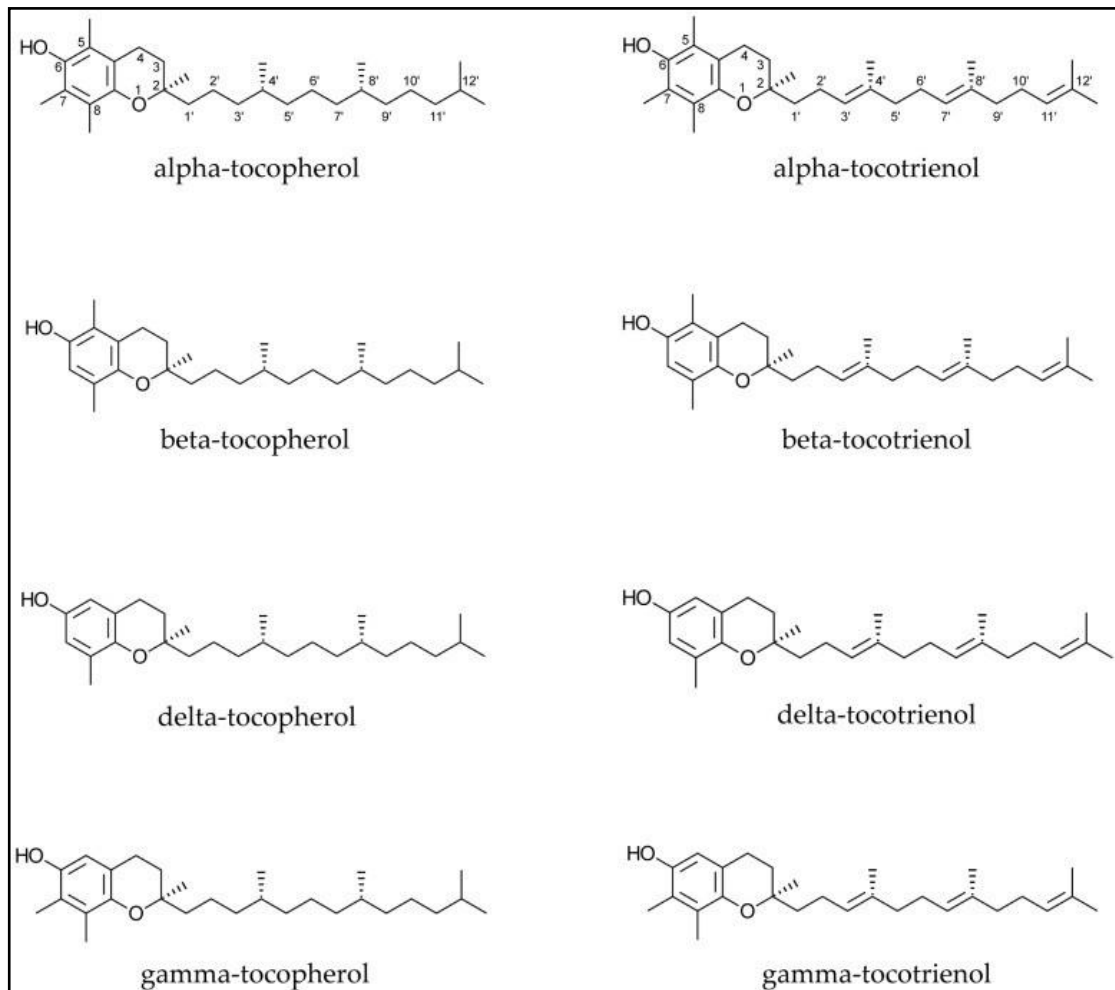
Εικόνα 2.14. Χημικές δομές ολεανολικού και Μασλινικού οξέος, ουβαόλης και ερυθροδιόλης . Πηγή: Sánchez-Quesada et al., 2013

Καθώς τα τριτερπένια συγκεντρώνονται κυρίως στον φλοιό των καρπών, οι συγκεντρώσεις στα ελαιόλαδα είναι αρκετές φορές χαμηλότερες από ό,τι στα πυρηνέλαια. Σε μια συγκριτική μελέτη σε ελαιόλαδα από ιταλικές, μαροκινές, ισπανικές και τυνησιακές ποικιλίες, η συνολική περιεκτικότητα τριτερπενικών οξέων κυμάνθηκε μεταξύ 38 και 145 mg/kg στα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα, 312 και 583 mg/kg στα παρθένα ελαιόλαδα, 2.385 και 10.088 mg/kg στα ακατέργαστα πυρηνέλαια. Δεν έχουν βρεθεί εστεροποιημένα παράγωγα των τριτερπενικών οξέων. Κύριος παράγοντας που επηρεάζει τις συγκεντρώσεις αυτών των ενώσεων θεωρείται

η οξύτητα του ελαιολάδου, ενώ η ποικιλία της ελιάς, ο βαθμός ωρίμανσης και η τεχνολογία ελαιοποίησης έχουν μικρότερη επίδραση. Κατά τη διάρκεια του χημικού εξευγενισμού παρατηρείται πλήρης απώλεια των τριτερπενικών οξέων, ενώ ο φυσικός εξευγενισμός προκαλεί απώλειες που φθάνουν το 50-80% (Boskou, 2015).

#### **2.2.14. Βιταμίνη E**

Οι ενώσεις που εντάσσονται υπό τον όρο βιταμίνη E φέρουν χρωμανικό δακτύλιο και περιλαμβάνουν 4 τοκοφερόλες (α-, β-, γ-, δ-) και 4 τοκοτριενόλες (α-, β-, γ-, δ-) (Εικόνα 3.15). Όντας λιπόφιλα συστατικά, απαντώνται σε λιπαρά τρόφιμα, λίπη και έλαια. Το παρθένο ελαιόλαδο χαρακτηρίζεται από τη σχεδόν αποκλειστική παρουσία α-τοκοφερόλης (90-95% του συνόλου των τοκοφερολών) ευρισκόμενη υπό την ελεύθερη μορφή της. Τα επίπεδα α-τοκοφερόλης του ελαιολάδου φαίνεται να παρουσιάζουν ευρεία διακύμανση. Με βάση δεδομένα από ιταλικά και ισπανικά ελαιόλαδα, το εύρος είναι 55-320 mg/kg. Συγκριτικά, τα ελληνικά έλαια φαίνεται να διαθέτουν υψηλότερο περιεχόμενο α-τοκοφερόλης με τιμές έως 370 mg/kg. Οι συγκεντρώσεις των λοιπών ομολόγων είναι αρκετά χαμηλές, με τιμές της τάξεως των 10-20 mg/kg. Η περιεκτικότητα του παρθένου ελαιολάδου σε α-τοκοφερόλη εξαρτάται από τις πεδοκλιματικές συνθήκες, καθώς και από αγρονομικούς και τεχνολογικούς παράγοντες. Υπό συνθήκες, οι γενετικοί παράγοντες μπορεί να καταστούν σημαντικοί και φαίνεται να καθίστανται καθοριστικοί στην περίπτωση της γ-τοκοφερόλης. Τα επίπεδα α-τοκοφερόλης πιθανώς συσχετίζονται θετικά με τα υψηλά επίπεδα χλωροφυλλών και τη συνεπακόλουθη απαίτηση απενεργοποίησης δραστικών μορφών οξυγόνου. Η συγκέντρωση των τοκοφερολών φαίνεται να μειώνεται κατά την ωρίμανση του ελαιοκάρπου. Εν γένει τα εξευγενισμένα ελαιόλαδα αναμένεται να έχουν χαμηλότερα επίπεδα τοκοφερολών συγκριτικά με τα παρθένα ελαιόλαδα, αν και έχουν αναφερθεί φαινόμενα αναγέννησης της α-τοκοφερόλης κατά τον εξευγενισμό (Catala, 2012).



Εικόνα 2.15. Χημικές δομές τοκοφερολών και τοκοτριενολών. Πηγή: Shahidi, & de Camargo, 2016

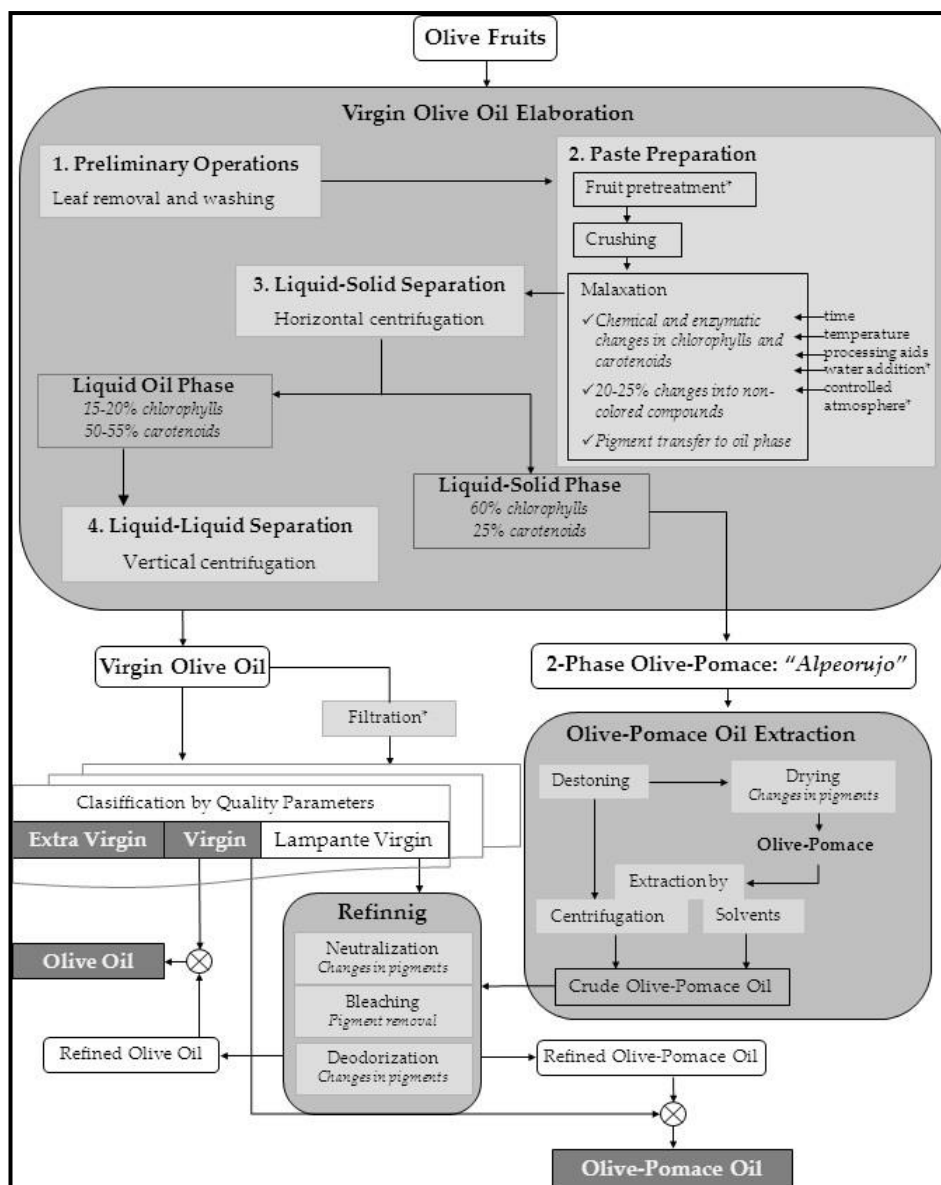
Με βάση την ισχύουσα νομοθεσία το ελαιόλαδο θεωρείται ως καλή πηγή βιταμίνης E. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την ευρεία διακύμανση τιμών που έχει καταγραφεί, καθιστά μείζονος σημασίας τη διενέργεια αναλύσεων για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του ελαιολάδου σε βιταμίνη E, καθώς και την εξασφάλιση κατάλληλων συνθηκών αποθήκευσης. Μια από τις βασικές ιδιότητες της βιταμίνης E είναι η εκδήλωση αντιοξειδωτικής δράσης. Η δράση αυτή φαίνεται να συνεισφέρει -αν και σε μικρότερο ποσοστό έναντι των πολικών φαινολών- και στην οξειδωτική σταθερότητα του ελαιολάδου (Catala, 2012).

### 2.2.15. Χρωστικές (Καροτενοειδή, Χλωροφύλλες)

Οι χλωροφύλλες και τα καροτενοειδή στο ελαιόλαδο προσδιορίζονται από την αρχική σύνθεση χρωστικής του καρπού της ελιάς, τους χημικούς ή ενζυματικούς τους

μετασχηματισμούς στα διάφορα στάδια της επεξεργασίας τους και τη μεταφορά τους στην ελαιώδη φάση. Οι διεργασίες μάλαξης και συνένωσης δημιουργούν ένα γαλάκτωμα ελαίου που περιέχει νερό από τον καρπό της ελιάς καθώς και το νερό που προστίθεται κατά τη διαδικασία εκχύλισης, αφήνοντας μια συγκεκριμένη ποσότητα διασκορπισμένου ελαίου που δεν είναι ανακτήσιμη και θα χαθεί με τα υποπροϊόντα εκχύλισης ("alperujo" στο Εικόνα 2.16). Η ποιοτική και ποσοτική σύνθεση των δευτερευόντων συστατικών του ελαιολάδου συνδέεται ουσιαστικά με την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας μάλαξης και καθορίζεται από τις ρεολογικές ιδιότητες της ελαιοζύμης καθώς και από τις μεταβλητές της διαδικασίας. Ένα εύρος παραμέτρων, συμπεριλαμβανομένου του χρόνου και της θερμοκρασίας της μάλαξης, της ατμόσφαιρας σε επαφή με την ελαιοζύμη και της προσθήκης ζεστού νερού ή / και τεχνολογικών βοηθημάτων, καθορίζει την ισορροπία μεταξύ της ποιότητας και της ποσότητας του εκχυλισμένου ελαιολάδου (Fregapanè & Salvador, 2013; Clodoveo, 2012).

Η σύνθεση των χρωστικών στο ελαιολάδο επηρεάζεται από παράγοντες που επηρεάζουν τον καρπό, όπως η ποικιλία ελιάς, ο βαθμός ωρίμανσης ή οι συνθήκες ανάπτυξης, όπως η άρδευση, καθώς και οι ειδικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται σε κάθε διαδικασία εξαγωγής βιομηχανικού λαδιού. Για τις χρωστικές ουσίες, το βασικό στάδιο της διαδικασίας εξαγωγής λαδιού είναι η μάλαξη της ελαιοζύμης, κατά την οποία οι χρωστικές μεταφέρονται από τον θρυμματισμένο φυτικό ιστό στο λάδι. Για την απόκτηση ελαιολάδου, τα ώριμα φρούτα - μωβ-μαύρο χρώμα - χρησιμοποιούνται λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητάς τους σε λιπαρά. Οι χλωροφυλλικές και καροτενοειδείς ενώσεις είναι οι μόνες χρωστικές που μεταφέρονται από τις θυλακοειδείς μεμβράνες στη φάση ελαίου λόγω της λιπόφιλης φύσης τους και είναι υπεύθυνες για το χαρακτηριστικό κιτρινωπό-πράσινο χρώμα του ελαίου (Gandul-Rojas et al., 2016).

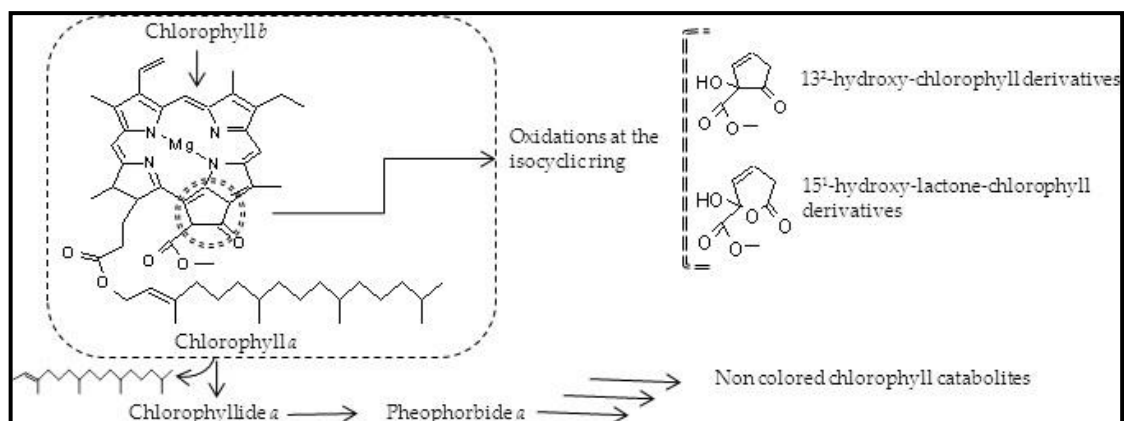


Εικόνα 2.16. Αλλαγές και μεταφορά χρωστικών ουσιών στη μεταποίηση των καρπών της ελιάς για την απόκτηση ελαιολάδου και πυρηνελαίου. Πηγή: Gandul-Rojas et al.,

2016

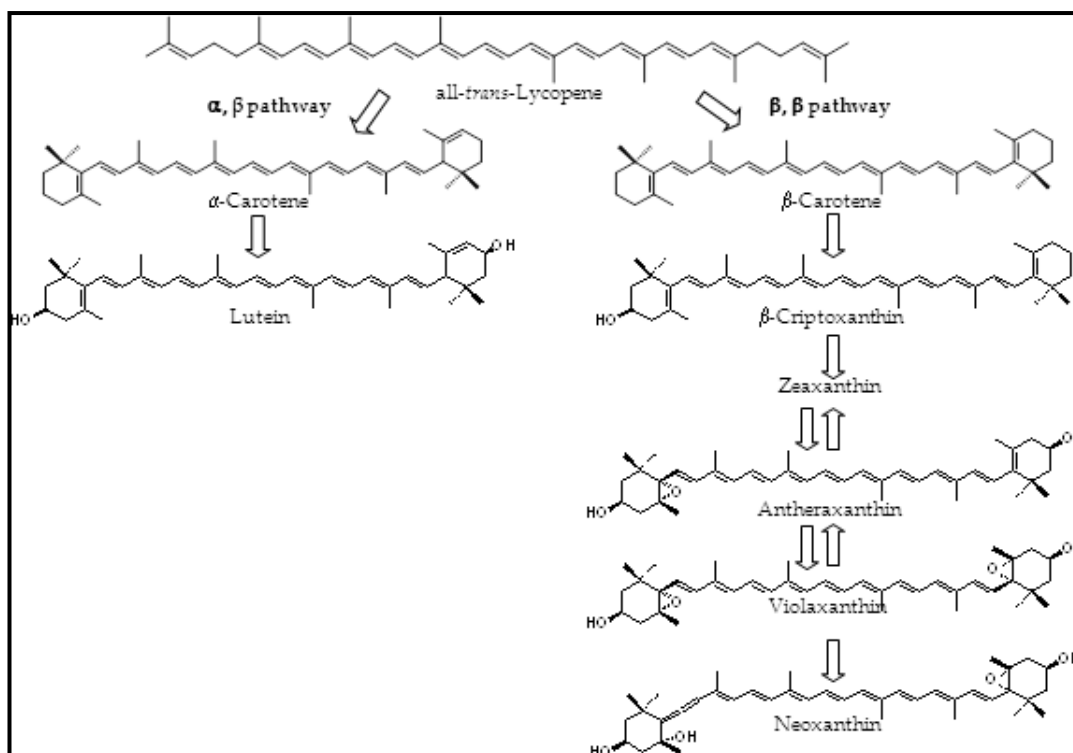
Το χρώμα λοιπόν του παρθένου ελαιολάδου είναι αποτέλεσμα των πράσινων και κίτρινων αποχρώσεων, που οφείλονται στην παρουσία χλωροφυλλών και καροτενοειδών. Επηρεάζεται από την ποικιλία της ελιάς, τον βαθμό ωρίμανσης, τη γεωγραφική ζώνη, το σύστημα παραλαβής και τις συνθήκες αποθήκευσης. Μπορεί, λοιπόν, να θεωρηθεί ως δείκτης ποιότητας, αν και δεν υπάρχει τυποποιημένη μέθοδος για τη μέτρησή του. Οι χλωροφύλλες συναντώνται κυρίως ως φαιοφυτίνες, με τη φαιοφυτίνη-α να κυριαρχεί. Η παρουσία της φαιοφυτίνης σχετίζεται με τις συνθήκες επεξεργασίας κατά την ελαιοποίηση (άλεση, θέρμανση της ελαιοζύμης), τη διάρκεια της αποθήκευσης, τις τυχόν ενζυμικές δράσεις. Οι χειρισμοί και η διάρκεια της

αποθήκευσης προκαλούν περαιτέρω μεταβολές στο περιεχόμενο φαιοφυτίνης-α. Έχει αναφερθεί η παρουσία προϊόντων αποικοδόμησης της φαιοφυτίνης, όπως επιμερή, πυρομορφές και αλλομερή. Η χλωροφύλλη-α μπορεί να βρεθεί μόνο σε έλαια που έχουν παραχθεί πρόσφατα (Gandul-Rojas et al., 2016) (Εικόνα 2.17).



Εικόνα 2.17. Παράγωγα χλωροφύλλης που υπάρχουν στον καρπό της ελιάς. Το διακεκομμένο πλαίσιο δείχνει τις κύριες χρωστικές. Πηγή: Gandul-Rojas et al., 2016

Τα κύρια καροτενοειδή του ελαιολάδου είναι η λουτεΐνη και το β-καροτένιο. Η παρουσία τους στο ελαιόλαδο είναι στενά συνδεδεμένη με αυτή των χλωροφυλλών και επηρεάζεται από τους ίδιους παράγοντες. Η αναλογία μεταξύ των δύο κύριων καροτενοειδών φαίνεται να εξαρτάται από την ποικιλία της ελιάς. Στο κλάσμα των καροτενοειδών μπορεί επίσης να υπάρχουν και αρκετές ξανθοφύλλες (βιλαξανθίνη, νεοξανθίνη, λουτεξανθίνη, ανθεραξανθίνη, μετατοξανθίνη και β-κρυπτοξανθίνη). Η συνολική περιεκτικότητα σε καροτενοειδή κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 2 και 20 mg/kg (Gandul-Rojas et al., 2016) (Εικόνα 2.18).



Εικόνα 2.18. Η βιοσυνθετική οδός των καροτενοειδών που εμφανίζεται στον καρπό της ελιάς. Πηγή: Gandul-Rojas et al., 2016

### 2.2.16. Πτητικές οργανικές ενώσεις

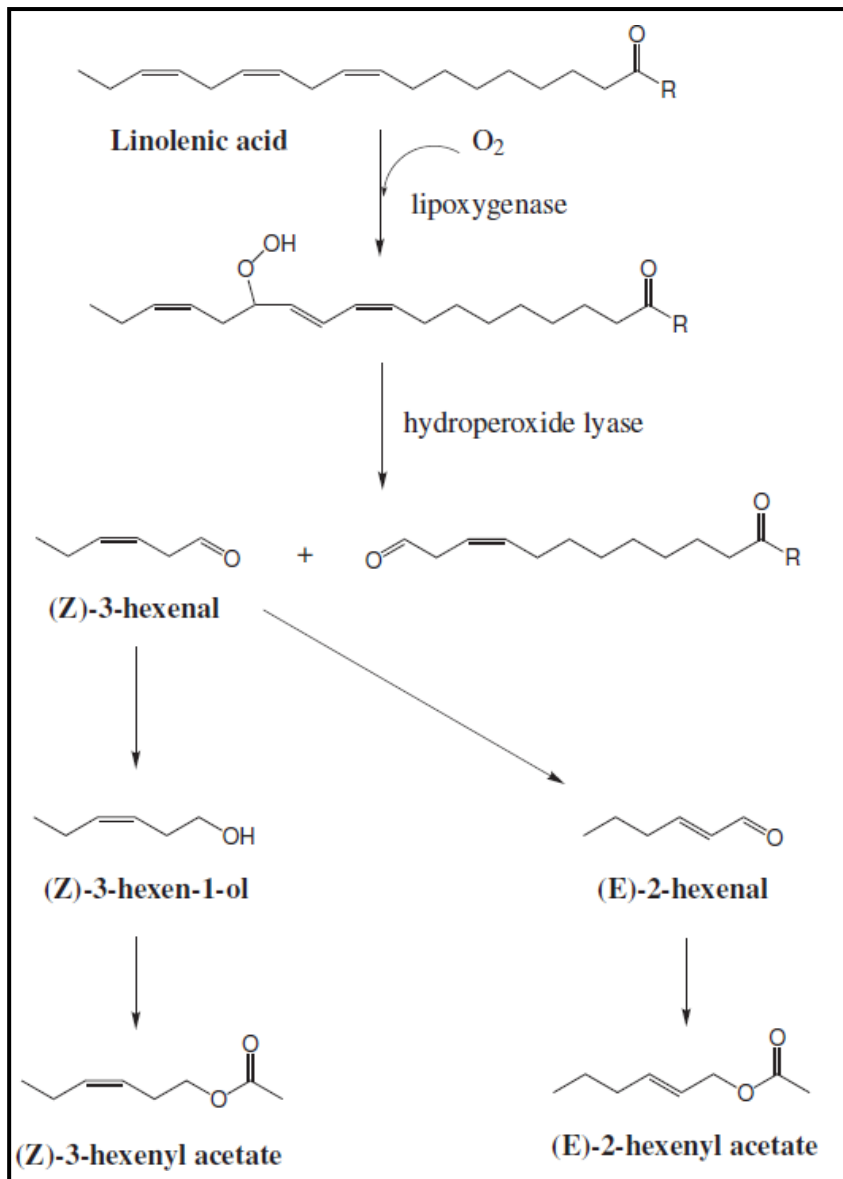
Η ιδιαίτερη γεύση και το άρωμα των καλής ποιότητας παρθένων ελαιολάδων οφείλονται εν μέρει σε σύνθετες φαινόλες, που έχουν πικρή γεύση, και σε πτητικές ενώσεις, που παράγονται κατά την ελαιοποίηση και κυρίως κατά τη διάρκεια των σταδίων άλεσης και μάλαξης μέσω της δράσης ενδογενών ενζύμων τα οποία επηρεάζουν τη σχέση μεταξύ των πτητικών και των φαινολικών συστατικών του παρθένου ελαιολάδου (Boskou, 2006).

Στο κλάσμα των πτητικών συστατικών του παρθένου ελαιολάδου έχουν ταυτοποιηθεί περίπου διακόσιες ογδόντα ενώσεις. Πρόκειται για υδρογονάνθρακες (περισσότερες από 80 ενώσεις), αλδεϋδες (44 ενώσεις), κετόνες (26 ενώσεις), οξέα (13 ενώσεις), εστέρες (55 ενώσεις), αιθέρες (5 ενώσεις), παράγωγα θειοφαινίου (5 ενώσεις), πυρανόνες (1 ένωση), θειόλες (1 ένωση) και πυραζίνες (1 ένωση). Από αυτόν μεγάλο αριθμό ενώσεων, μόνο 67 βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από το κατώφλι ανίχνευσης της οσμής τους, συμβάλλοντας στο άρωμα του παρθένου ελαιολάδου, ενώ περίπου είκοσι από αυτές τις ενώσεις ανιχνεύονται στα μειονεκτικά παρθένα ελαιόλαδα. Το ελαιόλαδο που λαμβάνεται από υγιείς



ελαιοκάρπους, συλλέγεται στο σωστό στάδιο ωρίμανσης και παραλαμβάνεται με κατάλληλες τεχνικές εκχύλισης, περιέχει κυρίως πτητικά συστατικά που προέρχονται από την ενζυμική μετατροπή του λινελαϊκού και του λινολενικού οξέος μέσω της οδού της λιποξυγενάσης. Σε μεγαλύτερη αφθονία υπάρχουν η εξανάλη, η (E)-2-εξανάλη, η (Z)-3-εξανάλη, η εξαν-1-όλη, η (Z)-3-εξεν-1-όλη, ο οξικός εξυλεστέρας και ο (Z)-3-οξικός εξενυλεστέρας. Αυτά τα πτητικά συστατικά θεωρούνται υπεύθυνα για τις χλωώδεις και φρουτώδεις νότες του αρώματος του παρθένου ελαιολάδου. Άλλες πτητικές ενώσεις, όπως αλδεΐδες, κετόνες και αλκοόλες με 5 άτομα C που προκύπτουν από αντιδράσεις διάσπασης του 13- υδροϋπεροξειδίου του λινολενικού οξέος, συνήθως υπάρχουν σε επίπεδα χαμηλότερα από το όριο αντίληψης της οσμής τους. Ο σχηματισμός αυτών των πτητικών ενώσεων με πέντε και έξι άτομα άνθρακα επηρεάζεται από την ποικιλία, το βαθμό ωρίμανσης των καρπών, το χρόνο που περνά από τη συλλογή του ελαιοκάρπου έως την ελαιοποίηση και την εφαρμοζόμενη τεχνολογία (Boskou, 2006).

Η Εικόνα 2.19 δείχνει την προέλευση ορισμένων σημαντικών πτητικών ενώσεων από το λινολενικό οξύ μέσω ενζυματικών αντιδράσεων μέσω της οδού της λιποξυγενάσης. Υπάρχουν πολλές πτητικές ενώσεις στο ελαιόλαδο που δεν είναι προϊόντα της οδού λιποξυγενάσης - μερικά σχηματίζονται από οξείδωση, μερικά από τη ζύμωση και από άλλες διεργασίες (Sánchez & Harwood, 2002).



Εικόνα 2.19. Πτητικά προϊόντα που προέρχονται από λινολενικό οξύ μέσω της οδού λιποξυγενάσης στις ελιές. Πηγή: Sánchez & Harwood, 2002

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>Ο</sup> ΜΑΛΑΞΗ ΕΛΑΙΟΖΥΜΗΣ

Το στάδιο της μάλαξης τα τελευταία χρόνια έχει αναγνωριστεί ως ένα από τα πιο κρίσιμα σημεία στη διαδικασία μηχανικής εξαγωγής ελαιολάδου και ο σχεδιασμός της μηχανής μάλαξης 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. Συνθήκες μάλαξης, όπως ο χρόνος, η θερμοκρασία και η σύνθεση της ατμόσφαιρας σε επαφή με την ελαιοζύμη, μπορούν να επηρεάσουν τη δραστηριότητα των ενζύμων που είναι υπεύθυνα για τις διατροφικές και οργανοληπτικές ιδιότητες του προϊόντος.

### 3.1. Μηχανές μάλαξης: από τις παραδοσιακές στις νεότερες μηχανές

Παραδοσιακά, η μάλαξη πραγματοποιείται 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 μηχανές μάλαξης μπορούν να ταξινομηθούν σε οριζόντιους και κατακόρυφους αναμκτήρες, αν και, με βάση τεχνικούς και οικονομικούς λόγους, οι οριζόντιοι αναμκτήρες χρησιμοποιούνται πιο συχνά (Cini et al., 2006; Migliorini et al., 2008).

Τα τοιχώματα των δεξαμενών μάλαξης είναι κοίλα επιτρέποντας στο ζεστό νερό να ρέει μέσα από αυτά τα jackets για να θερμανθεί η ελαιοζύμη. Η ελαιοζύμη αναδεύεται συνεχώς σε ελεγχόμενη θερμοκρασία. Μόλις ολοκληρωθεί η διαδικασία μάλαξης, η ελαιοζύμη αφαιρείται από τον πυθμένα της δεξαμενής μέσω αντλίας που τροφοδοτεί την ελαιοζύμη σε φυγόκεντρο ντεκάντερ για μετέπειτα επεξεργασία (Amirante & Catalano, 1995).

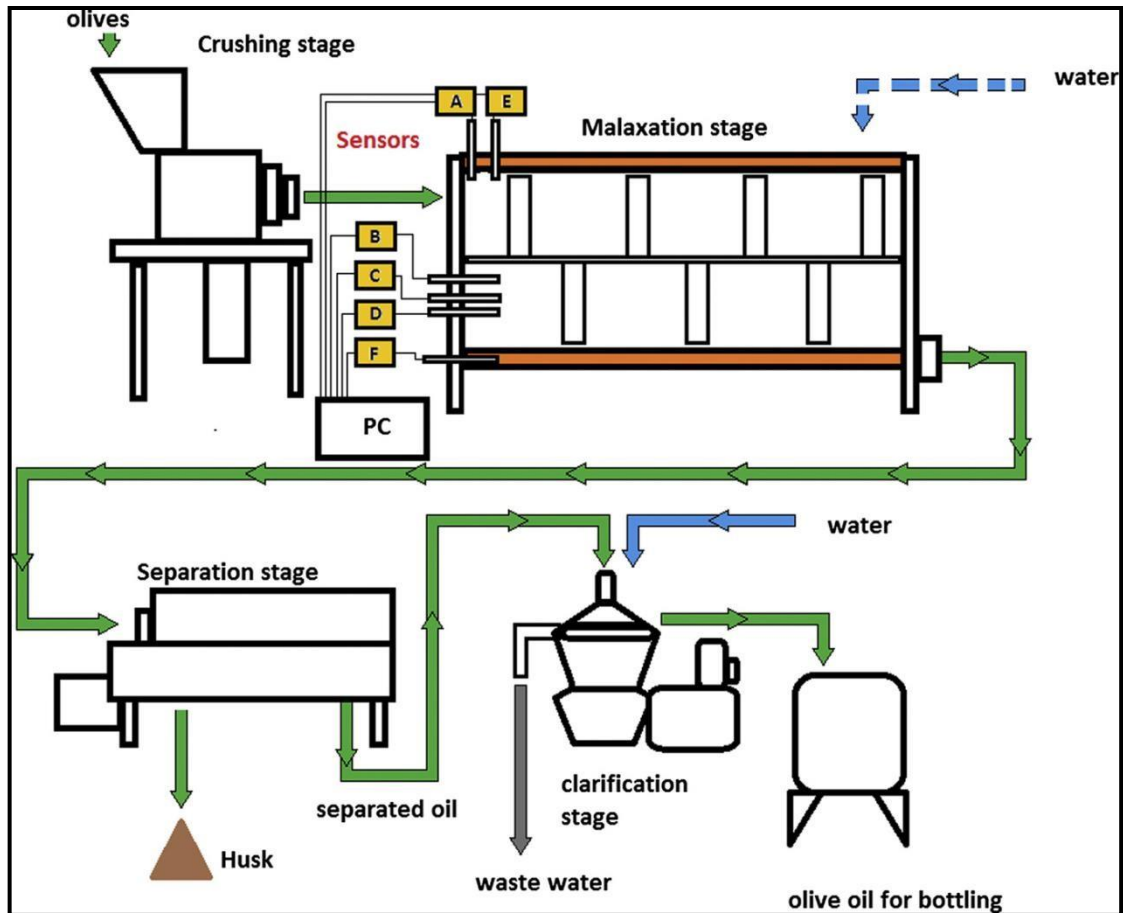
Για πολλά χρόνια, το μηχάνημα μάλαξης χαρακτηριζόταν κυρίως από ένα σχήμα λίκνου και ένα μη στεγανό σύστημα αποτελούμενο από μια σχάρα από ανοξείδωτο ατσάλι. Οι Amirante et al. (2006), διαπίστωσαν ότι αυτός ο τύπος μηχανής προκάλεσε σημαντική απώλεια φαινολικών και πτητικών ενώσεων. Στην πραγματικότητα, λόγω των οπών της άνω σχάρας, οι πτητικές ενώσεις διασκορπίστηκαν στον αέρα πάνω από τη δεξαμενή και, ταυτόχρονα, οι φαινολικές ενώσεις οξειδώθηκαν σε επαφή με τον αέρα.

Πρόσφατα, δημιουργήθηκε ένας καινοτόμος μαλακτήρας (Amirante, Clodoveo, Leone, & Tamborrino, 2009a, 2009b). Αυτό το νέο μηχάνημα έχει αναπτυχθεί για τη βελτίωση της επιφάνειας μεταφοράς θερμότητας προκειμένου να μειωθεί ο χρόνος μάλαξης (Mt). Αυτή η πτυχή είναι σχετική, επειδή το βήμα μάλαξης είναι η μόνη ασυνεχής φάση σε μια διαδικασία συνεχούς εξαγωγής. Στην πραγματικότητα, σε αυτό το νέο μαλακτήρα, η επιφάνεια θέρμανσης ανά μονάδα όγκου είναι 35% μεγαλύτερη από τα κανονικά μηχανήματα. Το παραδοσιακό σχήμα λίκνου των μηχανών μάλαξης προκαλεί ένα μεσοδιάστημα για τη ροή του νερού θέρμανσης που καλύπτει μόνο τα 3/4 της ελαιοζύμης. Το νέο μοντέλο έχει σχεδιαστεί ειδικά με ένα κυλινδρικό περίβλημα που καλύπτει ολόκληρη την εσωτερική επιφάνεια της δεξαμενής, πράγμα που σημαίνει ότι η ελαιοζύμη μπορεί να μεταφερθεί και να διατηρηθεί στην επιθυμητή θερμοκρασία γρηγορότερα και πιο αποτελεσματικά μέσω ενός θερμορυθμιστή που ελέγχει τη θερμοκρασία του νερού και τον ρυθμό ροής στα τοιχώματα του περιβλήματος. Ένα νέο σετ πτερυγίων παρέχει μια αμφίδρομη ώθηση στην ελαιοζύμη, η οποία την κάνει να περιστρέφεται και φέρνει συνεχώς νέα τμήματα ελαιοζύμης σε επαφή με τα θερμαινόμενα τοιχώματα θέρμανσης. Το ερμητικό κλείσιμο εξασφαλίζει τέλειο έλεγχο της ατμόσφαιρας που έρχεται σε επαφή με την ελαιοζύμη στο μηχάνημα μάλαξης μέσω βαλβίδων για επεξεργασία αδρανούς αερίου (άζωτο ή αργό). Η χρήση αργού ή αζώτου μειώνει περαιτέρω τις αρνητικές επιπτώσεις που προκαλούνται από την παρατεταμένη επαφή της ελαιοζύμης με το οξυγόνο και επιτρέπει την επέκταση του χρόνου μάλαξης χωρίς να καταστρέψει το παραγόμενο λάδι.

Προκειμένου να αποσαφηνιστεί η επίδραση όλων των συνθηκών μάλαξης στο ελαιόλαδο, παρουσιάζεται ένα πρωτότυπο σχέδιο του νέου μηχανήματος μάλαξης το οποίο σχεδιάστηκε από τους Amirante et al. (2009b) (Εικ.3.1). Αυτό το μηχάνημα μάλαξης είναι εξοπλισμένο με ένα σύνολο αισθητήρων που είναι χρήσιμοι για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του νερού στο θερμαντικό χιτώνιο, της θερμοκρασίας της ελαιοζύμης, του ιξώδους της πάστας ελιάς, της συγκέντρωσης οξυγόνου στο χώρο πάνω από τη μάζα (headspace) της δεξαμενής και μέσα στην ελαιοζύμη και επίσης της αύξησης του CO<sub>2</sub> στο χώρο πάνω από τη μάζα (headspace) του αναμίκτη.

Η αποτελεσματικότητα της μάλαξης εξαρτάται από τα ρεολογικά χαρακτηριστικά της ελαιοζύμης και από τις τεχνολογικές παραμέτρους λειτουργίας, όπως ο χρόνος, η

θερμοκρασία και η ατμόσφαιρα της μάλαξης, και τελικά η χρήση τεχνολογικών πρόσθετων.



Εικόνα 3.1. Σχέδιο της γραμμής επεξεργασίας ελαιολάδου εξοπλισμένο με το πρωτότυπο της καινοτόμου μηχανής μάλαξης. Ο μαλακτήρας είναι εξοπλισμένος με ένα σύνολο αισθητήρων που είναι χρήσιμοι για τη μέτρηση της συγκέντρωσης οξυγόνου στον χώρο πάνω από τη μάζα της δεξαμενής (A) και στο εσωτερικό της ελαιοζύμης (B), της θερμοκρασίας της ελαιοζύμης (C), του ιξώδους της ελαιοζύμης (D), την αύξηση του CO<sub>2</sub> στο χώρο πάνω από τη μάζα του μαλακτήρα (E) και επίσης τη θερμοκρασία του νερού στο θερμαντικό κάλυμμα (F). Όλοι οι αισθητήρες συνδέονται με έναν προσωπικό υπολογιστή (PC) για την απόκτηση των δεδομένων.

Πηγή: Clodoveo, 2012

## 3.2. Επίδραση του Χρόνου Μάλαξης: επιπτώσεις στην απόδοση και την ποιότητα του ελαιόλαδου

### 3.2.1. Απόδοση εκχύλισης ελαιολάδου

Η περιεκτικότητα σε λάδι ποικίλλει ανάλογα με την ποικιλία από λιγότερο από 10% έως περίπου 30%. Γενικά, η απόδοση ελαιολάδου αναφέρεται στην ποσότητα λαδιού που μπορεί να προέρχεται από 100 κιλά επεξεργασμένων ελιών. Αντιπροσωπεύεται συνήθως ως % (π.χ. 16-18% κατά βάρος ελιές). Αυτός ο δείκτης ονομάζεται συνήθως "απόδοση εξαγωγής" (Bordons & Nunez-Reyesa, 2008) και προφανώς πρέπει να είναι όσο το δυνατόν υψηλότερος.

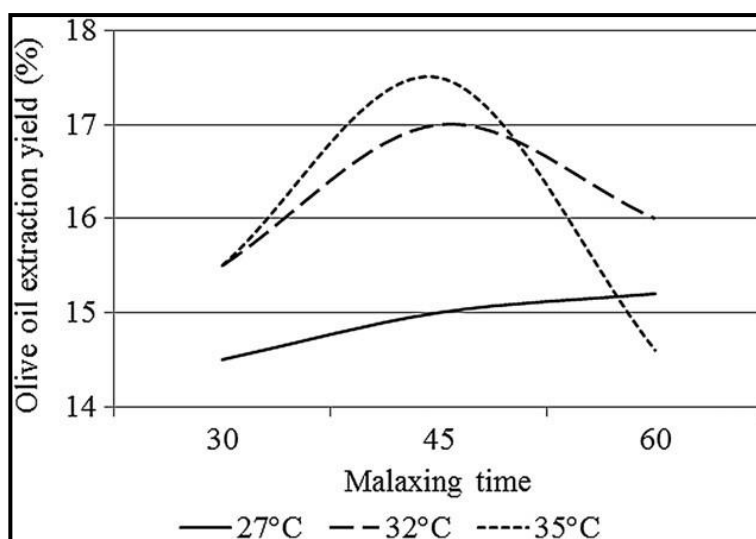
Αντίθετα, η «εκχυλισιμότητα» έχει οριστεί (Hermoso Fernandez et al., 1998) ως το ποσοστό του ελαιολάδου που εξάγεται από τη συνολική περιεκτικότητα σε ελαιόλαδο των καρπών (βάσει νωπού υλικού). Ο "δείκτης εκχυλισιμότητας" (EI) υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τον τύπο:

$$EI = \frac{W_{oil}}{W_{olives} * F} * 100$$

Όπου, το  $W_{oil}$  (kg) είναι η μάζα του εκχυλισμένου ελαίου,  $W_{olives}$  (kg) η μάζα της ελαιοζύμης και το  $F$  (%) είναι η περιεκτικότητα σε καρπούς (φρέσκο βάρος) (προσδιορίζεται με τη μέθοδο Soxhlet). Αυτή η παράμετρος λαμβάνει έμμεσα υπόψη την περιεκτικότητα σε έλαια που χάνονται στα υποπροϊόντα.

Το πόσο εύκολη ή δύσκολη είναι η εκχύλιση ελαιολάδου, έχει συνδεθεί με την ποικιλία της ελιάς και τις εποχιακές συνθήκες, όπως το επίπεδο άρδευσης, ο χρόνος συγκομιδής, ο τύπος και η ποσότητα του λιπάσματος που χρησιμοποιείται, η ποσότητα των ελιών ανά δέντρο ή υψηλή συχνότητα καρπών που προσβάλλονται από παράσιτα (για παράδειγμα, λόγω *Bractocera oleae*) ή φυσιολογικές ασθένειες (για παράδειγμα, λόγω κρουοτραυματισμών) (Cruz, Yousfi, Perez, Mariscal, & Garcia, 2007). Η μάλαξη της ελαιοζύμης είναι ένα σημαντικό βήμα της επεξεργασίας της ελιάς, καθώς παράγει καλές αποδόσεις εκχύλισης λαδιού. Στην πραγματικότητα, η αύξηση του χρόνου μάλαξης, γενικά, βελτιώνει την απόδοση εκχύλισης λαδιού. Λαμβάνοντας υπόψη αυτήν την οικονομική παράμετρο, οι χειριστές τείνουν να

αυξάνουν το χρόνο μάλαξης. Ο μέσος όρος του χρόνου μάλαξης που χρησιμοποιείται κυμαίνεται από 45 έως 60 λεπτά ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της ελιάς. Πολλοί συγγραφείς μελέτησαν την επίδραση του χρόνου μάλαξης στην απόδοση εξαγωγής ελαιολάδου (Aguilera et al., 2010; Hermoso Fernandez et al., 1998; Kalua et al., 2007). Γενικά, η απόδοση εκχύλισης λαδιού αυξάνεται με τον αύξηση του χρόνου μάλαξης της ελαιοζύμης. Ωστόσο, η αύξηση του χρόνου μάλαξης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση ορισμένων θρεπτικών χαρακτηριστικών του ελαιολάδου εάν η ατμόσφαιρα στο χώρο πάνω από τη μάζα του μαλακτήρα περιέχει οξυγόνο. Οι Amirante et al. (2001) μελέτησαν την επίδραση του χρόνου (30, 45 και 60 λεπτά) σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (27, 32 και 35° C) στις αποδόσεις εκχύλισης ελαιολάδου. Οι καμπύλες της απόδοσης εκχύλισης ως συνάρτηση του χρόνου μάλαξης, και για τις τρεις θερμοκρασίες μάλαξης, είχαν κατανομή σε σχήμα καμπάνας (Εικόνα 3.2.). Αυτά τα διαγράμματα δείχνουν, ότι αρχικά η αύξηση του χρόνου μάλαξης βελτιώνει την απόδοση εκχύλισης λόγω της δράσης ενδογενών ενζύμων ικανών να αποικοδομήσουν τα φέροντα ελαιούχα κύτταρα τοιχώματος που αποφεύγουν τη σύνθλιψη. Μετά την επίτευξη της μέγιστης τιμής, η καμπύλη της απόδοσης εκχύλισης μειώνεται σε σχέση με την αύξηση του χρόνου μάλαξης λόγω του σχηματισμού γαλακτώματος εξαιτίας της δράσης ανάμιξης. Αυτά τα ευρήματα ήταν σύμφωνα με τους Ranalli et al. (2003) που ανέφεραν μείωση των αποδόσεων λαδιού με χρόνο από 60 σε 75 λεπτά.



Εικόνα 3.2. Επίδραση του χρόνου μάλαξης (30, 45 και 60 λεπτά) σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (27, 32 και 35°C) στις αποδόσεις εκχύλισης ελαιολάδου (kg λαδιού / kg ελιών \* 100). Πηγή: Amirante et al., 2001

### **3.2.2. Εμπορικές ποιοτικές παράμετροι**

Οι εμπορικές ποιοτικές παράμετροι του ελαιόλαδου, όπως ελεύθερα λιπαρά οξέα, τιμή υπεροξειδίου και συγκεκριμένες φασματοφωτομετρικές απορροφήσεις στην περιοχή UV δεν άλλαξαν όταν αυξήθηκε ο χρόνος μάλαξης της ελαιοζύμης (Ranalli et al., 2003).

### **3.2.3. Πολυφαινόλη**

Η σημασία του ελαιόλαδου αποδίδεται κυρίως στην περιεκτικότητά του σε φαινολικές ενώσεις (PC), οι οποίες δρουν ως φυσικά αντιοξειδωτικά και μπορούν να συμβάλουν στην πρόληψη αρκετών ανθρώπινων ασθενειών (Bendini et al., 2007). Οι φαινολικές ενώσεις είναι επίσης υπεύθυνες για τη διάρκεια ζωής των λαδιών (Angerosa et al., 2001) και για την τυπική πικρή γεύση τους.

Το φαινολικό κλάσμα του ελαιόλαδου αποτελείται από ένα ετερογενές μείγμα ενώσεων. Οι φαινολικές ενώσεις, που απελευθερώνονται ή σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των ελιών, κατανέμονται μεταξύ του νερού (περίπου το 53% της διαθέσιμης δεξαμενής αντιοξειδωτικών στους καρπούς της ελιάς) και των φάσεων ελαίου (1-2%). Ένα άλλο μέρος των φαινολικών (περίπου 45%) παγιδεύεται στη στερεά φάση (pomace) (Rodis, Karathanos, & Mantzavinou, 2002). Η κατανομή της απελευθερούμενης ποσότητας των φαινολικών ενώσεων μεταξύ νερού και ελαίου εξαρτάται από τη διαλυτότητά τους σε αυτές τις δύο φάσεις. Κατά συνέπεια, μόνο ένα κλάσμα των φαινολικών μπαίνει στη φάση του ελαίου. Γενικά, η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων στο ελαιόλαδο κυμαίνεται από 50 έως 1000 mg / g ελαίου ανάλογα με την ποικιλία του ελαιόλαδου. Οι φαινολικές ενώσεις περιέχονται στο ενδοκυτταρικό έλαιο και η μάλαξη είναι το βήμα της εξαγωγής λαδιού που τροποποιεί ιδιαίτερα την ποιοτική και ποσοτική τους σύνθεση (Servili et al., 2004). Το 2009, οι Gomez-Rico et al. (2009) διαπίστωσαν ότι ο χρόνος μάλαξης επηρεάζει περισσότερο τη σύνθεση φαινόλης της ελαιοζύμης από το αντίστοιχο ελαιόλαδο. Οι φαινολικές ενώσεις σε ελαιόλαδο που εξάγεται χρησιμοποιώντας μια βιομηχανική μονάδα επηρεάζεται πολύ περισσότερο από τη θερμοκρασία μάλαξης απ' ό,τι από το χρόνο μάλαξης. Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν από τους Angerosa et al. (2001).



### **3.2.4. Οξειδωτική σταθερότητα**

Μια σημαντική απαίτηση, η οποία δεν αναφέρεται στους κανονισμούς, είναι η σταθερότητα στην αυτόματη οξείδωση του ελαιολάδου, η οποία συνήθως αξιολογείται χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Rancimat. Αυτή η μέθοδος παρέχει το χρόνο επαγωγής για την αποσύνθεση των υδροϋπεροξειδίων, που παράγονται από την οξείδωση του ελαίου. Οι Lercker et al. (1999) μελέτησαν την αλληλεπίδραση μεταξύ του χρόνου μάλαξης της ελαιοζύμης και της οξειδωτικής σταθερότητας του ελαιολάδου. Με βάση την εμπειρία τους και προκειμένου να αυξήσουν τις αποδόσεις εκχύλισης λαδιού, οι χειριστές τείνουν συχνά να αυξάνουν το χρόνο μάλαξης που μειώνει τη διάρκεια ζωής των λαδιών. Στην πραγματικότητα, η δοκιμή σταθερότητας Rancimat των ελαίων που εξήχθησαν από την ελαιοζύμη σε αυξανόμενο χρόνο μάλαξης δίνει ενδείξεις για προοδευτικό μειωμένο χρόνο επαγωγής.

### **3.2.5. Πτητικές ενώσεις**

Η πτητική σύνθεση του ελαιολάδου σχετίζεται στενά με τις αισθητηριακές ιδιότητες και η αισθητηριακή ποιότητα παίζει σημαντικό ρόλο στην κατεύθυνση της προτίμησης των καταναλωτών. Αλλαγές στο περιεχόμενο των πτητικών ενώσεων μπορούν να τροποποιήσουν σημαντικά τις οσφρητικές αντιλήψεις. Οι πτητικές ενώσεις στο ελαιολάδο δεν προέρχονται από τον καρπό, αυτόν καθαυτό αλλά σχηματίζονται κατά την επεξεργασία (Sanchez & Salas, 2000). Οι περισσότερες από αυτές τις αρωματικές πτητικές ενώσεις σχηματίζονται μέσω της δράσης των ενζύμων που απελευθερώνονται όταν ο καρπός συνθλίβεται και συνεχίζουν να σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της μάλαξης. Η παραγωγή πτητικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας λαδιού, περιλαμβάνει πολλές διαφορετικές οδούς, ιδιαίτερα την οδό λιποξυγενάσης (Kalua et al., 2007). Οι λιποξυγενάσες, μετά την απελευθέρωσή τους λόγω κυτταρικής διαταραχής των καρπών, ενεργοποιούνται αμέσως και μετατρέπουν τα ακόρεστα λιπαρά οξέα, λινολενικό και λινολεϊκό οξύ, σε ενώσεις C6 και C5 που συμβάλλουν στις χλωώδεις και φρουτώδεις νότες (Angerosa et al., 2001). Οι Angerosa et al. (2001) παρατήρησαν μια συσσώρευση πτητικών ενώσεων C6 και C5 με την παράταση του χρόνου μάλαξης, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε. Με την αξιολόγηση της επίδρασης του χρόνου μάλαξης στην πτητική σύνθεση, θα μπορούσε να παρατηρηθεί ότι η παραγωγή Hexanal, ενός από

τους σημαντικότερους συντελεστές της γεύσης του ελαιολάδου, φαινόταν κυρίως να προωθείται από την παράταση του χρόνου μάλαξης.

### **3.3. Επίδραση της Θερμοκρασίας Μάλαξης: επιπτώσεις στην απόδοση και την ποιότητα ελαιολάδου**

Η ποιότητα του ελαιολάδου εξαρτάται τόσο από το χρόνο μάλαξης όσο και από τη θερμοκρασία μάλαξης. Η θερμοκρασία μάλαξης έχει μεγάλη επίδραση στην απόδοση της διαδικασίας καθώς τα σταγονίδια λαδιού ομαδοποιούνται λόγω της μείωσης του ιξώδους του λαδιού (Ranalli et al., 2001). Ωστόσο, σε μεγάλες θερμοκρασίες μπορεί να παρατηρηθούν ανεπιθύμητες ενέργειες: απώλεια φαινολικών ενώσεων, απώλεια πτητικών ενώσεων που είναι υπεύθυνες για τη γεύση και το άρωμα του λαδιού και επιταχύνει την οξειδωτική διαδικασία.

#### **3.3.1. Απόδοση εκχύλισης λαδιού**

Η αύξηση της θερμοκρασίας μάλαξης αυξάνει τις αποδόσεις εκχύλισης (Aguilera et al. 2010; Inarejos-Garcia et al., 2009), ειδικά όταν η ελαιοζύμη δεν είναι διαχειρίσιμη. Ωστόσο, οι Ranalli et al. (2001) πρότεινε ότι η αύξηση θερμοκρασίας δεν πρέπει να είναι υψηλότερη από 30°C. Στην πραγματικότητα, σε αυτό το επίπεδο θερμοκρασίας ελαιοζύμης, ελήφθησαν καλές αποδόσεις εκχύλισης ελαίου χωρίς ουσιαστική τροποποίηση της σύνθεσης των αναλυτικών κλασμάτων ελαίου. Αλλά στους 35°C υπήρχε μια λογική μείωση της συνολικής ποιότητας σύνθεσης του λαδιού, χωρίς επίτευξη σημαντικών αυξήσεων στην απόδοση του λαδιού. Επιπλέον, η μάλαξη στους 45°C είχε σημαντικά χαμηλότερες αποδόσεις σε σύγκριση με άλλες θερμοκρασίες (15, 30°C), κάτι που μπορεί να οφείλεται στην αλλαγή της ρεολογίας της ελαιοζύμης και στις αυξημένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ λιπιδίων, πρωτεϊνών και υδατανθράκων, με αποκορύφωμα την παγίδευση λαδιού στην ελαιοζύμη (Kalua et al., 2007).

#### **3.3.2. Εμπορικές ποιοτικές παράμετροι**

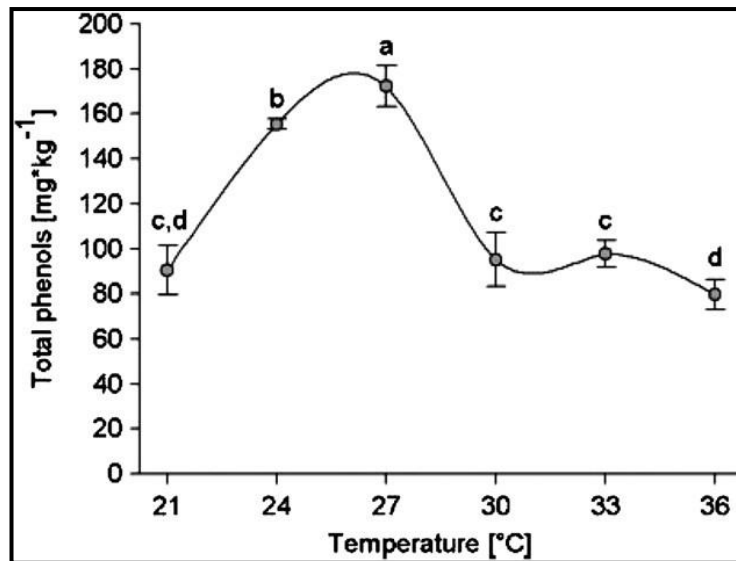
Όταν η θερμοκρασία μάλαξης αυξηθεί από τους 30°C σε 35°C υπάρχει αύξηση της δραστηριότητας των ενζύμων λιπάσης (υπεύθυνη για την αύξηση της ελεύθερης οξύτητας) και εντατικοποίηση των πρωτογενών διεργασιών οξείδωσης (υπεύθυνη για την αύξηση των τιμών του δείκτη k232 και του υπεροξειδίου) και τις δευτερεύουσες

διεργασίες οξειδωσης (υπεύθυνες για την αύξηση των τιμών του δείκτη k270 και του καρβονυλίου) (Ranalli et al., 2001).

### **3.3.3. Πολυφαινόλες**

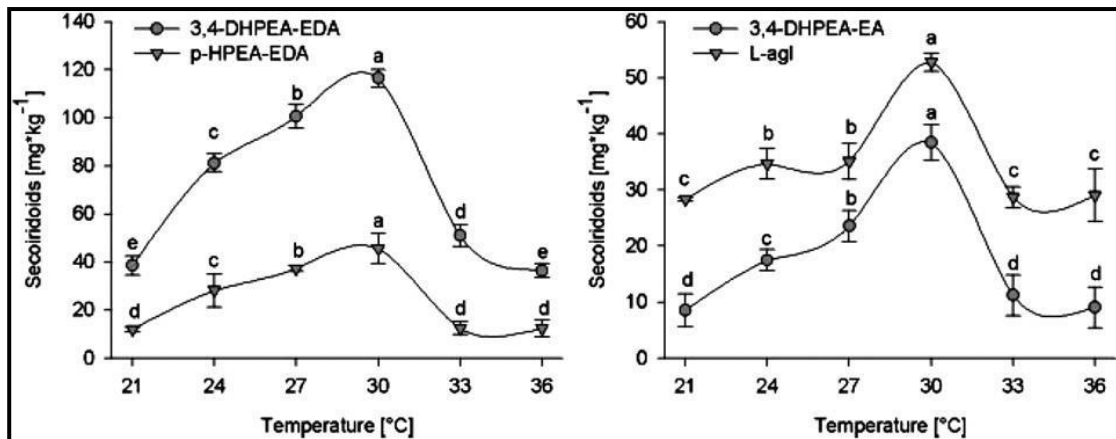
Οι φαινολικές ενώσεις στο ελαιόλαδο επηρεάζονται έντονα από τη θερμοκρασία μάλαξης. Η επίδραση της θερμοκρασίας μάλαξης (Angerosa et al., 2001; Kalua et al., 2006; Lercker et al., 1999; Parenti & Spugnoli, 2002; Parenti et al., 2008; Ranalli et al., 2001; Servili et al., 2003b) σχετικά με τη συνολική ποιότητα του ελαιολάδου διερευνήθηκε ευρέως, αλλά έχουν αναφερθεί αντίθετα αποτελέσματα σχετικά με τις επιδράσεις της θερμοκρασίας μάλαξης στη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων. Αρκετοί συγγραφείς βρήκαν περισσότερες φαινολικές ενώσεις στο ελαιόλαδο όταν αυξήθηκε η θερμοκρασία (Boselli et al., 2009; Parenti et al., 2000), ενώ άλλοι βρήκαν μια αντίστροφη σχέση μεταξύ συγκέντρωσης ενώσεων και της θερμοκρασίας μάλαξης (Angerosa et al., 2001; Servili et al., 2003b).

Οι Kalua et al. (2007) παρατήρησαν χαμηλές συγκεντρώσεις φαινολικών ενώσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Πιθανώς ο σχηματισμός συγκεκριμένων φαινολικών ενώσεων μπορεί να περιλαμβάνει διάσπαση δεσμών για την απελευθέρωση φαινολικών ενώσεων που συνδέονται με άλλα μόρια στον καρπό της ελιάς. Οι Ranalli et al. (2001) παρατήρησαν ότι η συγκέντρωση σε φαινολικές ενώσεις των ελαίων αυξήθηκε με την αύξηση των επιπέδων της θερμοκρασίας μάλαξης της ελαιοζύμης. Προφανώς, υπήρχε μια αυξανόμενη απελευθέρωση φαινολικών ενώσεων (από τον φυτικό ιστό), η οποία κατά συνέπεια διασπάστηκε σε αυξανόμενες ποσότητες στη φάση ελαίου. Η αύξηση των φαινολικών ενώσεων ήταν πιο σημαντική όταν η θερμοκρασία μάλαξης αυξήθηκε από 25 σε 30°C. Ωστόσο, οι φαινολικές ενώσεις του λαδιού δεν αυξήθηκαν όταν η θερμοκρασία μάλαξης αυξήθηκε από 30 σε 35°C. Αυτές οι παρατηρήσεις είναι σύμφωνες με τους Parenti et al. (2008) που κατέγραψαν την τάση των συνολικών φαινολικών ενώσεων (με χρωματομετρική μέθοδο) σε σχέση με τη θερμοκρασία μάλαξης (Εικόνα 3.3).



Εικόνα 3.3. Η τάση των συνολικών φαινολικών ενώσεων (χρωματομετρική μέθοδος) σε σχέση με τη θερμοκρασία μάλαξης. Πηγή: Parenti et al., 2008

Δημιουργήθηκε καμπύλη σε σχήμα καμπάνας με μέγιστο τους 27°C. Για υψηλότερες θερμοκρασίες, παρατηρήθηκε προοδευτική μείωση, έτσι ώστε η συνολική ποσότητα των φαινολικών ενώσεων να φαίνεται να επηρεάζεται αρνητικά από τη θερμοκρασία μάλαξης στο εύρος των 30-36°C. Μια παρόμοια τάση παρατηρήθηκε για τις ενώσεις σεκοϊριδοειδούς (Εικόνα 3.4). Όπως φαίνεται στην εικόνα 2.4. καταγράφηκε περίπου η ίδια τάση για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις, δηλαδή μια σχεδόν γραμμική αύξηση των συγκεντρώσεων με την αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 30°C, ακολουθούμενη από μια σημαντική μείωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες (33–36° C). Είναι πιθανό ότι στην υψηλότερη θερμοκρασία ο ρυθμός αποδόμησης αυτών των ενώσεων αυξήθηκε και συνεπώς η συγκέντρωσή τους στο τελικό έλαιο ήταν χαμηλότερη.



Εικόνα 3.4 Η τάση των ενώσεων του σεοϊριδοειδούς σε σχέση με τη θερμοκρασία μάλαξης. Πηγή: Parenti et al., 2008

Πράγματι, τα αυξανόμενα επίπεδα θερμοκρασίας, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας μάλαξης της ελαιοζύμης, εννοούν τη δραστηριότητα των ενζύμων της οξειδοοδουκτάσης που υπάρχουν στους καρπούς της ελιάς, όπως οι πολυφαινόλες οξειδάση και υπεροξειδάση, οι οποίες είναι μάλλον υψηλές στους 35°C. Επίσης, η λιποξυγενάση, η οποία λειτουργεί ως καταλύτης για τον σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων, θα μπορούσε επίσης να είναι υπεύθυνη για μια έμμεση οξείδωση των σεοϊριδοειδών. Ένα άλλο δραστικό ένζυμο είναι η β-γλυκοσιδάση η οποία θα μπορούσε να έχει ρόλο στην παραγωγή άγλυκων φαινολικών ενώσεων (σεκοϊριδοειδή) μέσω υδρόλυσης της γλυκοσίδης της ελαιοροπίνης και της διμεθυλολευροπεπίνης. Δεν βρέθηκαν σημαντικές διαφορές στη συγκέντρωση λιγνάνων μεταξύ των διαφορετικών επιπέδων της θερμοκρασίας μάλαξης. Σύμφωνα με τους Artajo et al. (2006), αυτό το αποτέλεσμα θα μπορούσε να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τον λιπιδικό χαρακτήρα αυτών των ενώσεων και τη χαμηλότερη αντιοξειδωτική τους δράση σε σύγκριση με άλλες υδρόφιλες φαινόλες (Servili et al., 2004, 2009).

### 3.3.4. Πτητικές ενώσεις

Οι πιο αρνητικές επιδράσεις της υψηλής θερμοκρασίας μάλαξης σχετίζονται με τη δευτερεύουσα γένεση των πτητικών ενώσεων. Όπως ανέφεραν οι Salas και Sanchez (1999), θερμοκρασίες υψηλότερες από 25°C μειώνουν τη δραστηριότητα δύο βασικών ενζύμων που εμπλέκονται στην οδό της λιποξυγενάσης, όπως η λιποξυγενάση και η λυάση υδροϋπεροξειδίου. Η μερική αναστολή αυτών των ενζύμων μειώνει το σχηματισμό κορεσμένων και ακόρεστων αλδευδών C6, αλκοολών και εστέρων που

είναι υπεύθυνοι για τις χλωώδεις και φρουτώδεις νότες του ελαιολάδου (Angerosa et al., 2001).

### **3.4. Επίδραση της Σύνθεσης ατμόσφαιρας μέσα στο μαλακτήρα: επιπτώσεις στην απόδοση και την ποιότητα του ελαιολάδου**

Η σκοπιμότητα αλλαγής της συγκέντρωσης οξυγόνου (O<sub>2</sub>) κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας θα μπορούσε να είναι μια στρατηγική για τη βελτιστοποίηση της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων στο ελαιολάδο. Αυτή είναι μια θεμελιώδης πτυχή από τεχνολογική άποψη. Στην πραγματικότητα, λόγω της ισχυρής μεταβλητότητας στις συγκεντρώσεις φαινολών στους καρπούς της ελιάς, που σχετίζονται με αγρονομικούς παράγοντες όπως η καλλιέργεια, η ωρίμανση των καρπών και οι αγρονομικές πρακτικές, οι συνθήκες μάλαξης μπορούν να διαχειριστούν για να ληφθούν οι βέλτιστες τιμές των φαινολών στο ελαιολάδο χωρίς σημαντικές τροποποιήσεις στο αρωματικό προφίλ. Η συγκέντρωση σε οξυγόνο μπορεί να ρυθμιστεί κατά τη διάρκεια της μάλαξης με επεξεργασία με αδρανή αέρια με τη χρήση του CO<sub>2</sub> που παράγεται φυσικά από την ελαιοζύμη.

#### **3.4.1. Απόδοση παραγωγής**

Η χρήση αδρανούς αερίου στο χώρο πάνω από τη μάζα των μαλακτάρων επιτρέπει την επέκταση του χρόνου μάλαξης χωρίς να καταστρέφει το ελαιολάδο που προκύπτει. Η αύξηση του χρόνου μάλαξης μπορεί να είναι μια πιθανή λύση για να επιτευχθεί αύξηση της απόδοσης εκχύλισης λαδιού.

#### **3.4.2. Χημική σύνθεση**

Τα αδρανή αέρια όπως το άζωτο και το αργό έχουν χρησιμοποιηθεί με στεγανούς μαλακτήρες για την αύξηση της αντιοξειδωτικής δράσης και την παράταση της διάρκειας ζωής του ελαιολάδου (Vierhuis et al., 2001). Οι συνθέσεις στερόλης και λιπαρών οξέων των ελαίων δεν επηρεάστηκαν από την εφαρμογή αζώτου. Ωστόσο, η μάλαξη στην ατμόσφαιρα αζώτου αύξησε την τοκοφερόλη (βιταμίνη E) αλλά μείωσε την περιεκτικότητα σε καροτενοειδή και χλωροφύλλη στο ελαιολάδο (Yorulmaz et al., 2011).

### 3.4.3. Πολυφαινόλες

Το οξυγόνο βρέθηκε να δρα κατά τη διάρκεια της μάλαξης στις φαινολικές ενώσεις ευνοώντας κυρίως τις ενζυματικές διαδικασίες (Migliorini et al., 2006). Οι σχέσεις μεταξύ ενδογενών οξειδοοξειδοουκτάσης, όπως η πολυφαινόλη οξειδάση και η υπεροξειδάση και η συγκέντρωση των υδρόφιλων φαινολών στο ελαιόλαδο είναι πολύ γνωστές (Servili et al., 2003a, 2003b, Vierhuis et al., 2001). Η συγκέντρωση φαινόλης στα έλαια τροποποιήθηκε έντονα από τη διαθεσιμότητα του οξυγόνου. Τα παράγωγα ελαιοροπίνης, διμεθυλολευροπεΐνης και λιγκροσίδης επηρεάστηκαν σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση οξυγόνου κατά τη διάρκεια της μάλαξης, ενώ οι λιγνάνες ήταν λιγότερο τροποποιημένες. Στην πραγματικότητα, φαίνεται να λειτουργούν ανεξάρτητα από το επίπεδο του οξυγόνου στο μαλακτήρα (Migliorini et al., 2006). Αυτά τα αποτελέσματα συμφωνούν με τους Masella et al. (2011). Τα αποτελέσματά τους επιβεβαίωσαν ότι η μειωμένη συγκέντρωση οξυγόνου, παρεμβαίνει στη δραστηριότητα ορισμένων οξειδωτικών ενζύμων και οδηγεί σε έλαια που χαρακτηρίζονται από λιγότερη οξείδωση και μεγαλύτερη συγκέντρωση αντιοξειδωτικών. Η μάλαξη υπό έκπλυση N<sub>2</sub> φάνηκε να αναστέλλει τις δραστηριότητες της πολυφαινόλης οξειδάσης και της υπεροξειδάσης, με αποτέλεσμα την αύξηση της φαινολικής συγκέντρωσης (Vierhuis et al., 2001; Servili et al., 2003b).

Αυτά τα ευρήματα συμφωνούν με τους Sanchez-Ortiz et al. (2008). Αναφέρουν ότι η μείωση της συγκέντρωσης οξυγόνου κατά τη διάρκεια της βιομηχανικής διαδικασίας για την απόκτηση ελαιολάδου θα μπορούσε να παράγει, εκτός από την ευεργετική του επίδραση στη διατροφική ποιότητα, μέσω της μείωσης της φαινολικής οξείδωσης, μιας βελτίωσης των οργανοληπτικών ιδιοτήτων του ελαίου. Ως αποτέλεσμα μιας συνδυασμένης επίδρασης της μείωσης της περιεκτικότητας σε οξυγόνο και της επέκτασης του χρόνου μάλαξης υπό έκπλυση N<sub>2</sub>, οι Migliorini et al. (2006) βρήκαν υψηλότερη εκχύλιση φαινολικών ενώσεων, πιθανώς λόγω της υψηλότερης δραστηριότητας β-γλυκοσιδάσης.

Οι Parenti et al. (2006) μελέτησαν την εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) από την ελαιοζύμη κατά τη διάρκεια της μάλαξης. Παρατήρησαν μια ταχεία αύξηση στη συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> και ταυτόχρονη εξάντληση του οξυγόνου κατά τη διάρκεια της μάλαξης. Η τεχνολογική εφαρμογή αυτού του φυσικά εξελισσόμενου CO<sub>2</sub> πρέπει να

έχει ως αποτέλεσμα σημαντική αύξηση της ποιότητας του προκύπτοντος ελαιολάδου. Επιπλέον, καθώς το CO<sub>2</sub> είναι το βαρύτερο συστατικό του αέρα (Mw: 44), είναι εφικτό να στρωματοποιηθεί πάνω από την επιφάνεια της ελαιοζύμης κατά τη διάρκεια της μάλαξης, με αποτέλεσμα την καλύτερη προστασία από την οξείδωση (Masella et al., 2011). Η κορεσμένη ατμόσφαιρα CO<sub>2</sub> επιτρέπει τη μείωση των οξειδωτικών φαινομένων χωρίς τη χρήση αδρανών αερίων. Αυτό μειώνει σημαντικά το κόστος της διαδικασίας εξαγωγής. Αυτές οι παρατηρήσεις συμφωνούν με τους Amirante et al. (2009a).

#### **3.4.4. Πτητικές ενώσεις**

Η χρήση του N<sub>2</sub> κατά τη διάρκεια της μάλαξης όχι μόνο μειώνει την οξειδωτική αποδόμηση των φαινολικών ενώσεων, αλλά, ταυτόχρονα, τροποποιεί τις πτητικές ενώσεις του ελαιολάδου. Η εξέλιξη των πτητικών ενώσεων στις ελαιοζύμες κατά τη διάρκεια της μάλαξης μελετήθηκε για να δείξει την επίδραση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο σχηματισμό αρώματος λόγω της δραστηριότητας της λιποξυγενάσης (Servili et al., 2008). Ωστόσο, ο σχηματισμός των πτητικών ενώσεων υποδηλώνει ότι, για την ενεργοποίηση της οδού λιποξυγενάσης και την ανάπτυξή της σε όλο το χρόνο μάλαξης, η ποσότητα του οξυγόνου που ενσωματώνεται από τις ελαιοζύμες κατά τη σύνθλιψη είναι πιθανώς επαρκής (Masella et al., 2011).

### **3.5. Πρόσθετα μάλαξης: επιπτώσεις στην απόδοση και την ποιότητα ελαιολάδου**

Στη διαδικασία εκχύλισης ελαιολάδου, το 10-20% του ελαίου παραμένει εντός των μη προστατευμένων κυττάρων ή παραμένει στο κολλοειδές σύστημα της ελαιοζύμης (microgels) και μερικά δεσμεύονται σε γαλάκτωμα με τα απόνερα του ελαιολάδου (Esp nola, Moya, Fern andez, & Castro, 2009). Η δυσκολία απελευθέρωσης αυτού του «δεσμευμένου» ελαίου 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 ελαιοζύμες ονομάζονται «δύσκολες ελαιοζύμες» και συνήθως χρειάζονται τη χρήση ενός πρόσθετου, το οποίο θα μπορούσε να προστεθεί στο στάδιο της μάλαξης, για τη διάσπαση των γαλακτωμάτων, επιτρέποντας στο μεγαλύτερο μέρος του λαδιού να



εξαχθεί. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα πρόσθετα είναι: χλιαρό νερό, τάλκης, αλάτι και, σε ορισμένες χώρες, παρασκευάσματα ενζύμων.

### 3.5.1. Προσθήκη νερού

Μπορεί να προστεθεί χλιαρό νερό για τη διευκόλυνση της εξαγωγής λαδιού (συνήθως 50-70 L νερού προστίθεται σε 100 kg ελαιοζύμης). Η προσθήκη νερού στην ελαιοζύμη κατά την μάλαξη για τη βελτίωση της εκχυλισιμότητας του λαδιού προτάθηκε πριν από αρκετές δεκαετίες από τους Martinez et al. (1975).

Η προσθήκη νερού είχε σημαντική επίδραση στους δείκτες ποιότητας του ελαιολάδου (Ben-David et al., 2010). Οι φαινόλες υδρόφιλης φάσης 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 ως εκ τούτου μικρότερη διάρκεια ζωής (Velasco & Dobarganes, 2002).

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

$$K = \frac{[A]_{\text{aqueous phase}}}{[A]_{\text{oily phase}}}$$

όπου το K είναι η σταθερά χημικής ισορροπίας και [A] είναι η συγκέντρωση της ένωσης A, εκφραζόμενη σε mol/l (ή mg/l). Η τιμή του K, σε συνθήκες χημικοφυσικής ισορροπίας, εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και, συνεπώς, είναι σταθερή σε σταθερή θερμοκρασία. Φυσικά, ο νόμος της ισορροπίας ισχύει αυστηρά μόνο για τη μεμονωμένη ένωση και δεν ισχύει για τη συνολική περιεκτικότητα σε φαινόλη του ελαίου και του ελαιώδους νερού. Πολλές φαινολικές ουσίες, στην πραγματικότητα, υπάρχουν σε καρπούς ελιάς, ελαιόλαδο και φυτικά απόβλητα και καθένα από αυτά έχει μια συγκεκριμένη τιμή της σταθεράς ισορροπίας κατανομής (K) μεταξύ των συγκεντρώσεων στις υδατικές και λιπαρές φάσεις σε διεπαφή. Ωστόσο, πρόσφατα, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η απώλεια φαινολικών ενώσεων, τα φυγοκεντρικά τριφασικά ντεκάντερ βελτιώθηκαν ώστε να είναι σε θέση να διαχωρίσουν το λάδι χρησιμοποιώντας μόνο μια μικρή ποσότητα χλιαρού νερού (0-20 L / 100 kg ελιών)

για να αραιώσει την ελαιόπαστα. Αυτά τα ντεκάντερ ονομάζονται «ντεκάντερ εξοικονόμησης νερού» και μπορούν να παράγουν λάδι πλούσιο σε πολυφαινόλη από τα παραδοσιακά μοντέλα.

### **3.5.2. Ένυδρο πυριτικό μαγνήσιο και ανθρακικό ασβέστιο**

Ο τάλκης (ένυδρο πυριτικό μαγνήσιο) εγκρίνεται ως πρόσθετο τροφίμων και συντηρητικό (E553b) (Οδηγία CE 30/2001). Η χρήση τάλκη ως πρόσθετου έχει αποδειχθεί ότι αυξάνει την απόδοση εκχύλισης λαδιού (έως 24%) χωρίς παρεμβολές στην ποιότητα του λαδιού (Espinola et al., 2009; Fernandez et al., 2008). Η προσθήκη μικροποιημένου τάλκη σε «δύσκολες ελαιοζύμες» βελτιώνει τη δομή της ελαιοζύμης, μειώνοντας τα γαλακτώματα (Uceda, Jimenez, & Beltran, 2006). Ωστόσο, η υπερδοσολογία 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 λάδια λόγω της κρυσταλλικής του δομής και της υδρόφιλης φύσης του και απομακρύνεται εύκολα με φυγοκέντρηση μαζί με πυρηνέλαια λόγω της υψηλής πυκνότητας (2,72 g / cm<sup>3</sup>) και της υδρόφιλης φύσης του (Espinola et al., 2009). Το μέγεθος σωματιδίων του πρόσθετου μπορεί να επηρεάσει την απόδοση του λαδιού: η απόδοση εκχύλισης μειώθηκε καθώς το μέγεθος των σωματιδίων αυξήθηκε. Για το ίδιο μέγεθος σωματιδίων, το ανθρακικό ασβέστιο βρέθηκε να εκχυλίζει μεγαλύτερη ποσότητα λαδιού από τον τάλκη (Moya et al., 2010). Λαμβάνοντας υπόψη την ποιότητα του λαδιού, δεν ανιχνεύθηκε καμία επίδραση από κανένα από τα πρόσθετα καθώς τα συστατικά του λαδιού παρέμειναν αμετάβλητα κατά τη διαδικασία εκχύλισης. Η αισθητηριακή αξιολόγηση έδωσε το ίδιο αποτέλεσμα για όλα τα ελαιόλαδα, ανεξάρτητα από το αν χρησιμοποιήθηκε ένα πρόσθετο ή όχι, δείχνοντας ότι αυτές οι ενώσεις δρουν μόνο στη διαδικασία εκχύλισης λαδιού.

### **3.5.3 Αλάτι**

Η προσθήκη αλατιού φαίνεται να είναι μια εφικτή εναλλακτική λύση για τη βελτίωση της εξαγωγής λαδιού (Perez et al., 2008). Οι Cruz et al. (2007) έχουν αναφέρει τη σκοπιμότητα χρήσης κοινού αλατιού (χλωριούχο νάτριο) ως πρόσθετο για τη φυσική εκχύλιση ελαιολάδου με παρόμοιες αποδόσεις ελαίου όπως μικρονισμένο τάλκη και με μη σημαντικές αλλαγές στις κύριες φυσικοχημικές παραμέτρους του ελαιολάδου.

Η παρουσία NaCl στις ελαιοζύμες αυξάνει την πυκνότητα και την ιοντική ισχύ της υδατικής φάσης που θα μπορούσαν να επηρεάσουν τη διαλυτότητα ορισμένων ενώσεων και μπορεί ακόμη και να ρυθμίσουν τη δραστηριότητα αυτών των ενεργών ενζύμων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας μάλαξης. Οι φυσικοχημικές παράμετροι ποιότητας των ελαιολάδων δεν επηρεάστηκαν σημαντικά από τη χρήση αυτού του πρόσθετου (Cruz et al., 2007). 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 του περιεχομένου των χρωστικών (β -καροτένιο, λουτεΐνη και χλωροφύλλης α και β) και χρωστικών ουσιών στα έλαια. Η ένταση της πικρίας αυξήθηκε ελαφρώς.

#### **3.5.4. 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 της ελιάς που έχει υποστεί επεξεργασία. Άλλες αναφορές έδειξαν ότι οι επεξεργασίες ενζύμων 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 ελαιοζύμες (Najafian et al., 2009). Πολύ λίγα είναι γνωστά για τον ειδικό ρόλο των διαφόρων συστατικών ενζύμων που υπάρχουν στα παρασκευάσματα ενζύμων (Chiacchierini et al., 2007). Φαίνεται ότι η σύνθεση ενζύμου υποβαθμίζει τα τοιχώματα των ελαιούχων κυττάρων που αποφεύγουν τη σύνθλιψη και έχει επίσης παρόμοια αποτελέσματα στο κολλοειδές σύστημα της ελαιοζύμης (πηκτίνες, ημικυτταρίνες, πρωτεΐνες κ.λπ.) που συγκρατούν τα σταγονίδια ελαίου. Με αυτόν τον τρόπο, τα σταγονίδια ελαίου απελευθερώνονται με αντιστροφή φάσης και σταδιακά συγχωνεύονται σε μεγαλύτερα σταγονίδια μέχρι να σχηματίσουν μια μάζα ελεύθερου λαδιού, το οποίο εξάγεται μηχανικά. Το ένζυμο διασπά, όχι μόνο τα υγρά / στερεά γαλακτώματα, αλλά και τα υγρά / υγρά γαλακτώματα που προκαλούνται κυρίως από τη σύνθλιψη των καρπών (Minguez -Mosquera et al., 2002). Έχει επίσης θετική επίδραση στα ρεολογικά χαρακτηριστικά της ελαιοζύμης, με αποτέλεσμα το λεπτομερή διαχωρισμό των φάσεων (υγρής και στερεής). Οι συστηματικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν τη δεκαετία του 1980, αποκάλυψαν ότι δεν είναι κατάλληλα όλα τα ένζυμα για την αποτελεσματική διαβροχή και την

εξαγωγή λαδιού από ελιές. Τρεις τύποι ενζύμων βρέθηκαν να είναι απαραίτητοι για το σκοπό αυτές της κυτταρίνης-ημικυτταρίνης-πηκτινών.

Είναι πλέον αποδεκτό ότι η ενζυματική επεξεργασία της ελαιοζύμης θα μπορούσε να έχει σημαντικές επιπτώσεις στην αποθήκευση ελαιολάδου, καθώς και αισθητηριακά και διατροφικά οφέλη. Τα κύρια πλεονεκτήματα της χρήσης ενζύμων διαβροχής κατά την εκχύλιση ελαιολάδου είναι (1) αυξημένη εκχύλιση (έως 2 κιλά ελαιολάδου ανά 100 κιλά ελιές) υπό ψυχρές συνθήκες επεξεργασίας, (2) καλύτερη φυγοκεντρική κλασμάτωση του ελαιώδους γλεύκους, (3) ελαιόλαδο με υψηλά επίπεδα αντιοξειδωτικών και βιταμίνης E, (4) αργή πρόκληση ταγγίσματος, (5) συνολική βελτίωση των αποβλήτων. Τα ποιοτικά και ποσοτικά αποτελέσματα που επιτυγχάνονται με την εκμετάλλευση των βιοτεχνολογιών κατά την εξαγωγή ελαιολάδου φαίνεται να είναι οικονομικά συμφέρουσα (παρά το κόστος τους) καθώς και φιλικά προς το περιβάλλον.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup> ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μάλαξη είναι ένα πολύ σπουδαίο στάδιο στη βιομηχανική παραλαβή του ελαιολάδου. Αποτέλεσε αντικείμενο πολλών ερευνών και εξελίξεων την τελευταία δεκαετία. Είναι η φάση στην οποία γίνεται συγχώνευση των πολύ μικρών σταγονιδίων του ελαίου σε σταγόνες μεγαλύτερων διαστάσεων. Το γαλάκτωμα καταστρέφεται, το ιξώδες ελαττώνεται και έτσι διευκολύνεται περαιτέρω ο διαχωρισμός στη φυγοκέντρηση. Κρίσιμα σημεία στη μάλαξη είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος, η ατμόσφαιρα και τα ένζυμα οξειδάσες, υπεροξειδάσες και λιποξυγενάσες.

Ο σχεδιασμός σύγχρονων μονάδων για παραγωγή ελαιολάδου αποβλέπει στην ελάττωση του χρόνου επεξεργασίας και τον έλεγχο της θερμοκρασίας στο στάδιο της μάλαξης. Σε αυτό το πλαίσιο έχουν προταθεί τροποποιήσεις στο μηχανικό εξοπλισμό που επιτρέπουν μια προθέρμανση της πάστας. Οι κατασκευαστές υποστηρίζουν ότι με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται καλύτερη απόδοση, μεγαλύτερη χημική σταθερότητα και ψηλότερο επίπεδο φαινολών. Άλλες νέες ιδέες περιλαμβάνουν μαλακτήρες ερμητικώς κλειστούς, με τον χώρο πάνω από τη μάζα (headspace) κορεσμένο με αδρανές αέριο, άζωτο ή αργό. Προτάθηκε και το διοξείδιο του άνθρακα που προέρχεται από την ίδια τη μάλαξη.

Η θερμοκρασία της μάλαξης είναι επίσης ένα σύνθετο πρόβλημα, διότι τα γενετικά χαρακτηριστικά της ποικιλίας διαφοροποιούν τη βέλτιστη θερμοκρασία και το χρόνο μάλαξης, συνθήκες που είναι απαραίτητες για να διατηρηθούν οι τυπικές επιθυμητές χλωώδεις και φρουτώδεις νότες στην οργανοληπτική εξέταση. Όπως προκύπτει από τη μελέτη της πρόσφατης βιβλιογραφίας, η γενική τάση στην έρευνα για τη βελτίωση της όλης διαδικασίας, και κυρίως της μάλαξης, στρέφεται προς την κατεύθυνση βελτιστοποίησης της απόδοσης της μονάδας επεξεργασίας της ελιάς και την ελάττωση του χρόνου μάλαξης. Επιδιώκεται μια μετάβαση από το παραδοσιακό ασυνεχές σ' έναν τύπο μαλακτῆρων συνεχούς ροής με τη χρήση εξελισσόμενων τεχνικών μεθόδων για τη ρύθμιση (conditioning) της πάστας, όπως μικροκύματα, υπέρηχο, παλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο (pulsed electric held) και εναλλάκτες θερμότητας.

Τα συνοπτικά αποτελέσματα της μελέτης παρουσιάζονται πιο κάτω:

α) Συνθήκες ανάμιξης όπως χρόνος, θερμοκρασία και σύνθεση της ατμόσφαιρας σε επαφή με την ελαιοζύμη μπορούν να επηρεάσουν τη δραστηριότητα των ενζύμων που είναι υπεύθυνα για τις διατροφικές και οργανοληπτικές ιδιότητες του προϊόντος.

β) Προκειμένου να επιτευχθεί η καλύτερη ποιότητα από τους καρπούς της ελιάς, το μηχανήμα μάλαξης θα πρέπει να είναι απολύτως στεγανό κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εκχύλισης για να ελέγχει συστηματικά τη συγκέντρωση οξυγόνου χρησιμοποιώντας επίσης αδρανή αέρια.

γ) Η χρήση αδρανούς αερίου κατά τη διάρκεια της μάλαξης μειώνει την οξειδωτική αποικοδόμηση των φαινολικών ενώσεων και επιτρέπει την επέκταση του χρόνου μάλαξης χωρίς να καταστρέψει το παραγόμενο λάδι. Επιπλέον, ο αυξανόμενος χρόνος μάλαξης επιτρέπει αύξηση της απόδοσης εκχύλισης λαδιού, κυρίως στην περίπτωση «δύσκολων ελαιοζύμων».

δ) Συνιστάται χαμηλή θερμοκρασία μάλαξης (<30° C) και χρόνος μάλαξης μεταξύ 30 και 45 λεπτών για την επίτευξη καλής ποιότητας ελαιολάδου χωρίς να επηρεάζεται η απόδοση.

ε) Η χρήση του CO<sub>2</sub> που παράγεται φυσικά από τις ελαιοζύμες κατά τη διάρκεια της μάλαξης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος για την απόκτηση φυσικής αδρανοποίησης του κεντρικού χώρου στο μαλακτήρα, επιτρέποντας μεγάλη μείωση του κόστους που προκύπτει από τη χρήση αδρανών αερίων.

στ) Η προσθήκη χλιαρού νερού στην πάστα κατά τη διάρκεια της μάλαξης μπορεί να βελτιώσει την ικανότητα εκχύλισης του ελαίου αλλά ταυτόχρονα οι φαινόλες υδρόφιλης φύσης μειώνονται ανάλογα με την ποσότητα νερού που προστίθεται.

ζ) Η χρήση τάλκη ως πρόσθετου έχει αποδειχθεί ότι αυξάνει την απόδοση εκχύλισης λαδιού (έως και 24%) χωρίς αλλοιώσεις στην ποιότητα του λαδιού.

η) Τα ενζυματικά παρασκευάσματα αυξάνουν την απόδοση του ελαιολάδου και θα μπορούσαν να έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην αποθήκευση του ελαιολάδου, καθώς και στα αισθητηριακά και διατροφικά οφέλη.

Η ποιότητα του ελαιολάδου θα μπορούσε να βελτιωθεί ακόμη περισσότερο με τη ρύθμιση των παραμέτρων μάλαξης και την παρακολούθηση των χημικών / βιοχημικών αλλαγών της ελαιοζύμης με ακρίβεια: σε πολλά ελαιοτριβεία η

διαδικασία ελέγχεται χειροκίνητα ή με απλούς βρόχους ελέγχου που διατηρούν κάποιες ροές 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 εξακολουθεί να είναι ένα εξελισσόμενο ζήτημα. Στο άμεσο μέλλον, το μηχάνημα μάλαξης 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 ελαιολάδου. Επομένως, απαιτείται αυτοματοποίηση διεργασιών για την απόκτηση προϊόντος υψηλής ποιότητας, με βέλτιστες αποδόσεις διεργασίας με χαμηλό κόστος. Η χρήση αισθητήρων και ανιχνευτών για τη συνεχή μέτρηση σημαντικών χημικών ιδιοτήτων θα μπορούσε να έχει σημαντικά τεχνικά οφέλη. Η φασματοσκοπία NIR (Near-IR Spectroscopy) θα μπορούσε να εφαρμοστεί στην ποιότητα ελέγχου σε άμεσο χρόνο και στο χαρακτηρισμό των ελαιολάδων (Jimenez Marquez et al., 2005). Επί του παρόντος, αναπτύσσονται νέοι αισθητήρες βασισμένοι σε τεχνολογίες NIR και μικροκυμάτων. Θα βοηθήσουν στο να γνωρίζουν την απόδοση της διαδικασίας και τη ρύθμισή της. Όσον αφορά στο άρωμα του ελαιολάδου, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ηλεκτρονικοί οσφρητικοί αισθητήρες για την ανάλυση των ελαιοζύμων (Esposito et al., 2006; Garcia-Gonzalez, Tena, & Aparicio, 2007). Η απευθείας παρακολούθηση της εξέλιξης των πτητικών συστατικών κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας ελαιολάδου θα μπορούσε να είναι πολύ χρήσιμη για τον καθορισμό των λειτουργικών συνθηκών της μάλαξης (π.χ. χρόνος, θερμοκρασία και ατμόσφαιρα) προκειμένου να βελτιωθεί η αισθητηριακή ποιότητα ελαιολάδου ανάλογα με τον τύπο του προϊόντος (δηλαδή ποικιλία, στάδιο ωρίμανσης, τεχνικές καλλιέργειας, κ.λπ.). Οι ηλεκτρονικοί αισθητήρες γεύσης είναι επίσης πολλά υποσχόμενες τεχνικές στον έλεγχο της διαδικασίας εξαγωγής ελαιολάδου (Apetrei et al., 2010).

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aguilera, M. P., Beltrán, G., Sanchez-Villasclaras, S., Uceda, M., & Jimenez, A. (2010). Kneading olive paste from unripe 'Picual' fruits: I. Effect on oil process yield. *Journal of Food Engineering*, 97, 533-538.
- Amirante, P., Baccioni, L., Bellomo, F., Di Renzo, G.C. 1987. Olive oil extraction plants using stoned olive pastes. *Olivae* 17:24-9.
- Amirante, P., Clodoveo, M. L., Dugo, G., Leone, A., & Tamborrino, A. (2006). Advance technology in virgin olive oil production from traditional and de-stoned pastes: influence of the introduction of a heat exchanger on oil quality. *Food Chemistry*, 98, 797-805.
- Amirante, P., Clodoveo, M. L., Dugo, G., Leone, A., Salvo, F., & Tamborrino, A. (2006). New mixer equipped with control atmosphere system: influence of malaxation on the shelf life of extra virgin olive oil. *Italian Journal of Food Science* 215-220, Special issue.
- Amirante, P., Clodoveo, M. L., Leone, A., & Tamborrino, A. (2009a). Malaxer machine and its evolution of the enhancing olive oil quality. In Artemis. (Ed.), *Proceedings of XXXIII CIOSTA-CIGR V conference 2009 technology and Management to Ensure Sustainable Agriculture, Agro-systems, Forestry and Safety 17-19 June 2009 Reggio Calabria e Italy*, Vol. 1 (pp. 55-59), Reggio Calabria e Italy.
- Amirante, P., Clodoveo, M. L., Leone, A., & Tamborrino, A. (2009b). Una gramola innovativa per l'ottimizzazione del processo di estrazione meccanica e per enfaticizzazione del ruolo funzionale degli oli vergini di oliva. In IX Convegno Nazionale A.I.I.A. Ricerca e innovazione nell'ingegneria dei biosistemi agro-territoriali. Ischia Porto, 12-16 settembre 2009, ISBN 978-88-89972-13-7. Cd-Printed.
- Amirante, P., Clodoveo, M., Dugo, G., Leone, A., & Tamborrino, A. (2006). Advance technology in virgin olive oil production from traditional and de-stoned pastes: Influence of the introduction of a heat exchanger on oil quality. *Food Chemistry*, 98(4), 797-805. doi: 10.1016/j.foodchem.2005.07.040



- Amirante, P., Clodoveo, M.L., Leone, A., Tamborrino, A., Paice, A. 2010a. Influence of the crushing system: phenol content in virgin olive oil produced from whole and de-stoned pastes. In: Health and Disease Prevention, London, England: Academic Press Ltd, Elsevier Science Ltd. p 69–76.
- Amirante, P., Clodoveo, M.L., Leone, A., Tamborrino, A., Patel, V.B. 2010b. Influence of different centrifugal extraction systems on antioxidant content and stability of virgin olive oil olives and olive oil. In: Health and Disease Prevention, London, England: Academic Press Ltd, Elsevier Science Ltd. p 85–93.
- Amirante, R., & Catalano, P. (1995). Extraction of olive oil by centrifugation: fluid-dynamic aspects and assessment of new extraction plant solutions. *Olivae*, 57, 44e49.
- Amirante, R., Catalano, P., Fucci, F., & La Fianza, G. (2000). Planning and automated management of a horticultural station. *Energy Conversion And Management*, 41(12), 1237-1246. doi: 10.1016/s0196-8904(99)00176-4
- Amirante, R., Cini, E., Montel, G. L., & Pasqualone, A. (2001). Influenza della miscelazione e di estrazione. sulla qualit\_a vergine di oliva. *Grasas Aceites y*, 52, 198e201.
- Amirante, R., Cini, E., Montel, G., & Pasqualone, A. (2001). Influence of mixing and extraction parameters on virgin olive oil quality. *Grasas Y Aceites*, 52(3-4). doi: 10.3989/gya.2001.v52.i3-4.357
- 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, 19-28.
- Apetrei, C., Apetrei, I. M., Villanueva, S., de Saja, J. A., Gutierrez- Rosales, F., & Rodriguez-Mendez, M. L. (2010). Combination of an e-nose, an e-tongue and an e-eye for the characterisation of olive oils with different degree of bitterness. *Analytica Chimica Acta*, 663(1), 91-97. Erratum in: *Analytica Chimica Acta*. 2010 Jul 19;673(2):212.

- Artajo, L. S., Romero, M. P., Suarez, M., & Motilva, M. J. (2006). Partition of phenolic compounds during the virgin olive oil industrial extraction process. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 225, 617-625.
- Ben-David, E., Kerem, Z., Zipori, I., Weissbein, S., Basheer, L., Bustan, A., et al. (2010). Optimization of the Abencor system to extract olive oil from irrigated orchards. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112, 1158-1165.
- Bendini, A., Cerretani, L., Carrasco-Pancorbo, A., Gomez-Caravaca, A. M., Segura-Carretero, A., Fernandez-Gutierrez, A., et al. (2007). Phenolic molecules in virgin olive oils: a survey of their sensory properties, health effects, antioxidant activity and analytical methods. An overview of the last decade. *Molecules*, 12, 1679-1719.
- Blekas, G., Boskou, D. & Tsimidou, M. (2006). Olive Oil Composition. *Olive Oil*. Chapter 4: Polar Phenolic Compounds. (AOCS). Press, Champaign, IL, USA pp. 41-72
- Bordons, C., & Nuñez-Reyesa, A. (2008). Model based predictive control of an olive oil mill. *Journal of Food Engineering*, 84, 1-11.
- Boselli, E., Di Lecce, G., Strabbioli, R., Pieralisi, G., & Frega, N. G. (2009). Are virgin olive oils obtained below 27 °C better than those produced at higher temperatures? *LWT-Food Science and Technology*, 42, 748-757.
- Boskou, D. (2006), *Olive Oil. Chemistry and Technology*. American Oil Chemists' Society (AOCS). Press, Champaign, IL, USA
- Boskou, D. (2008). Phenolic Compounds in Olives and Olive Oil. *Olive Oil*, 11-44. doi: 10.1201/9781420059946.ch3
- Boskou, D. (2015) *Olive and Olive Oil Bioactive Constituents*. AOCS Press, Urbana, IL, USA. 397 pages. ISBN 978-16306741-2
- Boskou, D., Tsimidou, M., & Blekas, G. (2006). Olive Oil Composition. *Olive Oil*. Chapter 5: Polar Phenolic Compounds. (AOCS). Press, Champaign, IL, USA
- Catala, A. (2012). *Tocopherol: Sources, Uses and Health Benefits*. Hauppauge: Nova Science Publishers: New York

- Chiacchierini, E., Mele, G., Restuccia, D., & Vinci, G. (2007). Impact evaluation of innovative and sustainable extraction technologies on olive oil quality. *Trends in Food Science and Technology*, 18, 299-305.
- Cini, E., Magni, J., Migliorini, M., Mugelli, M., Pasquini, M., & Recchia, L. (2006). Sperimentazione di una gramola ad asse verticale nell'estrazione dell'olio di oliva. *Rivista di Ingegneria Agraria. [Journal of Agricultural Engineering]*, 1, 1- 19.
- Clodoveo, M.L, Camposeo, S., Amirante, R., Dugo, G., Cicero, N., Boskou, D. (2015) Research and Innovative Approaches to Obtain Virgin Olive Oils with a Higher Level of Bioactive Constituents in the book: *Olives and Olive Oil Bioactive Constituents*, Boskou D. (Ed.), AOCS press, Urbana, IL - USA pp. 1 79-216.
- Clodoveo, M.L, Hbaieb, R.H., Kotti, F., Mugnozza, G.S., & 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(2), 135-154. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/1541-4337.12054>
- Clodoveo, M.L. (2012). Malaxation: influence on virgin olive oil quality. Past, present and future -an overview. *Trends in Food Science & Technology*, 25:13-23.
- Clodoveo, M.L. 2017. Ορθές βιομηχανικές πρακτικές στο ελαιολαδο στο: *Εγκυκλοπαίδεια Ελαιοκομίας «Το Ελαιόλαδο»*. Gaia Επιχειρείν. σ.σ. 313-326
- Clodoveo, M.L., Durante, V., La Notte, D., Punzi, R., Gambacorta, G. 2013a. Ultrasound-assisted extraction of virgin olive oil to improve the process efficiency. *Eur J Lipid Sci Tech* 115(9):1062–9.
- Commission of the European Communities, 2001 (2001). Commission directive 2001/30/EC of 2 May 2001 amending directive 96/77/EC laying down specific purity criteria on food additives other than colours and sweeteners. *Official Journal of the European Communities*, L 146, 1-23.

- Cruz, S., Yousfi, K., P\_erez, A. G., Mariscal, C., & Garc\_ia, J. M. (2007). Salt improves physical extraction of olive oil. *European Food Research and Technology*, 225, 359-365.
- Di Giovacchino, L. (2000) Technological Aspects. In: Harwood, J. and Aparicio, R., Eds., *Handbook of Olive Oil. Analyses and Properties*, Aspen Publication, Inc., Gaithersburg, 17-59.
- Dugo, G., Pellicano, T., Pera, L., Turco, V., Tamborrino, A., & Clodoveo, M. (2007). Determination of inorganic anions in commercial seed oils and in virgin olive oils produced from de-stoned olives and traditional extraction methods, using suppressed ion exchange chromatography (IEC). *Food Chemistry*, 102(3), 599-605. doi: 10.1016/j.foodchem.2006.05.039
- Espinola, F., Moya, M., Fern\_andez, D. G., & Castro, E. (2009). Improved extraction of virgin olive oil using calcium carbonate as coadjuvant extractant. *Journal of Food Engineering*, 92, 112-118.
- Esposito, S., Servili, M., Selvaggini, R., Ricc\_o, I., Taticchi, A., Urbani, S., et al. (2006). Discrimination of virgin olive oil defects. Comparison of two evaluation methods: HS-SPME-GC/MS and electronic nose. In M. A. Petersen, & W. L. P. Bredie (Eds.), *Flavour science: Recent advances and trends. Developments in food science*, Vol. 43 (pp. 315-318). The Netherlands: Elsevier B.V. Publisher.
- Fernandez, D. G., Esp\_mola, F., & Moya, M. (2008). Influencia de diferentes coadyuvantes tecnol\_ogicos en la calidad y rendimiento del aceite de oliva virgen utilizando la metodolog\_ia de superficies de respuesta. *Grasas y Aceite*, 59, 39-44.
- Frankel, E.N. (2005). *Lipid oxidation*. (No Ed 2). Dundee, UK: The Oily Press.
- Fregapane, G., & Salvador, M. (2013). Production of superior quality extra virgin olive oil modulating the content and profile of its minor components. *Food Research International*, 54(2), 1907-1914. doi: 10.1016/j.foodres.2013.04.022
- Gandul-Rojas, B., Roca, M., & Gallardo-Guerrero, L. (2016). Chlorophylls and Carotenoids in Food Products from Olive Tree. *Products From Olive Tree*. doi: 10.5772/64688

- García-González, D. L., Tena, N., & Aparicio, R. (2007). Characterization of olive paste volatiles to predict the sensory quality of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109, 663-672.
- Gomez-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 Agriculture and Food Chemistry*, 57, 3587-3595.
- Hermoso Fernandez, M., Uceda Ojeda, M., Garcia-Ortiz Rodriguez, A., Morales Bernardino, J., Friaz Ruiz, L., & Fernando Garcia, A. (1998). In *Elaboracion del aceite de oliva de calidad. Obtencion por el sistema de dos fases* (pp. 65-71). Sevilla (Spain): Junta de Andalusia, Apuntes n. 11/94.
- Inarejos-García, A., Gomez-Rico, A., Salvador, M. D., & Fregapane, G. (2009). Influence of malaxation conditions on virgin olive oil yield, overall quality and composition. *European Food Research and Technology*, 228, 671-677.
- Jimenez Marquez, A., Moliniaz, A., & Pascual Reguera, M. I. (2005). Using optical NIR sensor for on-line virgin olive oils characterization. *Sensors and Actuators B*, 107, 64-68.
- Jimenez, A., Guillen, R., Sanchez, C., Fernandez-Bolanos, J., & Heredia, A. (1995). Changes in Texture and Cell Wall Polysaccharides of Olive Fruit during "Spanish Green Olive" Processing. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 43(8), 2240-2246. doi: 10.1021/jf00056a051
- Jimenez-Jimenez, F., Castro-Garcia, S., Blanco-Roldan, G., González-Sánchez, E., & Gil-Ribes, J. (2013). Isolation of table olive damage causes and bruise time evolution during fruit detachment with trunk shaker. *Spanish Journal Of Agricultural Research*, 11(1), 65. doi: 10.5424/sjar/20131111-3399
- 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.
- 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.
- Lercker, G., Frega, N., Bocci, R., & Mozzon, M. (1999). Volatile constituents and oxidative stability of virgin olive oils: influence of the kneading of olive-paste. *Grasas Y Aceites*, 50, 26-29.
- Lombardo, L., Grasso, F., Lanciano, F., Loria, S., & Monetti, E. (2018). Broad-Spectrum Health Protection of Extra Virgin Olive Oil Compounds. *Studies in Natural Products Chemistry*, 41–77.
- Martinez, S. J., Munoz, A. E., Alba, M. J., & Lanzon, R. A. (1975). Informe sobre utilizacion del Analizador de Rendimientos “Abencor”. *Grasas y Aceites*, 26, 379-385.
- Masella, P., Parenti, A., Spugnoli, P., & Calamai, L. (2010). Nitrogen stripping to remove dissolved oxygen from extra virgin olive oil. *European Journal Of Lipid Science And Technology*, 112(12), 1389-1392. doi: 10.1002/ejlt.200900277
- Masella, P., Parenti, A., Spugnoli, P., & Calamai, L. (2011). Gramolazione della pasta di olive in condizioni sigillato. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 88, 871-875.
- Masella, P., Parenti, A., Spugnoli, P., & Calamai, L. (2012). Vertical centrifugation of virgin olive oil under inert gas. *European Journal Of Lipid Science And Technology*, 114(9), 1094-1096. doi: 10.1002/ejlt.201100400
- Mataix, J., 2002, Role of vitamin E and phenolic compounds in the antioxidant capacity ,measured by ESR, of virgin olive oil, olive and sunflower oils after frying, *Food Chem.*, 76,461-468.
- Migliorini, M., Mugelli, M., Cherubini, C., Viti, P., & Zanoni, B. (2006). Influence of O<sub>2</sub> on the quality of virgin olive oil during malaxation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 2140-2146.
- Migliorini, M., Zanoni, B., Berti, A., Cherubini, C., Cini, E., Daou, M., et al. (2008). In *Protocolli innovativi per la produzione di olio extra vergine nella realtà aziendale toscana*. Firenze: Camera di Commercio di Firenze. Maggio 2008.

- Minguez -Mosquera, I., Gallardo-Guerrero, L., & Roca, M. (2002). Pectinesterase and polygalacturonase in changes of pectic matter in olives (cv. Hojiblanca) intended for milling. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 79, 93-99.
- Morelló, J., Motilva, M., Tovar, M., & Romero, M. (2004b). Changes in commercial virgin olive oil (cv Arbequina) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction. *Food Chemistry*, 85(3), 357-364. doi: 10.1016/j.foodchem.2003.07.012
- Morelló, J., Romero, M., & Motilva, M. (2004a). Effect of the Maturation Process of the Olive Fruit on the Phenolic Fraction of Drupes and Oils from Arbequina, Farga, and Morrut Cultivars. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 52(19), 6002-6009. doi: 10.1021/jf035300p
- Moya, M., Espinola, F., Fernandez, D. G., de Torres, A., Marcos, J., Vilar, J., et al. (2010). Industrial trials on coadjuvants for olive oil extraction. *Journal of Food Engineering*, 97, 57-63.
- Najafian, L., Ghodsvali, A., Khodaparast, M. H. H., & Diosady, L. L. (2009). Aqueous extraction of virgin olive oil using industrial enzymes. *Food Research International*, 42, 171-175.
- National Center for Biotechnology Information (2020). PubChem Compound Summary for CID 133082064, Fatty acids, olive-oil. Retrieved August 9, 2020 from [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Fatty-acids\\_olive-oil](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Fatty-acids_olive-oil).
- Panagopoulou, E., Tsouko, E., Kopsahelis, N., Koutinas, A., Mandala, I., & Evageliou, V. (2015). Olive oil emulsions formed by catastrophic phase inversion using bacterial cellulose and whey protein isolate. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 486, 203-210. doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.09.056
- Parenti, A., & Spugnoli, P. (2002). Influence of olive oil paste temperature on polyphenols content of the extracted oils. *La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, 79, 97-100.
- Parenti, A., Spugnoli, P., & Cardini, D. (2000). Gramolazione e qualità dell'olio di oliva. *La rivista italiana delle sostanze grasse*, 77, 61-64.

- Parenti, A., Spugnoli, P., Masella, P., & Calamai, L. (2007). Influence of the extraction process on dissolved oxygen in olive oil. *European Journal Of Lipid Science And Technology*, 109(12), 1180-1185. doi: 10.1002/ejlt.200700088
- Parenti, A., Spugnoli, P., Masella, P., & Calamai, L. (2008). The effect of malaxation temperature on the virgin olive oil phenolic profile under laboratory-scale conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110, 735-741.
- Parenti, A., Spugnoli, P., Masella, P., Calamai, L., & Pantani, O. L. (2006). Improving olive oil quality using CO<sub>2</sub> evolved from olive pastes during processing. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108, 904-912.
- Perez, A. G., Romero, C., Yousfi, K., & Garc\_ia, J. M. (2008). Modulation of olive oil quality using NaCl as extraction coadjuvant. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85, 685-691.
- Pérez-Camino, M. C., Moreda, W., & Cert, A. (2001). *Effects of Olive Fruit Quality and Oil Storage Practices on the Diacylglycerol Content of Virgin Olive Oils*
- Phuah, E.-T., Tang, T.-K., Lee, Y.-Y., Choong, T. S.-Y., Tan, C.-P., & Lai, O.-M. (2015). *Review on the Current State of Diacylglycerol Production Using Enzymatic Approach. Food and Bioprocess Technology*, 8(6), 1169–1186.
- Psomiadou, E., & Tsimidou, M. (2002). Stability of Virgin Olive Oil. 1. Autoxidation Studies. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 50(4), 716-721. doi: 10.1021/jf0108462
- 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.
- Ranalli, A., De Mattia, G., & Ferrante, M. (1997). Comparative evaluation of the olive oil given by a new processing system. *International Journal Of Food Science And Technology*, 32(4), 289-297. doi: 10.1046/j.1365-2621.1997.00116.x
- Ranalli, A., De Mattia, G., & Ferrante, M. (1998). The characteristics of percolation olive oils produced with a new processing enzyme aid. *International Journal Of*



*Food Science & Technology*, 33(3), 247-258. doi: 10.1046/j.1365-2621.1998.00147.x

- Ranalli, A., Ferrante, M., De Mattia, G., & Costantini, N. (1999). Analytical Evaluation of Virgin Olive Oil of First and Second Extraction. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 47(2), 417-424. doi: 10.1021/jf9800256
- Ranalli, A., Pollastri, L., Contento, S., & Iannucci Elucera, L. (2003). Effects of olive paste kneading time on the overall quality of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 105, 57-67.
- Rodis, P. S., Karathanos, V. T., & Mantzavinou, A. (2002). Partitioning of olive oil antioxidants between oil and water phases. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 596-601.
- Rodríguez, G., Lama, A., Rodríguez, R., Jiménez, A., Guillén, R., & Fernández-Bolaños, J. (2008). Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. *Bioresource Technology*, 99(13), 5261-5269. doi: 10.1016/j.biortech.2007.11.027
- Salas, J. J., & Sanchez, J. (1999). The decrease of virgin olive oil flavor produced by high malaxation temperature is due to inactivation of hydroperoxide lyase. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 809-812.
- Sánchez, J., & Harwood, J. (2002). Biosynthesis of Triacylglycerols and Volatiles in Olives. *Journal search results - Cite This For Me. European Journal Of Lipid Science And Technology*, 104(9-10), 564-573.
- Sanchez, J., & Salas, J. J. (2000). Biogenesis of olive oil aroma. In J. Harwood, & R. Aparicio (Eds.), *Handbook of olive oil: Analysis and properties*. Gaithersburg, Maryland, USA: Aspen Publications, Inc.
- Sanchez-Ortiz, A., Romero, C., Perez, A. G., & Sanz, C. (2008). Oxygen concentration affects volatile compound biosynthesis during virgin olive oil production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 4681-4685.
- Sánchez-Quesada, C., López-Biedma, A., Warleta, F., Campos, M., Beltrán, G., & Gaforio, J. J. (2013). Bioactive Properties of the Main Triterpenes Found in Olives, Virgin Olive Oil,

and Leaves of *Olea europaea*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(50), 12173–12182.

- Servili, M., Esposito, S., Fabiani, R., Urbani, S., Taticchi, A., Mariucci, F., et al. (2009). Phenolic compounds in olive oil: antioxidant, health and organoleptic activities according to their chemical structure review. *Inflammopharmacology*, 17, 76-84.
- Servili, M., Selvaggini, R., Esposito, S., Taticchi, A., Montedoro, G. F., & Morozzi, G. (2004). Health and sensory properties of virgin olive oil hydrophilic phenols: agronomic and technological aspects of production that affect their occurrence in the oil. *Journal of Chromatography A*, 1054, 113-127.
- Servili, M., Selvaggini, R., Taticchi, A., Esposito, S., & Montedoro, G. (2003a). Air exposure time of olive pastes during the extraction process and phenolic and volatile composition of virgin olive oil. *J Journal of American Oil Chemists Society*, 80, 685-695.
- Servili, M., Selvaggini, R., Taticchi, A., Esposito, S., & Montedoro, G. F. (2003b). Volatile compounds and phenolic composition of virgin olive oil: optimization of temperature and time exposure of olive pastes to air contact during the mechanical extraction process. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 7980-7988.
- Servili, M., Taticchi, A., Esposito, S., Sordini, B., Urbani, S. (2012). Technological aspects of olive oil production. In: Muzzalupo I, editor. *Olive germplasm: the olive cultivation, table olive and olive oil industry in Italy*. InTech. Available from: <http://www.intechopen.com/books/olive-germplasm-the-olive-cultivation-table-olive-and-olive-oil-industry-in-italy/technological-aspects-of-olive-oil-production>.
- Servili, M., Taticchi, A., Esposito, S., Urbani, S., Selvaggini, R., & Montedoro, G. (2007). Effect of Olive Stoning on the Volatile and Phenolic Composition of Virgin Olive Oil. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 55(17), 7028-7035. doi: 10.1021/jf070600i

- Servili, M., Taticchi, A., Esposto, S., Urbani, S., Selvaggini, R., & Montedoro, G. F. (2008). Influence of the decrease in oxygen during malaxation of olive pastes on the composition of volatiles and phenolic compounds in virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 10048-10055.
- Shahidi, F., & de Camargo, A. (2016). Tocopherols and Tocotrienols in Common and Emerging Dietary Sources: Occurrence, Applications, and Health Benefits. *International Journal Of Molecular Sciences*, 17(10), 1745. doi: 10.3390/ijms17101745
- Uceda, M., Jimenez, A., & Beltrán, G. (2006). Olive oil extraction and quality. *Grasas y Aceites*, 57, 25-31.
- Velasco, J., & Dobarganes, C. (2002). Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 661-676.
- Veneziani, G., Sordini, B., Taticchi, A., Esposto, S., Selvaggini, R., Urbani, S., Di Maio, I. and Servili, M., 2016. Improvement of Olive Oil Mechanical Extraction: New Technologies, Process Efficiency, and Extra Virgin Olive Oil Quality. *Products from Olive Tree*,.
- Vierhuis, E., Servili, M., Baldioli, M., Schols, H. A., Voragen, A. G. J., & Montedoro, G. (2001). Effect of enzyme treatment during mechanical extraction of olive oil on phenolic compounds and polysaccharides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 1218-1223.
- Yorulmaz, A., Tekin, A., & Turan, S. (2011). Improving olive oil quality with double protection: Destoning and malaxation in nitrogen atmosphere. *European Journal Of Lipid Science And Technology*, 113(5), 637-643. doi: 10.1002/ejlt.201000481
- Καλογερόπουλος Ν. & Χίου Α. (2017). Χημική σύσταση και ιδιότητες των ελαιολάδων στο: Εγκυκλοπαίδεια Ελαιοκομίας «Το Ελαιόλαδο». *Gaia Επιχειρείν*. σ.σ. 391-412
- Μπόσκου Δ. (2017). Τα ήσσονα συστατικά του ελαιολάδου, η διατροφική του αξία και οι εφαρμογές στη μαγειρική στο: Εγκυκλοπαίδεια Ελαιοκομίας «Το Ελαιόλαδο». *Gaia Επιχειρείν*. σ.σ. 457-468.