



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΑΣ ΕΛΙΑΣ ΚΑΙ
ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΙΣ
ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΙΑΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ
ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Του

Ηλία Δαρσακλή

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

Ιανουάριος 2024

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΑΣ ΕΛΙΑΣ ΚΑΙ
ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΙΣ
ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΙΑΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ
ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Του

Ηλία Δαρσακλή

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: Σπηλιόπουλος Ιωακείμ, Αναπληρωτής Καθηγητής

Καλαμάτα

Ιανουάριος 2024



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

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

**EFFECT OF THE PHENOLIC COMPOUNDS ON THE
ANTIOXIDANT AND SENSORY PROPERTIES OF OLIVE OIL**

Master Thesis

By

Ilias Darsaklis

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

Supervisor: Spiliopoulos Ioakeim, Professor

Kalamata

January 2024

Οι υπογράφοντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία (masterthesis) με τίτλο «ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΙΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΙΑΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΕΛΛΙΟΛΑΔΟΥ» που παρουσιάστηκε από τον ΔΑΡΣΑΚΛΗ ΗΛΙΑ και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή.

The signatories declare that we have examined the postgraduate diploma thesis titled “EFFECT OF THE PHENOLIC COMPOUNDS ON THE ANTIOXIDANT AND SENSORY PROPERTIES OF OLIVE OIL” presented by ILIAS DARSAKLIS and we affirm that it is accepted.

**Όνοματεπώνυμο & Υπογραφή 1^{ου} Μέλους Επιτροπής
(Name and Signature of 1st Commission Member):**

.....
**Όνοματεπώνυμο & Υπογραφή 2^{ου} Μέλους Επιτροπής
(Name and Signature of 2nd Commission Member):**

.....
**Όνοματεπώνυμο & Υπογραφή 3^{ου} Μέλους Επιτροπής
(Name and Signature of 3rd Commission Member):**

.....
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 the University of the 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):**

.....
Πνευματική ιδιοκτησία © 2024 Πανεπιστήμιο Πελοποννήσου
Όλα τα δικαιώματα διατηρούνται

Copyright © 2024 University of the Peloponnese
All rights reserved

Copyright © ΔΑΡΣΑΚΛΗΣ ΗΛΙΑΣ, 2024

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

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

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα πρωτίστως να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στο Ακαδημαϊκό Προσωπικό του Πανεπιστημίου Πελοποννήσου για όλες τις γνώσεις που μου μετέδωσαν καθώς, και για όλα τα εφόδια που μου παρείχαν, ώστε να εξελιχτώ επαγγελματικά αλλά και ως άνθρωπος.

Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Δρ. Σπηλιόπουλο Ιωακείμ για την πολύτιμη καθοδήγηση του και τις συμβουλές του που έλαβα κατά την διάρκεια συγγραφής της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, την οικογένεια μου, όπου μου πρόσφεραν απεριόριστη υποστήριξη και συμπαράσταση, καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πίνακας περιεχομένων

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	iii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	vi
ABSTRACT	viii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	ix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	ix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	ix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ.....	x
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 Γενικά για το ελαιόλαδο	1
1.2 Ιστορική ανασκόπηση του ελαιολάδου	1
1.3 Οικονομική σημασία του ελαιολάδου	4
1.4 Κατηγορίες ελαιολάδων.....	5
2. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ.....	11
2.1 Σαπωνοποιήσιμο κλάσμα ελαιολάδου	12
2.2 Ασαπωνοποίητο κλάσμα του ελαιολάδου	14
3. ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ	23
3.1 Φαινόλες.....	23
3.2 Φαινολικό περιεχόμενο ελαιολάδου	25
3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την περιεκτικότητα των φαινολών στο ελαιόλαδο.....	28
3.4 Μέθοδοι Προσδιορισμού πολυφαινολών	31
3.4.1 Υγρή χρωματογραφία υψηλής αποδόσεως (High Performance Liquid Chromatography)	
3.4.2 Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (Thin Layer Chromatography)	31
3.4.3 Η μέθοδος GC-MS	32
3.4.4 Η μέθοδος Folin-Ciocalteu.....	32
3.4.5 Η μέθοδος του δείκτη Υπερμαγγανικού Καλίου ($KMnO_4$)	33
4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ.....	34
4.1 Αντιοξειδωτική ικανότητα φαινολών.....	34
4.2 Η Μέθοδος DPPH	36
4.3 Η Μέθοδος ORAC	36

4.4 Η Μέθοδος FRAP	37
4.5 Αντίδραση αυτοξειδωσης του ελαιολάδου	37
4.6 Η επίδραση των φαινολικών ενώσεων στην υγεία	38
4.6.1 Μείωση Κινδύνου Καρδιαγγειακών Παθήσεων	38
4.6.2 Μείωση Οξειδωτικού Στρες & Προστασία του DNA	39
4.6.3 Μείωση Κινδύνου Ηπατικής Νόσου.....	39
4.6.4 Προστασία από τον Καρκίνο	40
4.6.5 Μεταβολικό Σύνδρομο	40
4.6.6 Προστασία από Λευχαιμία & Σακχαρώδη Διαβήτη	40
4.6.7 Προστασία από Νόσο Alzheimer	40
5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΑ ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ.....	42
5.1 Οργανοληπτικά γνωρίσματα του ελαιολάδου	42
5.2 Επίγευση	44
5.3 Ευχάριστη μυρωδιά	45
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	46
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	47

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το ελαιόλαδο αποτελεί αδιαμφισβήτητα εδώ και πάρα πολλά χρόνια αναπόσπαστο κομμάτι της Μεσογειακής - ελληνικής διατροφής, του πολιτισμού καθώς και της κουλτούρας της χώρας. Πολλές επιστημονικές μελέτες και έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί οι οποίες διερευνούν την θετική επίδραση που επιφέρει η κατανάλωση ελαιόλαδου στον ανθρώπινο οργανισμό. Η ευεργετική αυτή επίδραση οφείλεται στην υψηλή αντιοξειδωτική δράση των πολυφαινολικών συστατικών του. Οι πολυφαινόλες, όπως έχει αποδειχθεί, εμπλέκονται σε προστατευτικούς μηχανισμούς έναντι διάφορων νοσημάτων που προσβάλλουν τον ανθρώπινο οργανισμό. Επίσης, τα φαινολικά συστατικά που εμπεριέχονται στο ελαιόλαδο συμβάλλουν στην διατήρηση των οργανοληπτικών και αισθητηριακών γνωρισμάτων του όπως είναι το χρώμα, η γεύση και το άρωμα.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι ολικές φαινόλες του ελαιόλαδου και η αντιοξειδωτική δράση τους. Ειδικότερα, παρουσιάζονται στο πρώτο κεφάλαιο ιστορικά στοιχεία γύρω από το δέντρο της ελιάς και κυρίως γύρω από το ελαιόλαδο, παραθέτονται στοιχεία που αφορούν την οικονομική σημασία του τόσο στην εγχώρια οικονομία όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο αναφέροντας κατηγορίες ελαιόλαδου που σχετίζονται με την ποιότητα αυτού. Στο επόμενο κεφάλαιο ακολουθεί η ανάλυση της χημικής σύστασης του ελαιόλαδου, και πιο συγκεκριμένα του σαπωνοποιήσιμου κλάσματος και του ασαπωνοποιήσιμου κλάσματος καθώς και των ουσιών που περιέχουν.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται μια εκτενής ανάλυση των φαινολικών ενώσεων που υπάρχουν στο ελαιόλαδο, στο ποίοι είναι οι παράγοντες αυτοί οι οποίοι επηρεάζουν την συγκέντρωση των φαινολών στο ελαιόλαδο αλλά και των μεθόδων με τις οποίες γίνεται ο προσδιορισμός τους. Αναλύεται η μέθοδος στις φαινολικές ενώσεις και πως αυτές επιδρούν για να διατηρηθεί το ελαιόλαδο αναφέροντας και την υγεία στον ανθρώπινο οργανισμό.

Στο τελευταίο κεφάλαιο, αναλύεται ο τρόπος δράσης των φαινολικών ουσιών στα αισθητηριακά χαρακτηριστικά του ελαιόλαδου και πως ανάλογα την συγκέντρωσή τους επηρεάζουν την γεύση, το χρώμα και λιγότερο το άρωμα του.

Λέξεις- κλειδιά:

Ελαιόλαδο, Φαινολικές ενώσεις, Αντιοξειδωτικά, Αισθητηριακά χαρακτηριστικά

ABSTRACT

Olive oil has undeniably been an integral part of the Mediterranean - Greek diet for many years, the culture as well as the culture of the country. Many scientific studies and researches have been carried out which investigate the positive effect that the consumption of olive oil has on the human body. This beneficial effect is due to the high antioxidant activity of its polyphenolic components. Polyphenols, as it has been proven, are involved in protective mechanisms against various diseases that affect the human body. Also, the phenolic components contained in olive oil contribute to maintaining its organoleptic and sensory characteristics such as color, taste and aroma.

In this work, the total phenols of olive oil and their antioxidant activity were studied. In particular, the first chapter presents historical data about the olive tree and mainly about olive oil, data is presented regarding its economic importance both in the domestic economy and at the global level, citing categories of olive oil related to its quality.

In the next chapter follows the analysis of the chemical composition of olive oil, and more specifically of the saponifiable fraction and the unsaponifiable fraction as well as the substances they contain. In the third chapter, an extensive analysis is made of the phenolic compounds present in olive oil, which are the factors that influence the concentration of phenols in olive oil, as well as the methods by which they are determined. The method of phenolic compounds is analyzed and how they act to preserve olive oil, also mentioning health in the human body.

In the last chapter, the mode of action of the phenolic substances on the sensory characteristics of the olive oil is analyzed and how depending on their concentration they affect the taste, the color and to a lesser extent the aroma.

Keywords: Olive oil, Phenolic compounds, Antioxidants, Sensory characteristics

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Τιμές φυσικοχημικών χαρακτηριστικών ελαιολάδου με βάση τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό του Νο 2568/1991 της Ευρωπαϊκής Ένωσης.....	10
Πίνακας 2: Συνοπτικότητα σε λιπαρά οξέα του ελαιολάδου σε ποσοστά.....	13
Πίνακας 3. Η Συνοπτικότητα σε φυτικά έλαια στις τοκοφερόλες	17
Πίνακας 4. Χαρακτηριστικά φαινολικών συστατικών του ελαιολάδου.....	41
Πίνακας 5. Μερικές από τις κύριες φαινολικές ενώσεις που είναι υπεύθυνες για την πικρία, τη στυπτική και πικάντικη αίσθηση του παρθένου ελαιολάδου	44

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Ανασκαφή απολιθωμένου φύλλου ελιάς στο νησί της Σαντορίνης	3
Εικόνα 2. Ελαιοσυγκομιδή χτυπώντας τα κλαδιά. Ζωγραφιά σε αμφορέα του 6 ^{ου} αιώνα π.Χ.	4
Εικόνα 3. Η επίδραση του υψομέτρου στην ποσότητα των φαινολών του ελαιοκάρπου	29

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Χημικός τύπος τριγλυκεριδίου	11
Σχήμα 2. Χημικός τύπος τοκοφερολών	16
Σχήμα 3. Χημικός τύπος β-καροτένιου	17
Σχήμα 4. Δομή : α) χοληστερόλη, β) β-σιτοστερόλη, γ) στιγμαστερόλη	19
Σχήμα 5. Δομή ελεανολικού οξέος.	20
Σχήμα 6. Δομή βασικότερων Φαινολών	22
Σχήμα 7. Κινναμωνικό – Βενζοϊκό οξύ	23
Σχήμα 8. Οι κυριότερες κατηγορίες των флаβονοειδών.....	24
Εικόνα 9. Χημικοί τύποι τυροσόλης και υδροξυτυροσόλης.....	35
Εικόνα 10. Χημικός τύπος του DPPH.....	40

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

EDA: Τυροσόλη

DHPEA: Υδροξυτυροσόλη

DHPEA-EA: Άγλυκο της ελευρωπαϊνης

p-HPEA-EDA: Ελαιοκανθάλη

ΔΕΟ: Δραστικάείδηοξυγόνου

ORAC: Oxygen Radical Absorbance Capacity

PG: Προπυλεστερας του γαλλικού οξέος

BHT: Βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο

BHA: Βουτυλιωμένη υδροξυανιθόλη

TBHQ: Βουτυλιωμένηυδροξυκινόνη

FRAP: Ferric Reducing Antioxidant Power

GC-MS: Αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας

TLC: Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας

HPLC: Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά για το ελαιόλαδο

Ως ελαιόλαδο, (σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων – Ποτών - Αντικειμένων Κοινής Χρήσης, Άρθρο 71, παράγραφος 1.) εκλαμβάνεται το έλαιο όπου παράγεται από τον καρπό της ελιάς με μηχανικούς τρόπους και μέσα για την καλύτερη παραγωγή ελαιολάδου.

Για την παραγωγή ποιοτικού ελαιολάδου παίζουν σημαντικό ρόλο διάφοροι παράγοντες οι οποίοι πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν. Η ποικιλία του ελαιόδεντρου, το κλίμα της καλλιεργούμενης περιοχής, η διαθεσιμότητα χημικών στοιχείων στο έδαφος, η άρδευση χωραφιού συνιστούν σημαντικούς παράγοντες του παραγόμενου ελαιολάδου. Άλλοι εξίσου σημαντικοί παράγοντες που παίζουν ρόλο στην ποιότητα του παραγόμενου ελαιολάδου είναι ο χρόνος συγκομιδής του ελαιοκάρπου, ο τρόπος συγκομιδής αλλά και ο χρόνος αποθήκευσης μαζί με τις συνθήκες στις οποίες αποθηκεύεται ο ελαιόκαρπος προτού ελαιοποιηθεί. Ακόμη ρόλο παίζουν και οι τεχνολογικοί παράμετροι, όπως είναι για παράδειγμα οι συνθήκες της μάλαξης (θερμοκρασία, χρόνος) (Gomez-Caravaca et al., 2016).

1.2 Ιστορική ανασκόπηση του ελαιολάδου

Το δέντρο της ελιάς είναι αιωνόβιο καρποφόρο δέντρο, ανήκει στο γένος *Olea* *Europea* L., καλλιεργείται από τον άνθρωπο από τα αρχαία χρόνια και αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό γνώρισμα κυρίως του μεσογειακού τοπίου καθώς και της δυτικής Ασίας. Η καλλιέργειά της έχει συμβάλλει στην οικονομία, στον πολιτισμό αλλά και στην διατροφή και την βελτίωση της υγεία των λαών των παραπάνω περιοχών (Σφακιωτάκης, 1993).

Ως πιθανότεροι τόποι προέλευσης του ελαιόδεντρου θεωρούνται, σύμφωνα με ιστορικά στοιχεία, η Συρία και η Μικρά Ασία, περιοχές στις οποίες υπάρχουν αγριελιές σε αφθονία. Παρόλα αυτά, η ακριβής περιοχή προέλευσης της ελιάς παραμένει άγνωστη μέχρι και σήμερα, μιας και υπάρχουν πολλές αγριελιές σε χώρες της Μεσογείου όπως είναι η Ελλάδα και η Τουρκία καθώς και σε χώρες της βόρειας Αφρικής (Hartmann et al., 1970).

Ιστορικά αναφέρεται ότι τα ελαιόδεντρα πρωτοεμφανίστηκαν στη βόρεια Συρία και για πρώτη φορά εξαπλώθηκαν στα ελληνικά νησιά και την ηπειρωτική Ελλάδα, ενώ γύρω στο 600 π.Χ. σε άλλες περιοχές όπως στην Ιταλία, στη Σαρδηνία, στη Σικελία και εν συνεχεία σε άλλες μεσογειακές χώρες. Η εξάπλωση της ελιάς στην Ισπανία έγινε διαμέσου του Ελληνορωμαϊκού και του Σημιτικού πολιτισμού. Αποδεικνύεται ότι ορισμένες ισπανικές ποικιλίες ελιάς έχουν λατινικές ονομασίες, ενώ άλλες έχουν αραβικές ονομασίες. Μια ακόμα σημαντική ένδειξη είναι ότι ο ελαιόκαρπος ονομάζεται *aceituna* και το ελαιόλαδο *aceite* είναι λέξεις Αραβικής προέλευσης, ενώ το ελαιόδεντρο ονομάζεται *olive* που είναι λατινική λέξη.

Το δέντρο της ελιάς σχετίζεται με την κουλτούρα ενός τόπου και με τη διαμόρφωση του τοπίου του, με το διαιτολόγιο και τη διατροφή του, κυρίως μέσω του ελαιολάδου καθώς και με τη σημασία του ελαιόδεντρου σε διάφορα έθιμα και παραδόσεις (Κυριτσάκης, 2007).

Μέσα από ιστορικές μελέτες και αρχαιολογικά ευρήματα, η ελιά και το ελαιόλαδο πρέπει να πρωτοεμφανίστηκαν στην Ελλάδα περίπου γύρω στο 3.000 π.Χ. Αρχικά, στην Κρήτη και τις Κυκλάδες, όπου και αποτέλεσαν σημαντικό κομμάτι του πλούτου των πολιτισμών αυτών, και στη συνέχεια εξαπλώθηκε και στα υπόλοιπα μέρη της Ελλάδας. Εξαιτίας των ταξιδιών, για εμπορικούς σκοπούς, μεταξύ των διαφόρων λαών της Μεσογείου, η ελιά και το ελαιόλαδο εξαπλώθηκαν δυτικότερα και σε άλλες χώρες. Έτσι, συνέχισαν να κινούνται και να εξαπλώνονται προς άλλες χώρες όπως είναι η Ιταλία, η Γαλλία, η Ισπανία καθώς και σε κάποιες αφρικανικές χώρες. Γενικά πιστεύεται ότι η ελιά έφθασε στα παράλια της Ισπανίας και στις βόρειες χώρες της Αφρικής, όπως το Μαρόκο και η Τυνησία, περίπου το 1000 π.Χ., μέσω των Φοινίκων και των ταξιδιών που πραγματοποιούσαν ενώ οι Έλληνες ήταν αυτοί που εισήγαγαν τα ελαιόδεντρα στην Ιταλία. Τα πρώτα καταγεγραμμένα αγρονομικά συγγράμματα μπορούν να αποδοθούν στους Ρωμαίους, και σίγουρα η άνοδος και η επέκταση της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας ήταν καθοριστική για τη διάδοση των φυτειών ελιάς και των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λαδιού σε όλη τη λεκάνη της Μεσογείου.



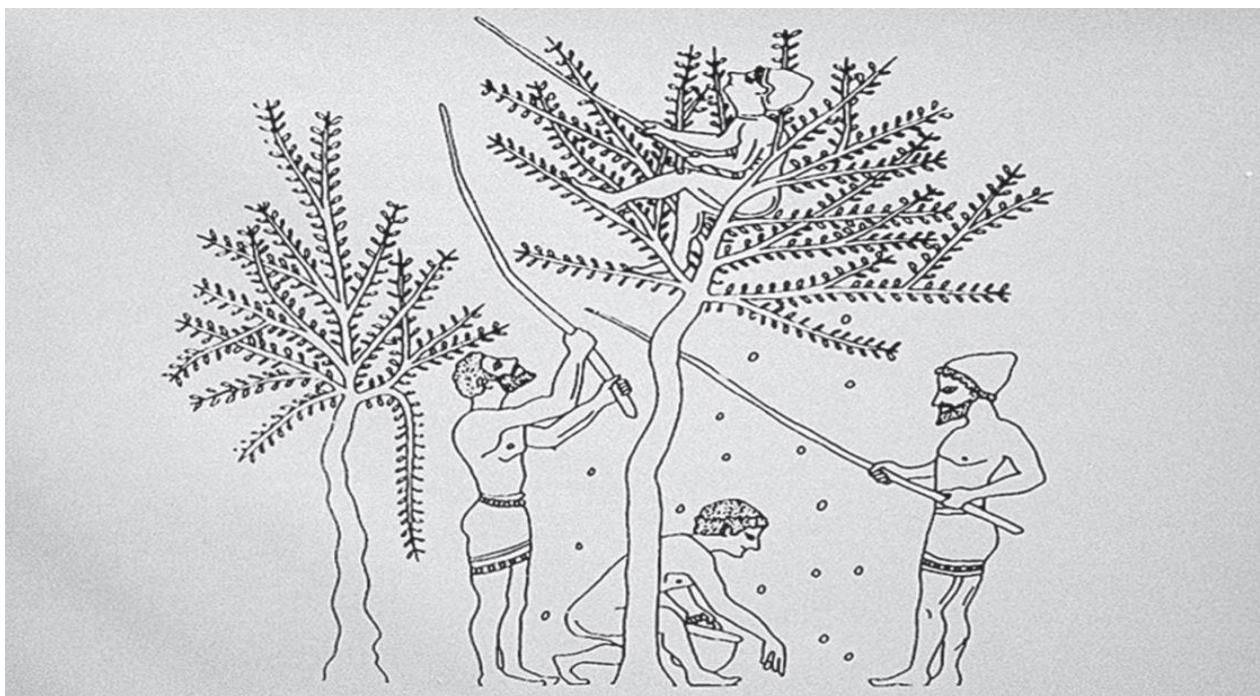
*Εικόνα 1. Ανασκαφή απολιθωμένου φύλλου ελιάς στο νησί της Σαντορίνης
(Κυριτσάκης, 2007)*

Το ελαιόλαδο σε αυτές τις εποχές είχε πολλές τεκμηριωμένες χρήσεις. Πολλές τελετουργίες περιλάμβαναν τη χρήση ελαιολάδου, συμπεριλαμβανομένου του χρίσματος των βασιλιάδων, των πολεμιστών και του ευρύτερου κοινού για θρησκευτικούς σκοπούς. Τα αρωματικά ελαιόλαδα χρησιμοποιούνταν για να κάνουν προσφορές στους Θεούς, ως φαρμακευτικές αλοιφές για τη θεραπεία ασθενειών και για να κάνουν το δέρμα και τα μαλλιά να φαίνονται πιο υγιή. Χρησιμοποιούνταν επίσης για την παρασκευή σαπουνιού και τον αγιασμό των νεκρών.

Κατά τον Μεσαίωνα, το ελαιόλαδο συνέχισε να αυξάνεται σε παραγωγή και σημασία, ειδικά σε χώρες της Μεσογείου όπως η Ελλάδα, η Ισπανία και η Ιταλία. Παρήκμασε στη Βόρεια Αφρική και σε άλλες περιοχές που καταλήφθηκαν από Τούρκους, αλλά αναβίωσε αργότερα σε χώρες που ελέγχονταν από τους Άραβες (Boskou, 2006).

Μετά από την ανακάλυψη της Αμερικής, Ισπανοί ιεραπόστολοι εισήγαγαν στην Καλιφόρνια επιλεγμένα μοσχεύματα της ποικιλίας ελιάς «Mission» μέσω της Μπάχα Καλιφόρνια του Μεξικού. Αυτή η ποικιλία «Mission» πιθανότατα προέρχεται από το Περού ως δενδρύλλιο ισπανικής ποικιλίας. Γύρω στο 1870, αρκετοί μικροί οπωρώνες με πολλές διαφορετικές ευρωπαϊκές ποικιλίες φυτεύτηκαν για λάδι σε όλη την ακτή της Καλιφόρνια από το Σαν Ντιέγκο μέχρι τη Σονόμα και σε διάφορες περιοχές στους πρόποδες των βουνών της Σιέρα Νεβάδα. Η ποικιλία «California Style», που είναι μαύρη ελιά, εφευρέθηκε στη βόρεια κοιλάδα του Σακραμέντο στις αρχές του 1900

και ξεκίνησε μια νέα έκρηξη φύτευσης, αλλά αυτή τη φορά με επιτραπέζιες ποικιλίες. (Vossen, 2007).



Εικόνα 2. Ελαιοσυγκομιδή χτυπώντας τα κλαδιά. Ζωγραφιά σε αμφορέα του 6^{ου} αιώνα π.Χ. (Boskou, 2006)

1.3 Οικονομική σημασία του ελαιολάδου

Από στοιχεία που προκύπτουν από το διεθνές συμβούλιο ελαιολάδου, σχεδόν το 97% του συνόλου των ελαιοκαλλιεργειών βρίσκεται σε χώρες γύρω από τη Μεσόγειο, υπολογίζεται ότι καταλαμβάνουν σχεδόν 100.000.000 στρέμματα και περίπου το 90% των καλλιεργειών αυτών χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ελαιολάδου ενώ μόλις το 10% για επιτραπέζιες ελιές. Η κυρίαρχη χώρα ετήσιας ελαιοπαραγωγής είναι η Ισπανία, η οποία μαζί με την Ιταλία και την Ελλάδα αποτελούν τις τρεις παραγωγικότερες χώρες παγκοσμίως (Wiesman, 2009).

Στην παγκόσμια κατανάλωση ελαιολάδου, οι χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης αντιπροσωπεύουν το 57% αυτής, ενώ γενικότερα οι χώρες που βρίσκονται γύρω από την Μεσόγειο αντιπροσωπεύουν περίπου το 77% της. Πιο συγκεκριμένα, πρώτη σε κατανάλωση είναι η Ιταλία με 20%, αμέσως μετά ακολουθεί η Ισπανία με ποσοστό 17% και την τριάδα κλείνουν οι Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής με 10%. Έπονται η Ελλάδα και η Συρία με 7% και 5% αντίστοιχα και σε ακόμα μικρότερο ποσοστό 3%

το Μαρόκο. Άλλες χώρες που βρίσκονται εκτός Ευρώπης και έχουν υψηλά ποσοστά κατανάλωσης ελαιολάδου είναι η Αυστραλία, ο Καναδάς, η Νέα Ζηλανδία και η Ιαπωνία (Bravo, 1998).

Ωστόσο, η Ελλάδα, η Ιταλία και η Ισπανία, αποτελούν τις χώρες που έχουν την μεγαλύτερη κατά κεφαλήν κατανάλωση ελαιολάδου κάθε χρόνο. Η Ελλάδα βρίσκεται στην πρώτη θέση όσον αφορά την εξαγωγή έξτρα παρθένου ελαιολάδου σε άλλες χώρες με το μεγαλύτερο ποσοστό (περίπου 90%) να εξάγεται κυρίως στην Ευρωπαϊκή Ένωση κυρίως σε χύμα μορφή (Brenes et al, 1999).

Παρόλα αυτά, η παραγωγή του ελαιολάδου είναι αρκετά χαμηλή σε σχέση με άλλα βρώσιμα φυτικά έλαια, όπως είναι το ηλιέλαιο, το φοινικέλαιο και το σογιέλαιο, τα οποία κα ανταγωνίζονται στην παγκόσμια αγορά (Wiesman, 2009).

1.4 Κατηγορίες ελαιόλαδων

Καταρχήν, το ελαιόλαδο αποτελεί ένα φυσικό προϊόν και μπορεί να θεωρηθεί ως προϊόν προστατευόμενης ονομασίας προέλευσης, εφόσον οι χημικές αναλύσεις του πληρούν ορισμένες παραμέτρους και κάποια κριτήρια. Οι αναλυτικές αυτές παράμετροι αφορούν τα αντιοξειδωτικά συστατικά και τα τριγλυκερίδια που υπάρχουν στα διάφορα ελαιόλαδα και επηρεάζουν το άρωμα, τη γεύση και την εμφάνιση του προϊόντος.

Οι διάφοροι τύποι ελαιολάδου ταξινομούνται σύμφωνα με τα φυσικά, τα χημικά καθώς και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που διαθέτουν. Η σημαντικότερη παράμετρος είναι η ελεύθερη οξύτητα που υπάρχει στο ελαιόλαδο, η οποία αποτελεί έναν καθοριστικό παράγοντα της ποιότητάς του. Η ελεύθερη οξύτητα εκφράζεται σε ποσοστό και ορίζεται ως τα γραμμάρια ελαϊκού οξέος που υπάρχουν σε 100 γραμμάρια ελαιόλαδου (De Oliveira et al, 2010).

Η ποιότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη της ελεύθερης οξύτητας. Όσο πιο χαμηλή είναι η οξύτητα του ελαιολάδου, τόσο πιο καλή θα είναι η ποιότητά του. Η οξύτητα του ελαιολάδου μετρά τον βαθμό στον οποίο διασπώνται οι τριακυλογλυκερόλες και σχηματίζονται ελεύθερα λιπαρά οξέα μέσω μίας χημικής αντίδρασης που ονομάζεται υδρόλυση ή λιπόλυση. Το ελαιόλαδο μπορεί επίσης να διαφοροποιηθεί σύμφωνα με

την ποικιλία του καρπού από τον οποίο προέρχεται, με την περιοχή που καλλιεργήθηκε και από το αν εφαρμόζονται ή όχι βιολογικές καλλιεργητικές μέθοδοι (Wiesman, 2009).

Όπως αναφέρεται στον κανονισμό της Ευρωπαϊκή Ένωσης (No 2568/1991), το ελαιόλαδο ταξινομείται στις ακόλουθες ποιοτικές κατηγορίες (Τζουβάρα-Καραγιάννη, 2014):

1. Παρθένο ελαιόλαδο

Έτσι ονομάζεται το ελαιόλαδο που λαμβάνεται μόνο από μηχανική έκθλιψη των καρπών, χωρίς κάποια άλλη επεξεργασία, εκτός από το ξέπλυμα, την καταβύθιση, τη φυγοκέντρηση και τη διήθηση.

- **Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο**

Ως εξαιρετικά παρθένο χαρακτηρίζεται το ελαιόλαδο, του οποίου η συγκέντρωση σε ελαϊκό οξύ, δηλαδή σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, είναι χαμηλότερη από 0,8%. Επίσης, η τιμή του αριθμού υπεροξειδίων (εκφράζεται σε meqO_2/Kg ελαιολάδου) δεν πρέπει να ξεπερνά την τιμή 20, ενώ οι σταθερές K_{270} και ΔK δεν πρέπει να υπερβαίνουν τις τιμές 0,22 και 0,01 αντίστοιχα. Έχει πολύ καλή γεύση με μέγιστη οξύτητα 1% και ελάχιστο βαθμό οργανοληπτικής δοκιμής 6,5.

- **Παρθένο ελαιόλαδο**

Έτσι χαρακτηρίζεται το ελαιόλαδο με οξύτητα, δηλαδή με συγκέντρωση σε ελαϊκό οξύ, μικρότερη από 2%. Στο παρθένο ελαιόλαδο τόσο ο αριθμός των υπεροξειδίων όσο και η τιμή ΔK κυμαίνονται στο ίδιο εύρος τιμών με το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο, αλλά η τιμή της σταθεράς K_{270} πρέπει να είναι μικρότερη από 0,25. Έχει πολύ καλό άρωμα και γεύση με μέγιστη οξύτητα 2% και ελάχιστο βαθμό οργανοληπτικής δοκιμής 5,5.

- **Μειονεκτικό ελαιόλαδο (Lampante)**

Ένα παρθένο ελαιόλαδο χαρακτηρίζεται ως μειονεκτικό (λαμπάντε) όταν η συγκέντρωση του σε ελαϊκό οξύ είναι μεγαλύτερη από 2%. Ένα μειονεκτικό ελαιόλαδο δεν διαθέτει φρουτώδη χαρακτηριστικά και παρουσιάζει σε

μεγάλο βαθμό οργανοληπτικά ελαττώματα, με αποτέλεσμα να μην είναι κατάλληλο για κατανάλωση από τον άνθρωπο.

Το μειονεκτικό ελαιόλαδο, ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε ελαϊκό οξύ, τις οργανοληπτικές του ιδιότητες αλλά και την αλλοίωση που έχει υποστεί στην μοριακή του σύσταση διακρίνεται σε: (Τζουβάρα-Καραγιάννη, 2014)

- **Βιομηχανοποιήσιμο ελαιόλαδο**

Είναι το ελαιόλαδο που έχει δυσάρεστες οργανοληπτικές ιδιότητες, ελλαττωματική γεύση και υψηλή οξύτητα αλλά μπορεί μέσα από τις κατάλληλες και επιτρεπόμενες επεξεργασίες να χρησιμοποιηθεί για διατροφή από τον άνθρωπο.

- **Βιομηχανικό ελαιόλαδο**

Είναι το ελαιόλαδο του οποίου η μοριακή σύσταση έχει αλλοιωθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό με αποτέλεσμα να μην μπορεί να διορθωθεί με κανένα είδους επεξεργασία ώστε να χρησιμοποιηθεί για διατροφή παρά μόνον για βιομηχανικούς σκοπούς.

2. Εξευγενισμένο ελαιόλαδο (ραφινέ)

Πρόκειται για βιομηχανοποιήσιμο ελαιόλαδο, το οποίο έχει υποστεί διορθώσεις με διάφορες παρεμβάσεις, όπως είναι για παράδειγμα η μείωση της οξύτητας με εξουδετέρωση, η βελτίωση του χρώματος καθώς και η απομάκρυνση των ανεπιθύμητων οσμών.

Το εξευγενισμένο ελαιόλαδο, εκτός του ότι πρέπει να προσαρμόζεται με τους γενικούς όρους που ισχύουν για το παρθένο ελαιόλαδο, αναγκαστικά πρέπει να ακολουθεί και το εξής κριτήριο:

- η οξύτητα του, κυμαίνεται στο 0.30% όταν το ελαιόλαδο προορίζεται για πώληση σε χώρα του εξωτερικού.

3. Ελαιόλαδο κουπέ

Είναι το ελαιόλαδο που δημιουργήθηκε από το μίγμα ραφιναρτισμένου ελαιολάδου με παρθένο ελαιόλαδο. Στο μίγμα, τουλάχιστον το 1/3, θα πρέπει να αποτελείται από

παρθένο ελαιόλαδο, ενώ η γεύση και το άρωμα του «κουπέ» μοιάζουν με αυτά του ελαιολάδου.

4. Πυρηνέλαιο (Olive-Pomace)

Είναι το προϊόν που λαμβάνεται από την κατεργασία ελαιοπυρήνων, οι οποίοι μετά την πίεση και σύνθλιψη των ελιών, παραμένουν αναμιγμένοι μέσα σε διαλύτες. Ωστόσο, δεν λαμβάνονται υπόψη κάθε είδους έλαια που παραλαμβάνονται μέσω επανεστεροποίησης ή με ανάμιξη με διάφορα άλλα έλαια.

Το πυρηνέλαιο μπορεί να χωριστεί στις παρακάτω κατηγορίες:

- **Ακατέργαστο Πυρηνέλαιο (Crude Olive-Pomace Oil):**
Πρόκειται για το έλαιο που λαμβάνεται από τους πυρήνες της ελιάς, κατόπιν επεξεργασίας με διαλύτες και εκχύλιση ή με φυσικά μέσα και αντιστοιχεί (με εξαίρεση ορισμένα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά) σε ελαιόλαδο λαμπάντε. Το ακατέργαστο πυρηνέλαιο προορίζεται για εξευγενισμό με σκοπό την ανθρώπινη κατανάλωση ή και άλλες χρήσεις.
- **Εξευγενισμένο Πυρηνέλαιο (Refined Olive-Pomace Oil):**
Λαμβάνεται από το ακατέργαστο πυρηνέλαιο και αφού υποστεί τις προβλεπόμενες επιτρεπτές επεξεργασίες με τη μέθοδο του εξευγενισμού, μπορεί να καταστεί κατάλληλο και να χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο για διατροφή.

Το παραπάνω έλαιο πρέπει αναγκαστικά να ακολουθεί τους παρακάτω όρους:

- Απαγορεύεται να διανέμεται ως προς κατανάλωση, χωρίς πρώτα να γίνει κάποια ανάμιξη με κάποια διαφορετική φυτική ή ζωική λιπαρή ουσία.
- Η συγκέντρωσή του σε ελαϊκό οξύ, δηλαδή η οξύτητά του, δεν πρέπει να ξεπερνά το 0.30%, ο αριθμό βουτυροδιαθλασίμετρου στους 40 °C πρέπει να είναι μικρότερος από 55 και το ποσοστό των κήρων να είναι χαμηλότερο από 3.5%.
- **Πυρηνέλαιο (Olive-Pomace Oil):**
Πρόκειται για το αποτέλεσμα της ανάμιξης παρθένου ελαιολάδου με εξευγενισμένο πυρηνέλαιο. Η ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ,

δεν πρέπει να υπερβαίνει το 1% καθώς και τα υπόλοιπα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα όρια για την κατηγορία αυτή.

Για όλα τα ελαιόλαδα (παρθένο, ραφινέ, κουπέ) οι φυσικοχημικές σταθερές πρέπει να ακολουθούν τα παρακάτω: (Τζουβάρα-Καραγιάννη, 2014)

- Η ένδειξη του βουτυροδιαθλασιμέτρου σε θερμοκρασία 40°C να κυμαίνεται μεταξύ 52.0 και 54.3
- Ο αριθμός ιωδίου να κυμαίνεται μεταξύ 79 και 90
- Σε μήκος κύματος 270nm η μέγιστη ειδική απορρόφηση πρέπει να είναι μικρότερη ή ίση με 0.25 για παρθένα ελαιόλαδα, ενώ για το ραφινρισμένο ελαιόλαδο και το ελαιόλαδο κουπέ δεν μπορεί να ξεπερνά το 1.1 και 0.9 αντίστοιχα.
- Ο αριθμός σαπωνοποίησης να βρίσκεται μεταξύ των τιμών 182 με 195.
- Η υγρασία και η πτητικές ουσίες του δεν πρέπει να υπερβαίνουν το 0.1% στους 105°C.

Τα φυσικά, τα χημικά και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που εμφανίζει το κάθε ελαιόλαδο, είναι οι παράγοντες οι οποίοι διαχωρίζουν τις διάφορες κατηγορίες ελαιόλαδων μεταξύ τους.

Στον παρακάτω πίνακα, φαίνονται οι τιμές των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών για όλες τις κατηγορίες του ελαιολάδου και του πυρηνέλαιου, όπως ορίζει ο κανονισμός No 2568/1991 της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

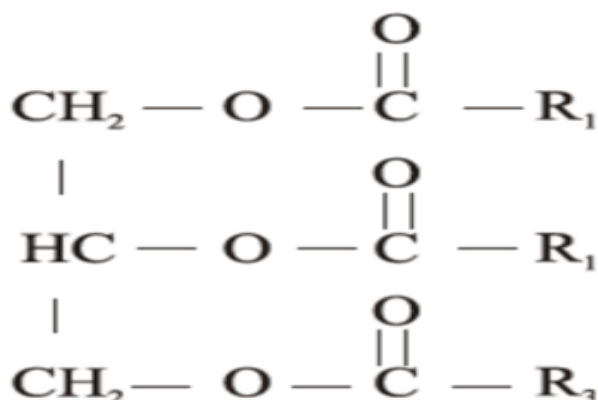
Πίνακας 1. Τιμές φυσικοχημικών χαρακτηριστικών ελαιολάδου με βάση τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό του Νο 2568/1991 της Ευρωπαϊκής Ένωσης

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

2. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

Το ελαιόλαδο συνιστά μείγμα εστέρων της γλυκερίνης (τριγλυκερίδια) με τα ανώτερα λιπαρά οξέα, κορεσμένα και ακόρεστα. Το ελαιόλαδο, περιλαμβάνει διγλυκερίδια, τριγλυκερίδια, φωσφολιπίδια, στερόλες, λιπαρά οξέα, υδρογονάνθρακες, βιταμίνες, λιποδιαλυτές, διάφορες χρωστικές ουσίες καθώς επίσης ίχνη μετάλλων και ενώσεις που έχουν υποστεί οξείδωση (Kiritsakis, 1998).

Το μεγαλύτερο ποσοστό του ελαιολάδου (περίπου 98%) αποτελείται από τριγλυκερίδια. Ωστόσο, οι υπόλοιπες ενώσεις που περιέχονται στο ελαιόλαδο είναι εξίσου σημαντικές αφού σε αυτές οφείλονται ορισμένα χαρακτηριστικά του ελαιολάδου, όπως είναι για παράδειγμα η γεύση, το άρωμα και το χρώμα. Να σημειωθεί εδώ ότι τα καθαρά τριγλυκερίδια είναι άχρωμα, άγευστα και χωρίς οσμή. (Kiritsakis, 1998).



Σχήμα 1. Χημικός τύπος τριγλυκεριδίου

Φυσιολογική και διαιτητική σημασία έχουν στο ελαιόλαδο οι στερόλες, οι βιταμίνες, τα φωσφολιπίδια (πρωτίστως οι κεφαλίνες με τις λεκιθίνες) και τα καροτένια. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα οποία σχηματίζουν κυρίως αλειφατικές ενώσεις και αποτελούνται από 6 ως 24 άνθρακες, αποτελούν μια ένδειξη ως προς τον βαθμό υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων, των διγλυκεριδίων αλλά και των μονογλυκεριδίων.

Τα προϊόντα οξείδωσης, όπως είναι τα υπεροξειδία, οι αλδεΐδες, οι κετόνες μαζί με διάφορες άλλες ενώσεις υποδηλώνουν τον βαθμό υποβάθμισης του ελαιολάδου. Από την άλλη, ορισμένες στερόλες, φωσφολιπίδια, χρωστικές και κάποια μέταλλα

μπορούν να επηρεάσουν τη σταθερότητα του ελαιολάδου στην οξείδωση. Στο ασαπωνοποίητο κλάσμα του ελαιολάδου περιέχονται υδρογονάνθρακες παρά με καροτένια σε μικρές συγκεντρώσεις. Οι διάφορες χρωστικές που περιλαμβάνει το ελαιόλαδο είναι κυρίως καροτένια, χλωροφύλλη και ανθοκυανίνες.

Τα τριγλυκερίδια, τα οποία αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος του ελαιολάδου, αποτελούν το σαπωνοποιήσιμο κλάσμα του, ενώ από την άλλη οι δευτερεύουσες ενώσεις αποτελούν το ασαπωνοποίητο μέρος του. Αξίζει να τονιστεί, πως παρότι το ποσοστό του ασαπωνοποίητου κλάσματος είναι πολύ πιο μικρό σε σχέση με το σαπωνοποιήσιμο κλάσμα, οι χημικές ενώσεις που υπάρχουν σε αυτό κατέχουν πρωταγωνιστικό ρόλο στη διατροφή και την υγεία του ανθρώπου (Frankel, 2010, Κυριτσάκης, 2007, Boskou et al, 2006).

2.1 Σαπωνοποιήσιμο κλάσμα ελαιολάδου

Τα λιπίδια τα οποία όταν επεξεργαστούν και αντιδράσουν με NaOH ή KOH έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό αλκοολών και υδατοδιαλυτών αλατών των λιπαρών οξέων. Στο ελαιόλαδο, το σαπωνοποιήσιμο μέρος του αποτελεί το 98% και περιέχει τις εξής ενώσεις:

- Πολυφαινόλες
- Γλυκερίδια
- Τριτερπενικά οξέα
- Φωσφολιπίδια
- Ανθοκυανίνες
- Τανίνες
- Χλωροφύλλες
- Υδροξυοξέα
- Ελευρωπαΐνη

Τα βασικότερα λιπαρά οξέα που τοποθετούνται στο ελαιόλαδο συνιστούν τα παλμιτικό – ελαϊκό – παλμιτελαϊκό – λινολενικό – λινελαϊκό οξύ. Σε ποσοστά η περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα του ελαιολάδου διαφαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (IOC)).

Πίνακας 2: Περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα του ελαιόλαδου σε ποσοστά (ΙΟC 2013c).

Λιπαρά οξέα	Περιεκτικότητα %
Μυριστικό (C14:0)	<0,03
Παλμιτικό (C16:0)	7,5-20
Παλμιτελαϊκό (C16:1)	0,03-3,5
Δεκαεπτανικό (C17:0)	<0,30
Δεκαεπτενικό (C17:1)	<0,30
Στεατικό (C18:0)	0,05-5,0
Ελαϊκό C(18:1)	55-83
Λινελαϊκό (C18:2)	3,5-21
Λινολενικό (C18:3)	<1
Αραχιδιτικό (C20:0)	<0,6
Εικοσενικό (C20:1)	<0,4
Βεγενικό (C22:0)	<0,2
Λιγνοκηρικό (C24:0)	<0,2

Το ελαιόλαδο αποτελείται από κορεσμένα και ακόρεστα λιπαρά οξέα. Το πιο μεγάλο σε ποσοστά που αφορούν τα λιπαρά οξέα στο ελαιόλαδο αποτελούν τα ακόρεστα οξέα. Σε αυτά, το μονοακόρεστο ελαϊκό περικλείεται σε πιο μεγάλη ποσότητα. Σε υψηλότερο ποσοστό σε λιπαρά οξέα ακολουθούν το παλμιτικό- στεατικό οξύ. Επίσης, σε μικρότερες ποσότητες στο ελαιόλαδο υπάρχουν και τα ακόρεστα παλμιτελαϊκό οξύ (C16:1), λινολενικό οξύ (C18:3) και αραχιδονικό οξύ (C20:4). Το παλμιτικό οξύ (C16:0) βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση από τα κορεσμένα οξέα και ακολουθεί το στεατικό οξύ (C18:0) (Rached et al., 2017).

Τα τριγλυκερίδια που υπάρχουν σε υψηλές συγκεντρώσεις στο ελαιόλαδο είναι:

- ΣΕΕ (3-7%)
- ΠΕΛ (5,5-7%)
- ΕΕΛ (12,5-20%),
- ΠΕΕ (12-20%),
- ΕΕΕ (40-59%)

Όπου Ε= Ελαϊκό, Σ=Στεατικό, Λ=Λινελαϊκό, Π=Παλμιτικό) (EC, 1998)
(Kiosseoglou & Kouzounas, 1993).

Το παρθένο ελαιόλαδο δεν περιέχει πολλά φωσφολιπίδια (συγκέντρωσή από 40 έως 35mg/Kg) και το μεγαλύτερο ποσοστό από αυτά υφίσταται στον πυρήνα του

ελαιοκάρπου. Η κεφαλή και η λεκιθίνη είναι τα σημαντικότερα φωσφολιπίδια που περιέχει το παρθένο ελαιόλαδο.

Μεγάλες ποσότητες χλωροφύλλης υπάρχουν στο ελαιόλαδο και σε αυτές οφείλεται κατά ένα μεγάλο βαθμό το πράσινο χρώμα του. Οι χλωροφύλλες αυτές μπορεί να προέρχονται από τον ελαιοκάρπο ή από την ύπαρξη μεγάλης ποσότητας φύλλων τα οποία δεν απομακρύνθηκαν κατά την άλεση του ελαιοκάρπου. Τέλος, οι ανθοκυάνες καθώς και η ελευρωπαΐνη, που είναι υδατοδιαλυτές, απομακρύνονται μαζί με τα φυτικά υγρά (Kiritsakis, 1998).

2.2 Ασαπωνοποίητο κλάσμα του ελαιολάδου

Τα λιπίδια τα οποία όταν υποβληθούν σε κατεργασία με NaOH ή KOH, δεν αντιδρούν και δεν διασπώνται μέσω υδρόλυσης σε μικρότερα μόρια, ονομάζονται μη σαπωνοποίησιμα.

Πολλές αντιοξειδωτικές ουσίες υδρολύονται καθώς και άλλα συστατικά του ελαιολάδου περιέχονται στο μη σαπωνοποίησιμο κλάσμα του και είναι τα εξής (Belitz et al., 2009) :

- Τοκοφερόλες
- Στερόλες
- Υδρογονάνθρακες
- Χρωστικές ενώσεις
- Αρωματικές ενώσεις
- Βιταμίνες
- Τριτερπενικά οξέα

Το ασαπωνοποίητο κλάσμα περιλαμβάνει τοκοφερόλες, φαινολικά συστατικά, λιπαρές αλκοόλες, χρωστικές ουσίες, πτητικά συστατικά, αρωματικούς υδρογονάνθρακες και πρωτεΐνες (Boskou et al, 2006, Banks et al, 2001).

Υδρογονάνθρακες

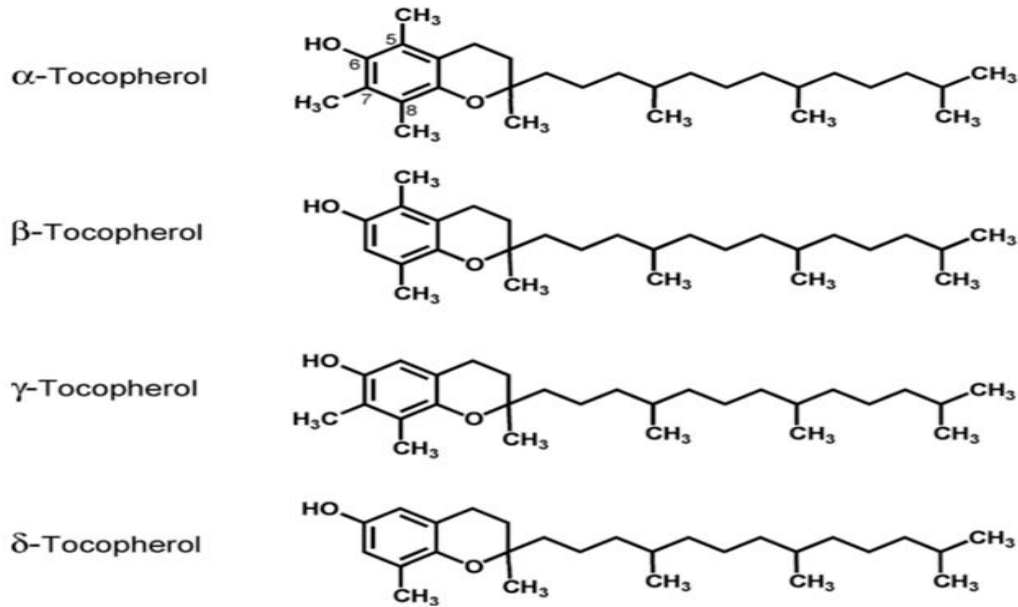
Στο ασαπωνοποίητο τμήμα του ελαιολάδου εντοπίζονται διάφοροι κορεσμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, , οι οποίοι αποτελούνται από ένδεκα μέχρι τριάντα άτομα άνθρακα (C₁₁-C₃₀) (Grigg, 2001).

Ωστόσο, το σκουαλένιο και το β-καροτένιο είναι οι υδρογονάνθρακες που βρίσκονται σε σημαντικές συγκεντρώσεις στο ελαιόλαδο. Στο ασαπωνοποίητο κλάσμα του ελαιολάδου, το κυριότερο συστατικό είναι το σκουαλένιο, και η συγκέντρωσή του είναι από 0,2 έως 0,7%. Το σκουαλένιο είναι ένας ακόρεστος τριτερπενικός υδρογονάνθρακας και αποτελείται από 30 άτομα άνθρακα. Ο ρόλος του είναι να μεταβολίζει τις στερόλες στο τελευταίο στάδιο της βιοσύνθεσης τους. Η παρουσία του στο ελαιόλαδο παίζει σημαντικό ρόλο στον ανθρώπινο οργανισμό και τον προστατεύει από διάφορες μορφές καρκίνου ((Lanzon et al., 1994, Rao et al., 1998).

Η ποικιλία και η τεχνική παραλαβής του ελαιολάδου παίζουν σημαντικό ρόλο στην συγκέντρωση του σκουαλένιου. Το ποσοστό του στο ελαιόλαδο μειώνεται αισθητά με τη τεχνική του φιλτραρίσματος (διύλιση). Πέρα από το σκουαλένιο, το κλάσμα των υδρογονανθράκων περιέχει ακόμα διτερπένια, τριτερπένια, κ-παραφίνες και ισοπρενοειδείς πολυολεφίνες (Lanzon et al., 1994). Μια πιθανή νοθεία ενός ελαιολάδου με άλλα έλαια μπορεί να διαπιστωθεί με τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του σκουαλένιου. Τέλος, το σκουαλένιο υπάρχει σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στο ελαιόλαδο σε σύγκριση με άλλες γνωστές λιπαρές ουσίες.

Τοκοφερόλες

Οι τοκοφερόλες είναι αρωματικές και αλειφατικές γιατί εστιάζουν μόνο στις ετεροκυκλικές ενώσεις διαθέτοντας μεγάλο μοριακό βάρος και αποτελούν το 2% ως 3% από το ασαπωνοποίητο κλάσμα του ελαιολάδου. Η διαφορά ανάμεσα στις διάφορες τοκοφερόλες είναι στην δομή τους, δηλαδή από πόσες μεθυλικές ομάδες αποτελείται το μόριο τους ή σε ποια θέση εντοπίζονται αυτές οι ομάδες. Στο ελαιόλαδο έχουν βρεθεί η α-τοκοφερόλη, η οποία αποτελεί το 88.5% επί των συνολικών τοκοφερολών, η β-τοκοφερόλη και γ-τοκοφερόλη, όπου αποτελούν το 9.9%, ενώ το τελευταίο 1.6% το καλύπτει η δ-τοκοφερόλη (Κυριτσάκης, 2007).



Σχήμα 2. Χημικός τύπος τοκοφερολών

Η βιταμίνη Ε είναι η κοινή ονομασία για ένα σύνολο λιπιδίων φυτικής προελεύσεως, στα οποία περιλαμβάνονται η άλφα-, η βήτα-, η γάμμα- και η δέλτα- τοκοφερόλη. Ο καθορισμός της περιεκτικότητας ενός ελαιολάδου σε τοκοφερόλες αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την ανίχνευση νοθείας του ελαιολάδου από άλλα έλαια. Έρευνες που έγιναν έδειξαν πως όταν η γ-τοκοφερόλη είναι παρούσα υπάρχει νοθεία με διάφορα σπορέλαια τα οποία περιέχουν την συγκεκριμένη τοκοφερόλη σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σχέση με το ελαιόλαδο (Bramley et al., 2000).

Οι τοκοφερόλες βρίσκονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στο ελαιόλαδο στην περίπτωση που η συγκομιδή των ελαιοκάρπων πραγματοποιηθεί σχετικά νωρίς. Μεγάλο ποσοστό της α-τοκοφερόλης, μέχρι και 50%, χάνεται με τον εξευγενισμό του ελαιολάδου.

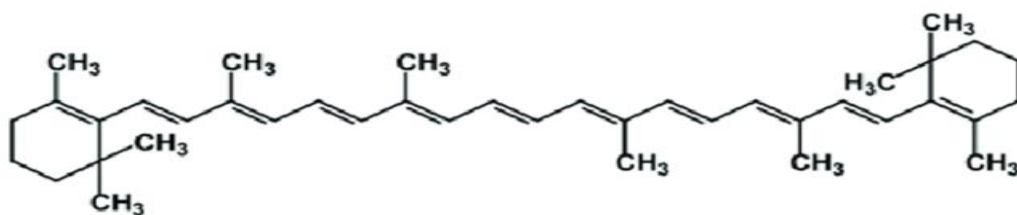
Πίνακας 3. Η περιεκτικότητα σε φυτικά έλαια στις τοκοφερόλες (Κυριτσάκης, 2007)

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

Χρωστικές ουσίες

Το ελαιόλαδο οφείλει την κίτρινό-πράσινη απόχρωση του στην παρουσία διάφορων χρωστικών ουσιών, όπως είναι οι χλωροφύλλες και τα καροτενοειδή. Η συγκέντρωση αυτών των ενώσεων στο ελαιόλαδο ποικίλει και επηρεάζεται από τον τρόπο καλλιέργειας του ελαιόδεντρου, την ωριμότητα του ελαιοκάρπου, τις εδαφικές και κλιματολογικές συνθήκες, την μέθοδο παρασκευής του ελαιολάδου, αλλά και από τον τρόπο αποθήκευσης. Επίσης, ο ποσοτικός προσδιορισμός των χρωστικών ουσιών μπορεί να αποτελέσει και ποιοτικό δείκτη του ελαιολάδου (Boskou, 2006).

Τα κύρια καροτενοειδή τα οποία βρίσκονται στο ελαιόλαδο σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι το β-καροτένιο και η λουτεΐνη (C₄₀H₅₆O₂). Το β-καροτένιο, όπως και άλλα καροτενοειδή τα οποία βρίσκονται στο ελαιόλαδο, είναι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες και ο μοριακός τους τύπος είναι C₄₀H₅₆. Επίσης, το κλάσμα των καροτενοειδών μπορεί να περιέχει ξανθοφύλλες χρωστικές ενώσεις, όπως είναι η νεοξανθίνη, η βιολαξανθίνη, η λουτεοξανθίνη, και η ανθοξανθίνη. Τέλος, η ποικιλία της ελιάς είναι σημαντικός παράγοντας για την αναλογία των καροτενοειδών (Psomiadou & Tsimidou, 2001).



Σχήμα 3. Χημικός τύπος β-καροτένιου

Άλλες χρωστικές που υπάρχουν στο ελαιόλαδο και στην παρουσία αυτών οφείλεται το χρώμα του είναι η α- και β- χλωροφύλλη. Η διαφορά μεταξύ των δυο είναι πως η β- χλωροφύλλη διαθέτει μια αλδεύδη (-CHO) στον τρίτο άνθρακα αντί για μια μεθυλική ομάδα CH₃. Το χρώμα της χλωροφύλλης α είναι κυανοπράσινο και αυτό της χλωροφύλλης β είναι κιτρινοπράσινο. Σε φρέσκα παρθένα ελαιόλαδα η χλωροφύλλη α βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις, ενώ η χλωροφύλλη β είναι παρών σε μικρές ποσότητες (Psomiadou & Tsimidou, 2001).

Στερόλες

Πρόκειται για κυκλικές αλκοόλες με μεγάλο μοριακό βάρος που περιέχονται σε λιπαρές ουσίες με τη μορφή εστέρων ή με τη μορφή ελευθέρων ριζών. Η συγκέντρωσή τους εξαρτάται με βάση την ποικιλομορφία και τις τεχνικές επεξεργασίας της ελιάς που μεταχειρίζεται η ελιά, κατά την εξαγωγή ελαιόλαδου (Κυριτσάκης, 2007).

Επίσης, ο προσδιορισμός τους αποτελεί σημαντικό κριτήριο για την γνησιότητα του ελαιολάδου. Στο παρθένο ελαιόλαδο η συγκέντρωση των στερολών έχει ως κατώτερο όριο τα 1000 mg/Kg και δεν μπορεί να ξεπερνά τα 2000 mg/Kg. Στο ραφιναρισμένο ελαιόλαδο η συγκέντρωση των στερολών είναι αισθητά χαμηλή γιατί καταστρέφονται κατά τη διάρκεια του ραφινάρισματος.

Οι στερόλες που περιέχονται στο ελαιόλαδο είναι:

- i.** οι απλές στερόλες
- ii.** οι 4-αμεθυλοστερόλες,
- iii.** οι τριτερπενικέςδιαλκοόλες
- iv.** οι τριτερπενικές αλκοόλες (4,4-δυμεθυλοστερόλη) και

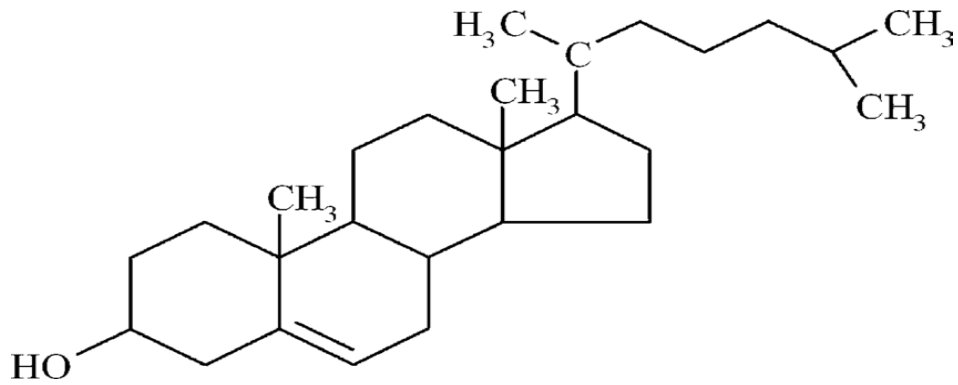
Οι σημαντικότερες ενώσεις που υπάρχουν στις στερόλες είναι:

- i.** η β-σιτοστερόλη συνιστά το 75-90% του συνολικού κλάσματος στερόλης
- ii.** η Δ5-αβεναστερόλη (5-20%)
- iii.** η καμπεστερόλη (4%)
- iv.** στιγμαστερόλη (2%)

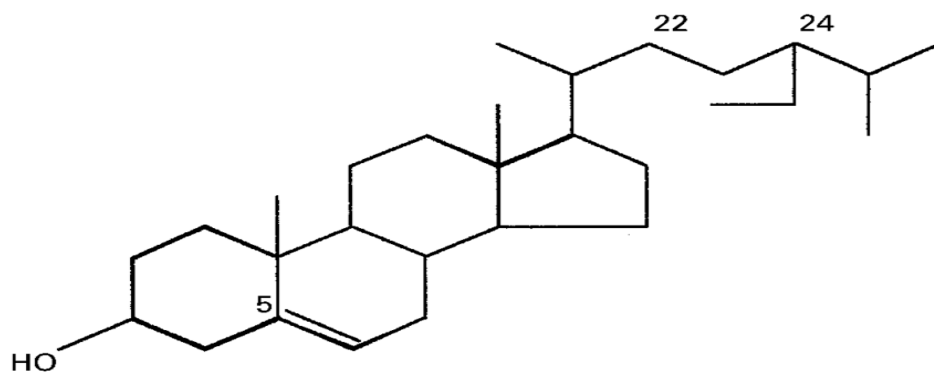
Η αθροιστική περιεκτικότητα σε στερόλη στα παρθένα ελαιόλαδα αυξομειώνεται αναμεταξύ 1000 mg/Kg που αφορά το υποδεέστερο όριο που καθορίστηκε με βάση

την Επιτροπή της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Κανονισμός ΕΚ 2568, 1991) και 2000 mg/Kg (Morchio et al., 1987).

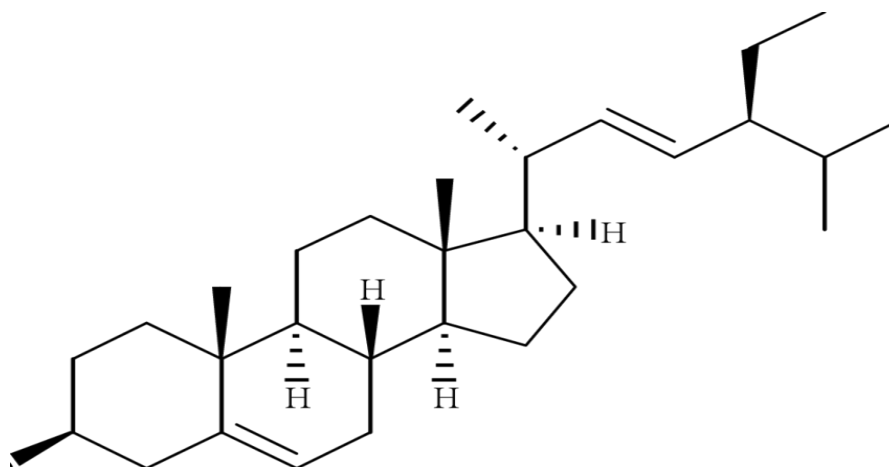
α



β



γ



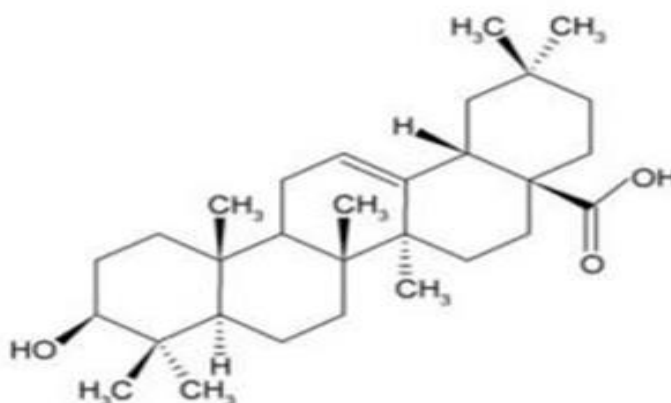
Σχήμα 4. Δομή : α) χοληστερόλη (Raczynski et al., 2006), β) β-σιτοστερόλη (Maguire et al., 2003, γ) στιγμαστερόλη (Struijs et al., 2010)

Αλειφατικές και αρωματικές ενώσεις

Είναι ενώσεις που περιέχονται στο ελαιόλαδο ελεύθερες ή σε μορφή εστέρα. Πρόκειται κατά κύριο λόγο για λιπαρές και διτερπενικές αλκοόλες μαζί με ένα σύνολο από κορεσμένες αλδεΐδες που αποτελούνται από 7 ως 12 άτομα άνθρακα. Οι σημαντικότερες λιπαρές αλκοόλες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο είναι η δοκοσανόλη, η εξακοσανόλη, η τετρακοσανόλη και η οχτακοσανόλη. Επίσης, υπάρχουν και οι αλκανόλες και αλκενόλες που η αλυσίδα τους αποτελείται από λιγότερα από 10 άτομα άνθρακα (Perez-Camino & Cert, 1999).

Τριτερπενικά οξέα

Το τριτερπενικό οξύ που υψοσχετίζεται με την οξειδωτική σταθερότητα του ελαιολάδου είναι το ελεανολικό οξύ. Στην σειρά της α-αμυρίνης συγκαταλέγεται το ελεανολικό οξύ (oleanolic acid) όπου ευρίσκεται σε πιο μεγάλες συγκεντρώσεις στα φύλλα της ελιάς από ότι στον ελαιόκαρπο (Κυριτσάκης, 2007).



Σχήμα 5. Δομή ελεανολικού οξέος (Κυριτσάκης, 2007).

Βιταμίνες

Στο ελαιόλαδο περιέχονται η προβιταμίνη Α, γνωστή και ως β-καροτένιο, και η βιταμίνη Ε. Οι βιταμίνες παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην ανθρώπινη υγεία και συμβάλλουν στην ορθή ανάπτυξη του οργανισμού.

Φαινολικές ενώσεις

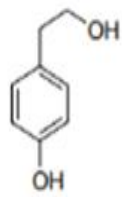
Οι φαινολικές ενώσεις, υπάρχουν στον καρπό της ελιάς και στο φύλλωμα του ελαιόδεντρου, ενώ επίσης δημιουργούνται κατά την διαδικασία της παραλαβής του

ελαιόλαδου. Οι σημαντικότερες ομάδες φαινολικών ενώσεων που έχουν ανιχνευτεί στο ελαιόλαδο είναι (Boskou, 2007):

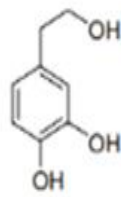
- i. Τα φαινολικά οξέα
- ii. Τα φλαβονοειδή
- iii. Απλούστερες φαινόλες (τυροσόλη και υδροξυτυροσόλη)
- iv. Οι φαινολικές αλκοόλες
- v. Σεκοϊριδοειδή
- vi. Οι λιγνάνες (ligands)

Οι διάφορες ενώσεις των υδροξυτυροσόλη-τυροσόλη συνιστούν τα κύρια συστατικά των φαινολών. Τα φαινολικά οξέα και οι φαινόλες περιέχονται στο πολικό τμήμα του εκχυλίσματος μεθανόλης-νερού. Το πιο λίγο πολικό τμήμα συμπεριλαμβάνει τις ελαιοευρωπαϊνες και τις αγλυκόνες.

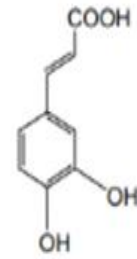
Οι φαινολικές ενώσεις κυμαίνονται σε ποσοστό 2-5% της περιεκτικότητας της ελαιοζύμης (Montedoro et al., 1992). Με βάση αυτό το 100-900 mg/L κρατούνται από το ελαιόλαδο επειδή το περίσσεμα απομακρύνεται στα φυτικά υγρά (Servilli and Montedoro, 2002). Οι φαινολικές ουσίες κυμαίνονται από 150-300mg/Kg που αφορά την συλλογή του ελαιόλαδου και συνιστούν ως ασπίδες προφύλαξης αντικριστά στο τάγγισμα (Poiana & Mincione, 2004).



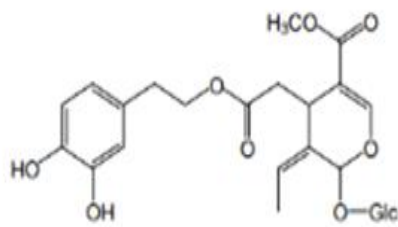
ΤΥΡΟΣΟΛΗ



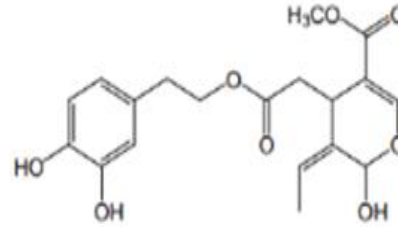
ΥΔΡΟΞΥΤΥΡΟΣΟΛΗ



ΚΑΦΕΪΚΟ ΟΞΥ



ΕΛΛΙΟΕΥΡΩΠΑΪΝΗ



ΑΓΛΥΚΟ ΜΕΡΟΣ ΤΗΣ
ΕΛΛΙΟΕΥΡΩΠΑΪΝΗΣ

Σχήμα 6. Δομή βασικότερων Φαινολών (Μπαλατσούρας, 1997)

3. ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

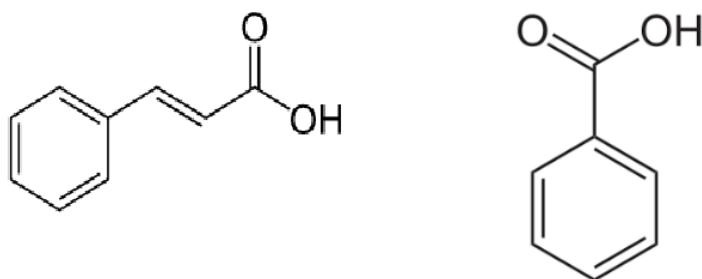
3.1 Φαινόλες

Φαινόλες ονομάζονται οι χημικές ενώσεις που διαθέτουν ένα τουλάχιστον δακτύλιο βενζολίου που είναι συνδεδεμένος με ένα ή παραπάνω υδροξύλιο, συμπεριλαμβανομένων και των παράγωγων τους (εστέρες, μεθυλεστέρες, γλυκοζίτες). Οι φαινολικές ενώσεις μπορεί να είναι απλές φαινόλες, φαινολικές αλκοόλες, φλαβονοειδή και φαινολικά οξέα (Tsimidou, 1998). Οι φυσικές πολυφαινόλες φυτικής προελεύσεως έχουν θετική επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό, κάτι το οποίο αποδεικνύεται μέσα από πολλά στοιχεία που πηγάζουν από ερευνητικές μελέτες (Bravo L., 1998).

Ένας άλλος ορισμός που μπορεί να δοθεί για τις φαινολικές ενώσεις είναι πως πρόκειται για χημικές ενώσεις οι οποίες σχηματίζονται μέσω της βιοσυνθετικής οδού του σικινικού οξέος και εν συνεχεία μέσω του φαινυλοπροπανοειδούς μεταβολισμού.

Έχουν ταυτοποιηθεί πάνω από 8.000 διαφορετικές φαινόλες όσον αφορά την δομή τους, οι οποίες προέρχονται από τα φυτά και πιο συγκεκριμένα από τον δευτερογενή μεταβολισμό που πραγματοποιείται σε αυτά (Harborne, 1995).

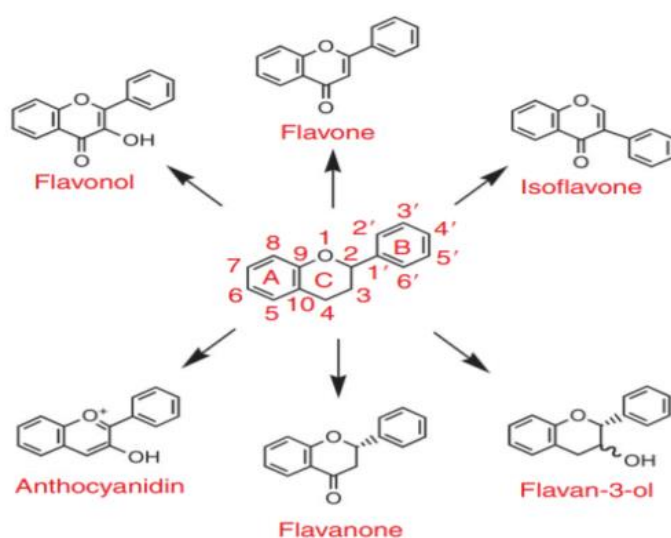
Οι κυριότεροι τύποι φαινολικών ενώσεων είναι οι φαινόλες με φαινολικά οξέα επιφέροντας ένα καρβοξύλιο. Συνιστούν ομμόριζα στα κινναμωμικά – βενζοϊκά οξέα, όπου ευρίσκονται με την μορφή γλυκοσιδίων - εστέρων στα φυτά.



Σχήμα 7. Κινναμωμικό – Βενζοϊκό οξύ (Kumar and Goel, 2019)

Η ταξινόμηση των φαινολών γίνεται με βάση τον αριθμό ατόμων άνθρακα που διαθέτουν αλλά και τη διευθέτησή τους. Ένας άλλος τρόπος να διαχωριστούν και να ταξινομηθούν οι φαινολικές ενώσεις είναι στα φλαβονοειδή και τα μη φλαβονοειδή.

Τα φλαβονοειδή συνιστούν το πιο σημαντικό τμήμα των φαινολικών ενώσεων διαδραματίζοντας ιδιαίτερο ρόλο στην διατροφή. Πρόκειται για το μεγαλύτερο σύνολο των φαινολικών ενώσεων και βρίσκονται στα φύλλα και την φλούδα των φρούτων. Οι σημαντικότερες κατηγορίες για τα φλαβονοειδή είναι φλαβόνες, οι ισοφλαβόνες, οι φλαβονόνες, οι φλαβονόλες, οι φλαβαν-3-όλες, και οι ανθοκυανίνες. Στις μη φλαβονοειδείς φαινόλες υπάγονται τα φαινολικά παράγωγα του κινναμωμικού ή του βενζοϊκού οξέος και οι σημαντικότερες από άποψης διατροφικής αξίας είναι το γαλλικό οξύ, το υδροξυκινναμωμικό οξύ, καθώς και τα φαινολικά στυλβένια της μορφής C₆-C₂-C₆ (Crozier et al., 2007, Boskou, 2012).

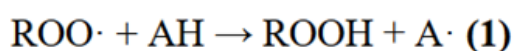


Σχήμα 8. Οι κυριότερες κατηγορίες των φλαβονοειδών. (Crozier et al., 2007)

Οι φαινολικές ενώσεις διαθέτουν, λόγω της δομής τους, πολλές αντιοξειδωτικές και αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες και έτσι έχουν ευεργετική δράση στο ανθρώπινο σώμα. Εξαιτίας των υδροξυλομάδων που διαθέτουν αποτελούν πολύ καλούς δότες υδρογόνου με αποτέλεσμα να αντιδρούν με διάφορες δραστικές μορφές οξυγόνου και αζώτου, με αποτέλεσμα να τερματίζεται η δημιουργία καινούριων ελευθέρων ριζών (Cicerale et al., 2010, Kagan & Tyurina, 1998).

Οι περισσότερες φαινόλες στην απλή τους μορφή είναι στερεές ενώσεις και άχρωμες, αλλά μπορούν πολύ εύκολα να αντιδράσουν με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και να υποστούν οξείδωση, αποκτώντας με αυτό τον τρόπο σκούρο χρώμα. Όσο περισσότερες ομάδες υδροξυλίου διαθέτει μια φαινολική ένωση, τόσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητά της να διαλύεται σε υδατικά διαλύματα, ενώ όλες οι φαινόλες έχουν υψηλότερη διαλυτότητα σε πολικούς οργανικούς διαλύτες. Στο ελαιόλαδο, η περιεκτικότητα των φαινολών κυμαίνεται μεταξύ 50 και 300 ppm, αλλά έχουν υπάρξει και εξαιρέσεις, καθώς έχουν βρεθεί ελαιόλαδα με συγκέντρωση σε πολυφαινόλες έως και 1000 ppm (Kalogeropoulos & Tsimidou, 2014).

Τα αντιοξειδωτικά μπορούν να επιδράσουν με ποικίλους τρόπους στις φαινόλες. Ένας από τους τρόπους αυτούς συνιστούν οι υδροξυλομάδες που αποτελούν τους πιο καλούς δότες υδρογόνου, επιδίδοντας την αντίδραση με αποτελεσματικές διαμορφώσεις αζώτου – οξυγόνου στον τερματισμό της, με αποτέλεσμα τον τερματισμό του κύκλου αναγέννησης σε καινούργιες ελεύθερες ρίζες (1) (Kagan & Tyurina, 1998).



όπου $\text{ROO}\cdot$ = ρίζα υπεροξειδίου και AH = αντιοξειδωτικό στην ανηγμένη μορφή του.

3.2 Φαινολικό περιεχόμενο ελαιολάδου

Οι πολυφαινόλες που βρίσκονται στο ελαιόλαδο αποτελούν το πολικό φαινολικό κλάσμα του. Πρόκειται για ένα μίγμα από πολύπλοκες χημικές ενώσεις που έχουν διαφορετική δομή και είναι αποτέλεσμα της διαδικασίας εκχύλισης του ελαιολάδου με μείγμα μεθανόλης και νερού. Η σταθερότητα του ελαιολάδου καθώς και τα βιολογικά χαρακτηριστικά του είναι συνδεδεμένα με το φαινολικό περιεχόμενο του (Boskou, 2006). Αμέσως μόλις απελευθερωθούν από την κατεργασία του καρπού της ελιάς, διαμοιράζονται ανάμεσα στην λιπαρή και στην υδατική φάση ενώ μόνο ένα μικρό ποσοστό εξακολουθεί να βρίσκεται στον ελαιοπυρήνα (στερεή φάση). Τα φαινολικά συστατικά συνδέονται με την λιποπρωτεϊνική μεμβράνη των σταγονιδίων του ελαιολάδου μέσω διεπιφανειακών δυνάμεων που δημιουργούνται στην διάρκεια της μάλαξης και της φυγοκέντρησης. Με τον τρόπο αυτό το φαινολικό περιεχόμενο του ελαιοκάρπου μεταβιβάζεται στο ελαιόλαδο. Επίσης, επειδή τα φαινολικά

συστατικά είναι αδιάλυτα σε λιπαρές ουσίες, ένα μικρό ποσοστό τους μόνο εισέρχεται στην λιπαρή φάση (Montedoro et al., 1992).

Μία κατηγορία πολυφαινολών συνιστούν τα φλαβονοειδή, όπου εκτιμώνται σε μια συνηθισμένη δομή που αποτελείται από δύο αρωματικούς δακτυλίους, όπου σε αυτούς διασυνδέονται τρία άτομα άνθρακα μετασχηματίζοντας ένα οξυγονωμένο ετερόκυκλο.

Περισσότερες από 36 διαφορετικές φαινόλες απαντώνται στο ελαιόλαδο, οι οποίες μπορούν να χωριστούν με βάση την χημική σύσταση και δομή τους στις παρακάτω κατηγορίες (Carrasco-Pancorbo et al., 2005):

- **Φαινολικές αλκοόλες:**

Φαινολικές ονομάζονται οι αλκοόλες που περιέχουν μια ομάδα υδροξυλίου συνδεδεμένη με έναν υποκατεστημένο φαινολικό δακτύλιο. Οι φαινολικές αλκοόλες που απαντώνται στο ελαιόλαδο είναι η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη. Η υδροξυτυροσόλη απελευθερώνεται κατά την μάλαξη του ελαιοκάρπου μέσω της επίδρασης εστερασών και γλυκοσιδασών. Στον ελαιοκάρπο είναι συνδεδεμένη με ένα μόριο γλυκόζης (γλυκοζυλιωμένη) ή βρίσκεται στο άγλυκο της ελευρωπαΐνης με τη μορφή εστέρα (Boskou, 2006).

- **Φαινολικά οξέα:**

Τα φαινολικά οξέα συνιστούν πολυφαινολικές ενώσεις που είναι μη φλαβονοειδείς, και διαχωρίζονται σε 2 υπό-κατηγορίες η οποίες είναι οι εξής: τα παράγωγα του βενζοϊκού οξέος (C6-C1) - κινναμωμικού οξέος (C6-C3) (Tasioula-Margari and Okogeri, 2001). Στο ελαιόλαδο, τα φαινολικά οξέα ήταν από τις πρώτες χημικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν. Μερικά από τα φαινολικά οξέα που βρίσκονται στο παρθένο ελαιόλαδο είναι τα βανιλικό - καφεϊκό - συριγγικό - φερουλικό - γαλλικό - σιναπικό οξύ και τα οξέα ο- και π- κουμαρικό (Servili et al., 2004).

- **Φλαβονοειδή:**

Πρόκειται για παράγωγες ενώσεις του φλαβανίου ενωμένες με ένα βενζολικό δακτύλιο. Τα φλαβονοειδή χωρίζονται σε παράγωγες ενώσεις της χρωμόνης (1,4-βενζοπυρόνης) και σε ανθοκυανίνες. Στις πρώτες ανήκουν η ρουτίνη, η

απιγενίνη και η λουτεολίνη ενώ στις δεύτερες ανήκουν διάφοροι γλυκοζίτες της δελφινιδίνης και η κυανιδίνης (Servili et al., 2009). Στα φωτοσυνθετικά κύτταρα περιέχονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις τα παράγωγα της χρωμόνης και είναι χρωστικές ουσίες κίτρινου χρώματος (Havsteen, 1983). Μπορούν να βρεθούν στην ελεύθερη μορφή τους, ως παράγωγα του μεθυλίου ή να σχηματίσουν γλυκοζίτες. Διακρίνονται σε φλαβόνες, ισοφλαβόνες, φλαβονόλες, φλαβανόλες και φλαβανόνες (Skerget et al., 2005).

- **Σεκοϊριδοειδή**

Τα σεκοϊριδοειδή ως ενώσεις απαντώνται μόνο στο ελαιόδεντρο (*Olea europaea*) και γενικά μόνο σε φυτά του γένους *Oleaceae*. Πρόκειται για χημικές ενώσεις οι οποίες στην χημική τους δομή έχουν συνδεδεμένο ένα μόριο ελενολικού οξέος ή κάποιου παραγώγου του. Δημιουργούνται με την μορφή πρόδρομων ενώσεων των αλκαλοειδών της ινδόλης κατά την διάρκεια του μεταβολισμού των τερπενίων (Soler-Rivas et al., 2000). Κατά κύριο λόγο, τα σεκοϊριδοειδή βρίσκονται με την μορφή γλυκοζιτών του ολεοσιδίου, και διαθέτουν έναν χαρακτηριστικό δεσμό μεταξύ του ελενολικού οξέος και ενός γλυκοσιδικού παράγωγου. Στο παρθένο ελαιόλαδο, τα κυριότερα σεκοϊριδοειδή που υπάρχουν είναι το 3,4-DHPEA-EA (άγλυκο της ελευρωπαΐνης) και τα 3,4-DHPEA-EDA και p-HPEA-EDA (3,4-DHPEA και p-HPEA με αποκαρβοξυμεθυλιωμένο ελενολικό οξύ σε μορφή διαλδεϋδικου εστέρα αντίστοιχα). Τέλος, έχει παρατηρηθεί πως αυτές οι χημικές ενώσεις μπορούν να είναι αποτέλεσμα της βιοχημικής οδού του αιθυλεστέρα μεβαλονικό οξύ (Tovar et al., 2001).

- **Υδροξυχρωμάνια:**

Είναι χημικές ενώσεις που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της μάλαξης του ελαιοκάρπου με τη βοήθεια ενζύμων, όπως είναι οι εστεράσες και οι γλυκοσιδάσες. Τα παραπάνω ένζυμα αυξάνουν με την παρουσία τους την συγκέντρωση των μορίων καρβονυλίου και υδροξυτυροσόλης, τα οποία με την σειρά τους ευνοούν τη δημιουργία των υδροξυχρωμανίων. Τα υδροξυχρωμάνια που περιέχονται στο παρθένο ελαιόλαδο είναι το 1-3'-μεθοξυ-4'-υδροξυ-φαινυλο-6,7-διϋδροξυ-ισοχρωμάνιο και το 1-φαινυλο-6,7-

διϋδροξυ-ισοχρωμάνιο, και δημιουργούνται όταν αντιδράσει η υδροξυτυροσώλη με ένα μόριο βανιλίνης ή βενζαλδεϋδης (Bianco et al., 2000).

- **Λιγνάδες:**

Οι λιγνάδες προκύπτουν κατά τη συμπύκνωση αρωματικών αλδεϋδών και οι πιο χαρακτηριστικές είναι η 1-ακετοξυ-πινορετινολή και η 1-πινορετινολή (Owen et al., 2000).

Γενικά, στο πολικό φαινολικό κλάσμα του παρθένου ελαιολάδου οι λιγνάδες και τα σεκοϊριδοειδή είναι οι επικρατέστερες φαινολικές ενώσεις, ενώ από την άλλη τα φλαβονοειδή και οι φαινολικές αλκοόλες βρίσκονται σε χαμηλότερη συγκέντρωση. Σε ελαιόλαδα που χαρακτηρίζονται από μεγάλη συγκέντρωση σε φαινόλες, οι κυριότερες ενώσεις είναι τα παράγωγα σεκοϊριδοειδών, όπως οι εστέρες 3,4-DHPEA-EA και 3,4-DHPEA-EDA. Αντιθέτως, όταν ένα ελαιόλαδο εμφανίζει χαμηλό φαινολικό περιεχόμενο, οι κυριότερες ενώσεις που περιέχονται σε αυτό είναι φαινολικές αλκοόλες (τυροσώλη και υδροξυτυροσώλη) και φαινολικά οξέα (κουμαρικό, βανιλικό, φερουλικό και καφεϊκό οξύ) (Κυριτσάκης, 2007).

3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την περιεκτικότητα των φαινολών στο ελαιόλαδο

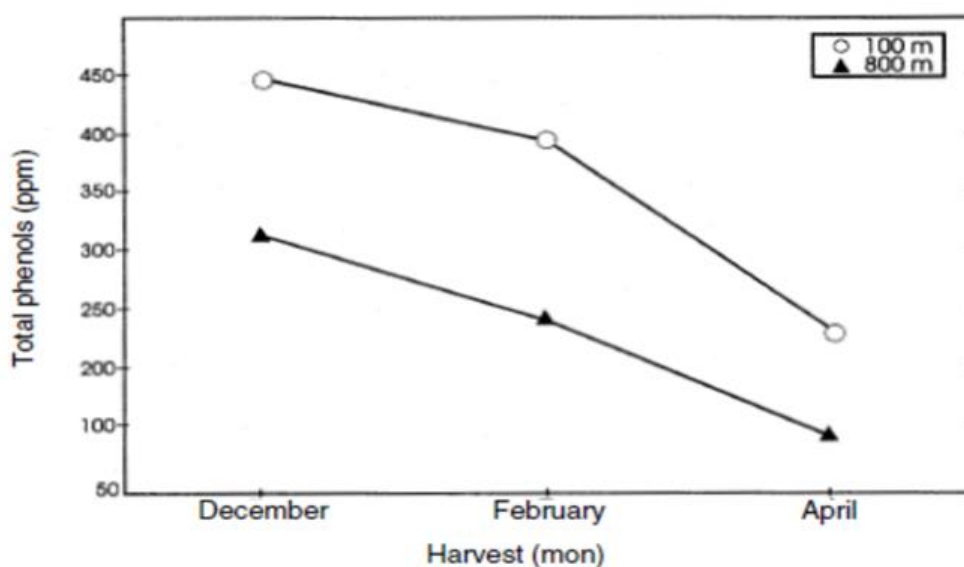
Το φαινολικό περιεχόμενο ανάμεσα στα διαφορετικά παρθένα ελαιόλαδα ποικίλει ως προς την συγκέντρωση και την δομή των πολυφαινολών που περιέχονται σε αυτά (Gimeno et al., 2002). Οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων στο παρθένο ελαιόλαδο είναι οι εξής:

- **Ποικιλία και γεωγραφική περιοχή**

Σημαντικός παράγοντας για την σύσταση του φαινολικού περιεχόμενου στο παρθένο ελαιόλαδο είναι οι ποικιλία του ελαιοκάρπου καθώς και η περιοχή στην οποία καλλιεργείται (Cerretani et al., 2005). Η περιεκτικότητα των σεκοϊριδοειδών στο παρθένο ελαιόλαδο εξαρτάται από την ποικιλία του δέντρου. Έχει παρατηρηθεί ότι οι ποικιλίες με μικρό καρπό ελιάς περιέχουν

ελευρωπαΐνη σε μεγάλη συγκέντρωση και βερμπασκοσΐδη σε χαμηλή, ενώ οι ποικιλίες που διαθέτουν μεγάλους ελαιοκάρπους το αντίστροφο, δηλαδή βερμπασκοσΐδη σε υψηλή συγκέντρωση και ελευρωπαΐνη σε χαμηλή (Boskou et al., 2005).

Ένας άλλος παράγοντας που παΐζει σημαντικό ρόλο στην συγκέντρωση των πολυφαινολών του ελαιοκάρπου είναι το υψόμετρο. Ελαιοδεντρα τα οποία καλλιεργούνται σε περιοχές με χαμηλό υψόμετρο διαθέτουν μεγαλύτερο φαινολικό περιεχόμενο. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στο ότι σε χαμηλότερα ύψη επικρατούν υψηλότερες θερμοκρασίες που αυξάνουν την βιοσύνθεση των υδατανθράκων και περαιτέρω των πολυφαινολών (Κυριτσάκης, 2007). Ακόμα έχει παρατηρηθεί ότι παρθένα ελαιόλαδα που έχουν παραχθεί από καρπό διαφορετικών ποικιλιών αλλά στην ίδια γεωγραφική περιοχή είχαν παρόμοια σύσταση σε φαινολικά συστατικά (La Scalia et al., 2017, Vinha et al., 2005).



Εικόνα 3. Η επίδραση του υψομέτρου στην ποσότητα των φαινολών του ελαιοκάρπου (Kiritsakis, 1998)

- **Οι καλλιεργητικοί παράγοντες**

Οι διάφορες καλλιεργητικές μέθοδοι, όπως για παράδειγμα αν υπάρχει ή όχι άρδευση στο χωράφι, επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό το φαινολικό περιεχόμενο του ελαιολάδου. Επιπλέον, το σωστό και κατάλληλο σε θρεπτικά συστατικά λίπασμα μπορεί να αυξήσει την συγκέντρωση των φαινολών στο ελαιοδεντρο

και εν συνεχεία στο παραγόμενο ελαιόλαδο. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να παραχθεί παρθένο ελαιόλαδο καλύτερης ποιότητας και μεγαλύτερης θρεπτικής αξίας (Romero et al, 2002, Tekaya et al., 2013, Tovar et al, 2001).

- **Η ηλικία του ελαιόδεντρου**

Τα νεαρά ελαιόδεντρα συνήθως παράγουν καρπούς με χαμηλά επίπεδα φαινολικού περιεχομένου, σε αντίθεση με πιο ώριμα ελαιόδεντρα (Cicerale et al., 2009).

- **Η ωριμότητα του ελαιοκάρπου**

Η ωριμότητα του ελαιοκάρπου είναι ιδιαίτερα ξεχωριστή, και αφορά τον χρόνο καθορισμού της συγκομιδής, γιατί η συγκέντρωση σε λιπαρά οξέα αυξομειώνεται, καθώς και η αποδοτικότητα σε λάδι. Σχετικά, όμως με τις μελέτες που αφορούσαν την πρόοδο σε χημικά συστατικά που υλοποιώντας κατά το διάστημα ωρίμανσης, καθορίστηκε η πιο καλή στιγμή που αφορούσε την συγκομιδή και τονίστηκε οργανοληπτική ποιότητα του ελαιόλαδου στο στάδιο ωρίμανσης του ελαιοκάρπου.

- **Η επεξεργασία του ελαιοκάρπου**

Η διαδικασία παραγωγής του ελαιολάδου στο ελαιοτριβείο έχει σημαντική επίδραση στο συνολικό φαινολικό περιεχόμενο. Στο ελαιοτριβείο, τα διάφορα στάδια παραγωγής είναι η συλλογή του ελαιοκάρπου, η έκπλυση και η σύνθλιψη του, η μάλαξη σε ειδικούς μαλακτήρες, η φυγοκέντριση και η διήθηση και τέλος η σωστή αποθήκευση του παραγόμενου ελαιολάδου. Έχει παρατηρηθεί πώς τα παρθένα ελαιόλαδα που παράγονται με σύστημα φυγοκέντρισης δυο φάσεων διαθέτουν πιο μεγάλο φαινολικό περιεχόμενο σε σχέση με τα παρθένα ελαιόλαδα που παράγονται με φυγοκέντριση τριών φάσεων. Η διαφορά αυτή υπάρχει συμβαίνει εξαιτίας της προσθήκης νερού στο σύστημα τριών φάσεων, με το οποίο απομακρύνεται ένα σημαντικό μέρος από το φαινολικό φορτίο.

Ένα παρθένο ελαιόλαδο που έχει παραχθεί με φυγοκέντριση ή με εφαρμογή υδραυλικής πίεσεως οξειδώνεται γρηγορότερα σε σχέση με παρθένα

ελαιόλαδα που έχουν παραχθεί μέσω εκχύλισης με κατάλληλο διαλύτη. Η μειωμένη αυτή αντοχή στην οξείδωση οφείλεται στο υψηλότερο φαινολικό περιεχόμενο που εμφανίζουν τα τελευταία. Σε ελαιόλαδα που έχουν παραχθεί με την μέθοδο της εκχύλισης, η συγκέντρωση των πολυφαινολών είναι μεταξύ 321 έως 574 mg/kg (Kiritsakis & Dugan, 1985).

- **Η αποθήκευση του ελαιολάδου**

Κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης του ελαιολάδου, λαμβάνουν χώρα ποιοτικές και ποσοτικές μεταβολές του ολικού φαινολικού περιεχομένου του. Γενικά, κατά την αποθήκευση και φύλαξη του ελαιολάδου σημειώνεται μείωση στη συγκέντρωση του φαινολικού φορτίου. Επίσης, οι μη σωστές συνθήκες αποθήκευσης του ελαιοκάρπου έχουν ως αποτέλεσμα την πιο γρήγορη μείωση των φαινολικών συστατικών (Baiano et al., 2009).

3.4 Μέθοδοι Προσδιορισμού πολυφαινολών

3.4.1 Υγρή χρωματογραφία υψηλής αποδόσεως (High Performance Liquid Chromatography)

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής αποδόσεως (HPLC) είναι μια τεχνική ταυτοποίησης, διαχωρισμού και ποσοτικού προσδιορισμού των φαινολικών συστατικών του ελαιολάδου. Μια συσκευή τεχνικής υγρής χρωματογραφίας περιλαμβάνει ένα σύστημα εισαγωγής για το δείγμα, έναν παροχέα κινητής φάσης, μια στήλη, έναν ανιχνευτή και τέλος έναν καταγραφέα (Χατζηιωάννου & Κουππαρης, 1990).

3.4.2 Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (Thin Layer Chromatography)

Μία από τις μεθόδους διαχωρισμού – αναγνώρισης σε φαινολικές ουσίες στα τρόφιμα αποτελεί η χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (Thin Layer Chromatography – TLC). Οι πλάκες διαχωρισμού έχουν ως στατική φάση συνήθως silica gel ενώ κάποιες άλλες σπανιότερα πολυαμίδιο και κυτταρίνη, και για το σύστημα ανάπτυξης επιλέγεται ο κατάλληλος διαλύτης. Η επιλογή του καταλληλότερου διαλύτη γίνεται με βάση την πολικότητα των συστατικών που πρόκειται να διαχωριστούν. Για να επιλεγθούν οι καταλληλότεροι διαλύτες με βάση τα πιο πάνω, εκλαμβάνεται η πολικότητα στοιχείων, που με βάση αυτές επιζητείται η ταξινόμηση (Χατζηιωάννου & Κουππαρης, 1990).

3.4.3 Η μέθοδος GC-MS

Στην μέθοδο της αέριας-υγρής χρωματογραφίας (Gas-Liquid Chromatography-GLC) τα συστατικά διαχωρίζονται σύμφωνα με την κατανομή τους μεταξύ ενός μη πτητικού υγρού, που αποτελεί την στατική φάση, ακινητοποιημένου σε ένα στερεό φορέα ή στα τοιχεία ανοιχτών τριχοειδών σωλήνων, και της κινητής φάσης που αποτελείται από ένα φέρον αέριο. Στην κινητή φάση επιλέγονται αέρια που είναι αδρανή, όπως ήλιο και άζωτο, κάτω από σταθερή θερμοκρασία, και στην στατική φάση επιλέγεται κάποιο στερεό προσροφητικό μέσο ή πυριτική πηκτή. Τα διάφορα συστατικά διαχωρίζονται μεταξύ τους εξαιτίας των διαφορετικών ταχυτήτων με τις οποίες κινούνται μέσα στην στήλη. Η ταχύτητα που αναπτύσσει κάθε ένωση εξαρτάται από τον τρόπο που αλληλοεπιδρά με τη στατική φάση και από την τάση ατμών της (Χατζηιωάννου & Κουππαρης, 1990).

Η μέθοδος GC-MS προκύπτει από τον συνδυασμό των συστημάτων της αέριας χρωματογραφίας με φασματοφωτόμετρο μαζών. Το φασματοφωτόμετρο μαζών δρα ως ένας ανιχνευτής εξαιρετικής εκλεκτικότητας. Το φασματοφωτόμετρο μαζών ρυθμίζεται με τρόπο τέτοιο που να μπορεί να ανιχνεύσει ιόντα που έχουν συγκεκριμένη τιμή για το λόγο m/z . Έτσι, με αυτό τον τρόπο το γράφημα παρουσιάζει μόνο τις κορυφές που αφορούν τις ενώσεις που φέρουν αυτό το ιόν.

Όταν υπάρχει φέρον αέριο ή διαλύτης στο έκλουσμα σε μεγάλη περίσσεια συγκέντρωση, δημιουργούνται προβλήματα, αφού με τον τρόπο αυτό δεν επιτρέπεται στο έκλουσμα να εισέρθει στην πηγή ιόντων. Σε αυτή την περίπτωση, το έκλουσμα εμπλουτίζεται προτού εισέρθει στην πηγή ιόντων (Χατζηιωάννου & Κουππαρης, 1990).

3.4.4 Η μέθοδος Folin-Ciocalteu

Πρόκειται για μια φωτομετρική μέθοδο μέσω της οποίας μπορεί να προσδιοριστεί το ολικό φαινολικό περιεχόμενο σε προϊόντα φυσικής προελεύσεως και στηρίζεται στην “αναγωγική δράση” τους παρουσία πολυφαινολών. Είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως διότι μπορεί να υπολογιστεί με μεγάλη ευκολία το ολικό φαινολικό περιεχόμενο μίας φυσικής ουσίας, συμπεριλαμβανομένων και των συστατικών που δεν έχει γίνει ακόμα η ταυτοποίησή τους. Το ολικό φαινολικό φορτίο μιας ουσίας προσδιορίζεται μέσω χρωματομετρικής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης,

χωρίς ωστόσο να μπορεί να γίνει διάκριση ανάμεσα σε μονομερή, διμερή και άλλες μεγαλύτερες φαινολικές ενώσεις. Το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu περιέχει ένα μίγμα από διαλυμένα πολυμερή ιόντα, τα οποία δημιουργούνται από ετεροπολυμερείς ενώσεις του φωσφόρου με βολφράμιο και μολυβδαίνιο. Τα ετεροπολυμερή οξέα ανάγονται και οδηγούν σε οξειδωση των φαινολικών ιόντων (Rosen, 1999).

Η μέθοδος στηρίζεται στην ικανότητα του φαινολικού περιεχομένου να οξειδώνεται σε αλκαλικές συνθήκες παρουσία μίγματος φωσφομολυβδαινικού ($H_3PMo_{12}O_{40}$) και φωσφοβολφραιμικού ($H_3PW_{12}O_{40}$) οξέος. Οι φαινολικές ενώσεις οξειδώνονται και μετατρέπονται σε ενώσεις με μορφή κινόνης, ενώ τα παραπάνω οξέα ανάγονται και σχηματίζουν οξείδια του μολυβδαινίου (MoO_3) και του βολφραμίου (W_8O_{23}) (Σουφλερός, 1997).

Η ένωση μολυβδαινίου-βολφραμίου (Mo-W) που σχηματίζεται διαθέτει χαρακτηριστικό μπλε χρώμα και απορροφά στην ορατή ακτινοβολία. Την αλκαλικότητα ρυθμίζει ένα κορεσμένο διάλυμα Na_2CO_3 , που δεν επηρεάζει τη σταθερότητα του διαλύματος Folin-Ciocalteu. Οι φαινολικές ενώσεις που προσδιορίζονται από την μέθοδο Folin-Ciocalteu, συνήθως εκφράζονται σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος από πρότυπες καμπύλες. Το γαλλικό οξύ επιλέγεται ως πρότυπο για τον προσδιορισμό του συνολικού φαινολικού περιεχομένου γιατί αποτελεί μια σταθερή και καθαρή χημικής ένωση και είναι οικονομικό.

3.4.5 Η μέθοδος του δείκτη Υπερμαγγανικού Καλίου ($KMnO_4$)

Η μέθοδος του δείκτη Υπερμαγγανικού Καλίου σε ένα δείγμα ελαιολάδου εντοπίζει τις ολικές φαινολικές ουσίες. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στην οξειδωση των φαινολικών ουσιών με βάση το υπερμαγγανικό κάλιο, στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το τέλος της αντίδρασης καταγράφεται με την εναλλαγή χρώματος στον δείκτη carmin-indigo, που είναι κυανό σε κίτρινο. Αυτός ο δείκτης οξειδώνεται πριν από ορισμένα συστατικά του ελαιολάδου, αλλά μετά από τις φαινολικές ουσίες. Η εναλλαγή του χρώματος του δείκτη ταυτίζεται με την ολοκλήρωση οξειδωσης των φαινολικών ουσιών, για να αποφεύγεται περεταίρω κατανάλωση υπερμαγγανικού καλίου ($KMnO_4$) που αφορά την οξειδωση σε άλλα συστατικά του δείγματος (Σουφλερός, 1997).

4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

4.1 Αντιοξειδωτική ικανότητα φαινολών

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι με τους οποίους οι φαινολικές ενώσεις έχουν αντιοξειδωτική δράση. Όταν βρίσκονται σε οξειδωτικά συστήματα που έχουν μεταβατικά μέταλλα, όπως σίδηρο και χαλκό, σχηματίζουν χημικές ενώσεις με τα ιόντα μετάλλων, με αποτέλεσμα να εμποδίζουν τη συμμετοχή τους σε αντιδράσεις που μπορούν να καταλήξουν στην δημιουργία ελεύθερων ριζών (Halliwell et al., 1995). Μια ακόμα σημαντική αντιοξειδωτική ικανότητα που διαθέτουν είναι να καθιστούν ανενεργές τις ελεύθερες ρίζες, εμποδίζοντας την συνέχεια των αντιδράσεων. Η αντιοξειδωτική δράση των ο-διφαινολών σχετίζεται με την ικανότητά τους να δημιουργούν ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου, ανάμεσα στην ομάδα υδροξυλίου και την φαινοξυλική ρίζα (Visioli & Galli, 1998).

Οι φαινολικές ενώσεις και τα φλαβονοειδή παρέχουν μια ισχυρή ασπίδα προστασίας ενάντια στις ελεύθερες ρίζες. Η ασπίδα αυτή προκύπτει από την δομή τους και τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες που διαθέτουν οι φαινολικές υδροξυλικές ομάδες (Visioli et al., 1998).

Γενικότερα, οι φλαβονόλες, οι φλαβόνες καθώς και οι φλαβαν-3-όλες, οι οποίες διαθέτουν δύο φαινολικά υδροξύλια στο μόριό τους σε θέση ο-, δηλαδή έχουν δομή κατεχόλης, αποτελούν τις αποτελεσματικότερες φαινολικές ενώσεις του ελαιοκάρπου για την προστασία από τις ελεύθερες ρίζες (Psomiadou & Tsimidou, 2002).

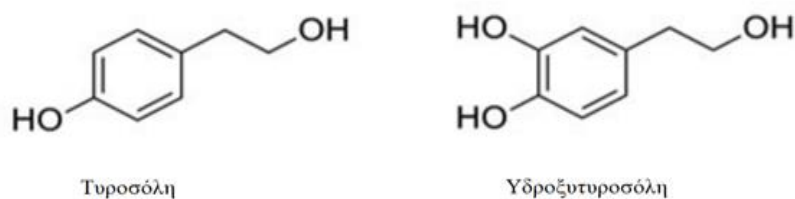
Η υδροξυτυροσόλη (3,4-DHPEA), η ελαιασίνη (3,4-DHPEA-EDA) και το άγλυκο της ελευρωπαϊνης (3,4-DHPEA-EA) ανήκουν στις ο-διφαινόλες και για το λόγο αυτό διαθέτουν μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα σε σχέση με την α-τοκοφερόλη και την τυροσόλη (p-HPEA). Επιπλέον, η υδροξυτυροσόλη καθώς και οι παράγωγες φαινολικές ενώσεις της που υπάρχουν στο ελαιόλαδο, αποτελούν φυσικά αντιοξειδωτικά του και συμβάλλουν τα μέγιστα στην χημική σταθερότητα του (Servili et al., 2009).

Έχει επίσης παρατηρηθεί πως όταν η ελευρωπαϊνή βρίσκεται στην απομεθυλιωμένη μορφή της, η αντιοξειδωτική της ικανότητα είναι αυξημένη. Αυτό οφείλεται στο

γεγονός ότι η ομάδα $-\text{COOCH}_3$ δεν παίζει τον ρόλο του δότη ηλεκτρονίων στο μόριο του άγλυκου της ελευρωπαΐνης. Τέλος, οι ρίζες που είναι υποκατεστημένες στις θέσεις πάρα- και όρθο- είναι σταθερότερες σε σχέση με τις ρίζες που είναι μέτα-υποκατεστημένες (Finotti & Di Maio, 2003).

Η ποσότητα των φαινολικών ουσιών διαφέρει ανάμεσα στις διάφορες ποικιλίες ελαιολάδων. Έχει παρατηρηθεί σχετικά μεγάλο εύρος τιμών που κυμαίνεται από 50 έως 1000 mg/Kg, όμως οι συνηθέστερες τιμές είναι ανάμεσα στα 100 και 300 mg/Kg. (Κυριτσάκης, 2007). Από το σύνολο των φαινολικών ενώσεων του παρθένου ελαιόλαδου, η υδροξυτυροσόλη και η τυροσόλη υπερτερούν και καταλαμβάνουν σχεδόν την μισή ποσότητα (Rodríguez-Morato et al., 2016).

Η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη είναι φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν φυσικά στο ελαιόλαδο, αλλά μπορούν να δημιουργηθούν και στο εσωτερικό του ανθρώπινου οργανισμού με φυσικό τρόπο από ενδογενής παράγοντες, ως υποπροϊόντα του μεταβολισμού της τυραμίνης και της ντοπαμίνης. Τόσο η τυροσόλη όσο και η υδροξυτυροσόλη προστατεύουν τον οργανισμό από την προσβολή παθογόνων μικροοργανισμών και μειώνουν την πιθανότητα εμφάνισης κάποιας εκφυλιστικής νόσου (Rodríguez-Morato et al., 2016, Ortega-García & Peragón, 2010).



Σχήμα 9. Χημικοί τύποι τυροσόλης και υδροξυτυροσόλης (Rodríguez-Morato et al., 2016)

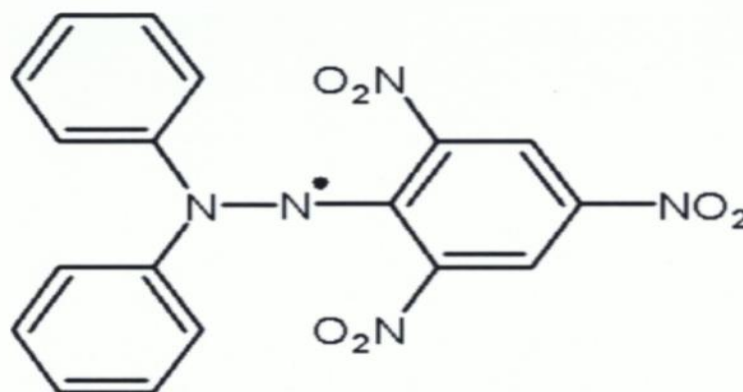
Οι φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στο ελαιόλαδο έχουν τεράστια σημασία για την διατήρηση της σταθερότητας και της διάρκειας ζωής του, καθώς και για την ευεργετική συμβολή τους στην υγεία του ανθρώπου. Επίσης, παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στα οργανοληπτικά και αισθητηριακά χαρακτηριστικά, όπως είναι το άρωμα, το

χρώμα, και η πικρότητα του ελαιολάδου, καθώς και στην διατήρηση αυτών (Havsteen, 1983).

4.2 Η Μέθοδος DPPH

Η μέθοδος DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) αποτελεί μια μέθοδο της ικανότητας δέσμευσης στις ελεύθερες ρίζες. Στα αντιοξειδωτικά, έχει ως επακόλουθο να εξασθενίσει το πορφυρό χρώμα του διαλύματος, όπου παρατηρείται στα 520nm, όπου εκεί παρακολουθείται το μεγαλύτερο φάσμα μορίου μάζας. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην εξουδετέρωση μιας ελεύθερης ρίζας του 1,1-δι-φαινύλο-2-πικρυλυδραζυλίου (DPPH). Συνιστά μια τεχνική αποχρωματισμού μετρώντας ικανότητες σε αντιοξειδωτικά που επιδρούν απευθείας με την ρίζα του DPPH φωτομετρώντας το χρώμα στα 517 nm (Yu, 2008).

Οι πολυφαινόλες έχουν την ικανότητα να προσφέρουν κάθε φορά ένα άτομο υδρογόνου, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο αριθμός των ελευθέρων ριζών που δεσμεύονται (Roginsky, 2004).



Σχήμα 10. Χημικός τύπος του DPPH

4.3 Η Μέθοδος ORAC

Η τεχνική ORAC συνιστά μια φθορισμομετρική μέθοδο. Η διεργασία υλοποιείται με την χρήση της β-φυκοερυθρίνης (β-PE, φθορίζουσα πρωτεΐνη που απομονώνεται από το *Porphyridium cruentum*) που αποτελεί τον ανιχνευτή της αντίδρασης. Η μέθοδος ORAC περιλαμβάνει ίσα πρότυπα ουσιών και περικλείει την δυνατότητα μιας ένωσης

δεσμεύοντας υπεροξειδικές ρίζες, όπου αυτές δημιουργούνται με βάση την διάλυση ενός μορίου AAPH (2,2'-Azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride) (Kaushik et al., 2015).

4.4 Η Μέθοδος FRAP

Η μέθοδος (Ferric Reducing Antioxidant Power) αποτελεί μια γρήγορη και ικανοποιητική μέθοδο που υπολογίζει την αθροιστική αναγωγική ικανότητα σε ένα φυτικό εκχύλισμα (Soobratee et al., 2005).

Η τεχνική στηρίζεται στην αναγωγή, κάτω από όξινες συνθήκες, του συμπλόκου Fe^{+3} -τριπυρίδυλο-τριαζίνη (Fe^{+3} -TPTZ) σε δισθενή μορφή (Fe^{+2} -TPTZ), με έντονο μπλε χρωματισμό που δείχνει ενσωμάτωση στα 593 nm. Η αντίδραση εφαρμόζει pH=3,6 για προστασία της διαλυτότητας του σιδήρου στο διαλύτη.

4.5 Αντίδραση αυτοοξείδωσης του ελαιολάδου

Η χρήση σε αντιοξειδωτικά ως αναστολέας της αυτοοξείδωσης σε ελεύθερες ρίζες συνιστά ιδιαίτερη σημασία για να διατηρούνται τα πολυακόρεστα λιπίδια από την οξειδωτική φθορά (Frankel, 2005). Συνήθως ένα αντιοξειδωτικό αποτελεί μια ουσία η οποία επιβραδύνει ή αναβάλλει την οξείδωση ενός υποστρώματος.

Υφίστανται ανάμοιοι μηχανισμοί που αφορούν την αντιοξειδωτική δράση. Τα αντιοξειδωτικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- Τα Πρωτογενή αντιοξειδωτικά
- Τα Δευτερογενή αντιοξειδωτικά (Antolovich et al., 2002).

Το ελαιόλαδο, είναι σταθερό στην οξείδωση (Guillen and Cabo, 2002) περιλαμβάνοντας φυσικά αντιοξειδωτικά όπως είναι οι τοκοφερόλες, οι φαινόλες και τα καροτενοειδή. Στο ελαιόλαδο οι φαινολικές ενώσεις ενεργούν ως αντιοξειδωτικά στο αρχικό βήμα της οξείδωσης αφαιρώντας χηλικά μέταλλα και τις ελεύθερες ρίζες (Chimi et al., 1991).

4.6 Η επίδραση των φαινολικών ενώσεων στην υγεία

Τα φυτικά τρόφιμα, όπως είναι και το ελαιόλαδο, μπορούν να διαθέσουν πολλές χρήσιμες θρεπτικές ουσίες στον ανθρώπινο οργανισμό, συμβάλλοντας έτσι με πολλούς τρόπους σε μια υγιή και σωστή λειτουργία. Οι δευτερογενείς μεταβολίτες είναι ουσίες που δημιουργούνται στα φυτά, και είναι απαραίτητα για μια σωστή διατροφή αφού προστατεύουν με διάφορους τρόπους τον οργανισμό. (Lozano–Castellon et al, 2020, Papanikolaou et al, 2019).

Λόγω του φαινολικού του περιεχομένου, το ελαιόλαδο συμβάλει στην προστασία από την οξειδωση και την καταστροφή της λιποπρωτεΐνης χαμηλής πυκνότητας ή όπως είναι ευρέως γνωστή ως LDL λιποπρωτεΐνη. Επίσης, το ελαιόλαδο κατέχει πρωταγωνιστικό ρόλο στην προστασία του ανθρώπινου οργανισμού από καρδιακές παθήσεις, από αυτοάνοσες ασθένειες, όπως η ρευματοειδής αρθρίτιδα, από δυσλειτουργίες του εγκεφάλου, όπως είναι η νόσος Alzheimer, από σακχαρώδη διαβήτη, και από διάφορες μορφές καρκίνου (Braga et al., 1998, Alarcon de la Lastra et al., 2001, Stark and Madar, 2002, Scarmeas et al., 2006).

Έτσι, βασιζόμενη στα παραπάνω, η Ευρωπαϊκή αρχή για την ασφάλεια των τροφίμων (EFSA), δημιούργησε έναν «ισχυρισμό υγείας». Σύμφωνα με αυτό τον ισχυρισμό υγείας, οι συσκευασίες των ελαιολάδων μπορούν να φέρουν ετικέτες που αναγράφουν πως «οι πολυφαινόλες του ελαιολάδου συμβάλλουν στην προστασία των λιπιδίων του αίματος από το οξειδωτικό στρες» (EC, 2012). Ο Ευρωπαϊκός Κανονισμός αναφέρει πως ένα ελαιόλαδο για να φέρει τον ισχυρισμό υγείας στην συσκευασία του, πρέπει να περιέχει έστω 5mg υδροξυτυροσόλης ή κάποιων παραγώγων της (όπως είναι η ελευρωπαΐνη και η τυροσόλη) για κάθε 20g ελαιολάδου. Αυτό συμβαίνει γιατί χρειάζονται 20g ελαιολάδου για την εξασφάλιση των ευεργετικών ιδιοτήτων του από τον οργανισμό (EU, 2006).

4.6.1 Μείωση Κινδύνου Καρδιαγγειακών Παθήσεων

Γενικά, η μεσογειακή διατροφή, και ειδικότερα το ελαιόλαδο, αποτελεί μια αναγνωρισμένη δίαιτα για τη μείωση εμφάνισης κάποιας καρδιακής δυσλειτουργίας. Έρευνες που γίνονται κάθε χρόνο αποδεικνύουν ότι η εμφάνιση στεφανιαίας νόσου είναι σε χαμηλότερο ποσοστό στις χώρες γύρω από την Μεσόγειο σε σχέση με τις υπόλοιπες χώρες της Ευρώπης (Martins et al., 2007).

Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζουν αρχικά ευεργετικά αποτελέσματα για την μακρά διάρκεια επίδρασης στη λειτουργία του ενδοθηλίου σε ασθενείς, προκαλώντας σημαντική βελτίωση της ενδοθηλιακής λειτουργίας μεταγευματικά σε υγιή άτομα.

Επιπροσθέτως, οι πολυφαινόλες του ελαιολάδου, παίζουν σημαντικό ρόλο στην σωστή διατήρηση της αρτηριακής πίεσης του αίματος. Αυτό γίνεται με την μείωση των υψηλών επιπέδων της συστολικής και διαστολικής αρτηριακής πίεσης (Psaltopoulou et al., 2005). Τέλος, οι πολυφαινόλες του ελαιολάδου επηρεάζουν με θετικό τρόπο το μεταβολισμό του ανθρώπινου σώματος και μειώνουν την πιθανότητα εμφάνισης της αρτηριοσκλήρυνσης (αθηροθρόμβωσης, αθηροσκλήρωσης) (Togna et al., 2003, Martins et al., 2007).

4.6.2 Μείωση Οξειδωτικού Στρες & Προστασία του DNA

Στο ελαιόλαδο υπάρχουν ορισμένες φαινολικές ενώσεις που μπορούν να δράσουν ως «χημικοί» παράγοντες αποτρέποντας την διαδικασία της οξείδωσης. Έτσι, με τον τρόπο αυτό προστατεύουν το DNA και τα λιπίδια, κατά κύριο λόγο από ενδοκυτταρικές προσβολές. Επιπλέον, οι πολυφαινόλες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο, αυξάνουν τη συγκέντρωση της βιταμίνης E, και έχουν θετικές επιδράσεις στα λευκά αιμοσφαίρια. Οι πολυφαινόλες του ελαιολάδου διαθέτουν υψηλή προστασία ενάντια στην οξειδωμένη LDL και αποτρέπουν την οξείδωση του DNA (Visioli & Galli, 1998).

4.6.3 Μείωση Κινδύνου Ηπατικής Νόσου

Τα φαινολικά συστατικά που βρίσκονται στο ελαιόλαδο δεν επιτρέπουν στα τριγλυκερίδια να συσσωρεύονται στο ήπαρ, βελτιώνουν την μεταγευματική τριγλυκεριδαμία, τη γλυκαγόνη και τη γλυκόζη, την ανθεκτικότητα της ινσουλίνης και την έκκριση του μεταφορέα-2 γλυκόζης (GLUT2) που παράγεται στο ήπαρ. Γενικότερα, οι πολυφαινόλες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο προστατεύουν το ανθρώπινο σώμα από διάφορους παράγοντες οι οποίοι μπορούν να προκαλέσουν ασθένειες στο ήπαρ, όπως είναι η κίρρωση και η ίνωση (Assy et al., 2009).

4.6.4 Προστασία από τον Καρκίνο

Μέσα από ερευνητικές μελέτες που έχουν γίνει, έχει γίνει κατανοητό ότι οι φαινολικές ενώσεις του ελαιολάδου μπορούν να έχουν αντικαρκινικές ιδιότητες. Οι φαινολικές ενώσεις διαθέτουν προστατευτικούς μηχανισμούς εναντίων της καρκινογένεσης που προκαλούν διάφορα χημικά προϊόντα, όπως είναι το αζιξυμεθάνιο που προκαλεί καρκίνωμα του παχέος εντέρου, αλλά και το διμεθυλοβενζενο-ανθρακένιο που προκαλεί όγκους στους μαστούς. Επίσης, προστατεύουν την επιφάνεια του δέρματος από την εμφάνιση καρκίνου που μπορεί να προκαλέσει η υπεριώδης ακτινοβολία. Τέλος, το ελαιόλαδο προστατεύει τον οργανισμό και από καρκίνο της ανώτερης αναπνευστικής οδού (Fini et al., 2008).

4.6.5 Μεταβολικό Σύνδρομο

Τα παρθένα ελαιόλαδα που είναι πλούσια σε φαινολικό περιεχόμενο βοηθούν στη ελάττωση των υπερθρομβωτικών, των προ-οξειδωτικών και των προ-φλεγμονωδών δεικτών, σε αντίθεση με τα παρθένα ελαιόλαδα που έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις (Camargo et. al., 2010).

4.6.6 Προστασία από Λευχαιμία & Σακχαρώδη Διαβήτη

Το φαινολικό περιεχόμενο που περιέχεται στο παρθένο ελαιόλαδο παρεμποδίζει τον πολλαπλασιασμό των ανθρωπίνων κυττάρων προμυελοκυτταρικής λευχαιμίας (HL60). Ακόμη, δημιουργούν μικρές συγκεντρώσεις τριγλυκερίδιων και μεγάλη συγκέντρωση χοληστερόλης HDL και GLP-1, συμβάλλοντας με αυτό τον τρόπο στην πρόληψη του σακχαρώδους διαβήτη (Fabiani et al., 2006, Thomsen et al., 2003).

4.6.7 Προστασία από Νόσο Alzheimer

Οι πολυφαινόλες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο, συμβάλλουν στην αντιμετώπιση της νόσου Alzheimer. Ποικίλες έρευνες έχουν αποδείξει πως μια σωστή διατροφή που είναι πλούσια σε παρθένο ελαιόλαδο και άρα σε φαινολικές ενώσεις, μπορεί να βοηθήσει στον έλεγχο και στην πρόληψη της νόσου Alzheimer (Pasinetti & Eberstein, 2008).

Πίνακας 4. Χαρακτηριστικά φαινολικών συστατικών του ελαιολάδου (Tripoli et al., 2005).

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

5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΑ ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

5.1 Οργανοληπτικά γνωρίσματα του ελαιολάδου

Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά προσδιορίζονται με βάση το άρωμα και την γεύση και αναγνωρίζονται από ειδικούς εκπαιδευμένους γευσιγνώστες. Η ελκυστικότητα και η αποδοχή ενός τροφίμου επηρεάζεται από την οργανοληπτική ποιότητά του. Ορίζεται με θετικά γνωρίσματα που εκτιμώνται μέσα από τα αισθητήρια όργανα. Συνεπώς, οι κύριοι παράμετροι της εκτίμησης στην οργανοληπτική ποιότητα του ελαιόλαδου αποτελούν την οσμή και τον χρωματισμό.

Στις διάφορες φαινολικές ενώσεις που παρέχονται στο ελαιόλαδο οφείλεται η πικρή και η στυφή γεύση (Mateos et al., 2004, Servili et al., 2014)

- Η ισχυρή πικάντικη αίσθηση στο λάρυγγα οφείλεται στο άγλυκο συστατικό του διακετοξυ-λιγκστροζίτη (διαλδεϋδική μορφή του λιγκστροζίτη) και μοιάζει με αυτή της καψαϊκίνης, ένωσης που περιέχεται στο πιπέρι (Brenes et al., 2000).
- Η ελαιοευρωπαϊνή προκαλεί μια αμελητέα αίσθηση πικάντικου στη γλώσσα, ενώ στην παρουσία του άγλυκου συστατικού της ελαιοευρωπαϊνης οφείλεται η πικρή γεύση που έχει το ελαιόλαδο (Morales et al., 2005).
- Η διακριτή δυσφορία και το πικάντικο που προκαλούν στο λαιμό ορισμένα έξτρα παρθένα ελαιόλαδα, οφείλεται στην ελαιοκανθάλη. Το πικάντικο και η δυσφορία αποτελούν ένα βασικό χαρακτηριστικό της ποιότητας του ελαιόλαδου. Η περιεκτικότητα της ελαιοκανθάλης που βρίσκεται στο παρθένο ελαιόλαδο κυμαίνεται μεταξύ 284 και 711 mg/Kg (Parkinson & Keast, 2014).
- Η ελαιασίνη, όπως και η ελαιοκανθάλη, είναι υπεύθυνη για το κάψιμο που αφήνει στο λαιμό το ελαιόλαδο και για την πικάντικη γεύση του (Papanikolaou et al., 2019, Lozano-Castellón et al., 2020).
- Η αίσθηση του πικρού και του πικάντικου που αισθάνονται οι αδένες της γλώσσας στο πίσω μέρος της οφείλονται στην αλληλεπίδραση ανάμεσα στα άγλυκα συστατικά των σεκοϊριδοειδών, με τους γευστικούς υποδοχείς της, αλλά και στην πτυαλίνη που απενεργοποιείται (Visioli et al., 2001).

- Η στυφή γεύση οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις ολικές πολικές φαινόλες και εξαιτίας της αντίδρασης ενός παραγώγου της τυροσόλης με τις πρωτεΐνες του σάλιου.

Το φρουτώδες του ελαιολάδου ανήκει στο οσφρητικό και όχι στο γευστικό κομμάτι και οφείλεται σε πτητικές ενώσεις, όπως είναι η πενταν-1-όλη, η βουταν-2-όνη, και το αιθυλοβενζόλιο. Τα αρνητικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου οφείλονται σε πτητικές ενώσεις, που δημιουργούνται από διεργασίες ζύμωσης ή οξείδωσης κατά την αποθήκευση των ελαιοκάρπων ή του ελαιολάδου.

- το ταγγό, δημιουργεί στο ελαιόλαδο βαριά μυρωδιά και πικρή γεύση, και δημιουργείται λόγω διάσπασης των υδροϋπεροξειδίων (πρωτογενή προϊόντα οξείδωσης) προς πτητικές, δύσοσμες αλδεΐδες (δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης).
- Η αίσθηση της μούχλας, προκαλείται από μύκητες που δημιουργούν τις C8 κετόνες και αλκοόλες (Angerosa, 2000).

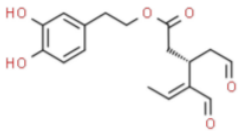
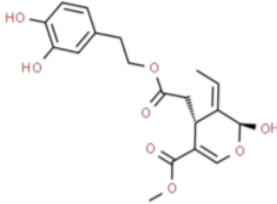
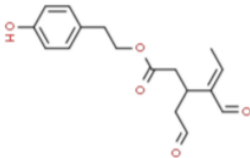
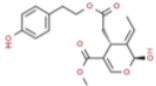
Πολλά ελαιόλαδα διαθέτουν έντονη πικρή γεύση, πικάντικο χαρακτήρα, όπως επίσης και όλα τα "πράσινα" γευστικά χαρακτηριστικά (πράσινη ελιά, πράσινο φύλλωμα), εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας τους σε πολικές φαινολικές ενώσεις. Η Κορωνέϊκη θεωρείται μια ποικιλία με μέση περιεκτικότητα σε πολικές φαινολικές ενώσεις (Blekas et al., 2006).

Τα ελαιόλαδα που έχουν υψηλή συγκέντρωση σε πολυφαινόλες και ο-διφαινόλες μπορεί να διαθέτουν υψηλή σταθερότητα, αλλά δεν γίνονται αποδεκτά από τους καταναλωτές από οργανοληπτικής άποψης. Ελαιόλαδα που έχουν περιεκτικότητα σε ολικές φαινόλες υψηλότερη από 616 mg γαλλικού οξέος ανά κιλό, χαρακτηρίζονται από δυσάρεστη γεύση (Montedoro et al., 1978). Επίσης, η δημιουργία της 4-βινυλοφαινόλης από το p-κουμαρικό οξύ μέσω αποκαρβοξυλίωσης ή με την παρουσία του εστεροποιημένου κινναμικού οξέος μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την γεύση του ελαιολάδου (Bendini et al., 2007).

Η συγκέντρωση των πολικών φαινολικών συστατικών στα παρθένα ελαιόλαδα μειώνονται με την πάροδο του χρόνου και πάντα ανάλογα με τις συνθήκες κάτω από τις οποίες έχει αποθηκευτεί (Cinquanta et al., 1997). Έτσι, η χαρακτηριστική πικρή

γεύση που υπάρχει στο ελαιόλαδο ελαττώνεται και αυτή με την σειρά της σημαντικά. Έχει παρατηρηθεί ότι, όσο μεγαλώνει η διάρκεια αποθήκευσης του παρθένου ελαιολάδου, τόσο μειώνεται η συγκέντρωσή του σε σύνθετες μορφές φαινολικών ενώσεων (3,4-DHEA-EDA, 3,4-DHPEA-EA, p-HPEA-EDA, κλπ.) εξαιτίας της ανάπτυξης οξειδωτικών και υδρολυτικών δράσεων, σε αντίθεση με τις απλές φαινολικές ενώσεις που η συγκέντρωσή τους αυξάνεται.

Πίνακας 5. Μερικές από τις φαινολικές ενώσεις που είναι υπεύθυνες για την πικρία, τη στυπτική και πικάντικη αίσθηση του παρθένου ελαιολάδου (Genovese et al., 2021)

Χημική Ένωση	Χημική Δομή	Αισθητηριακή Ιδιότητα
3,4-DHPEA-EDA (Ελαιασίνη)		πικρό, στυπτικό και καυστικό (κυρίως στη γλώσσα)
3,4-DHPEA-EA (άγλυκο της ελαιοευρωπαϊνής)		πολύ πικρό, πολύ στυπτικό
p-HPEA-EDA (Ελαιοκανθάλη)		έντονο κάψιμο/καυστικό (κυρίως στο πίσω μέρος του λαιμού). ελαφρώς πικρό και στυπτικό
p-HEPA-EA (Άγλυκο της λιγκστροσίδης)		ξηροστομία, καυστική/πικάντικη και όχι πικρή

5.2 Επίγευση

Η επίγευση αποτελεί την αίσθηση που πραγματοποιείται μέσα από τις γευστικές θηλές όταν αυτές διεγείρονται από ουσίες που είναι διαλυτές. Οι κυριότερες ευδιάκριτες γεύσεις συνιστούν τις εξής: πικρό – γλυκό – ξινό - αλμυρό. Η σακχαρόζη δημιουργεί τη γλυκιά γεύση, το αλάτι την αλμυρή γεύση, το pH οξέων την όξινη γεύση και η κινίνη – καφεΐνη συνιστούν την πικρή γεύση.

Η πικρή γεύση του ελαιολάδου οφείλεται από τις φαινολικές ενώσεις αυτού. Στα παρθένα ελαιόλαδα πιο ιδιαίτερη συνιστά η γευστική ιδέα που υφίστανται στα ελαιόλαδα και υποδηλώνεται με την πικρή γεύση του. Επιπλέον, στα παρθένα

ελαιόλαδα, η ποιότητα στις φαινολικές ενώσεις έχει επιρροή στους γενετικούς παράγοντες, στην τεχνολογική διεργασία όπου υλοποιείται η παραγωγή του ελαίου (εκχύλιση – μάλαξη) (Aparicio et al, 2013).

5.3 Ευχάριστη μυρωδιά

Η μυρωδιά στο παρθένο ελαιόλαδο προσδιορίζεται από το σύνολο αισθήσεων και καθίστανται αισθητές όταν οι χημικές ουσίες, κατά την εκπνοή – εισπνοή του αέρα, διεγείρουν τους δέκτες μυρωδιάς, ευρίσκοντάς τους στο οσφρητικό επιθήλιο. Δεν είναι πλήρως κατανοητό, ώστε ο άνθρωπος να προσδιορίσει σωστά τον μηχανισμό από το επίπεδο και την ένταση των αρωματικών ερεθισμάτων. Η μυρωδιά συσχετίζεται πιο πολύ με παράγοντες χημικούς όπου είναι οι υδρόφοβοι χαρακτήρες και η αβεβαιότητα με την δομή στερεοχημικών οσμηρών ουσιών (Aparicio et al, 2013).

Η ευχάριστη μυρωδιά αποτελεί έναν ακόμη επιπλέον οργανοληπτικό παράγοντα που συσχετίζεται με το ελαιόλαδο. Η συσχετισμένη διέγερση σε οσφρητικούς και γευστικούς υποδοχείς συμβάλει ώστε να γίνονται εμφανής οι αισθήσεις που καταναλώνονται στο ελαιόλαδο. Η ευχάριστη μυρωδιά προκαλείται από τον συσχετισμό των αισθήσεων με τις αισθήσεις της γεύσης και της όσφρησης.

Το άρωμα του ελαιολάδου ανακύπτει από τις ξεχωριστές αισθήσεις στην έξαψη στις προαναφερόμενες αισθήσεις, στις αλληλεπιδράσεις αναμεταξύ των γεύσεων-γεύσεων και μυρωδιάς – μυρωδιάς στο σημείο αναφοράς του υποδοχέα, και στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ αρώματος και γεύσης. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις δύναται να μεταβάλλουν ιδιαίτερα στοιχεία που έχουν να κάνουν με το σύνολο των προαναφερόμενων αισθήσεων που ανακύπτουν με βάση την μυρωδιά και την γεύση (Aparicio et al, 2013).

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σημαντικός είναι ο ρόλος και οι ευεργετικές δράσεις των πολυφαινολών του ελαιολάδου, τόσο για το ίδιο το προϊόν και την διαχρονική διατήρησή του, όσο και για τον ανθρώπινο οργανισμό και την εύρυθμη λειτουργία του.

Πιο συγκεκριμένα, το παρθένο ελαιόλαδο έχει την ικανότητα να διατηρεί τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς να χάνει την διατροφική του αξία λόγω των διαφόρων φαινολών που περιέχει. Οι φαινόλες του παρέχουν μια σημαντική άμυνα από τις ελεύθερες ρίζες αποτρέποντας έτσι την οξειδωση του ενώ του παρέχουν και αντιμικροβιακή δράση από τυχόν μικροοργανισμούς και μύκητες.

Με τρόπο παρόμοιο, το ελαιόλαδο προστατεύει τον ανθρώπινο οργανισμό από τις ελεύθερες ρίζες που υπάρχουν στην φύση καθώς και επιβραδύνει διάφορες ασθένειες που είναι αποτέλεσμα της γήρανσης των κυττάρων. Γενικότερα, οι πολυφαινόλες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο, λόγω της αντιοξειδωτικής τους ικανότητας, συμβάλλουν στην καταστολή διαφόρων παθολογικών μηχανισμών που εμπλέκονται στη δημιουργία θρόμβων, στη στένωση και την απόφραξη των αρτηριών, στη νόσο του Αλτςχάιμερ, σε καρδιακά επεισόδια και σε διάφορες μορφές καρκίνου.

Επιπλέον, από τα παραπάνω στοιχεία, γίνεται αντιληπτό πως οι φαινολικές ενώσεις του ελαιολάδου είναι αυτές που παρέχουν στο ελαιόλαδο την αίσθηση της πικρής και πικάντικης γεύσης. Όσο υψηλότερο είναι το φαινολικό περιεχόμενο ενός ελαιολάδου, τόσο υψηλότερη είναι η σταθερότητα του και τόσο πιο έντονη η γεύση του πικρού που αφήνει στον λαιμό. Αυτό πολλές φορές οδηγεί στην απόρριψη από τους καταναλωτές διότι έχουν ως πρωτεύων κριτήριο την γεύση και όχι την οργανοληπτική αξία του ελαιολάδου. Για αυτό το λόγο συνήθως καταναλώνονται σε μεγαλύτερο βαθμό τα ελαιόλαδα που έχουν ήπια και ελαφριά γεύση.

Τέλος, η αίσθηση του φρουτώδους σχετίζεται κυρίως με το άρωμα και όχι τόσο με την γεύση για αυτό και εξαρτάται κυρίως από τις πτητικές ενώσεις του ελαιολάδου.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Alarcon de la Lastra, C., Barranco, M. D., Motilva, V., Herrerias, J. M. (2001), “Mediterranean Diet and Health: Biological Importance of Olive Oil”, *Current Pharmaceutical Design*, Vol. 7, (10), pp. 933-950.

Antonovich, R. S., & Keller, P. R., (2002). «*Applicability of mass spectrometry to detect coeluting impurities in high-performance liquid chromatography*». *Journal of Chromatography A*, 971(1-2)

Angerosa, F., Mostallino, R., Basti, C., Vito, R., (2000), Virgin olive oil odor notes: their relationship with volatile compounds from the lipoxygenase pathway and secoiridoid compounds, *Food Chemistry*, 68 (3), p. 283-287.

Aparicio, R., Harwood, J., (2013), *Handbook of Olive Oil: Analysis and Properties*, Springer, New York

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

Baiano, A.; Terracone, C.; Gambacorta, G.; La Notte, E., (2009), Changes in quality indices, phenolic content and antioxidant activity of flavored olive oils during storage, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86, p. 1083–1092.

Banks D. E., Lusas E.W., (2001),“*Oils and Industrial Frying*”, In Lusas E. W., Rooney L. W. (Eds) *SnackFoods Processing*, p.15, CRC Press LLC, 2001

Bendini, A., Cerretani, L., Carrasco-Pancorbo, A., Gómez-Caravaca, A.M., Segura-Carretero, A., Fernández-Gutiérrez, A., Lercker, G., (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 (8), p. 1679-1719.

Bianco, A., Uccella, N., (2000), Biophenolic components of olives, *Food Research International*, 33(6), p. 475-485.

Blekas, G., Tsimidou, M., Boskou, D. (2006). Chapter 4- Olive Oil Composition. In D. Boskou (Ed.), *Olive Oil*, 2nd Ed., p. 41-73, AOCS Publishing

Boskou D, Blekas G., Tsimidou M., (2005), Phenolic compounds in olive oil and olives, *Current topics in nutraceutical research*, Vol. 3, (2), p. 125 – 136.

Boskou, D., (2006), Olive oil composition, In Boskou, D. (Eds), “ *Olive Oil-Chemistry and Technology*”, p.41-57, AOCS Press,

Boskou, D., (2007), Olive Oil, *World Rev. Nutr. Die*, Basel, Vol. 97, p. 180-210

Boskou, D., *Olive Oil – Constituents, Quality, Health Properties and Bioconversions*, Intech Open, 2012

Braga, C., La Vecchia, C., Franceschi, S., Negri, S., Parpinel, M., De Carli, A., Decarli, A., Trichopoulos, D. (1998) Olive oil, other seasoning fats, and the risk of colorectal carcinoma. *Cancer* 82(3): 448-453

Bramley, P.M., Elmadfa, I., Kafatos, A., Kelly, F.J., Manios, Y., Roxborough, H.E., Schurch, W., Sheehy, P.J.A., Wagner, K-H., (2000), Vitamin E, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80 (7), p.913-938

Bravo, L., (1998), Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance, *Nutrition Reviews*, 56 (11), p. 317-333

Brenes, M., Garcia, A., Garcia, P., Rios, J.J., Garrido, A., (1999), Phenolic compounds in Spanish olive oils, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47 (9), p. 3535-3540

Brenes, M., Hidalgo, F.J., Garcia, A., Rios, J.J., Garcia, P., Zamora, R., Garrido, A., (2000), Pinoresinol and 1-acetoxypinoresinol, two new phenolic compounds identified in olive oil, *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, Vol. 77 (7), p.715-720.

Camargo, A., Ruano, J., Fernandez, J. M., Pamel, L. D., Jimenez, A., SantosGonzalez, et. al., (2010), Gene Expression Changes in Mononuclear Cells in Patients with

Metabolic Syndrome after Acute Intake of Phenol-Rich Virgin Olive Oil, *BMC Genomics*, Vol. 11, p. 253

Carrasco-Pancorbo, A., Cerretani, L., Bendini, A., Segura-Carretero, A., GallinaToschi, T., Fernandez-Gutierrez, A., (2005), Analytical determination of polyphenols in olive oils, *Journal of Separation Science*, 28(9-10), p. 837-858.

Cerretani, L., Bendini, A., Rotondi, A., Lercker, G. and Toschi, T.G., (2005), Analytical comparison of monovarietal virgin olive oils obtained by both a continuous industrial plant and low-scale mill, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107(2), p. 93-100

Cicerale S., Conlan X.A., Sinclair A.J., Keast R.S.J., (2009), Chemistry and health of olive oil phenolics, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 49, p. 218-236.

Cicerale, S., Lucas, L., Keast, R.S.J., (2010), Biological activities of phenolic compounds present in virgin olive oil, *International Journal of Molecular Sciences*, 11(2), p. 458-79.

Chimi, H., Cillard, J., Cillard, P., & Rahmani, M., (1991). « *Peroxyl and hydroxyl radical scavenging activity of some natural phenolic antioxidants*». *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 68(5), 307-312.

Cinquanta, L., Esti, M., Notte, E. L., (1997), Evolution of phenolic compounds in virgin olive oil during storage, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74, p. 1259-1264

Crozier, A., Jaganath, I. B., & Clifford, M. N., (2007), Chapter 1- Phenols, Polyphenols and Tannins: An Overview. In (Ed.), *Plant Secondary Metabolites: Occurrence, Structure and Role in the Human Diet*, (p.1–24), Blackwell Publishing Ltd

De Oliveira, M. A. L., Balesteros, M. R., Faria, A. F., & Vaz, F. A. S., (2010), Chapter 59 - Determination of Olive Oil Acidity. In V.R. Preedy, R.R. Watson (Ed.), *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*, (p. 545–552), Academic Press

Fabiani, R., De Bartolomeo, A., Rosignoli, P., Servili, M., Selvaggini, R., Montedoro, G. F., Di Saverio, C. and Morozzi, G.. (2006), Nutrition and Disease Virgin Olive Oil Phenols Inhibit Proliferation of Human Promyelocytic Leukemia Cells (HL60) by Inducing Apoptosis and Differentiation, *Journal of Nutrition*, Vol. 136 (3), pp. 614-619.

Frankel, E. N.,(2005). «*Lipid Oxidation, Bridgwater*», England, The Oily Press.

Frankel, E., (2010). Chemistry of Extra Virgin Olive Oil: Adulteration, Oxidative Stability, and Antioxidants, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 58, p. 5991–6006

Fini, L., Hotchkiss, E., Fogliano, V., Graziani, G., Romano, M., De Vol, E. B., Qin, H., Selgrad, M., Boland, C. R. and Ricciardiello, L. (2008), Chemopreventive Properties of Pinoresinol-Rich Olive Oil Involve a Selective Activation of the ATM-p53 Cascade in Colon Cancer Cell Lines, *Carcinogenesis*, Vol. 29, (1), p. 139-46.

Finotti, E., Di Majo, D., (2003), Influence of solvents on the antioxidant property of flavonoids, *Nahrung/Food*, 47(3), p.186-187.

Genovese, A., Caporaso, N., Sacchi, R., (2021), Flavor Chemistry of Virgin Olive Oil: An Overview, *Applied Sciences*, 11 (4), p.1639-1660

Gimeno, E., Castellote, A.I., Lamuela-Raventos, R.M., De La Torre, M.C., Lopez-Sabater, M.C., (2002), The effects of harvest and extraction methods on the antioxidant content (phenolics, a-tocopherol and b-carotene) in virgin olive oil, *Food Chemistry*. 78, p. 207-211.

Gomez-Caravaca, A., Maggio, R., & Cerretani, L. (2016). Chemometric applications to assess quality and critical parameters of virgin and extra-virgin olive oil. A review. *Analytica Chemical Acta*, Vol 913, p. 1-21.

Guillén, M. D., & Cabo, N., (2002). «*Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils*». *Food Chemistry*, 77(4), 503-510

- Grigg D., (2001)., « *Olive oil, the Mediterranean and the world*», *Geo Journal*, 53 (2): 163–172.
- Halliwell, B., Aeschbach, R., Loliger, J., Aruoma, O.I., (1995), The characterization of antioxidants, *Food and Chemical Toxicology*, 33(7), p. 601-617.
- Harborne, J. B., (1995), The Flavonoids: Advances in Research since 1986, *Journal of Chemical Education*, 72 (3), p.
- Hartmann, H.T., Bougas, P.G., (1970) Olive production in Greece. *Economic Botany*, Vol 24 (4), p. 443–459
- Havsteen, B., (1983), Flavonoids; a class of natural products of high pharmacological potency, *Biochemical Pharmacology*, 32 (7), p. 1141- 1148
- Kagan, V.E., Tyurina, Y.Y., (1998), Recycling and Redox Cycling of Phenolic Antioxidants. *Annals New York Academy of Sciences*, 854, (1), p.425-434
- Kalogeropoulos, N.; Tsimidou, M., (2014), Antioxidants in Greek Virgin Olive Oils. *Antioxidants*, 3 (2), p. 387-413.
- Kaushik, V., Chaudhary, G., Ahmad, S., & Saini, V. (2015). Assays for Natural Antioxidant. *Global Journal of Biology Agriculture and Health Sciences*, 4(3), 130-136.
- Kiritsakis, A., (1998), Flavor Components of Olive Oil – A review, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol 75(6) p. 673- 681
- Kiritsakis, A., & Dugan, L. R. (1985). *Studies in photooxidation of olive oil*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 62(5), 892–896.
- Kiosseoglou, V., Kouzounas, P., (1993), The Role of Diglycerides, Monoglycerides and Free Fatty Acids in Olive Oil Minor Surface Active Lipid Interaction With Proteins at Oil-water Interfaces, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 14(5), p. 527-539

Kumar, N., Goel, N., (2019), Phenolic Acids: Natural Versatile Molecules with Promising Therapeutic Applications, *Biotechnology Reports*, 24

Lanzón, A.; Albi, T.; Cert, Aa, Gracian, J., (1994), The Hydrocarbon Fraction of Virgin Olive Oil and Changes Resulting From Refining, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71 (3), p. 285-291.

La Scalia, G., Micale, R., Cannizzaro, L., Marra, F. P., (2017), A sustainable phenolic compound extraction system from olive oil mill wastewater, *Journal Cleaner Production*, 142(4), p. 3782–3788.

Lozano-Castellón, J., Vallverdú-Queralt, A., Fernando Rinaldi de Alvarenga, J., Illán, M., Torrado-Prat, X., & Lamuela-Raventós, R., (2020), Domestic Sautéing with EVOO: Change in the Phenolic Profile, *Antioxidants*, 9 (1), p. 77

Maguire, L., Konoplyannikov, M., Ford, A., Maguire, A.R., O'Brien, N.M., (2003), Comparison of the cytotoxic effects of β -sitosterol oxides and a cholesterol oxide, 7 β -hydroxycholesterol, in cultured mammalian cells, *The British Journal of Nutrition*, 90(4), p. 767-775

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

Mateos, R.; Cert, A., Perez-Camino, M. C., Garcia, J. M., (2004), Evaluation of virgin olive oil bitterness by quantification of secoiridoid derivatives, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(1,) p. 71-75.

Montedoro, G.F., Servili, M., Baldioli, M., Miniati E., (1992), Simple and hydrolyzable phenolic compounds in virgin olive oil. 2. Initial characterization of the hydrolyzable fraction, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40(9), p.1571-1576

Morales, M. T.; Luna, G. & Aparicio, R. (2005). Comparative Study of Virgin Olive oil sensory Defects. *Food Chemistry* Vol. 91, pp. 293-301.

Morelló, J.-R., Motilva, M.-J., Tovar, M.-J., & Romero, M.-P. (2004). Changes in commercial virgin olive oil (cv Arbequina) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction. *Food Chemistry*, 85(3),

Morchio, G., De Anreis, R., Fedeli, E., (1987), Investigations of Total Sterols Content in the Olive Oil and Their Variation During Refining Process, *Rivista Italiana Sostanze Grasse*, 64, pp. 185-192

Ortega-García, F., &Peragón, J. (2010). HPLC analysis of oleuropein, hydroxytyrosol, and tyrosol in stems and roots of *olea europaea* L. cv. picual during ripening, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90(13), 2295–2300.

Owen, R.W., Giacosa, A., Hull, W.E., Haubner, R., Spiegelhalder, B., Bartsch, H., (2000), The antioxidant/anticancer potential of phenolic compounds isolated from olive oil, *European Journal of Cancer* 36(10), p.1235-1247.

Papanikolaou, C., Melliou, E., Magiatis, P., (2019), In V. Lagouri (Ed.), Olive Oil Phenols, Functional Foods, IntechOpen

Parkinson, L., Keast, R., (2014), Oleocanthal, a Phenolic Derived from Virgin Olive Oil: A Review of the Beneficial Effects on Inflammatory Disease, *International Journal of Molecular Science*, 15 (7), p.12323–12334

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

Perez-Camino, M. C., Cert, A., (1999) Quantitative Determination of Hydroxy Pentacyclic Triterpene Acids in Vegetable Oils, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 47 (4), 1558-1562.

Poiana, M., Mincione, A., (2004), Fatty Acids Evolution and Composition of Olive Oils Extracted from Different Olive Cultivars Grown in Calabrian Area, *Grassas y Aceites*, 55 (3), p. 282-290

Psaltopoulou T, Naska A, Orfanos P, Trichopoulos D, Mountokalakis T, Trichopoulou A., (2005), Olive Oil, the Mediterranean Diet, and Arterial Blood Pressure: The Greek European Prospective Investigation into Cancer and Nutrition (EPIC) Study, *American Journal of Clinical Nutrition*, 80, No. (4), pp. 1012-1018.

Psomiadou E., Tsimidou M., (2002), Stability of Virgin Olive Oil. 1. Autoxidation Studies, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50, p.716-721.

Psomiadou, E., Tsimidou, M., (2001), Pigments in Greek Virgin Olive Oils: Occurrence and Levels, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81 (7), p. 640-647

Rached, M. B., Galavera, G., Cirlini, M., Boujnah. D., (2017), Pedologic Factors Affecting Virgin Olive Oil Quality of “Chemlali” Olive Trees (*Olea europaea* L.), *Journal of Oleo Science*, 66 (8), p. 1-9

Raczynski, P., Dawid, A., Pietek, A., Gburski, Z., (2006), Reorientational dynamics of cholesterol molecules in thin film surrounded carbon nanotube: Molecular dynamics simulations, *Journal of Molecular Structure*, 792-793, p. 216-220

Rao, C. V., Newmark, H. L., Reddy, B. S., (1998), Chemopreventive Effect of Squalene on Colon Cancer, *Journal of Carcinogenesis*, 19 (2), p.287-290.

Rigane, G., Boukhris, M., Bouaaziz, M., Sayadi, S., Ben Salem, R., (2013), Analytical evaluation of two monovarietal virgin olive oils cultivated in the south of Tunisia: Jemri-Bouchouka and Chemlali-Tataouin cultivars, *Journal of the Science of Food. Agriculture*, 93 (5), p.1242–1248.

Rodriguez-Morato, J., Boronat, A., Kotronoulas, A., Pujadas, M., Pastor, A., Olesti, E., de la Torre, R. (2016). Metabolic disposition and biological significance of simple phenols of dietary origin: hydroxytyrosol and tyrosol, *Drug Metabolism Reviews*, 48(2), p. 218– 236.

Roginsky V., Lissi E.A., (2004), Review of Methods to Determine Chain Breaking Antioxidant Activity in Food, *Food Chemistry*, 92 (2), p.235-254

Romero, M.P., Tovar, M.J., Girona, J., Motilva, M.J., (2002), Changes in the HPLC phenolic profile of virgin olive oil from young trees (*Olea europaea* L. Cv. Arbequina) grown under different deficit irrigation strategies, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(19), p. 5349-5354.

Rosen G.M., Britigan B.E., Halpern H.J., Pou S., (1999), Free Radicals, Biology and Detention by Spin Trapping, New York, Oxford University Press

Scarmeas, N., Stem, Y., Tang, M. X., Mayeux, R. and Luchsinger, J. A., (2006), Mediterranean Diet and Risk for Alzheimer's Diseases, *Annals of Neurology*, 59 (6), p. 912-21.

Servili, M., Montedoro, G., (2002), Contribution of phenolic compounds to virgin olive oil quality, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104 (9-10), p. 602-613.

Servili, M., Selvaggini, R., Esposto, S., Taticchi, A., Montedoro, G., 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*, Vol. 1054 (1-2), p.113-127

Servili, M., Esposto, S., Fabiani, R., Urbani, S., Taticchi, A., Mariucci, F., Selvaggini, R., Montedoro, G.F., (2009), Phenolic compounds in olive oil: antioxidant, health and organoleptic activities according to their chemical structure, *Inflammopharmacology* 17(2), p. 76-84

Servili, M., Sordini, B., Esposto, S., Urbani, S., Veneziani, G., Di Maio, I., Selvaggini, R., Taticchi, A., (2014), Biological Activities of Phenolic Compounds of Extra Virgin Olive Oil, *Antioxidants*, 3 (1), p.1-23.

Škerget, M., Kotnik, P., Hadolin, M., Hraš, A. R., Simoniča, M., Knez, Z., (2005), Phenols, proanthocyanidins, flavones and flavonols in some plant materials and their antioxidant activities, *Food Chemistry*, 89 (2), p. 191-198

Soler-Rivas, C., Espin, J. C., Wichers, H. J., (2000) Oleuropein and related compounds, *Journal of Science of Food and Agriculture*, , p.1013-1023.

Soobratee, M., Neergheen, V., Luximon-Ramma, A., Auroma, O., Bahorum, T., (2005), Phenolics as Potential Antioxidant Therapeutic Agents: Mechanism and Actions, *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 579 (1-2), p. 200-213.

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

Struijs, K., Lampi, A-M., Ollilainen, V., Piironen, V., (2010), Dimer formation during thermo-oxidation of stigmasterol, *European Food Research and Technology*, 231(6), p. 853-863

Tasioula-Margari, M., Okogeri, O., (2001), Isolation and characterization of virgin olive oil phenolic compounds by HPLC/UV and GC/MS, *Journal of Food Science* 66(4), p. 530-534.

Tekaya, M., Mechri, B., Bchir, A., Attia, F., Cheheb, H., Daassa, M., Hammami, M., (2013), Enhancement of Antioxidants in Olive Oil by Foliar Fertilization of Olive Trees, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90, p.1377-1386.

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

Togna, I. G., Togna, A. R., Franconi, M., Marra, C. and Guiso, M. (2003), Olive Oil Isochromans Inhibit Human Platelet Reactivity, Biochemical and Molecular Actions of Nutrients, *The Journal of Nutrition*, 133 (8), p. 2532-36.

Tovar, M. J., Motilva, M. J., Romero, M. P., (2001), Changes in the phenolic composition of virgin olive oil from young trees (*Olea europaea* L. cv. Arbequina) grown under linear irrigation strategies, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 49 (11), p.5502-5508.

Tripoli, E., Giammanco, M., Tabacchi, G., Di Majo, D., Giammanco, S., La Guardia, M., (2005), The phenolic compounds of olive oil: structure, biological activity and beneficial effects on human health, *Nutrition Research Reviews*, 18 (1), p. 98-112.

Tsimidou, M., (1998), Polyphenols and quality of virgin olive oil in retrospect [Olea europaea L.], *Italian Journal of Food Science*, 10(2), p. 99-116

Vinha, A.F., Ferreres, F., Silva, B.M., Valentao, P., Goncalves, A., Pereira, J.A., Oliveira, M.B., Seabra, R.M., Andrade, P.B., (2005), Phenolic profiles of Portuguese olive fruits (Olea europaea L.): Influences of cultivar and geographical origin, *Food Chemistry*, 89 (4), p.561-568.

Visioli, F., Galli, C., (1998), The effect of minor constituents of olive oil on cardiovascular disease: New Findings, *Nutrition Reviews*, 56 (5), p.142-147

Visioli F., Bellomo G., Galli C., (1998), Free Radical-Scavenging Properties of Olive Oil Polyphenols, *Biochemical And Biophysical Research Communications*, 247 (1), p.60-64.

Visioli, F., Poli, A., & Gall, C. (2001). *Antioxidant and other biological activities of phenols from olives and olive oil. Medicinal Research Reviews*, 22(1), 65–75.

Vossen, P., (2007),Olive Oil: History, Production, and Characteristics of the World's Classic Oils, *American Society for Horticultural Science*, 42 (5), p.1093-1100

Wiesman, Z., (2009), Chapter 1- The current status of and major trends in the world olive oil industry. In Z. Wiesman, (Ed.), *Desert Olive Oil Cultivation*, p. 1-22, Academic Press

Yu, L., (2008). « *Wheat Antioxidants* ». New Jersey: John Wiley & Sons.

Κυριτσάκης, Α., (2007), « *Ελαιόλαδο, Συμβατικό και βιολογικό, βρώσιμη ελιά και πάστα ελιάς*», Θεσσαλονίκη

Μπαλατσούρας, Γ, (1997), «*Σύγχρονη ελαιοκομία: Ελαιόλαδο*» Αθήνα

Σφακιωτάκης, Ε., (1993). «*Μαθήματα Ελαιοκομίας*», Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις ΤυροMan

Σουφλερός Ε., (1997), « *Οινολογία - Επιστήμη και Τεχνογνωσία*», Τεύχος 2ο, Θεσσαλονίκη

Τζουβάρα-Καραγιάννη, Σ., (2014»), «*Σύσταση, Χημική Ανάλυση και Προδιαγραφές Βασικών Τροφίμων*», Ιωάννινα, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Χατζιωάννου, Θ. Π., Κουππαρης, Μ. Α., (1990), «*Ενόργανη Ανάλυση*», Αθήνα, Εκδόσεις Μαυρομμάτη