



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ & ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Διδακτορική διατριβή

Χαρτογράφηση των πτητικών και βιοδραστικών συστατικών ελληνικών μονοποικιλιακών
ελαιολάδων και επιτραπέζιων ελιών: ανάπτυξη χημειομετρικών μοντέλων
ως εργαλεία διάκρισης της ποικιλίας και της γεωγραφικής προέλευσης

Θεανώ Ν. Μικρού

Επιβλέπων Καθηγητής

Μαλλούχος Αθανάσιος, Επίκουρος Καθηγητής ΓΠΑ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

Μαλλούχος Αθανάσιος, Επίκουρος Καθηγητής ΓΠΑ

Γαρδέλη Χρυσανγή, Επίκουρη Καθηγήτρια ΓΠΑ

Καψοκεφάλου Μαρία, Καθηγήτρια ΓΠΑ



ΑΘΗΝΑ, 2024

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ & ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Διδακτορική διατριβή

Χαρτογράφηση των πτητικών και βιοδραστικών συστατικών ελληνικών μονοποικιλιακών ελαιολάδων και επιτραπέζιων ελιών: ανάπτυξη χημειομετρικών μοντέλων ως εργαλεία διάκρισης της ποικιλίας και της γεωγραφικής προέλευσης

Mapping of volatile and bioactive constituents of Greek monovarietal olive oils and table olives: development of chemometric models as tools for distinguishing varietal and geographical origin

Θεανώ Ν. Μικρού

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Μαλλούχος Αθανάσιος, Επίκουρος Καθηγητής ΓΠΑ (επιβλέπων)

Γαρδέλη Χρυσαιγή, Επίκουρη Καθηγήτρια ΓΠΑ

Καψοκεφάλου Μαρία, Καθηγήτρια ΓΠΑ

Μπεκατώρου Αργυρώ, Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Πατρών

Πανάγου Ευστάθιος, Καθηγητής ΓΠΑ

Προεστός Χαράλαμπος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ταραντίλης Πέτρος, Καθηγητής ΓΠΑ

Χαρτογράφηση των πτητικών και βιοδραστικών συστατικών ελληνικών μονοποικιλιακών ελαιολάδων και επιτραπέζιων ελιών: ανάπτυξη χημειομετρικών μοντέλων ως εργαλεία διάκρισης της ποικιλίας και της γεωγραφικής προέλευσης

*Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου
Εργαστήριο Χημείας & Ανάλυσης Τροφίμων*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο αποτελεί βασικό συστατικό της Μεσογειακής διατροφής και ένα από τα προϊόντα με αρκετά υψηλή τιμή στην αγορά. Ταυτόχρονα, οι επιτραπέζιες ελιές είναι ένα από τα σημαντικότερα ζυμούμενα προϊόντα στην χώρα μας. Τα προϊόντα αυτά, καθίστανται συχνά στόχος για την διεξαγωγή διάφορων μορφών απάτης. Παρόλο που η αυθεντικότητά τους διέπεται από αυστηρό νομοθετικό πλαίσιο, η ανάγκη για τον πλήρη χαρακτηρισμό τους ολοένα και αυξάνεται. Με στόχο την ανάδειξη του υλικού πολιτισμού της χώρας μας, η παρούσα διατριβή επικεντρώνεται στην ανάπτυξη μοντέλων για την διάκριση ελαιολάδων και επιτραπέζιας ελιάς με βάση την ποικιλία και την γεωγραφική προέλευση και στον εντοπισμό χημικών δεικτών με την χρήση πολυμεταβλητής ανάλυσης.

Για τον σκοπό αυτό, συλλέχθηκαν δείγματα μονοποικιλιακού ελαιολάδου από τρεις περιοχές (Πελοπόννησος, Κρήτη και Λέσβος) και τρεις τοπικές ποικιλίες της χώρας μας (Κορωνέικη, Κολοβή και Αδραμυτινή), κατά την διάρκεια τριών συνεχόμενων καλλιεργητικών περιόδων. Προσδιορίστηκε χρωματογραφικά η σύστασή τους σε λιπαρά οξέα, σκουαλένιο, τοκοφερόλες, φαινολικά και πτητικά συστατικά. Η επιρροή του γενετικού και του γεωγραφικού παράγοντα διερευνήθηκε και σε δείγματα βιομηχανικά ζυμωμένων επιτραπέζιων ελιών από τις ποικιλίες Καλαμών, Κονσερβολιά και Χαλκιδικής από διάφορες περιοχές της Ελλάδας. Προσδιορίστηκε το προφίλ των πτητικών ενώσεων και με την χρήση φασματομετρικών μεθόδων εκτιμήθηκε η συγκέντρωση του ολικού φαινολικού κλάσματος και της αντιοξειδωτικής ικανότητας.

Το σκουαλένιο και η γ-τοκοφερόλη φάνηκε να διαφέρουν σημαντικά μεταξύ των ποικιλιών ελαιολάδου που εξετάστηκαν, ενώ τα επίπεδα των τοκοφερολών ήταν άμεσα εξαρτώμενα από την γεωγραφική προέλευση. Η πολυμεταβλητή ανάλυση οδήγησε σε ικανοποιητικό διαχωρισμό των δειγμάτων ανάλογα με την ποικιλία, με βάση τα λιπαρά οξέα, τις τοκοφερόλες και το σκουαλένιο. Η γ-τοκοφερόλη, το λινελαϊκό, το λινολενικό και το γαδελεικό οξύ βρέθηκαν σε υψηλότερα επίπεδα σε δείγματα από την ποικιλία Κολοβή, ενώ τα δείγματα της Κορωνέικης χαρακτηρίστηκαν από υψηλότερα επίπεδα σκουαλενίου, παλμιτικού, παλμιτελαϊκού και αραχιδικού οξέος. Σαφής διαχωρισμός ανάλογα με την ποικιλία προέκυψε και από τα φαινολικά συστατικά του ελαιόλαδου.

Οι αλκοόλες ήταν η κυρίαρχη κατηγορία πτητικών ενώσεων που προσδιορίστηκε στα ελαιόλαδα, ακολούθησαν οι κετόνες και οι εστέρες. Ωστόσο, τα δείγματα επιτραπέζιας ελιάς ήταν πλούσια σε εστέρες, αλκοόλες και οξέα, ενώ οι ελιές της ποικιλίας Χαλκιδικής χαρακτηρίστηκαν από υψηλή περιεκτικότητα πτητικών φαινολών. Οι κυριότερες πτητικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν στο ελαιόλαδο ήταν η (Z)-3-εξεν-1-όλη (6-11%), η 1-πεντεν-3-όλη (7-11%), ο οξικός (E)-3-εξενυλεστέρας (0,5-11%) και η 3-πεντανόνη (8-16%). Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρήθηκαν ποιοτικές και ποσοτικές διαφορές, οι οποίες οδήγησαν στη διάκριση των δειγμάτων ανάλογα με την ποικιλία και την γεωγραφική προέλευση της ελιάς. Επιπλέον, ταυτοποιήθηκαν μεταβλητές που συμβάλλουν σημαντικά στον διαχωρισμό των δειγμάτων ως χημικοί δείκτες. Πιο συγκεκριμένα, αποδείχθηκε ότι ο συνδυασμός των πιθανών βιοδεικτών που προέκυψαν από την στατιστική

ανάλυση (οξικός αιθυλεστέρας, η 2-μεθοξυφαινόλη, η 2-μεθυλο-1-προπανόλη, το 4,8-διμεθυλο-εννεα-1,3,7-τριένιο και το 3-αιθυλο-1,5-οκταδιένιο), παρείχε την δυνατότητα διάκρισης των ελαιολάδων της ποικιλίας Κορωνέικης από τις δύο περιοχές που εξετάστηκαν. Τέλος, η επίδραση του γενετικού παράγοντα στα φαινολικά συστατικά και τα συστατικά με αντιοξειδωτική δράση της βρώσιμης ελιάς ήταν εμφανής, ενώ η επιρροή της γεωγραφικής προέλευσης δεν ήταν ξεκάθαρη.

Επιστημονική περιοχή: Αυθεντικότητα τροφίμων

Λέξεις κλειδιά: Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο, επιτραπέζιες ελιές, πολυμεταβλητή ανάλυση, χημειομετρικά μοντέλα, ποικιλία, γεωγραφική προέλευση, πτητικά συστατικά, βιοδραστικά συστατικά, χρωματογραφία, GC/MS

Mapping of volatile and bioactive constituents of Greek monovarietal olive oils and table olives: development of chemometric models as tools for distinguishing varietal and geographical origin

*Department of Food Science & Human Nutrition
Food Chemistry & Analysis Lab*

ABSTRACT

Extra virgin olive oil (EVOO) is an important component of the Mediterranean diet and a highly priced product. At the same time, table olives represent one of the most important fermented products in Greece. These products often become targets of fraudulent practices. Despite the strict legislation regarding their authenticity, there is an increasing demand to fully characterize EVOOs and table olives. Aiming to highlight the material culture of our country, the current study focuses on the development of statistical models to distinguish these products according to variety and geographical origin, as well as the determination of chemical markers using multivariate analysis.

For this purpose, olive oils originating from three regions of Greece (Peloponnese, Crete, and Lesvos) and three local cultivars (Koroneiki, Kolovi and Adramytini), were obtained spanning three harvesting periods. Fatty acids, squalene, tocopherols, phenolic and volatile compounds were determined chromatographically. The effect of cultivar and geographical origin was also investigated in industrially fermented table olives deriving from Kalamata, Conservolea and Halkidiki cultivars grown in different geographical areas within Greece. Their volatile composition was determined and via spectroscopic methods their total phenolic content and antioxidant capacity was estimated.

Squalene and γ -tocopherol differed significantly amongst the cultivars of olive oils tested. The tocopherol level was highly geographical dependent. Unsupervised and supervised multivariate analysis resulted in a satisfactory grouping of olive oil samples according to cultivar based on their tocopherol, squalene, and fatty acid content. γ -tocopherol, linoleic, linolenic, and gadoleic acid were present at higher levels in samples from the Kolovi cultivar, whereas Koroneiki samples were characterized with higher levels of squalene, palmitic, palmitoleic, and arachidic acid. Clear distinction emerged according to variety based on the phenolic compounds of olive oil as well.

Alcohols were the dominant class of volatile components in olive oil followed by ketones, and esters while table olives were rich in volatile esters, alcohols and acids whereas the samples of cv. Halkidiki were also characterized by increased levels of volatile phenols. The most prominent volatile compounds determined in EVOOs were (Z)-3-hexen-1-ol (6–11%), 1-penten-3-ol (7–11%), (E)-3-hexenyl acetate (0.5–11%) and 3-pentanone (8–16%). In both cases, qualitative and quantitative differences were observed, which resulted in the discrimination according to cultivar and growing location. Significant variables contributing to the classification were also identified as chemical markers. More specifically, the combination of the prospective biomarkers emerged via statistical analysis (ethyl acetate, 2-methoxyphenol, 2-methyl-1-propanol, 4,8-dimethylnona-1,3,7-triene and 3-ethyl-1,5-octadiene) appears to have the potential to distinguish the Koroneiki EVOOs from the two geographic regions studied. The impact of the genetic factor on phenolic compounds and the antioxidant capacity of table olives was also evident. On the contrary, the influence of the geographical origin was not clear.

Scientific area: Food Authenticity

Keywords: Extra virgin olive oil, table olives, multivariate analysis, chemometrics, olive cultivar, geographical origin, volatiles, bioactive components, chromatography, GC/MS

ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Ανάλυσης Τροφίμων του Γεωπονικού πανεπιστημίου Αθηνών, στο πλαίσιο του εθνικού ερευνητικού δικτύου: Εμβληματική δράση 'Οι δρόμοι της ελιάς'. Με την συμμετοχή πολλών φορέων από όλη την Ελλάδα (ΕΚΠΙΑ, ΙΤΕ, Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο, Πανεπιστήμιο Πατρών, ΕΛΓΟ, ΜΑΙΧ, ΕΦΕΤ), το παρόν έργο στοχεύει κυρίως στην διασφάλιση της ποιότητας και της αυθεντικότητας δύο σημαντικών για τη εθνική οικονομία, προϊόντων όπως είναι το ελαιόλαδο και η επιτραπέζια ελιά.

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερές μου ευχαριστίες προς τους καθηγητές που συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση της εργασίας αυτής. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον επιβλέποντα, κ. Μαλλούχο Αθανάσιο, για την εκτίμηση και την καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής μου. Οι πολύτιμες γνώσεις και η εμπειρία του αποδείχθηκαν καθοριστικές για την επιτυχή περάτωση της παρούσας μελέτης αλλά και για τα επαγγελματικά μου βήματα στον τομέα της έρευνας. Ακόμα ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής κ. Γαρδέλη Χρυσαιγή και κ. Καψοκεφάλου Μαρία για την εποικοδομητική ανατροφοδότηση και τις εκλεκτές συμβουλές που μου παραχώρησαν, όπου θεωρώ καίριες για την επιτυχία της επιστημονικής μας προσπάθειας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την ακαδημαϊκή κοινότητα και όλους τους φοιτητές που συμμετείχαν στην εκπόνηση της παρούσας διατριβής.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς την οικογένειά μου και τους αγαπημένους μου φίλους, για τη στήριξη και την ανεκτίμητη συμβολή τους. Οι λόγοι πίσω από την επίτευξη αυτού του επιστημονικού στόχου είναι αναπόσπαστα συνδεδεμένοι με την ψυχολογική υποστήριξη και την ενθάρρυνση που έλαβα από αυτούς. Ευχαριστώ θερμά τους γονείς μου, Νίκο και Κατερίνα και τον σύζυγό μου Βασίλη για την αγάπη και την εμπιστοσύνη που μοιράστηκαν μαζί μου σε κάθε βήμα αυτής της πορείας.

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την εξεταστική επιτροπή
δεν υποδηλώνει την αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα
(Ν. 5343/1932, άρθρο 202)

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΜΕΡΟΣ Α': ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1. Εισαγωγή	1
1.1 Η ελιά και ο καρπός της	1
1.2 Το ελαιόλαδο.....	2
2. Χημική σύσταση του καρπού της ελιάς και του ελαιολάδου.....	3
2.1 Υγρασία	4
2.2 Πρωτεΐνες	4
2.3 Σάκχαρα.....	4
2.4 Λιπαρά οξέα	5
2.5 Φαινολικά συστατικά	8
2.6 Χρωστικές	12
2.7 Υδρογονάνθρακες.....	13
2.8 Τοκοφερόλες και Τοκοτριενόλες	13
2.9 Αλειφατικές αλκοόλες και κηροί.....	14
2.10 Στερόλες.....	15
2.11 Τριτερπενικά οξέα.....	16
2.12 Πτητικά συστατικά.....	17
3. Μεταποίηση της ελιάς και των προϊόντων της.....	27
3.1 Είδη επιτραπέζιας ελιάς ανάλογα με την ωριμότητά τους	27
3.2 Είδη επιτραπέζιας ελιάς ανάλογα με τον εμπορικό τους τύπο	27
3.3 Κύριοι εμπορικοί τύποι επιτραπέζιας ελιάς.....	28
3.4 Εξαγωγή και αποθήκευση του ελαιολάδου.....	31
4. Χημική ανάλυση ελαιολάδου.....	39
4.1 Κατηγορίες ελαιολάδου και πυρηνέλαιου.....	39
4.2 Κριτήρια ποιότητας ελαιολάδου	40
4.3 Κριτήρια καθαρότητας.....	42
4.4 Κριτήρια ασφάλειας.....	44
4.5 Αυθεντικότητα ελαιολάδου και επιτραπέζιας ελιάς.....	47
ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	53
ΜΕΡΟΣ Β': ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	54
5. Δειγματοληψία.....	54
5.1: Δείγματα ελαιολάδου.....	54
5.2 Δείγματα επιτραπέζιας ελιάς	55

6. Αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν.....	57
6.1 Ανάλυση δειγμάτων ελαιολάδου	57
6.2 Ανάλυση δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς.....	63
ΜΕΡΟΣ Γ΄: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	66
7. Αποτελέσματα δειγμάτων ελαιολάδου.....	66
7.1: Προσδιορισμός σκουαλενίου σε δείγματα ελαιολάδου	66
7.2 Προσδιορισμός τοκοφερολών σε δείγματα ελαιολάδου.....	68
7.3 Σύσταση λιπαρών οξέων ελαιολάδων	70
7.4 Προσδιορισμός πτητικών συστατικών	79
7.5 Αποτελέσματα προσδιορισμού φαινολικών συστατικών στο ελαιόλαδο	91
8. Αποτελέσματα δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς.....	95
8.1 Προσδιορισμός ολικών φαινολικών συστατικών και αντιοξειδωτικής ικανότητας σε δείγματα επιτραπέζιας ελιάς.....	95
8.2 Προσδιορισμός πτητικών συστατικών σε δείγματα επιτραπέζιας ελιάς.....	99
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	117
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	120
ΠΙΝΑΚΕΣ.....	120
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ - ΣΧΗΜΑΤΑ.....	120
9. Πίνακες.....	121
10. Διαγράμματα – Σχήματα	135
ΜΕΡΟΣ Δ΄: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	142

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 2.1: Κατηγορίες συστατικών ελαιολάδου.....	4
Πίνακας 2.2: Εκατοστιαία σύσταση λιπαρών οξέων του ελαιολάδου	5
Πίνακας 2.3: Κύρια φαινολικά οξέα και η μέση σύστασή τους στο παρθένο ελαιόλαδο	8
Πίνακας 2.4: Πτητικά συστατικά στα οποία αποδίδονται τα κύρια χαρακτηριστικά αρώματα του ελαιολάδου	24
Πίνακας 3.1: Κυριότεροι τύποι μύλων και σπαστήρων για την άλεση του ελαιοκάρπου	33
Πίνακας 4.1: Επιτρεπόμενοι ισχυρισμοί υγείας για το ελαιόλαδο και οι συνθήκες εφαρμογής τους	41
Πίνακας 4.2: Κριτήρια ποιότητας ελαιολάδου.....	45
Πίνακας 4.3: Ζητήματα αυθεντικότητας στο εξαιρετικό παρθένο και παρθένο ελαιόλαδο.....	47
Πίνακας 5.1: Πλήθος και κωδικοποίηση δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου ανάλογα με την ποικιλία και την γεωγραφική προέλευσή τους.....	54
Πίνακας 5.2: Πλήθος και κωδικοποίηση δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς ανάλογα με την ποικιλία και την γεωγραφική προέλευσή τους κατά την ελαιοκομική περίοδο 2018. Τα γράμματα πριν την παύλα σηματοδοτούν την ποικιλία, μετά την παύλα την προέλευση.....	55
Πίνακας 6.1: Σύστημα έκλυσης διαλυτών, A: 0.2% v/v Φωσφορικό οξύ, B: Μεθανόλη, C: Ακετονιτρίλιο.....	62
Πίνακας 7.1: Παράμετροι ανάκτησης σκουαλενίου της αεριοχρωματογραφικής μεθόδου.....	66
Πίνακας 7.2: Περιεχόμενο των δειγμάτων ελαιολάδου σε σκουαλενιο1 (εκφρασμένο σε mg/kg, μέση τιμή ± τυπική απόκλιση)	66
Πίνακας 7.3: Περιεχόμενο των δειγμάτων ελαιολάδου σε α- τοκοφερόλη1 (εκφρασμένο σε mg/kg, μέση τιμή ± τ. απόκλιση).....	69
Πίνακας 7.4: Σύσταση λιπαρών οξέων δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου της ελαιοκομικής περιόδου 2018, ανά ποικιλία και γεωγραφική προέλευση. Η συγκέντρωση είναι εκφρασμένη ως % ποσοστό (m/m) του συνόλου των μεθυλεστέρων	70
Πίνακας 7.5: Σύσταση λιπαρών οξέων δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου της ελαιοκομικής περιόδου 2019, ανά ποικιλία και γεωγραφική προέλευση. Η συγκέντρωση είναι εκφρασμένη ως % ποσοστό (m/m) του συνόλου των μεθυλεστέρων	71
Πίνακας 7.6: Σύσταση λιπαρών οξέων δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου της ελαιοκομικής περιόδου 2020, ανά ποικιλία και γεωγραφική προέλευση. Η συγκέντρωση είναι εκφρασμένη ως % ποσοστό (m/m) του συνόλου των μεθυλεστέρων	72
Πίνακας 7.7: Σύσταση πτητικών συστατικών των εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων σύμφωνα με την γεωγραφική προέλευση των ελαιόδεντρων. Οι τιμές αντιπροσωπεύουν τον μέσο όρο (%) των δειγμάτων για κάθε περιοχή. Τα δεδομένα στην ίδια σειρά με διαφορετικά πεζά γράμματα, διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά (p< 0.05)	80
Πίνακας 7.8: Δείγματα εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των φαινολικών συστατικών	92

Πίνακας 8.1: Περιεχόμενο των δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς σε ολικό φαινολικό περιεχόμενο (TPC, total phenolic content) και αντιοξειδωτικής ικανότητας (DPPH), εκφρασμένο σε $\mu\text{g/g}$ πάστα, μέσος όρος \pm τ. απόκλιση.....	95
Πίνακας 8.2: Περιεχόμενο πτητικών συστατικών των επιτραπέζιων ελιών. Οι τιμές αντιπροσωπεύουν τον μέσο όρο (%) των δειγμάτων. Τα δεδομένα στην ίδια σειρά με διαφορετικά πεζά γράμματα, διαφέρουν σημαντικά ($p < 0.05$). Τα δεδομένα με διαφορετικά κεφαλαία γράμματα υποδεικνύουν ότι οι μέσοι όροι μεταξύ των ποικιλιών διαφέρουν σημαντικά ($p < 0.05$).	100
Πίνακας 9.1: Αναλυτικός πίνακας πληροφοριών των δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου που αναλύθηκαν.....	121
Πίνακας 9.2: Σύσταση λιπαρών οξέων του συνόλου των δειγμάτων ελαιολάδου που αναλύθηκαν. Η συγκέντρωση είναι εκφρασμένη ως % ποσοστό (m/m) του συνόλου των μεθυλεστέρων.....	125
Πίνακας 9.3: Σύσταση πτητικών συστατικών των εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων σύμφωνα με την ποικιλία των ελαιόκαρπων. Οι τιμές αντιπροσωπεύουν τον μέσο όρο (%) των δειγμάτων για κάθε περιοχή. Τα δεδομένα στην ίδια σειρά με διαφορετικά πεζά γράμματα, διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά ($p < 0.05$).	129
Πίνακας 9.4: Ολικό φαινολικό περιεχόμενο (ΟΦΠ) των δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου που εξετάστηκαν	131
Πίνακας 9.5: Πτητικά συστατικά που ανιχνεύθηκαν στις επιτραπέζιες ελιές της ποικιλίας Καλαμών, Κονσερβολιά και Χαλκιδικής	132

ΣΧΗΜΑΤΑ-ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

Σχήμα 1.1 Παγκόσμια παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς ανά τα έτη (πηγή: International Olive Council)	1
Σχήμα 1.2: Παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου τα τελευταία χρόνια (πηγή: International Olive Council).....	3
Σχήμα 2.1: Δράση του συμπλέγματος καρβοξυλάσης του ακετυλο-CoA	6
Σχήμα 2.2: Βιοσύνθεση των λιπαρών οξέων	7
Σχήμα 2.3: Δομή φαινολικών αλκοολών της ελιάς	8
Σχήμα 2.4: Δομή φλαβονοειδών που βρίσκονται στο ελαιόλαδο	9
Σχήμα 2.5: Δομή σεκοϊριδοειδών της ελιάς	9
Σχήμα 2.6: Δράση των β-γλυκοζογλυκοζιτασών στον μεταβολισμό της ελευρωπαΐνης στον καρπό της ελιάς.....	10
Σχήμα 2.7: Χημική δομή της πινορεσινόλης και της 1-ακετόξυπινορεσινόλης	10
Σχήμα 2.8: Χρωστικές που βρίσκονται στο ελαιόλαδο.....	14
Σχήμα 2.9: Χημική δομή τοκοφερολών και τοκοτριενολών	14
Σχήμα 2.10: Κυριότερες διτερπενοειδής αλκοόλες στο ελαιόλαδο.....	15
Σχήμα 2.11: Χημική δομή φυτοστερολών	16
Σχήμα 2.12: (α) Ενζυμικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την γλυκολυτική οδό (Embden-Meyerhof), κατά την μετατροπή της γλυκόζης σε πυροσταφυλικό οξύ και στην συνέχεια σε γαλακτικό και (β) Μεταβολική οδός φωσφοκετολάσης	18
Σχήμα 2.13: Κυριότερα πτητικά συστατικά που έχουν ανιχνευθεί σε πράσινες ελιές Ισπανικού και Ελληνικού τύπου	19
Σχήμα 2.14: Προτεινόμενο μονοπάτι βιοσύνθεσης των πτητικών εστέρων	20
Σχήμα 2.15: Βιοχημικά μονοπάτια παραγωγής πτητικών συστατικών. Με διακεκομμένες γραμμές συμβολίζονται οι ουσίες με αρνητική συνεισφορά στο ελαιόλαδο	21
Σχήμα 2.16: Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την παραγωγή των πτητικών συστατικών του ελαιολάδου	23
Σχήμα 3.1: Διαγράμματα ροής κατά την παρασκευή των σημαντικότερων εμπορικών τύπων ελιάς. Από τα αριστερά προς τα δεξιά: ελιές ισπανικού τύπου, φυσικές ελιές (ελληνικού τύπου) και ελιές μαυρισμένες με οξείδωση (τύπου Καλιφόρνια). Μετά την συσκευασία ακολουθεί αποθήκευση και εμπορία.....	29
Σχήμα 3.2: Decanter τριών φάσεων. Η «βαριά υδατική φάση» αντιστοιχεί στα υγρά απόβλητα ενώ η «ελαφριά υδατική φάση» στο ελαιόλαδο	36
Σχήμα 3.3: Decanter δύο φάσεων. Η «βαριά υδατική φάση» αντιστοιχεί στα υγρά απόβλητα ενώ η «ελαφριά υδατική φάση» στο ελαιόλαδο	37
Σχήμα 7.1: Περιεχόμενο σκουαλενίου (μέση τιμή ± τυπική απόκλιση) σε δείγματα εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου ποικιλίας Κορωνέικης από διάφορες περιοχές της Ελλάδας. Τα γράμματα	

συμβολίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (Tukey's HSD test, $p \leq 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών νομών.....	67
Σχήμα 7.2: Περιεχόμενο α-τοκοφερόλης (μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση) σε δείγματα εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου ποικιλίας Κορωνέικης από διάφορες περιοχές της Ελλάδας. Τα γράμματα συμβολίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (Tukey's HSD test, $p \leq 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών νομών.....	69
Σχήμα 7.3: (α) Γράφημα των τιμών (scores plot) των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών για τις δύο ποικιλίες ελαιολάδων (Κολοβή, Κορωνέικη) που παράχθηκαν το έτος 2018. Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης (β) Διδιάγραμμα (biplot) των τιμών και των φορτίων των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών.....	73
Σχήμα 7.4: (α) Γράφημα των τιμών (scores plot) της κύριας και της πρώτης ορθογώνιας συνιστώσας του μοντέλου OPLS-DA για τις δύο ποικιλίες ελαιολάδων (Κολοβή, Κορωνέικη) που παράχθηκαν το έτος 2018. Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης (β) Σιγμοειδές διάγραμμα (S-plot) για την καλύτερη οπτικοποίηση της συνεισφοράς των μεταβλητών στο μοντέλο.....	73
Σχήμα 7.5: Διάγραμμα heatmap που απεικονίζει την ιεραρχική ανάλυση συστάδων που πραγματοποιήθηκε στα δείγματα ελαιολάδου της ποικιλίας Κορωνέικης και Κολοβής. Η χρωματική κλίμακα στα δεξιά, αντιπροσωπεύει την κανονικοποιημένη συγκέντρωση της κάθε παραμέτρου με τα με τα κόκκινα και τα μπλε κελιά να υποδεικνύουν την υψηλή και χαμηλή περιεκτικότητα, αντίστοιχα.....	75
Σχήμα 7.6: (α) Γράφημα των τιμών (scores plot) των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών για τις τρεις ποικιλίες ελαιολάδων (Αδραμυτινή, Κολοβή, Κορωνέικη) που παράχθηκαν για το έτος 2019. Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης (β) Διάγραμμα (biplot) των τιμών και των φορτίων των δύο πρώτων συνιστωσών.....	75
Σχήμα 7.7: (α) Γράφημα των τιμών (scores plot) των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών για τις δύο ποικιλίες ελαιολάδων (Κολοβή, Κορωνέικη) που παράχθηκαν το έτος 2020. Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης (β) Διάγραμμα (biplot) των τιμών και των φορτίων των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών.....	76
Σχήμα 7.8: (α) Γράφημα των τιμών της κύριας και της 1ης ορθογώνιας συνιστώσας του μοντέλου OPLS-DA για τις δύο ποικιλίες ελαιολάδων που παράχθηκαν το έτος 2020. Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης (β) Σιγμοειδές διάγραμμα (S-plot) για την καλύτερη οπτικοποίηση της συνεισφοράς των παραμέτρων στο μοντέλο.....	77
Σχήμα 7.9: Σύγκριση του σχετικού περιεχομένου (%) των χημικών τάξεων των πτητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν σε ελαιόλαδα από διάφορες περιοχές προέλευσης (CRE: Κρήτη, PEL: Πελοπόννησος, LES: Λέσβος). Οι γραμμές σφαλμάτων υποδεικνύουν τα τυπικά σφάλματα σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Τα δεδομένα στην ίδια τάξη με διαφορετικό πεζό γράμμα διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά.....	83
Σχήμα 7.10: Σύγκριση του σχετικού περιεχομένου (%) των χημικών τάξεων των πτητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν σε ελαιόλαδα από διάφορες ποικιλίες (KOL: Κολοβή, ADR: Αδραμυτινή, KOR: Κορωνέικη). Οι γραμμές των σφαλμάτων υποδεικνύουν τα τυπικά σφάλματα σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Τα δεδομένα στην ίδια τάξη με διαφορετικό πεζό γράμμα διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά.....	84

Σχήμα 7.11: Γράφημα των δύο πρώτων παραγόντων του μοντέλου PLS-DA για τη διάκριση ελαιολάδων με βάση την ποικιλία, όπως προέκυψαν μετά από (α) πλήρη διασταυρούμενη επικύρωση (κόκκινες κουκίδες: Κορωνέικη, μπλε κουκίδες: Κολοβή) και (β) εξωτερική επικύρωση (μπλε κουκίδες: δείγματα βαθμονόμησης, πράσινες κουκίδες: δείγματα επικύρωσης) 86

Σχήμα 7.12: Πρόβλεψη με τα δεδομένα της εξωτερικής επικύρωσης. Η τιμή $Y=0$ αντιστοιχεί στην ποικιλία KOR και η τιμή $Y=1$ στην ποικιλία KOL. Η προβλεπόμενη απόκριση των δειγμάτων εμφανίζεται με την κόκκινη οριζόντια γραμμή, ενώ η ρίζα της μέσης τετραγωνικής απόκλισης (RMSE) συμβολίζεται από τις κάθετες κόκκινες γραμμές. Το μπλε πλαίσιο καλύπτει την απόκλιση και από τις δύο κατευθύνσεις, εκτιμώντας την αβεβαιότητα της πρόβλεψης 86

Σχήμα 7.13: Διάγραμμα Hotelling's T^2 όπου φαίνονται οι προβλέψεις των δειγμάτων ελαιολάδου (μπλε κουκίδες) που χρησιμοποιήθηκαν για την εξωτερική επικύρωση του μοντέλου PLS-DA. Τα όρια ελέγχου (με τιμή $p = 5\%$) απεικονίζονται ως κόκκινες οριζόντιες και κάθετες γραμμές 87

Σχήμα 7.14: Γράφημα των δύο πρώτων παραγόντων του μοντέλου PLS-DA για την διάκριση ελαιολάδων ποικιλίας Κορωνέικης, με βάση την γεωγραφική τους προέλευση (κόκκινες κουκίδες: Πελοπόννησος, μπλε κουκίδες: Κρήτη). Η ελλειπτική γραμμή αντιπροσωπεύει το κρίσιμο όριο του κριτηρίου Hotelling's T^2 88

Σχήμα 7.15: (α) Γράφημα των τιμών της κύριας και της 1^{ης} ορθογώνιας συνιστώσας του μοντέλου OPLS-DA για την διάκριση ελαιολάδων με βάση την γεωγραφική προέλευση (πράσινες κουκίδες: Πελοπόννησος, κόκκινες κουκίδες: Κρήτη). Οι γραμμιοσκιασμένες περιοχές αντιστοιχούν στο 95% διάστημα εμπιστοσύνης. (β) Πηχτικά συστατικά με τιμή VIP > 1. Η χρωματική κλίμακα στα δεξιά, συμβολίζει την κανονικοποιημένη συγκέντρωση κάθε συστατικού στην αντίστοιχη κλάση 88

Σχήμα 7.16: (α) Καμπύλες ROC των μοντέλων που προέκυψαν από τον συνδυασμό 2, 3, 5, 10, 20 και 28 πηχτικών συστατικών. Στο υπόμνημα φαίνεται η τιμή AUC και τα αντίστοιχα διαστήματα εμπιστοσύνης (Confidence intervals, CI) για κάθε μοντέλο, (β) Διάγραμμα της εκτιμώμενης ακρίβειας του κάθε μοντέλου με αυξανόμενο αριθμό μεταβλητών (πηχτικών συστατικών). Το πιο ακριβές μοντέλο είναι σημασμένο με την κόκκινη κουκίδα, (γ) Διάγραμμα των πηχτικών συστατικών που συνεισφέρουν στο μοντέλο, με κατάταξη μειούμενης σημαντικότητας 89

Σχήμα 7.17: (α) Καμπύλες ROC από τον συνδυασμό των πιθανών βιοδεικτών που προέκυψαν για τα δεδομένα διασταυρούμενης επικύρωσης (CV: μπλε καμπύλη) και για δεδομένα εξωτερικής επικύρωσης (Hold-out: ροζ καμπύλη), (β) Διάγραμμα μέσης πιθανότητας εκτιμώμενης κλάσης για κάθε δείγμα ελαιολάδου από την Πελοπόννησο (συμπαγείς κουκίδες) και από την Κρήτη (κενές κουκίδες). Το κόκκινο χρώμα υποδεικνύει τα δείγματα που ανήκουν στο σετ δεδομένων εξωτερικής επικύρωσης 90

Σχήμα 7.18: Ολικό φαινολικό περιεχόμενο (μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση) (α) στο σύνολο των δειγμάτων ελαιολάδου που εξετάστηκαν (β) σε δείγματα ελαιολάδου, ποικιλίας Αδραμυτινής και Κολοβής που παράχθηκαν στην Λέσβο με έτος συγκομιδής 2019. Τα γράμματα συμβολίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (Tukey's HSD test, $p \leq 0.05$) μεταξύ των ποικιλιών 92

Σχήμα 7.19: Σημαντικότερα φαινολικά συστατικά για τον διαχωρισμό των δειγμάτων. Ο άξονας y αντιπροσωπεύει την μέση συγκέντρωση της κάθε ένωσης πριν και μετά τον μετασχηματισμό των δεδομένων 93

Σχήμα 8.1: Θηκογράμματα δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς που ανασταριστούν τις διαφορές μεταξύ των ποικιλιών σε ολικό φαινολικό περιεχόμενο (TPC) και σε αντιοξειδωτική ικανότητα (DPPH) εκφρασμένα σε $\mu\text{g GAE/g}$ (από αριστερά προς τα δεξιά)	96
Σχήμα 8.2: (α) Θηκογράμματα δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς που ανασταριστά τις διαφορές μεταξύ δειγμάτων της ίδιας ποικιλίας από διαφορετική προέλευση σε περιεκτικότητα σε φαινολικά συστατικά, εκφρασμένη σε $\mu\text{g GAE/g}$, (β) Θηκογράμματα των δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς που ανασταριστά τις διαφορές μεταξύ δειγμάτων της ίδιας ποικιλίας από διαφορετική προέλευση σε αντιοξειδωτική ικανότητα, εκφρασμένη σε $\mu\text{g GAE/g}$	97
Σχήμα 8.3: Σύγκριση της περιεκτικότητας (%) των χημικών τάξεων των πτητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν σε επιτραπέζιες ελιές που έχουν υποστεί βιομηχανική ζύμωση και προέρχονται από (α) διαφορετική γεωγραφική περιοχή και (β) διαφορετική ποικιλία. Οι γραμμές σφάλματος συμβολίζουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης.....	105
Σχήμα 8.4: Διάγραμμα Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (PCA) των πτητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν σε βιομηχανικά ζυμωμένες επιτραπέζιες ελιές από διαφορετικές ποικιλίες (CNS: Κονσερβολιά, HLK: Χαλκιδικής, KLM: Καλαμών) και διαφορετική γεωγραφική προέλευση (EVIA: Βόρεια Εύβοια, FTH: Φθιώτιδα, MAG: Μαγνησία, HAL: Χαλκιδική, KAV: Καβάλα, AIT: Αιτωλοακαρνανία, PEL: Νότια Πελοπόννησος): (α) PC1 vs PC2; (β): PC1 vs PC3. Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης.....	108
Σχήμα 8.5: Διάγραμμα φορτίων PCA των πτητικών συστατικών που ταυτοποιήθηκαν στις επιτραπέζιες ελιές από διαφορετικές ποικιλίες: (α) PC1 vs PC2, (b) PC1 vs PC3.....	109
Σχήμα 8.6: Διάγραμμα heatmap που απεικονίζει την ιεραρχική ανάλυση συστάδων που πραγματοποιήθηκε στα πτητικά συστατικά επιτραπέζιων ελιών της ποικιλίας CNS (Κονσερβολιά), HLK (Χαλκιδικής) και KLM (Καλαμών). Ο αύξων αριθμός των μεταβλητών δίνεται στον Πίνακας 8.2.....	110
Σχήμα 8.7: Αποτελέσματα Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών των πτητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν σε μαύρες επιτραπέζιες ελιές της ποικιλίας Κονσερβολιά από την Βόρεια Εύβοια (EVIA), την Φθιώτιδα (FTH) και την Μαγνησία (MAG): Πάνω: Διάγραμμα τιμών των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών, Κάτω: Διάγραμμα φορτίων των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών. Ο αύξων αριθμός των μεταβλητών (πτητικών συστατικών) δίνεται στον Πίνακας 8.2.....	111
Σχήμα 8.8: Διάγραμμα heatmap της ιεραρχικής ανάλυσης συστάδων που πραγματοποιήθηκε στα πτητικά συστατικά επιτραπέζιας ελιάς από την ποικιλία CNS από την Βόρεια Εύβοια (EVIA) από την Φθιώτιδα (FTH) και την Μαγνησία (MAG). Ο αύξων αριθμός των μεταβλητών δίνεται στον Πίνακας 8.2.....	112
Σχήμα 8.9: Αποτελέσματα Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών των πτητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν σε πράσινες επιτραπέζιες ελιές της ποικιλίας Χαλκιδικής από την Χαλκιδική (HAL) και την Καβάλα (KAV): (α) Διάγραμμα τιμών των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών (β) Διάγραμμα φορτίων των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών. Ο αύξων αριθμός των μεταβλητών (πτητικών συστατικών) δίνεται στον Πίνακας 8.2	113
Σχήμα 8.10: Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών των πτητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν σε δείγματα ελιάς της ποικιλίας Χαλκιδικής που προέρχονται από την Χαλκιδική (HAL) και την Καβάλα (KAV): (α) Διάγραμμα τιμών της 1ης και 3ης κύριας συνιστώσας (β) Διάγραμμα φορτίων	

της 1ης και 3ης κύριας συνιστώσας. Ο αύξων αριθμός των μεταβλητών δίνεται στον Πίνακας 8.2	114
Σχήμα 8.11: Διάγραμμα Heatmap της ιεραρχικής ανάλυσης συστάδων που πραγματοποιήθηκε στα πτητικά συστατικά σε δείγματα επιτραπέζιας ελιάς από την ποικιλία Χαλκιδική από την Χαλκιδική (HAL) και την Καβάλα (KAV). Ο αύξων αριθμός των μεταβλητών φαίνεται στον Πίνακας 8.2....	115
Σχήμα 8.12: Αποτελέσματα OPLS-DA των πτητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν σε μαύρες επιτραπέζιες ελιές την ποικιλίας Καλαμών από την Αιτωλοακαρνανία (AIT) και την Νότια Πελοπόννησο (PEL): (α) Διάγραμμα τιμών και (β) Σιγμοειδές διάγραμμα φορτίων (S-plot). Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης.....	115
Σχήμα 10.1: Επισκόπηση του μοντέλου OPLS-DA.....	135
Σχήμα 10.2: Δοκιμή μεταστοιχείωσης (permutation test) για το μοντέλο OPLS-DA.....	135
Σχήμα 10.3: Επισκόπηση του μοντέλου OPLS-DA	135
Σχήμα 10.4: Δοκιμή μεταστοιχείωσης (permutation test) για το μοντέλο OPLS-DA.....	136
Σχήμα 10.5: Γράφημα των τιμών (scores plot) των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών της ανάλυσης PLS-DA, για τα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικης που προέρχονται από την Κρήτη (CRE) και την Πελοπόννησο (PEL) και παράχθηκαν το έτος 2018.....	136
Σχήμα 10.6: Γράφημα των τιμών (scores plot) των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών της ανάλυσης PCA, για τα δείγματα που προέρχονται από την Λέσβο (ION) και την Πελοπόννησο (PEL) και παράχθηκαν το έτος 2019. Από το διάγραμμα αυτό δεν μπορούν να διεξαχθούν ξεκάθαρα συμπεράσματα για την γεωγραφική προέλευση των δειγμάτων, καθώς σε κάθε κλάση ανήκουν ελαιόλαδα από διαφορετική ποικιλία.....	136
Σχήμα 10.7: Γράφημα των τιμών (scores plot) των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών της ανάλυσης PLS-DA, για τα δείγματα που προέρχονται από την Λέσβο (ION), την Πελοπόννησο (PEL) και την Κρήτη (CRE) και παράχθηκαν το έτος 2020. Και στο διάγραμμα αυτό, φαίνεται πιο έντονα η επίδραση της ποικιλίας καθώς τα δείγματα από την Λέσβο ανήκουν στην ποικιλία Κολοβή.....	137
Σχήμα 10.8: Διάγραμμα συντελεστών παλινδρόμησης (Bw) των πτητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν στα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα από την Κορωνέικη και την Κολοβή ποικιλία. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν τα όρια αβεβαιότητας που αντιστοιχούν σε δύο τυπικές αποκλίσεις. Οι μεταβλητές των οποίων οι γραμμές σφάλματος δεν τέμνουν τον άξονα x (γραμμοσκιασμένες μπάρες) είναι σημαντικές για τον διαχωρισμό των δειγμάτων σύμφωνα με την ποικιλία τους.....	137
Σχήμα 10.9: Δοκιμή μεταστοιχείωσης (permutation test) για το μοντέλο OPLS-DA.....	137
Σχήμα 10.10: Διασταυρούμενη επικύρωση του μοντέλου PLS-DA.....	138
Σχήμα 10.11: Δοκιμή μεταστοιχείωσης (permutation test) του μοντέλου PLS-DA.....	138
Σχήμα 10.12: Διάγραμμα Q-Q για τον έλεγχο κανονικής κατανομής του περιεχομένου δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς σε (α) φαινολικά συστατικά και (β) της αντιοξειδωτικής τους ικανότητας, χωρισμένα ανάλογα με την ποικιλία τους: Χαλκιδικής (HLK), Καλαμών (KLM) και Κονσερβολιά (CNS).....	139
Σχήμα 10.13: Διάγραμμα Q-Q για τον έλεγχο κανονικής κατανομής του περιεχομένου δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς σε φαινολικά συστατικά, χωρισμένα ανάλογα με την γεωγραφική τους	

προέλευση: Αιτωλοακαρνανία (ΑΙΤ), Λακωνία (ΛΑΚ), Μεσσηνία (ΜΕΣ), Εύβοια (ΕΒΙ), Φθιώτιδα (ΦΤΗ), Μαγνησία (ΜΑΓ), Χαλκιδική (ΗΑΛ), Καβάλα (ΚΑΒ)..... 140

Σχήμα 10.14: Διάγραμμα Q-Q για τον έλεγχο κανονικής κατανομής της αντιοξειδωτικής ικανότητας δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς, χωρισμένα ανάλογα με την γεωγραφική τους προέλευση..... 141

Σχήμα 10.15: Διάγραμμα τιμών των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών των πτητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν σε μαύρες επιτραπέζιες ελιές της ποικιλίας Καλαμών που προέρχονται από την Αιτωλοακαρνανία (ΑΙΤ) και την Νότια Πελοπόννησο (ΡΕΛ). Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης..... 141

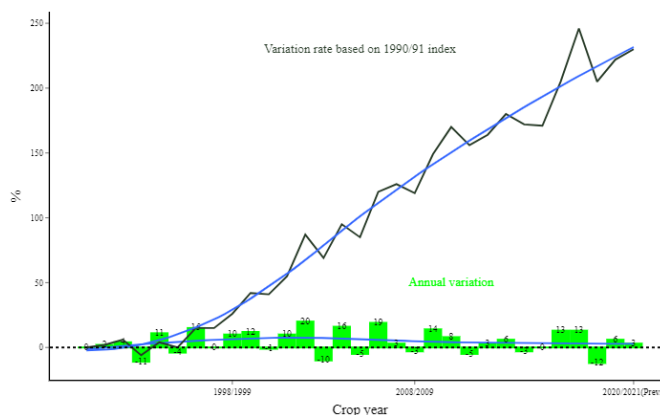
ΜΕΡΟΣ Α': ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Εισαγωγή

1.1 Η ελιά και ο καρπός της

Η ελιά είναι η κοινή ονομασία για περίπου 35 είδη αειθαλών θάμνων και δέντρων του γένους *Olea* που ανήκουν στην οικογένεια των *Oleaceae* και ευδοκιμούν σε περιοχές με τροπικό και θερμό εύκρατο κλίμα [1]. Η γνωστή ελιά που καλλιεργείται για τους εδωδιμους καρπούς της και τα προϊόντα της είναι το είδος *Olea europae*. Είναι δέντρο αιωνόβιο και συναντάται σε περιοχές ξηρές και ημίξηρες και ιδιαίτερα στις χώρες της Μεσογείου. Ο καρπός της ελιάς είναι δρύπη με οβάλ σχήμα και αποτελείται από δύο κύρια μέρη το περικάρπιο και το ενδοκάρπιο. Το περικάρπιο αποτελείται από το επικάρπιο (φλούδα) και το μεσοκάρπιο (σάρκα) ενώ το ενδοκάρπιο από τον πυρήνα με το σπέρμα. Η σάρκα αντιπροσωπεύει το 66-85% του βάρους του καρπού, ο πυρήνας 13-30% και η φλούδα 1,5-3,5% [2]. Το περικάρπιο περιέχει το 96-98% του συνολικού ελαιολάδου, με το υπολειπόμενο 2-4% να βρίσκεται στον πυρήνα [2]. Περισσότερες πληροφορίες για την χημική σύσταση του καρπού θα αναφερθούν σε επόμενο κεφάλαιο.

Η ωρίμανση των ελαιόκαρπων είναι μια διαδικασία που διαρκεί αρκετούς μήνες και εξαρτάται από μια πληθώρα παραγόντων όπως το γεωγραφικό πλάτος της καλλιεργήσιμης περιοχής, την ποικιλία και την ηλικία του ελαιόδεντρου, την διαθεσιμότητα νερού, την θερμοκρασία, την χρήση λιπασμάτων και τις καλλιεργητικές τεχνικές [1, 3]. Για να παραχθεί ποιοτικό ελαιόλαδο με την χαρακτηριστική οσμή και γεύση είναι απαραίτητο να εξαχθεί από υγιείς καρπούς στο κατάλληλο στάδιο ωρίμανσης. Κατά την ωρίμανση του καρπού, η ελαιοπεριεκτικότητα αυξάνεται συνεχώς ενώ η περιεκτικότητα σε ανάγοντα σάκχαρα, μετά από σύντομη αύξηση, μειώνεται [2]. Επομένως ο βαθμός ωρίμανσης είναι ένας σημαντικός ποιοτικός παράγοντας.



Σχήμα 1.1 Παγκόσμια παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς ανά τα έτη (πηγή: International Olive Council)

Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας για την παραγωγή προϊόντων ελιάς, είναι το φαινόμενο της παρενιαυτοφορίας της ελιάς. Η καρποφορία συνήθως ακολουθεί έναν κύκλο διετίας, με μια καλή σοδειά το ένα έτος ακολουθούμενη από μια μέση ή κακή σοδειά το επόμενο, γεγονός που δημιουργεί σοβαρά προβλήματα στην βιομηχανία. Αίτια της εναλλαγής αυτής είναι η

ανεπαρκής άρδευση και λίπανση, η υπερβολική πυκνότητα φύτευσης, έλλειψη επαρκούς ελέγχου εντόμων και ασθενειών κ.α [2].

Σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών, ως επιτραπέζια ελιά, ορίζεται ο ημίωριμος ή ώριμος καρπός της Ευρωπαϊκής ελιάς, διατιθέμενος στην κατανάλωση κατόπιν ειδικής επεξεργασίας και που έγινε διατηρήσιμος με αλάτισμα ή σε άλμη ή σε ξύδι ή με ελαιόλαδο (Άρθρο 123, Κ.Τ.Π). Οι επιτραπέζιες ελιές είναι το πιο δημοφιλές προϊόν ζύμωσης στις δυτικές χώρες και/αποτελούν, μαζί με το ελαιόλαδο, από τα σημαντικότερα συστατικά της μεσογειακής διατροφής. Η παγκόσμια παραγωγή για την καλλιεργητική περίοδο 2020/2021 ήταν περίπου 3,13 εκατομμύρια τόνοι, από τους οποίους το 28,5% παρήχθη στην Ευρωπαϊκή Ένωση, κυρίως στην Ισπανία (590.000 τ), την Ελλάδα (230.000 τ) και την Ιταλία (50.000 τ) [4]. Η Ελλάδα είναι η κύρια χώρα, μαζί με την Τουρκία, παραγωγής φυσικώς ωριμασμένων μαύρων ελιών, η Ισπανία είναι η κύρια παραγωγός χώρα πράσινων ελιών ενώ στις ΗΠΑ παράγονται κυρίως ελιές μαυρισμένες με οξείδωση. Στην Ελλάδα οι καλλιεργούμενες ποικιλίες είναι περισσότερες από 40, ωστόσο το 90% της έκτασης καταλαμβάνεται από 20 ποικιλίες [5]. Οι κυριότερες ποικιλίες ελιάς για επιτραπέζια χρήση είναι η Κονσερβολιά, η Καλαμών και η Χαλκιδικής [6]. Όσον αφορά τις ελαιопοιήσιμες ποικιλίες στην χώρα μας επικρατεί η Κορωνέικη [7].

Τα δέντρα της ποικιλίας Κονσερβολιά, γνωστή και ως ελιά Αμφίσσης, καλλιεργούνται κυρίως στην κεντρική Ελλάδα (συμπεριλαμβανόμενων και των νομών Φθιώτιδας, Μαγνησίας και Εύβοιας). Αποτελεί την κυριότερη ποικιλία στην χώρα μας για την παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς και χρησιμοποιείται τόσο για την παραγωγή ελιών Ισπανικού τύπου αλλά και για την παραγωγή φυσικών μαύρων ελιών σε άλμη [6, 8]. Παρομοίως, φυσικές μαύρες ελιές παράγονται και από την ποικιλία Καλαμών, η οποία καλλιεργείται κυρίως στην δυτική Ελλάδα (νομός Αιτωλοακαρνανίας) και την νότια Πελοπόννησο (νομός Μεσσηνίας και Λακωνίας) [9]. Σε αντίθεση με τις ελιές της ποικιλίας Κονσερβολιά, οι Καλαμών έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ζυμώσιμα συστατικά. Τα δέντρα της ποικιλίας Χαλκιδικής καλλιεργούνται κυρίως στην βόρεια Ελλάδα, στον νομό Χαλκιδικής και Καβάλας. Η χρήση των καρπών της ποικιλίας αυτής αφορά αποκλειστικά την παραγωγή πράσινων ελιών Ισπανικού τύπου καθώς το χρώμα τους, ακόμα και στο στάδιο της πλήρους ωριμότητας, δεν γίνεται ποτέ μαύρο.

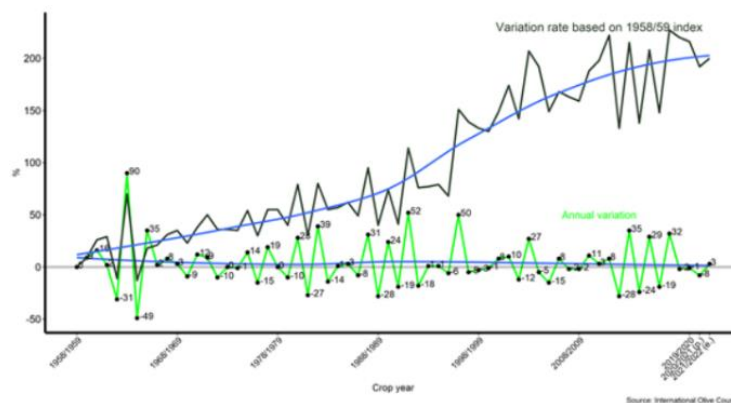
Τα δέντρα της ποικιλίας Κορωνέικη είναι αυτόχθονα στην Μεσσηνία αλλά καλλιεργείται και σε άλλες περιοχές όπως είναι η Κρήτη και τα νησιά του Ιονίου. Παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα σε δυσμενής καιρικές συνθήκες και στην ξηρασία αλλά και μεγάλη προσαρμοστικότητα σε διαφορετικά κλίματα και υψόμετρα [10]. Το παραγόμενο ελαιόλαδο από την ποικιλία Κορωνέικη, παρουσιάζει υψηλή οξειδωτική σταθερότητα και πολλά οφέλη για την υγεία, όπως θα αναφερθεί σε επόμενο πεδίο καθώς και μοναδική γεύση και άρωμα. Για τους λόγους αυτούς, το 60% της ελληνικής παραγωγής ελαιολάδου πραγματοποιείται από καρπούς της ποικιλίας Κορωνέικης [10].

1.2 Το ελαιόλαδο

Ως «ελαιόλαδο» χαρακτηρίζεται το έλαιο που λαμβάνεται από τους καρπούς της ελαίας της Ευρωπαϊκής (cv. *Olea europaea*) με μέσα αποκλειστικά μηχανικά και μεθόδους ή επεξεργασίες

οπωδότες φυσικές, σε θερμοκρασίες που να μην προκαλούν αλλοίωση του ελαίου (Άρθρο 71, Κ.Τ.Π).

Το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο αποτελεί την κύρια πηγή λιπαρών οξέων της Μεσογειακής διατροφής καθώς η κατανάλωσή του έχει συσχετιστεί με μείωση του κινδύνου εμφάνισης καρκίνου, καρδιαγγειακών παθήσεων, και άλλων ασθενειών [11]. Εκτός από την θρεπτική του αξία, το ελαιόλαδο εκτιμάται από τους καταναλωτές του για τα ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του, που οφείλονται -όπως θα αναφερθεί σε επόμενο πεδίο- στα πτητικά συστατικά του, την υψηλή περιεκτικότητα σε ελαϊκό οξύ και την παρουσία φαινολικών ενώσεων [12, 13]. Ακόμα, το ελαιόλαδο παίζει σημαντικό οικονομικό και κοινωνικό ρόλο στην Μεσόγειο αλλά και παγκοσμίως. Σύμφωνα με το International Olive Council, 2022 [14], η παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου έχει τριπλασιαστεί τα τελευταία 60 χρόνια. Ειδικότερα, για την καλλιεργητική περίοδο 2020/2021, η παραγωγή έφτασε τους 3,01 εκατομμύρια τόνους, από τους οποίους η Ισπανία παρήγαγε το 46,15%, η Ελλάδα βρίσκεται στη δεύτερη θέση με το 9,14% της παγκόσμιας παραγωγής και η Ιταλία στην τρίτη θέση με το 9,09%. Καθώς η ελληνική βιομηχανία ελαιολάδου εξάγει περίπου το 35% της ετήσιας παραγωγής της, η τυποποίηση και η ιχνηλασιμότητα του ελαιολάδου είναι ζωτικής σημασίας για να προσδώσει προστιθέμενη αξία στο προϊόν αυτό [15].



Σχήμα 1.2: Παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου τα τελευταία χρόνια (πηγή: International Olive Council)

2. Χημική σύσταση του καρπού της ελιάς και του ελαιολάδου

Ο ελαιόκαρπος αποτελείται κυρίως από νερό, λιπαρές ύλες, πρωτεΐνες, σάκχαρα και κυτταρίνη. Άλλα σημαντικά συστατικά είναι οι πηκτίνες, τα φαινολικά συστατικά, ορισμένα οργανικά και τριτερπενικά οξέα, οι ταννίνες και τα ανόργανα άλατα. Η σύσταση του καρπού ποικίλλει ανάλογα με την ποικιλία, τις περιβαλλοντικές συνθήκες ανάπτυξης της ελιάς και τον βαθμό ωριμότητας [16].

Τα συστατικά του ελαιολάδου, ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες: το σαπωνοποιήσιμο και το ασαπωνοποιήσιμο κλάσμα (Πίνακας 2.1). Το ασαπωνοποιήσιμο κλάσμα (0,5-2,0%) ορίζεται ως το σύνολο των συστατικών τα οποία μετά την σαπωνοποίηση με υδροξείδιο του καλίου και την εξαγωγή με συγκεκριμένο οργανικό διαλύτη μη μιγνυόμενο με το νερό, παραμένουν μη πτητικά κάτω από καθορισμένες συνθήκες. Ως *σαπωνοποίηση* ορίζεται η διαδικασία διάσπασης εν θερμώ παρουσία αλκάλειου, των εστερικών δεσμών προς σχηματισμό αλκοόλης και του άλατος του οξέος.

Το ασαπωνοποίητο κλάσμα του ελαιολάδου είναι καθιερωμένο ποιοτικό κριτήριο καθώς δίνει πληροφορίες για σημαντικά μη γλυκεριδικά συστατικά, όπως οι στερόλες, οι υδρογονάνθρακες, οι αλειφατικές αλκοόλες και οι χρωστικές.

Πίνακας 2.1: Κατηγορίες συστατικών ελαιολάδου

Σαπωνοποιήσιμο κλάσμα	Ασαπωνοποίητο κλάσμα
Τριακυλογλυκερόλες	Στερόλες
Μονο & Δι- ακυλογλυκερόλες	Υδρογονάνθρακες
Λιπαρά οξέα	Αλειφατικές αλκοόλες
Κηροί	Χρωστικές
Φωσφολιπίδια	Τοκοφερόλες

2.1 Υγρασία

Ο καρπός της ελιάς αποτελείται κατά το 50-70% του νωπού του βάρους από νερό [1, 2] ενώ η επεξεργασία του καρπού συνοδεύεται από απώλεια υγρασίας (55-60%). Η υγρασία του καρπού είναι κατά κύριο λόγο συσσωρευμένη στα χυμοτόπια όπου και βρίσκονται διαλυμένα οργανικά οξέα, ταννίνες, η ελευρωπαΐνη και άλλα υδατοδιαλυτά στοιχεία του καρπού [17]. Κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την υγρασία του νωπού καρπού είναι κυρίως το στάδιο ωρίμανσης και η ποικιλία της ελιάς και δευτερευόντως κλιματικοί και εδαφολογικοί παράγοντες.

2.2 Πρωτεΐνες

Ο καρπός της ελιάς έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες στο μεσοκάρπιό της 1-3%, παραμένει όμως σχεδόν σταθερή κατά την ανάπτυξη και την ωρίμανση των καρπών [18]. Παρ' όλα αυτά τα αμινοξέα που περιέχει έχουν υψηλή διατροφική αξία. Το ασπαρτικό και το γλουταμινικό οξύ είναι τα κύρια αμινοξέα των περισσότερων ποικιλιών ελιάς, ακολουθούμενα από την λευκίνη και την βαλίνη [17]. Οι Μανουκας κ.ά, [19], μελετώντας την περιεκτικότητα ορισμένων ελληνικών ποικιλιών ελιάς (Κορωνέικη, Θρουμπολιά και Μεγαρείτικη), ανέφεραν ότι σχεδόν το 30% των αμινοξέων τους απαρτίζεται από ασπαρτικό, γλουταμινικό οξύ και αργινίνη. Κατά την επεξεργασία της ελιάς, η συγκέντρωση των πρωτεϊνών μειώνεται, καθώς μέρος του υδατοδιαλυτού κλάσματος μεταφέρεται στην άλμη. Οι πρωτεΐνες, πέρα από την θρεπτική τους αξία, έχουν και μεγάλη τεχνολογική σημασία. Αποτελούν υπόστρωμα για τα γαλακτικά βακτήρια, τα οποία για να πραγματοποιήσουν την γαλακτική ζύμωση, χρησιμοποιούν σάκχαρα αλλά και αμινοξέα, τα οποία εκχυλίζονται από την σάρκα προς την άλμη.

2.3 Σάκχαρα

Η περιεκτικότητα του νωπού καρπού σε σάκχαρα διαφέρει σημαντικά ανάλογα με την ποικιλία. Γενικά τα ανάγοντα και μη-ανάγοντα σάκχαρα φτάνουν στο 3-6% της ελιάς και παίζουν σημαντικό ρόλο στην ζύμωση και την συντήρηση των επιτραπέζιων ελιών [18]. Τα κύρια σάκχαρα που απαντώνται στην σάρκα είναι η γλυκόζη, η φρουκτόζη, η μαννιτόλη και η σακχαρόζη. Η συγκέντρωση των αναγόντων σακχάρων κατά την ωρίμανση του καρπού μειώνεται, γεγονός που έχει συνδεθεί με την αύξηση της ελαιοπεριεκτικότητας, καθώς αυτά αποτελούν πρόδρομες ενώσεις της βιοσύνθεσης των λιπιδίων [20].

2.4 Λιπαρά οξέα

Ελεύθερα λιπαρά οξέα, τρι-, δι- και μονο- ακυλογλυκερόλες

Οι τριακυλογλυκερόλες (TAG) αποτελούν το 99% των συστατικών του ελαιολάδου και το κύριο συστατικό του σαπωνοποιήσιμου κλάσματος. Κατά την σαπωνοποίηση οι TAG διασπώνται σε γλυκερόλη και στο άλας του λιπαρού οξέος. Δευτερευόντως ανιχνεύονται ελεύθερα λιπαρά οξέα, μονοακυλογλυκερόλες (MAG) και διακυλογλυκερόλες (DAG). Από ποσοτική άποψη τα σημαντικότερα λιπαρά οξέα είναι ακόρεστα. Κυρίως συναντάμε παλμτικό οξύ (C16:0), παλμιτελαϊκό οξύ (C16:1), στεατικό οξύ (C18:0), ελαϊκό οξύ (C18:1), λινελαϊκό οξύ (C18:2) και λινολενικό οξύ (C18:3) ενώ το μυριστικό οξύ (C14:0), δεκαεπτανοϊκό οξύ και εικοσανοϊκό οξύ βρίσκονται σε ίχνη [21].

Όσον αφορά στις TAG στο παρθένο ελαιόλαδο, σε σημαντικές ποσότητες ανιχνεύονται η τριελαϊνή (OOO), σε ποσοστό 40-59%, η παλμιτοδιελαϊνή (POO), σε ποσοστό 12,5-20%, η παλμιτοελαϊολινελαϊνή (POL), σε ποσοστό 5,5 – 7% και η στεατοδιελαϊνή (SOO)¹, σε ποσοστό 3-7% [22]. Το παλμτικό και το στεατικό οξύ σχεδόν απουσιάζουν από την θέση 2- των ακόρεστων TAG (τρι- και τετρακόρεστες) και γενικότερα από τα μόρια με παραπάνω από πέντε διπλούς δεσμούς [17] καθώς στην θέση αυτή ανευρίσκεται κατά κύριο λόγο το ελαϊκό οξύ.

Πίνακας 2.2: Εκατοστιαία σύσταση λιπαρών οξέων του ελαιολάδου [23]

Λιπαρό οξύ	% Περιεκτικότητα
Μυριστικό (C14:0)	≤ 0,03
Παλμτικό (C16:0)	7,50 – 20,00
Παλμιτελαϊκό (C16:1)	0,30 – 3,50
Δεκαεπτανοϊκό (C17:0)	≤ 0,30
Δεκαεπτενοϊκό (C17:1)	≤ 0,30
Στεατικό (C18:0)	0,50 – 5,00
Ελαϊκό (C18:1)	55,00 – 83,00
Λινελαϊκό (C18:2)	2,50 – 21,00
Λινολενικό (C18:3)	≤ 1,00
Αραχιδικό (C20:0)	≤ 0,60
Εικοσενοϊκό (C20:1)	≤ 0,40
Βεχενικό (C22:0)	≤ 0,20 (0,30 για τα πυρηνέλαια)
Λιγνοκηρικό (C24:0)	≤ 0,20

Η εκατοστιαία διακύμανση της περιεκτικότητας του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα, όπως προσδιορίζεται με αέρια χρωματογραφία, έχει οριστεί από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιοκομίας (IOC, COI/T.15/NC No3/Rev. 14, 2019 [23]) και παρατίθεται στον Πίνακα 2.2. Η σύσταση σε λιπαρά οξέα εξαρτάται κυρίως από την ποικιλία της ελιάς, τις εδαφοκλιματικές συνθήκες και τον βαθμό ωριμότητας του καρπού [24]. Χαρακτηριστικό των ελαιολάδων είναι η υψηλή αναλογία σε μονοακόρεστα προς κορεσμένα λιπαρά οξέα [25].

¹ Όπου P: παλμτικό οξύ, O: ελαϊκό οξύ, L: λινελαϊκό οξύ, S: στεατικό οξύ

Τα ελαιόλαδα μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες [21]:

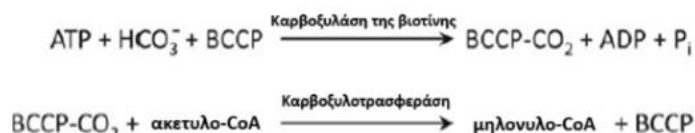
- Αυτά που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ελαϊκό οξύ και χαμηλή σε λινελαϊκό και παλμιτικό οξύ, όπως είναι τα ελληνικά, ιταλικά και ισπανικά ελαιόλαδα και
- Αυτά με υψηλή περιεκτικότητα σε λινελαϊκό και παλμιτικό οξύ και χαμηλή σε ελαϊκό οξύ, όπως είναι τα ελαιόλαδα από την Τυνησία.

Το IOC έχει θέσει επίσης όρια και για την εκατοστιαία περιεκτικότητα των *trans* λιπαρών οξέων σε κάθε εμπορική κατηγορία ελαιολάδου. Για τις βρώσιμες κατηγορίες παρθένου ελαιολάδου, τα επίπεδα του *t*-C18:1 και το άθροισμα των ισομερών *t*-C18:2 και *t*-C18:3 είναι εξαιρετικά χαμηλά ($\leq 0.05\%$) [17, 23].

Η παρουσία MAG και DAG στο ελαιόλαδο οφείλεται κυρίως στην ατελή βιοσύνθεση των TAG και στην υδρόλυσή τους κατά την συλλογή, την εξαγωγή και την αποθήκευση του ελαιολάδου. Η συγκέντρωση των DAG κυμαίνεται μεταξύ 1 – 2,8%, ενώ των MAG ακόμα χαμηλότερα ($< 0,25\%$) [26]. Η κατανομή τους επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από τις συνθήκες συντήρησης του ελαιολάδου. Η αναλογία των MAGs προς τις DAGs εξαρτάται από την οξύτητα του ελαιολάδου [21]. Στα φρέσκα ελαιόλαδα κυριαρχούν κυρίως οι 1,2-DAG οι οποίες ισομεριώνονται σε πιο σταθερά μόρια, τις 1,3-DAG. Ο λόγος 1,3-/1,2-DAG θεωρείται σημαντικό κριτήριο για την ηλικία και τις συνθήκες αποθήκευσης του ελαιολάδου, καθώς και ένδειξη της ύπαρξης αποσμημένων ελαίων.

Βιοσύνθεση λιπαρών οξέων

Κύρια πρόδρομη ένωση για την βιοσύνθεση των λιπαρών οξέων είναι το ακετυλο-συνένζυμο Α (ακετυλο-CoA), το οποίο προέρχεται από διάφορες αντιδράσεις, κυρίως αποκαρβοξυλίωσης, του πυροσταφυλικού οξέος [27].

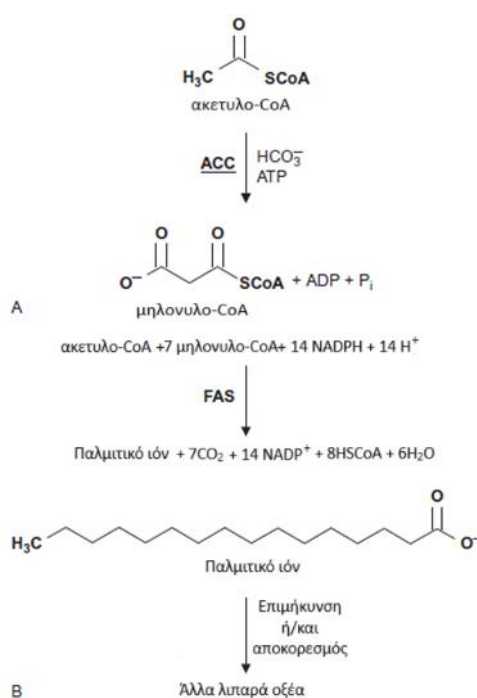


Σχήμα 2.1: Δράση του συμπλέγματος καρβοξυλάσης του ακετυλο-CoA [28]

Δύο πολυενζυμικά συμπλέγματα λαμβάνουν χώρα στην βιοσύνθεση των λιπαρών οξέων: η καρβοξυλάση του ακετυλο-CoA (ACC) και η συνθάση των λιπαρών οξέων (FAS). Η καρβοξυλάση του ακετυλο-CoA καταλύει τον σχηματισμό του μηλονυλο-CoA από ακετυλο-CoA και διττανθρακικό, απαραίτητο για την βιοσύνθεση των λιπαρών οξέων. Η αντίδραση περιλαμβάνει δύο στάδια (

Σχήμα 2.1). Αρχικά η βιοτίνη (BCCP: πρωτεΐνη φορέας της βιοτίνης) καρβοξυλιώνεται από την καρβοξυλάση της βιοτίνης και στην συνέχεια μέσω της καρβοξυλοτρασφεράσης μεταφέρεται διοξειδίο του άνθρακα στο ακετυλο-CoA [28].

Στη συνέχεια αρχίζει μια σειρά συνθετικών αντιδράσεων που καταλύονται από το σύμπλοκο των ενζύμων συνθάση των λιπαρών οξέων. Το σύμπλοκο αυτό περιλαμβάνει έξι ένζυμα και την ACP (acyl carrier protein), μια ακυλο-φέρουσα πρωτεΐνη, όπου συνδέει τις ενδιάμεσες ακυλο-αλυσίδες κατά την επιμήκυνση της υδρογονανθρακικής αλυσίδας του λιπαρού οξέος. Σύμφωνα με τους Salas κ.ά. [28], ο επαναλαμβανόμενος κύκλος επιμήκυνσης ξεκινά με την συμπύκνωση της μηλονυλο-ACP με ακετυλο-CoA από το ένζυμο β-κετοακυλο-ACP συνθάση (KAS) προς την δημιουργία του ακετυλοακετυλο-ACP. Αυτό με την σειρά του, ανάγεται από την β-κετοακυλο-ACP αναγωγή (KAR) και αφού προηγηθεί αφυδάτωση και αναγωγή του παραγώγου που προκύπτει, τελικά σχηματίζεται ένα τετρανθρακικό ακυλο-ACP μόριο το οποίο μπορεί να υποβληθεί σε περαιτέρω κύκλους επιμήκυνσης. Η διαδικασία της βιοσύνθεσης των λιπαρών οξέων μπορεί να αποδοθεί σχηματικά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2: Βιοσύνθεση των λιπαρών οξέων [29]

Φωσφολιπίδια

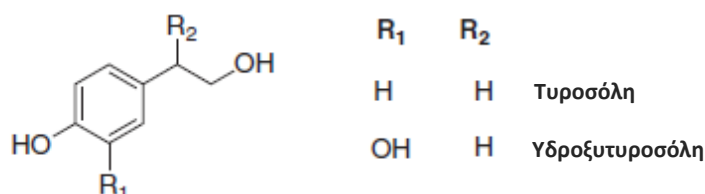
Η συγκέντρωση των φωσφολιπιδίων στο ελαιόλαδο κυμαίνεται μεταξύ 20 και 156 mg/kg [30]. Κυρίως απαντώνται η φωσφατιδυλοχολίνη (λεκιθίνη), η φωσφατιδυλοαιθανολαμίνη (κεφαλίνη), η φωσφατιδυλοϊνσιτόλη και η φωσφατιδυλοσερίνη. Κατά την διήθηση του ελαιολάδου ελαττώνεται σημαντικά η ποσότητά τους, ενώ κατά τον εξευγενισμό απομακρύνονται πλήρως [30]. Η σύστασή τους σε λιπαρά οξέα είναι παρόμοια με αυτή των τριακυλογλυκερών. Έρευνες δείχνουν ότι τα φωσφολιπίδια παίζουν σημαντικό ρόλο στην οξειδωτική σταθερότητα του ελαιολάδου, καθώς παρουσιάζουν αντιοξειδωτική ικανότητα. Σύμφωνα με τους Rokorny και Korczak [31] δρουν συνεργιστικά, αναγεννώντας άλλες αντιοξειδωτικές ενώσεις όπως τις τοκοφερόλες και ορισμένα πολικά φαινολικά συστατικά ή δρουν ως δεσμευτές μετάλλων.

2.5 Φαινολικά συστατικά

Ως φαινόλες χαρακτηρίζονται ενώσεις που περιέχουν τουλάχιστον ένα βενζολικό δακτύλιο και ένα ή περισσότερα υδροξύλια στον δακτύλιο και είναι κατά κανόνα υδατοδιαλυτά συστατικά. Η συγκέντρωση σε φαινολικές ουσίες του καρπού της ελιάς κυμαίνεται από 1-3% επί του νωπού βάρους [17] και εξαρτάται από την ποικιλία και από το στάδιο ωριμότητας. Κατά την ωρίμανση της ελιάς, η περιεκτικότητα σε φαινολικά συστατικά μειώνεται. Ωστόσο, στα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα η περιεκτικότητα κυμαίνεται από 500 έως 1000 mg/kg και εξαρτάται εκτός από τους παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω, από τις εδαφολογικές και κλιματικές συνθήκες (κυρίως την διαθεσιμότητα σε νερό) και από τεχνολογικούς παράγοντες κατά την εξαγωγή του [2]. Το πολικό φαινολικό κλάσμα αποτελείται από φαινολικές αλκοόλες, φαινολικά οξέα, φλαβονοειδή, υδροξυ-ισοχρωμάνες και σε μεγαλύτερη αφθονία σεκοϊριδοειδή και λιγνάνες.

Φαινολικές αλκοόλες

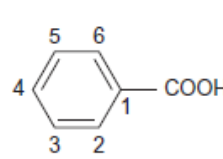
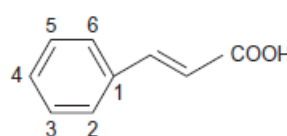
Η υδροξυτυροσώλη (2-(3,4-διυδροξυφαινυλο)-αιθανόλη, 3,4-DHPEA) και η τυροσώλη (2-(*p*-υδροξυφαινυλο)-αιθανόλη, *p*-HPEA) και τα παράγωγά τους (εκτός από τους γλυκοζίτες) αποτελούν τις κυριότερες ενώσεις του φαινολικού κλάσματος του ελαιοκάρπου και του παρθένου ελαιολάδου και προέρχονται από την υδρόλυση της ελευρωπαΐνης [32].



Σχήμα 2.3: Δομή φαινολικών αλκοολών της ελιάς [17]

Φαινολικά οξέα

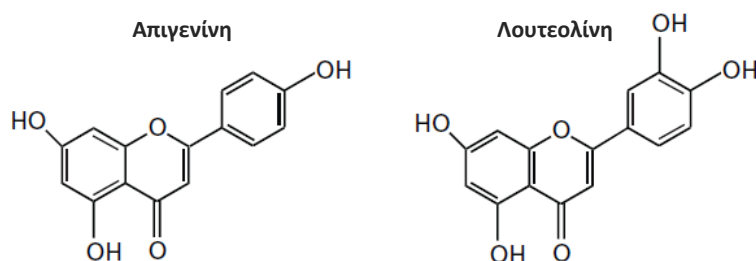
Πίνακας 2.3: Κύρια φαινολικά οξέα και η μέση σύστασή τους στο παρθένο ελαιόλαδο [17, 33]

Υδροξυβενζοϊκά οξέα		Μέση σύσταση (mg/kg)	
3-Υδροξυβενζοϊκό οξύ	3-OH		
<i>p</i> -Υδροξυβενζοϊκό οξύ	4-OH		
Πρωτοκατεχικό οξύ	3,4-OH		
Βανιλικό οξύ	3-OCH ₃ , 4-OH	0.09-0.8	
Γαλλικό οξύ	3,4,5-OH		
Συρινγικό οξύ	3,5-OCH ₃ , 4-OH	0.0-2.3	
Υδροξυκινναμικά οξέα			
<i>o</i> -Κουμαρικό οξύ	2-OH		
<i>p</i> -Κουμαρικό οξύ	4-OH	0.04-0.6	
Καφεϊκό οξύ	3,4-OH	0.0-1.0	
Φερουλικό οξύ	3-OCH ₃ , 4-OH	0.0-2.4	
Σιναπικό οξύ	3,5-OCH ₃ , 4-OH		

Τα φαινολικά οξέα ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την δομή τους: τα υδροξυβενζοϊκά οξέα και τα υδροξυκιναμικά οξέα και προέρχονται από την υδρόλυση των φλαβονοειδών. Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται τα κυριότερα φαινολικά οξέα που βρίσκονται στον καρπό της ελιάς και του ελαιολάδου καθώς και η δομή τους.

Φλαβονοειδή

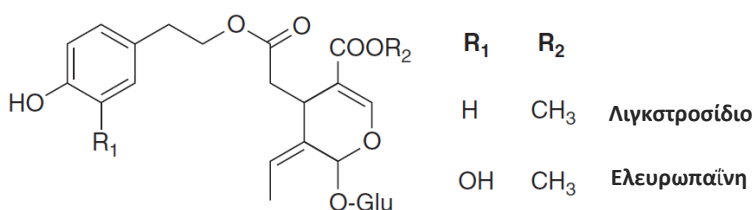
Τα κύρια φλαβονοειδή που βρίσκονται στον καρπό της ελιάς είναι η ρουτίνη, που ανήκει στην κατηγορία των φλαβονολών και ο 7-γλυκοζογλυκοζίτης της λουτεολίνης (Luteolin-7-O-glucoside) που ανήκει στις φλαβόνες. Η περιεκτικότητα της ελιάς και του ελαιολάδου σε φλαβονοειδή είναι αρκετά χαμηλή, ενώ κατά την διάρκεια της ωρίμανσης του καρπού έχουν ανιχνευθεί και άλλοι γλυκοζίτες φλαβονοειδών όπως ο 7-γλυκοζογλυκοζίτης της απιγενίνης (Apigenin-7-O-glucoside), ο 3-γλυκοζογλυκοζίτης της κυανιδίνης (Cyanidin-3-O-glucoside) και ο 3-ρουτινοζίτης της κυανιδίνης (Cyanidin-3-O-rutinoside) [17]. Στο ελαιόλαδο έχουν προσδιοριστεί κυρίως η λουτεολίνη (2,0-8,4 mg/kg) και η απιγενίνη (0,4-2,0 mg/kg) [33].



Σχήμα 2.4: Δομή φλαβονοειδών που βρίσκονται στο ελαιόλαδο [35]

Σεκοϊριδοειδή

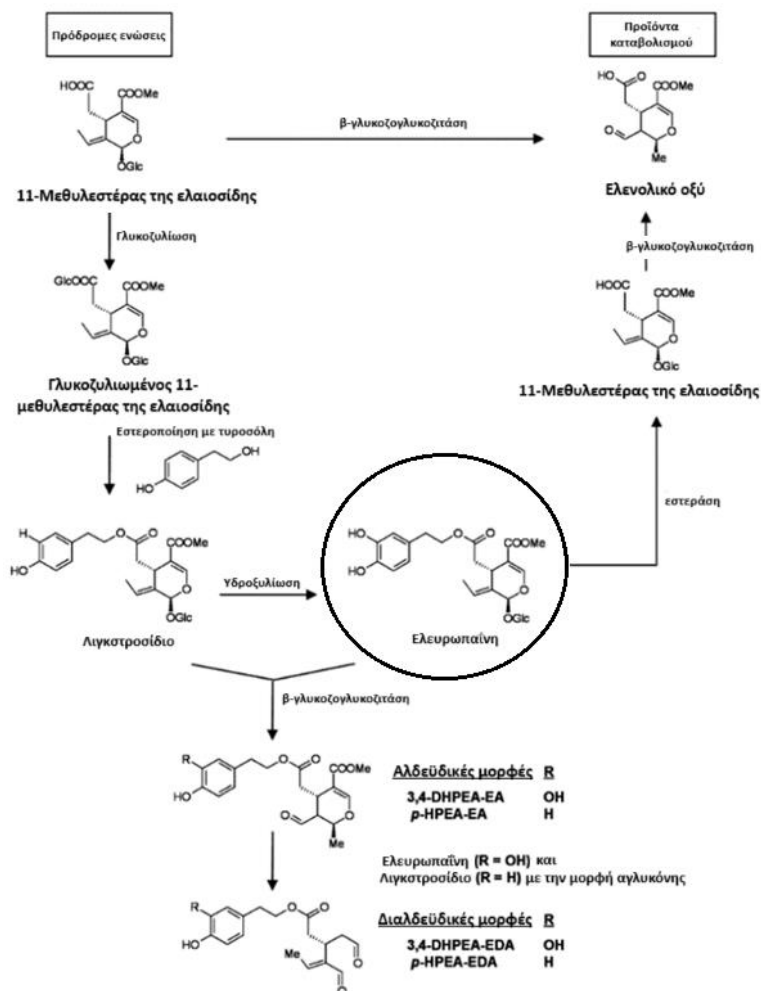
Ως σεκοϊριδοειδή χαρακτηρίζονται οι εστέρες της τυροσόλης και της υδροξυτυροσόλης του ελενολικού οξέος και των παραγώγων του. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν η ελευρωπαΐνη, που αποτελείται από υδροξυτυροσόλη, ελενολικό οξύ και γλυκόζη, και το λιγκστροσίδιο που αποτελείται από τυροσόλη, ελενολικό οξύ και γλυκόζη (Σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5: Δομή σεκοϊριδοειδών της ελιάς [17]

Κατά τη μηχανική εξαγωγή του παρθένου ελαιολάδου, οι ενώσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω, με την δράση των β-γλυκοζογλυκοζιτασών, υδρολύονται προς τον σχηματισμό πλέον λιπόφιλων ενώσεων και ως αποτέλεσμα περνούν στο φαινολικό κλάσμα του ελαιολάδου [34] (Σχήμα 2.6). Αντιθέτως, πιο υδρόφιλα μόρια, όπως είναι η ελευρωπαΐνη, διαχέονται στην υδατική φάση και κατά την παραγωγή του ελαιολάδου απομακρύνονται μαζί με τα απόνερα. Τελικά, στο ελαιόλαδο το μεγαλύτερο μέρος του φαινολικού κλάσματος απαρτίζεται από: την αγλυκόνη της

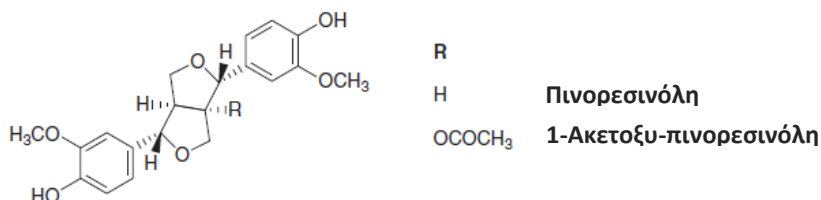
ελευρωπαΐνης και του λιγκτροσιδίου (3,4-DHPEA-EA, p-HPEA-EA), την διαλδευδική μορφή του οξοακετοξυλιωμένου ελενολικού οξέος με 3,4-DHPEA-EA και με p-HPEA-EA (ελαιασίνη και ελαιοκανθάλη αντίστοιχα), όπου αποτελούν τα κύρια σεκοϊριδοειδή στα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα, και την διαλδευδική μορφή της 3,4-DHPEA-EA και της p-HPEA-EA [22, 35].



Σχήμα 2.6: Δράση των β-γλυκοζογλυκοζιτασών στον μεταβολισμό της ελευρωπαΐνης στον καρπό της ελιάς [36]

Λιγνάνες

Οι κυριότερες λιγνάνες που έχουν ταυτοποιηθεί στο ελαιόλαδο είναι η πινορεσινόλη και η 1-ακετοξυ-πινορεσινόλη οι οποίες είναι οι πιο σταθερές φαινολικές ουσίες κατά την επεξεργασία και την αποθήκευση του ελαιολάδου [37]. Είναι προϊόντα διμερισμού δύο μορίων φαινυλοπροπανίου.



Σχήμα 2.7: Χημική δομή της πινορεσινόλης και της 1-ακετόξυπινορεσινόλης [17]

Υδροξυ-ισοχρωμάνες

Κατά την εξαγωγή του ελαιολάδου, στο στάδιο της μάλαξης, το επίπεδο της υδροξυτυροσόλης και των καρβονυλικών ενώσεων αυξάνεται λόγω δράσης των γλυκοζογλυκοζιτασών και των εστερασών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή υδροξυ-ισοχρωμανών, που προκύπτουν από την αντίδραση μεταξύ υδροξυτυροσόλης με την βενζαλδεΐδη ή την βανιλίνη [38].

Ιδιότητες φαινολικών συστατικών

Αρχικά, σημαντική είναι η συνεισφορά των φαινολικών ουσιών στην οργανοληπτική αξία των επιτραπέζιων ελιών και του ελαιολάδου. Η ελευρωπαΐνη που είναι το κύριο φαινολικό συστατικό στον καρπό της ελιάς, είναι υπεύθυνη για την πικρή του γεύση. Ωστόσο η συγκέντρωση αυτής κατά την ωρίμανση της ελιάς και κατά την επεξεργασία που υφίσταται για να καταστεί βρώσιμη, μειώνεται σημαντικά [39], όπως θα αναφερθεί σε επόμενο κεφάλαιο εκτενέστερα. Έχει αναφερθεί ότι η υδροξυτυροσόλη, η τυροσόλη, το καφεϊκό και το κουμαρικό οξύ και το p-υδροξυβενζοϊκό οξύ επιδρούν σε μεγαλύτερο βαθμό στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου [32]. Γενικά, οι φαινολικές ενώσεις και κυρίως τα σεκοϊριδοειδή έχουν συνδεθεί με την πικρή και πικάντικη γεύση του ελαιολάδου [40].

Από τις σημαντικότερες ιδιότητες των φαινολικών ουσιών, από τεχνολογική άποψη, είναι η οξειδωτική σταθερότητα που προσφέρουν στο ελαιόλαδο. Πολλοί ερευνητές αναφέρουν ότι η περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε φαινολικά συστατικά σχετίζεται θετικά με την αύξηση του χρόνου ζωής του προϊόντος [17]. Αυτό οφείλεται στην αντιοξειδωτική ικανότητα που έχουν οι φαινολικές ενώσεις, αλλά υπεύθυνες για την οξειδωτική σταθερότητα είναι κυρίως η ελαιασίνη, η αγκυκόνη της ελευρωπαΐνης, η υδροξυτυροσόλη και η τυροσόλη [11, 17]. Συνεργιστικά με τις φαινολικές ενώσεις στην αντιοξειδωτική τους ικανότητα, δρουν οι τοκοφερόλες. Τα πολικά φαινολικά συστατικά ανάγουν τις οξειδωμένες μορφές της α-τοκοφερόλης, επομένως οι τελευταίες καταναλώνονται πιο γρήγορα σε ελαιόλαδα με χαμηλή συγκέντρωση φαινολών [37, 41].

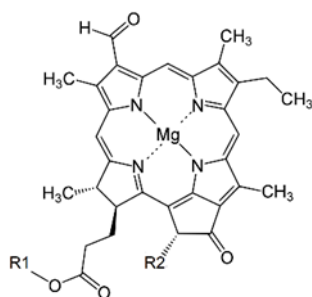
Αξιοσημείωτη είναι και η θρεπτική αξία που προσδίδουν στο ελαιόλαδο οι πολικές φαινόλες. Τον Νοέμβριο του 2011, ο οργανισμός EFSA (European Food Safety Authority) ανακοίνωσε ισχυρισμό που αφορούσε την καθημερινή κατανάλωση ελαιολάδου πλούσιου σε φαινολικά συστατικά. Σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Κανονισμό 432/2012, ένα ελαιόλαδο μπορεί να φέρει ισχυρισμό υγείας, εάν έχει υψηλή περιεκτικότητα σε φαινολικά συστατικά. Η συγκέντρωση των φαινολών θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 250 mg/kg ελαιολάδου. Οι Cicero κ.α. [42], μελέτησαν την επίδραση της κατανάλωσης ελαιολάδου με αυξανόμενο φαινολικό περιεχόμενο στην οξειδωτική βλάβη των λιπιδίων σε πληθυσμό 200 απόμων από 5 ευρωπαϊκές χώρες, και κατέληξαν ότι η αύξηση του φαινολικού περιεχομένου ήταν ανάλογη με την μείωση της οξειδωσης των λιπιδίων και την αύξηση της HDL χοληστερόλης. Ακόμα, τα φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου έχουν συνδεθεί με την προστασία του καρδιαγγειακού συστήματος και της αρτηριακής πίεσης, του οξειδωτικού στρες και με αντιφλεγμονώδη δράση [43].

2.6 Χρωστικές

Οι χρωστικές ουσίες του καρπού της ελιάς διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: στις λιποδιαλυτές που είναι οι χλωροφύλλες και τα καροτενοειδή, οι οποίες βρίσκονται και στο ελαιόλαδο και στις υδατοδιαλυτές που είναι κυρίως οι ανθοκυάνες. Αρχικά, το χρώμα του καρπού είναι πράσινο και με την πάροδο του χρόνου γίνεται έντονο ιώδες ενώ ο υπερώριμος καρπός έχει χρώμα μαύρο. Το πράσινο χρώμα οφείλεται στις χλωροφύλλες, το ιώδες στις ανθοκυανίνες και το μαύρο οφείλεται στην οξειδωση των φαινολικών συστατικών συμπεριλαμβανομένης και της ελευρωπαΐνης [17]. Επομένως, οι μεταβολές στο χρώμα των καρπών κατά την ωρίμανση, αποδίδονται στην συσσώρευση των ανθοκυανινών με την ταυτόχρονη αποδόμηση των χλωροφυλλών και των καροτενοειδών [44]. Οι ανθοκυανίνες ανήκουν στις φλαβονοειδείς ενώσεις και το 90% αυτών αποτελείται από τον 3-γλυκοζογλυκοζίτη της κυανιδίνης (Cyanidin-3-O-glucoside) και τον 3-ρουτινοζίτη της κυανιδίνης (Cyanidin-3-O-rutinoside).

Χλωροφύλλες

Στον καρπό της ελιάς υπάρχουν κατά κύριο λόγο οι χλωροφύλλες α και β. Κατά την παραλαβή του ελαιολάδου, στο στάδιο της άλεσης και της μάλαξης, οι χλωροφύλλες μετατρέπονται σε πιο σταθερές χρωστικές, τις φαιοφυτίνες καθώς σπάνε τα κυτταρικά τοιχώματα και τα συστατικά του ελαιοκάρπου έρχονται σε επαφή με διάφορα ένζυμα (κυρίως χλωροφυλλάσες και λιποξυγενάσες) [44]. Κατά την αποθήκευση, οι φαιοφυτίνες, αποδομούνται σε πυροφαιοφυτίνες μέσω της απομάκρυνσης της καρβοξυλομεθυλομάδας [45]. Από τις φαιοφυτίνες κυριαρχεί η φαιοφυτίνη-α [21] όπου ανέρχεται στο 70-80% των ολικών χρωστικών. Επομένως, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι μόνο σε φρέσκα ελαιόλαδα ανευρίσκονται οι χλωροφύλλες και δεν περιέχεται σε αυτά πυροφαιοφυτίνη. Για αυτόν τον λόγο η πυροφαιοφυτίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης ποιότητας του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου και ως δείκτης νοθείας με εξευγενισμένα έλαια.



Χλωροφύλλη	Mg	R1	R2
Χλωροφύλλη α	+	C ₂₀ H ₃₉	CH ₃ COOH
Φαιοφυτίνη α	-	C ₂₀ H ₃₉	CH ₃ COOH
Πυροφαιοφυτίνη α	-	C ₂₀ H ₃₉	H

Σχήμα 2.8: Χρωστικές που βρίσκονται στο ελαιόλαδο

Το μόριο της χλωροφύλλης αποτελείται από μια πορφυρινική κεφαλή και μια ουρά φυτυλίου (Σχήμα 2.8). Ο πυρήνας της υδρόφιλης πορφυρίνης αποτελείται από έναν τετραπυρολικό δακτύλιο και ένα άτομο μαγνησίου στο κέντρο. Η απομάκρυνση του μαγνησίου έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό της φαιοφυτίνης [46].

Οι χλωροφύλλες και οι φαιοφυτίνες, πέρα από την συνεισφορά τους στην διαμόρφωση του χρώματος του παρθένου ελαιολάδου, παίζουν σημαντικό ρόλο στην οξειδωτική του σταθερότητα λόγω της αντιοξειδωτικής τους ικανότητας απουσία φωτός και της προοξειδωτικής τους ικανότητας

με την επίδραση του φωτός [44, 45]. Δρουν ως φωτοευαισθητοποιητές, καταλύουν δηλαδή τον σχηματισμό οξυγόνου σε απλή διεγερμένη κατάσταση ($1O_2$), το οποίο αντιδρά ευκολότερα με τον διπλό δεσμό του ελαϊκού, λινελαϊκού και του λινολενικού οξέος καταλύγοντας στην παραγωγή δραστικών ενώσεων οξυγόνου (ROS, reactive oxygen species) [45].

Καροτενοειδή

Τα κυρίαρχα καροτενοειδή στην ελιά και το ελαιόλαδο είναι το β-καροτένιο (πρόδρομη ένωση της βιταμίνης Α) και η λουτεΐνη και κυμαίνονται από 4 mg/kg έως 20 mg/kg αντίστοιχα [17, 45]. Η συγκέντρωσή τους ελαττώνεται κατά την διάρκεια της ωρίμανσης αλλά με μικρότερο ρυθμό από αυτόν της μείωσης των χλωροφυλλών. Είναι υδρογονάνθρακες με συζυγικούς διπλούς δεσμούς και μπορούν να δράσουν προστατευτικά στην φωτοοξείδωση του ελαιολάδου. Παρ' όλα αυτά, είναι ευαίσθητα στην αποδόμηση από τα υπεροξειδία των λιπαρών οξέων, λόγω της παρουσίας υδροξυλομάδων και της συζυγίας στο μόριό τους [45], μειώνοντας έτσι τον χρόνο ζωής του ελαιολάδου. Το κλάσμα των καροτενοειδών περιλαμβάνει και ορισμένες ξανθοφύλλες, οι οποίες αποτελούν οξυγονωμένα παράγωγα των καροτενίων, με κυριότερες τις βιολαξανθίνη, ζεαξανθίνη, λουτεοξανθίνη, ανθεραξανθίνη, μουτατοξανθίνη και την β-κρυπτοξανθίνη [21]. Η περιεκτικότητα του ελαιοκάρπου και του ελαιολάδου σε χλωροφύλλες και καροτενοειδή εξαρτάται από την ποικιλία του καρπού, το στάδιο ωρίμανσης, την μέθοδο εξαγωγής του ελαιολάδου, και τις συνθήκες συντήρησής του.

2.7 Υδρογονάνθρακες

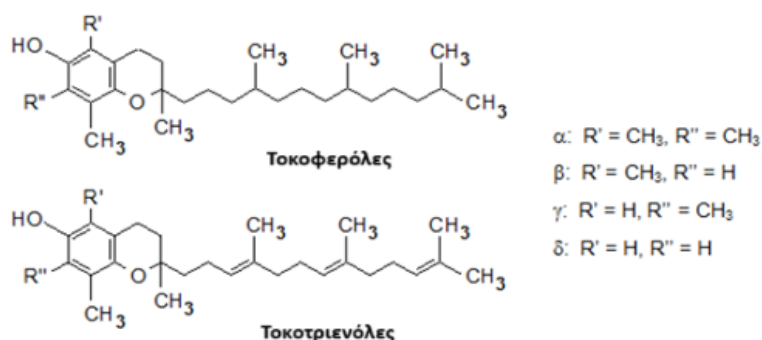
Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα καροτενοειδή, που αναφέρθηκαν προηγουμένως, και το σκουαλένιο. Το κλάσμα των υδρογονανθράκων του παρθένου ελαιολάδου αποτελείται κατά 90% από σκουαλένιο [7] και είναι το κύριο συστατικό του ασαπωνοποίητου κλάσματος [2]. Είναι μια ακόρεστη τριτερπενοειδής ένωση που αποτελείται από μονάδες ισοπρενίου και αποτελεί ενδιάμεση ένωση της βιοσύνθεσης των στερολών και πρόδρομη ένωση για τον σχηματισμό των φυτοστερολών και της χοληστερόλης. Το σκουαλένιο βρίσκεται σε μεγαλύτερα επίπεδα στο ελαιόλαδο από ότι σε άλλα φυτικά έλαια και κυμαίνεται από 200 έως 7500 mg/kg, ωστόσο έχουν αναφερθεί και ακόμα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (έως 12000 mg/kg) [21]. Το σκουαλένιο έχει αποδειχθεί ότι παίζει σημαντικό ρόλο στην οξειδωτική σταθερότητα του ελαιολάδου. Λειτουργεί ως αποδέκτης οξυγόνου σε απλή διεγερμένη κατάσταση, με αποτέλεσμα να αναστέλλει την οξείδωση που προκαλείται από την ηλιακή ακτινοβολία και να παρέχει δυναμική προστασία έναντι της δημιουργίας καρκινικών όγκων [47].

2.8 Τοκοφερόλες και Τοκοτριενόλες

Οι τοκοφερόλες και οι τοκοτριενόλες είναι λιπόφιλες ενώσεις, γνωστές και ως βιταμίνη Ε, που αποτελούνται από έναν πολικό δακτύλιο χρωμανόλης και μια υδρόφοβη πλευρική αλυσίδα και έχουν αποδεδειγμένα αντιοξειδωτική και βιταμινική δράση [48]. Η ομάδα των τοκοφερολών περιλαμβάνει την α-, β-, γ- και δ- τοκοφερόλη (διαφέρουν στον αριθμό και την θέση των μεθυλομάδων στον δακτύλιο της χρωμανόλης) και ομοίως η ομάδα των τοκοτριενολών την α-, β-, γ- και δ- τοκοτριενόλη. Η κύρια διαφορά μεταξύ των δύο ομάδων είναι ότι οι τοκοφερόλες έχουν

στο μόριό τους κορεσμένη πλευρική ομάδα φυτυλίου, ενώ οι τοκοτριενόλες διαθέτουν ουρά φαρνεσυλίου (Σχήμα 2.8).

Η α -τοκοφερόλη είναι η πιο συνηθισμένη μορφή βιταμίνης E, έχει την πιο έντονη βιταμινική δράση αλλά την πιο ήπια αντιοξειδωτική δράση μεταξύ των υπόλοιπων τοκοφερολών και τοκοτριενολών [49] και αποτελεί το 90-95% του συνόλου των τοκοφερολών στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο. Η συγκέντρωσή της α -τοκοφερόλης κυμαίνεται από 50-380 mg/kg [50], με τα ελληνικά ελαιόλαδα να κατέχουν σχετικά υψηλή θέση στην περιεκτικότητα τοκοφερολών (98-370 mg/kg) [51]. Τα επίπεδα των τοκοφερολών και τοκοτριενολών μεταβάλλονται ανάλογα με την ποικιλία του ελαιοκάρπου και την περίοδο συγκομιδής του, τις συνθήκες εξαγωγής, επεξεργασίας και αποθήκευσης του ελαιοκάρπου [50].



Σχήμα 2.8: Χημική δομή τοκοφερολών και τοκοτριενολών [50]

2.9 Αλειφατικές αλκοόλες και κηροί

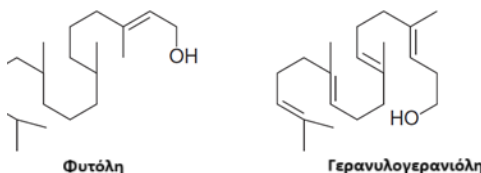
Λιπαρές αλκοόλες

Είναι γραμμικές κορεσμένες αλκοόλες με αριθμό ατόμων άνθρακα C18-C28 και βρίσκονται σε ελεύθερη ή εστεροποιημένη μορφή. Κυρίως στο ελαιόλαδο βρίσκονται οι αλκοόλες με 22, 24, 26 και 28 άτομα άνθρακα ενώ αυτά με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα ανευρίσκονται σε ίχνη (C23, C25, C27) [17]. Απαντώνται σε υψηλότερα επίπεδα σε ελαιόλαδα που έχουν παραληφθεί με την χρήση διαλυτών, στα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα βρίσκονται σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από 250 mg/kg, και η περιεκτικότητά τους εξαρτάται επίσης από την ποικιλία, το έτος συγκομιδής, τον βαθμό ωρίμανσης του καρπού και την επεξεργασία του [21, 52].

Οι εστέρες των λιπαρών αλκοολών με λιπαρά οξέα ονομάζονται κηροί και χρησιμοποιούνται ως κριτήριο ποιότητας, σύμφωνα με τον κατ' εξουσιοδότηση κανονισμό (ΕΕ) 2022/2104 της επιτροπής, για τις προδιαγραφές εμπορίας του ελαιολάδου. Οι κυριότεροι κηροί που ανιχνεύονται είναι οι εστέρες του ελαϊκού και του παλμιτικού οξέος με 36, 38, 40, 42, 44 και 46 άτομα άνθρακα. Τα παρθένα ελαιόλαδα περιέχουν κηρούς σε συγκέντρωση χαμηλότερη από 150 mg/kg ενώ τα εξευγενισμένα ελαιόλαδα και τα ελαιόλαδα που έχουν παραληφθεί με την χρήση διαλύτη περιέχουν συγκέντρωση υψηλότερη από 2000 mg/kg [53].

Διτερπενοειδείς αλκοόλες

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν άκυκλα διτερπενοειδή. Στο ελαιόλαδο εντοπίζονται η φυτόλη και η γερανυλογερανιόλη σε ελεύθερη και εστεροποιημένη μορφή. Τα επίπεδα της γερανυλογερανιόλης χρησιμοποιούνται στον υπολογισμό του αλκοολικού δείκτη του ελαιολάδου, ένα μέσο για την ανίχνευση νοθείας στο παρθένο ελαιόλαδο από πυρηνέλαιο [54]. Η φυτόλη, η οποία πιθανότατα προέρχεται από την χλωροφύλλη, κυμαίνεται στο παρθένο ελαιόλαδο από 25 έως 595 mg/kg [52] ενώ η γερανυλογερανιόλη βρίσκεται σε επίπεδα χαμηλότερα από 50 mg/kg.



Σχήμα 2.9: Κυριότερες διτερπενοειδείς αλκοόλες στο ελαιόλαδο

2.10 Στερόλες

Οι στερόλες του ελαιολάδου είναι από τα σημαντικότερα συστατικά του ασαπωνοποίητου κλάσματος. Προέρχονται από το γονάνιο (υπερυδροκυκλοπεντα[α]φαιναθρένιο) με αντικατάσταση ενός ατόμου Η στη θέση C3 με υδροξυλομάδα. Ακόμα διαθέτουν μια πλευρική αλυσίδα στο C17 άτομο άνθρακα. Ανάλογα με τον αριθμό των μεθυλομάδων στην θέση C4, οι στερόλες μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες: τις 4α-απομεθυλοστερόλες (4-desmethylsterols), οι πιο άφθονες στο ελαιόλαδο που αποκαλούνται και φυτοστερόλες, τις 4α-μεθυλοστερόλες και τις 4,4-διμεθυλοστερόλες ή αλλιώς ονομάζονται τριτερπενοειδείς αλκοόλες [55].

Φυτοστερόλες (4α-απομεθυλοστερόλες)

Οι κύριες στερόλες που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι η β-σιτοστερόλη (75-90%), η Δ5-αβεναστερόλη (5-20%), η καμπεστερόλη (4%) και η στιγμαστερόλη (2%). Σε μικρότερες ποσότητες ανευρίσκονται η χοληστερόλη, η βρασσικαστερόλη, η Δ7-αβεναστερόλη και άλλες. Το συνολικό στερολικό περιεχόμενο στα παρθένα ελαιόλαδα κυμαίνεται από 1000 mg/kg (κατώτατο θεσπισμένο όριο σύμφωνα με τον κατ' εξουσιοδότηση κανονισμό (ΕΕ) 2022/2104) και μπορεί να φτάσει και τα 3000 mg/kg [17, 21], όπου ένα ποσοστό αυτών απαντάται με την μορφή εστέρων με λιπαρά οξέα. Η σύσταση και το περιεχόμενο των στερολών επηρεάζεται από την ποικιλία, το έτος συγκομιδής και τον βαθμό ωρίμανσης του ελαιοκάρπου, την επεξεργασία και την αποθήκευσή του και από γεωγραφικούς παράγοντες [11, 52]. Τα εξευγενισμένα ελαιόλαδα περιέχουν μικρότερες ποσότητες λόγω απωλειών (~25%) ενώ τα πυρηνέλαια, που εξάγονται με την χρήση διαλυτών, περιέχουν υψηλότερα ποσά [21].

Οι φυτοστερόλες εμφανίζουν ορισμένες βιοδραστικές ιδιότητες. Την τελευταία δεκαετία, έχει μελετηθεί η ικανότητα των στερολών (κυρίως της β-σιτοστερόλης) να μειώνουν την LDL χοληστερόλη του αίματος [56], συμβάλλοντας έτσι στην ομαλή λειτουργία του καρδιαγγειακού συστήματος. Ακόμα, οι στερόλες έχουν συνδεθεί με την μείωση των δραστικών ενώσεων οξυγόνου που παράγονται από διάφορα ένζυμα και φλεγμονές [17].

4α-μεθυλοστερόλες

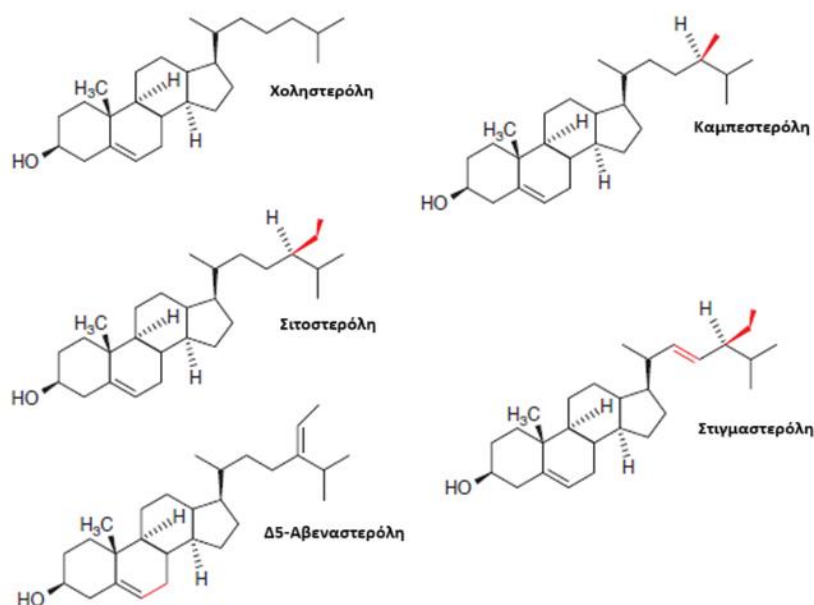
Αποτελούν ενδιάμεσα προϊόντα της βιοσύνθεσης των στερολών και περιέχονται στο ελαιόλαδο σε χαμηλά επίπεδα. Κυρίαρχες ενώσεις είναι η ομππουσιφολιόλη, η γραμμιστερόλη, κυκλοευκαλενόλη και η κιτροσταδιενόλη [22], παρ' όλα αυτά είναι ένα πολύπλοκο κλάσμα που αποτελείται από πολλές άγνωστες ενώσεις. Η περιεκτικότητα των μεθυλοστερολών είναι χαμηλότερη από αυτή των φυτοστερολών και των τριτερπενοειδών αλκοολών και κυμαίνεται μεταξύ 50 και 360 mg/kg [21].

Τριτερπενοειδείς αλκοόλες (4,4-διμεθυλοστερόλες)

Είναι παρούσες σε ελεύθερη και εστεροποιημένη μορφή και στο ελαιόλαδο ανευρίσκονται η β-αμυρίνη, η βουτυροσπερμόλη, η κυκλοαρτενόλη και η 24-μεθυλενοκυκλοαρτανόλη σε περιεκτικότητα 350 έως 1500 mg/kg ελαιολάδου [22].

Τριτερπενοειδείς διαλκοόλες

Κυρίαρχες σε αυτή την κατηγορία είναι η ερυθροδιόλη και η ουβαόλη. Η πρώτη κυμαίνεται στο ελαιόλαδο από 19 έως 69 mg/kg και επηρεάζεται κυρίως από την ποικιλία [52]. Εμφανίζεται αισθητά αυξημένη στα ελαιόλαδα που έχουν εξαχθεί με την χρήση διαλυτών (έως 690 mg/kg), επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης νοθείας από πυρηνέλαια.



Σχήμα 2.10: Χημική δομή φυτοστερολών [17]

2.11 Τριτερπενικά οξέα

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν πεντακυκλικά υδροξυτερπενικά οξέα, τα οποία αποτελούν σημαντικά συστατικά του ελαιοκάρπου. Βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο επικάρπιο της ελιάς, ενώ βρίσκονται σε ίχνη στο ελαιόλαδο καθώς μεταφέρονται στο τελικό προϊόν κατά την παραλαβή του [21]. Τα κύρια τριτερπενικά οξέα του παρθένου ελαιολάδου είναι το ελεανολικό οξύ και το μασλινικό. Η περιεκτικότητά τους εξαρτάται κυρίως από την ποικιλία και την ωριμότητα του καρπού ενώ σημαντικό ρόλο παίζουν οι συνθήκες εξαγωγής του ελαιολάδου και η οξύτητά του

[57]. Πιο συγκεκριμένα, το πυρηνέλαιο, όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενα πεδία, περιέχει υψηλότερα επίπεδα τριτερπενικών οξέων και αλκοολών. Σύμφωνα με τους Romero κ.ά. [58], το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο περιέχει 200 mg/kg τριτερπενοειδών, ενώ το περιεχόμενό τους ξεπερνά τα 300 mg/kg στο παρθένο ελαιόλαδο (οξύτητα >1%). Ακόμα έχει σημειωθεί και οι βιολογική αξία των παραπάνω ενώσεων καθώς έχουν συνδεθεί με αντιοξειδωτική δράση, μείωση της αρτηριακής πίεσης και του ρυθμού οξειδωσης των λιπιδίων [57].

2.12 Πτητικά συστατικά

Ως πτητικά συστατικά, χαρακτηρίζονται ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους που εξαπίζονται εύκολα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, και όταν φτάνουν τους οσφρητικούς υποδοχείς προκαλούν την αίσθηση της όσφρησης [12, 59]. Το μοναδικό και ευχάριστο φρουτώδες άρωμα της ελιάς, φαίνεται να εκτιμάται ιδιαίτερα από τους καταναλωτές και συνδέεται άμεσα με την ποιτική και ποσοτική σύσταση του πτητικού της κλάσματος, η οποία αποτελεί και ποιτικό κριτήριο [60]. Το ίδιο ισχύει και για το ελαιόλαδο, όπου τα πτητικά συστατικά παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση του οργανοληπτικού του χαρακτήρα. Τα πτητικά προφίλ αυτών των προϊόντων διαφέρουν σημαντικά, γεγονός που οφείλεται στον διαφορετικό τρόπο σύνθεσης των ενώσεων αυτών. Στο ελαιόλαδο, τα ευχάριστα αρώματα που δημιουργούνται οφείλονται κυρίως στη δράση ενδογενών ενζύμων κατά την διάρκεια της άλεσης των καρπών, ενώ στις επιτραπέζιες ελιές το πτητικό κλάσμα διαμορφώνεται κατά κύριο λόγο μέσω της ζύμωσης από τα ενδογενή οξυγαλακτικά βακτήρια, τους ζυμομύκητες και άλλους εξωγενείς μικροοργανισμούς [6, 61].

Σύσταση πτητικού κλάσματος επιτραπέζιας ελιάς

Η ανάπτυξη του ευχάριστου αρώματος της επιτραπέζιας ελιάς προκύπτει από την ισορροπία μιας σειράς πτητικών ενώσεων που ανήκουν στις κλάσεις των υδρογονανθράκων, των αλκοολών, των αλδευδών, των κετονών, των εστέρων και άλλων ενώσεων [60]. Τα πτητικά συστατικά σχηματίζονται σε μικρό βαθμό κατά την ανάπτυξη των καρπών, ενώ ως επί το πλείστον σχηματίζονται κατά την διάρκεια της κλιμακτηριακής ωρίμανσης και της επεξεργασίας τους [62]. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την σύσταση του πτητικού προφίλ των επιτραπέζιων ελιών είναι η ποικιλία του καρπού, ο βαθμός ωριμότητάς του και η κατάσταση της υγείας του, οι πεδοκλιματικές συνθήκες που επικρατούν κατά την ανάπτυξη των ελαιόδεντρων και οι συνθήκες επεξεργασίας του καρπού [63].

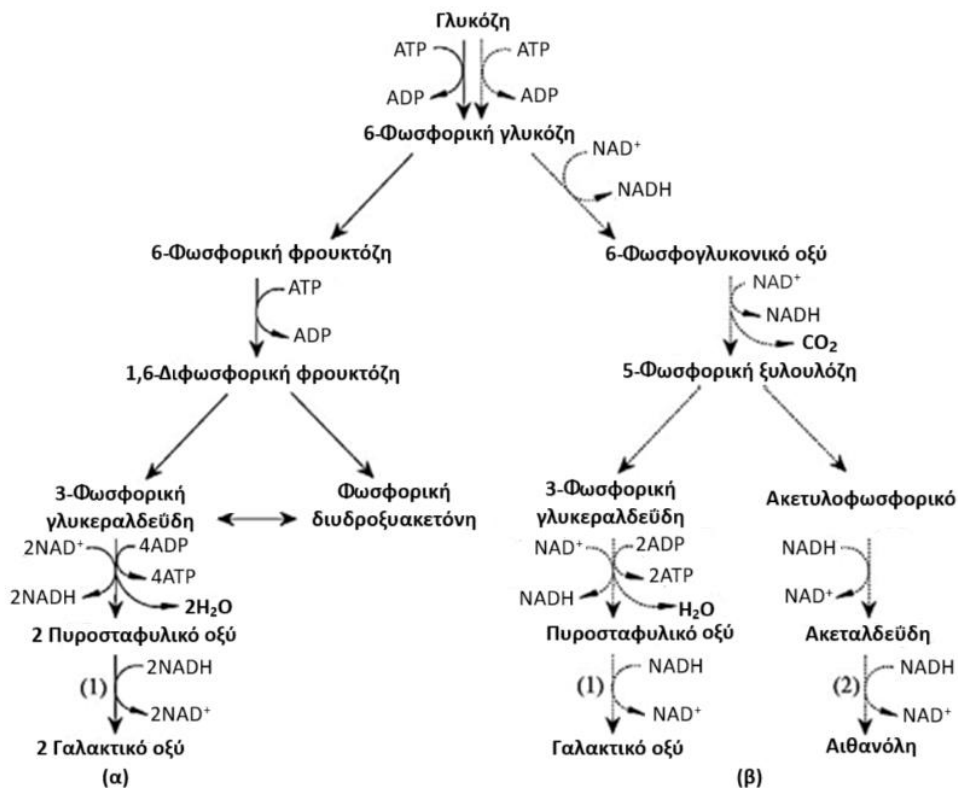
Οι δύο κύριοι τρόποι βιοσύνθεσης των πτητικών ενώσεων της βρώσιμης ελιάς είναι οι εξής:

- Πτητικά συστατικά που σχηματίζονται ως αποτέλεσμα του φυσιολογικού μεταβολισμού των καρπών και παραμένουν στα ίδια επίπεδα μετά την συγκομιδή και τα
- Πτητικά συστατικά που σχηματίζονται ως αποτέλεσμα της μικροβιακής δραστηριότητας κατά το στάδιο της ζύμωσης στην επεξεργασία του ελαιοκάρπου

Η ζύμωση είναι μια τεχνική που εφαρμόζεται κατά κύριο λόγο για την συντήρηση των τροφίμων. Η πτώση του pH, ως επακόλουθο της δράσης των οξυγαλακτικών βακτηρίων, έχει ως

αποτέλεσμα την αναστολή της ανάπτυξης παθογόνων και αλλοιωγόνων μικροοργανισμών. Ακόμα μπορεί να συμβάλλει στην βελτίωση του αρώματος και την ενίσχυση του οργανοληπτικού χαρακτρα του τελικού προϊόντος [64]. Περισσότερα για την ζύμωση της επιτραπέζιας ελιάς αναφέρονται και σε επόμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 3.3 Κύριοι εμπορικοί τύποι επιτραπέζιας ελιάς). Πιο συγκεκριμένα, για την επιτραπέζια ελιά, η μείωση του pH κατά την γαλακτική ζύμωση μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την αναστολή της ενζυμικής δραστηριότητας στους ιστούς του καρπού, η οποία είναι υπεύθυνη για την παραγωγή πτητικών και πρόδρομων πτητικών ενώσεων. Επιπλέον, οι μικροοργανισμοί κατά τη διάρκεια της ζύμωσης μπορούν να μεταβολίσουν ασευθείας πρόδρομες πτητικές ενώσεις, παράγοντας πληθώρα πτητικών συστατικών [65].

Τα οξυγαλακτικά βακτήρια, που παράγουν ως κύριο προϊόν γαλακτικό οξύ από υδατάνθρακες, χωρίζονται σε ομοζυμωτικά και ετεροζυμωτικά. Οι δύο κύριες οδοί για τον μεταβολισμό των εξοζών είναι η γλυκολυτική οδός (Embden-Meyerhof pathway), με το γαλακτικό οξύ να είναι το κύριο τελικό προϊόν (ομογαλακτική ζύμωση, Σχήμα 2.11(α)) και η οδός της φωσφοκετολάσης, κατά την οποία παράγονται εκτός από γαλακτικό οξύ, οξικό οξύ, προπιονικό οξύ, CO₂, αιθανόλη και άλλες ενώσεις (ετερογαλακτική ζύμωση, Σχήμα 2.11(β)) [66, 67].

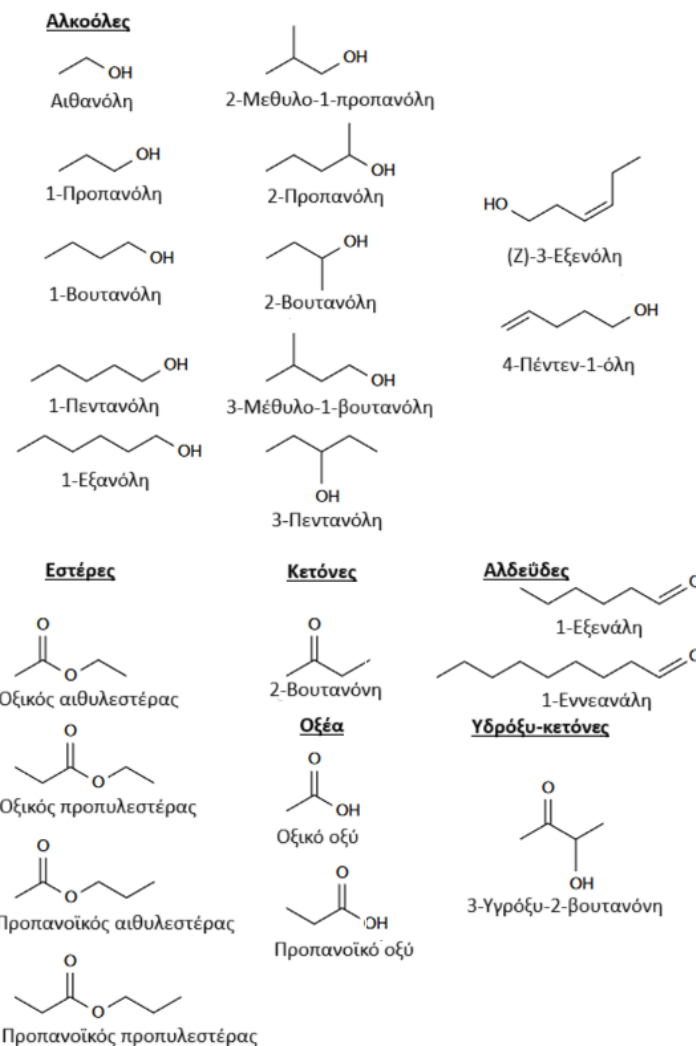


Σχήμα 2.11: (α) Ενζυμικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την γλυκολυτική οδό (Embden-Meyerhof), κατά την μετατροπή της γλυκόζης σε πυροσταφυλικό οξύ και στην συνέχεια σε γαλακτικό και (β) Μεταβολική οδός φωσφοκετολάσης [67]

Τα ομοζυμωτικά γαλακτικά βακτήρια διαθέτουν το ένζυμο αλδολάση ενώ τα ετεροζυμωτικά το ένζυμο φωσφοκετολάση. Η αναστολή της δράσης των γαλακτικών βακτηρίων οφείλεται στην συσσώρευση των κύριων μεταβολιτών τους καθώς και στην παραγωγή άλλων

αντιμικροβιακών ενώσεων όπως είναι το μυρμηκικό και το βενζοϊκό οξύ, το υπεροξειδίο του υδρογόνου, το διακετύλιο και η ακετοΐνη [63].

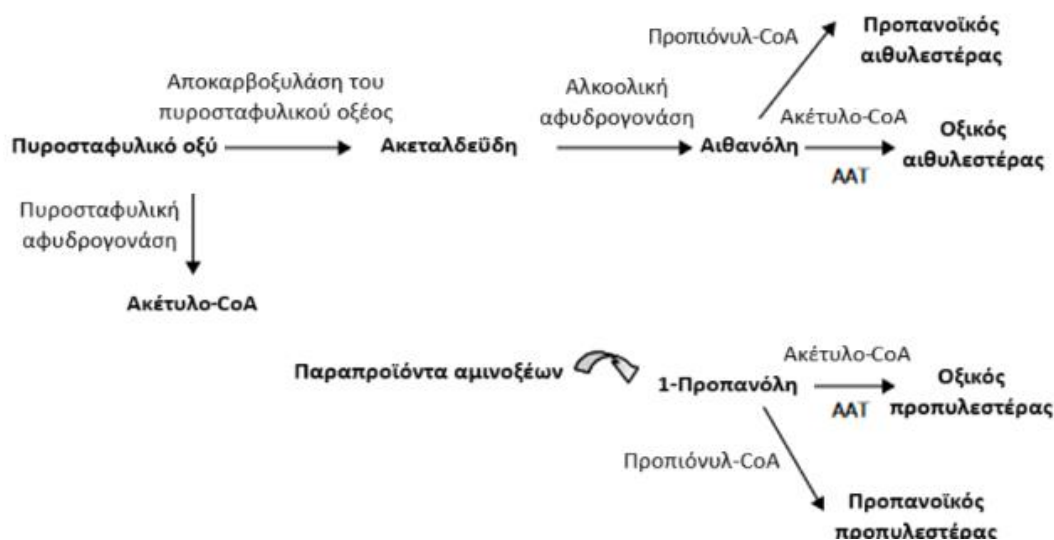
Το οξικό οξύ μπορεί να παραχθεί και μέσω της αλκοολικής ζύμωσης. Η αντίδραση ξεκινά με την δράση των ζυμομυκήτων, σχηματίζοντας αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα από την γλυκόζη. Ακολουθεί η οξειδωση της αιθανόλης σε οξικό οξύ από τα βακτήρια του είδους *Acetobacter* και το *Clostridium acetobutylicum* [63]. Αυτά τα βακτήρια βρίσκονται συνήθως στα τρόφιμα, στο νερό και στο έδαφος. Στην συνέχεια η ακετυλομάδα του οξικού οξέος συνδέεται με το συνένζυμο Α και προκύπτει το ακετυλο-συνένζυμο Α που αποτελεί το σημαντικότερο συστατικό για τον μεταβολισμό των υδατανθράκων και των λιπιδίων [63]. Το προπιονικό οξύ παράγεται από βακτήρια του είδους *Propionibacterium* ως προϊόν του μεταβολισμού των λιπαρών οξέων και/ή ορισμένων αμινοξέων [68]. Η βιοσύνθεση των ανώτερων αλκοολών έχει επίσης συνδεθεί με τον μεταβολισμό των αμινοξέων [69]. Σύμφωνα με έρευνες [61, 64], κατά την μεταποίηση της επιτραπέζιας ελιάς, σε δείγματα που έχουν υποστεί επεξεργασία ελληνικού και ισπανικού τύπου (βλ. Κεφάλαιο 3.3), επικράτησε η αλκοολική, η ετερογαλακτική και η προπιονική ζύμωση και είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αιθανόλης, οξικού οξέος, προπιονικού οξέος και διάφορων άλλων παραπροϊόντων που ανήκουν στην τάξη των αλκοολών και εστέρων.



Σχήμα 2.12: Κυριότερα πτητικά συστατικά που έχουν ανιχνευθεί σε πράσινες ελιές Ισπανικού και Ελληνικού τύπου [61]

Ακόμα έχει αναφερθεί από κάποιους αναλυτές η παρουσία μεθανόλης σε δείγματα επιτραπέζιας ελιάς, που μπορεί να αποδοθεί στην δραστηριότητα πηκτινολυτικών ενζύμων τα οποία διασπούν την μεθυλομάδα από την πηκτίνη που βρίσκεται στα κύτταρα των καρπών [64].

Ένα σημαντικό παραπροϊόν της αλκοολικής ζύμωσης είναι η ακεταλδεΐδη, καθώς διαμορφώνει το δευτερεύον άρωμα των ζυμωμένων επιτραπέζιων ελιών [64]. Προκύπτει από την δράση του ενζύμου αποκαρβοξυλάση του πυροσταφυλικού οξέος (PDC), στο πυροσταφυλικό οξύ ή από την οξείδωση της αιθανόλης. Η ακεταλδεΐδη στην συνέχεια μπορεί να μετατραπεί σε αλκοόλη με την βοήθεια της αλκοολικής αφυδρογονάσης (ADH). Οι αλκοόλες αυτές (κυρίως η αιθανόλη και η προπανόλη) αποτελούν πρόδρομες ενώσεις των οξικών και προπανοϊκών εστέρων αντίστοιχα, οι οποίοι σχηματίζονται μέσω της εστεροποίησης των αλκοολών με μόρια ακετυλο-συνενζύμου A και προπιονυλο-συνενζύμου A, σε μία αντίδραση που καταλύεται από το ένζυμο αλκοολική ακετυλοτρανσφεράση (AAT) [63, 70]. Η βιοσύνθεση των πτητικών εστέρων (Σχήμα 2.13) είναι μια πολύ σημαντική διαδικασία, καθώς η εμφάνισή τους έχει συνδεθεί με το ευχάριστο, φρουτώδες, γλυκό και «πράσινο» άρωμα της βρώσιμης ελιάς αλλά και του ελαιολάδου.

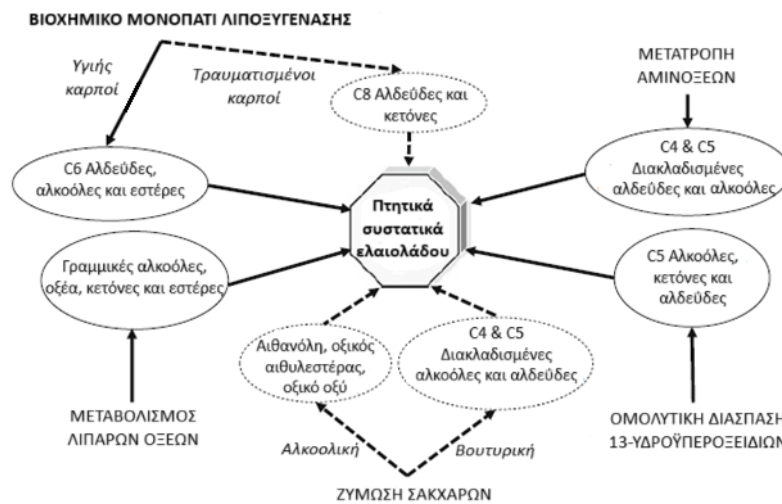


Σχήμα 2.13: Προτεινόμενο μονοπάτι βιοσύνθεσης των πτητικών εστέρων [63]

Είναι γεγονός ότι στην βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές έρευνες που αφορούν τα πτητικά συστατικά του ελαιολάδου, ωστόσο είναι περιορισμένες οι πληροφορίες που μπορούμε να αντλήσουμε για την ποιοτική και ποσοτική σύνθεση του πτητικού κλάσματος της βρώσιμης ελιάς. Το πτητικό προφίλ των επιτραπέζιων ελιών είναι αρκετά περίπλοκο καθώς αποτελείται από μεγάλη ποικιλία ενώσεων και επηρεάζεται από πληθώρα παραγόντων, όπως προαναφέρθηκε. Οι τεχνολογικοί παράγοντες που εφαρμόζονται κατά την επεξεργασία του ελαιοκάρπου, όπως είναι το είδος και ο χρόνος ζύμωσης, η θερμοκρασία αποθήκευσης, η συσκευασία και οι συνθήκες συντήρησης, παίζουν μείζονα ρόλο στην διαμόρφωση της σύστασης του πτητικού κλάσματος και κατ' επέκταση στο αρωματικό προφίλ του τελικού προϊόντος. Για την ρύθμιση των συνθηκών της ζύμωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν εναρκτήριες καλλιέργειες γαλακτικών βακτηρίων, οι οποίες εκτός από βελτίωση του τελικού αρώματος του προϊόντος μπορούν να αποτρέψουν την ανάπτυξη ανεπιθύμητων μικροοργανισμών και την δημιουργία αεροθαλάμων «gas pockets» [71].

Σύσταση πτητικού κλάσματος του ελαιολάδου

Πλήθος πτητικών ενώσεων έχουν ανιχνευθεί στο ελαιόλαδο, που ανήκουν σε διάφορες χημικές κλάσεις, όπως καρβονυλικές ενώσεις, αλκοόλες, εστέρες, υδρογονάνθρακες καθώς και οξέα, αιθέρες, τερπένια και παράγωγα φουρανίου [72]. Σημαντικότερες είναι οι ενώσεις με έξι (C6) και πέντε (C5) άτομα άνθρακα και ειδικότερα οι C6 κορεσμένες και ακόρεστες αλδεύδες οι οποίες συνεισφέρουν στο χαρακτηριστικό «πράσινο» άρωμα του παρθένου ελαιολάδου και παράγονται ενζυμικά από τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα μέσω της βιοσυνθετικής οδού της λιποξυγενάσης (LOX) [73]. Τα θετικά αρώματα στο ελαιόλαδο αποδίδονται στη δράση ενδογενών ενζύμων του ελαιοκάρπου, ενώ οι αρνητικές νότες είναι αποτέλεσμα χημικής οξείδωσης και μικροβιακής δραστηριότητας [59]. Κατά την αποθήκευση του καρπού, η συγκέντρωση των αλδευδών και των εστέρων μειώνεται και παράγονται ενώσεις με δυσάρεστη οσμή και χαμηλό κατώφλι ανίχνευσης [40].



Σχήμα 2.14: Βιοχημικά μονοπάτια παραγωγής πτητικών συστατικών. Με διακεκομμένες γραμμές συμβολίζονται οι ουσίες με αρνητική συνεισφορά στο ελαιόλαδο [73]

Η βιοσυνθετική οδός της λιποξυγενάσης είναι υπεύθυνη για την παραγωγή της μεγαλύτερης ποσότητας των πτητικών ενώσεων. Τα λιπίδια και οι πρωτεΐνες, που συντίθενται στον πρώιμο καρπό, είναι οι κύριες πρόδρομες ενώσεις για την παραγωγή των πτητικών συστατικών. Κατά την διαδικασία της ωρίμανσης του ελαιοκάρπου συμβαίνουν πολλές μεταβολές. Κυρίως παρατηρείται αύξηση της ενζυμικής δραστηριότητας και της διαπερατότητας των κυτταρικών μεμβρανών, με αποτέλεσμα τα πτητικά συστατικά να παράγονται σε σημαντικές ποσότητες όταν ο καρπός φτάσει στο στάδιο της κλιμακτηριακής ωρίμανσης [74]. Στην συνέχεια απελευθερώνονται στο ελαιόλαδο κατά την άλεση των καρπών και η συγκέντρωσή τους αυξάνεται σημαντικά κατά το στάδιο της μάλαξης [74].

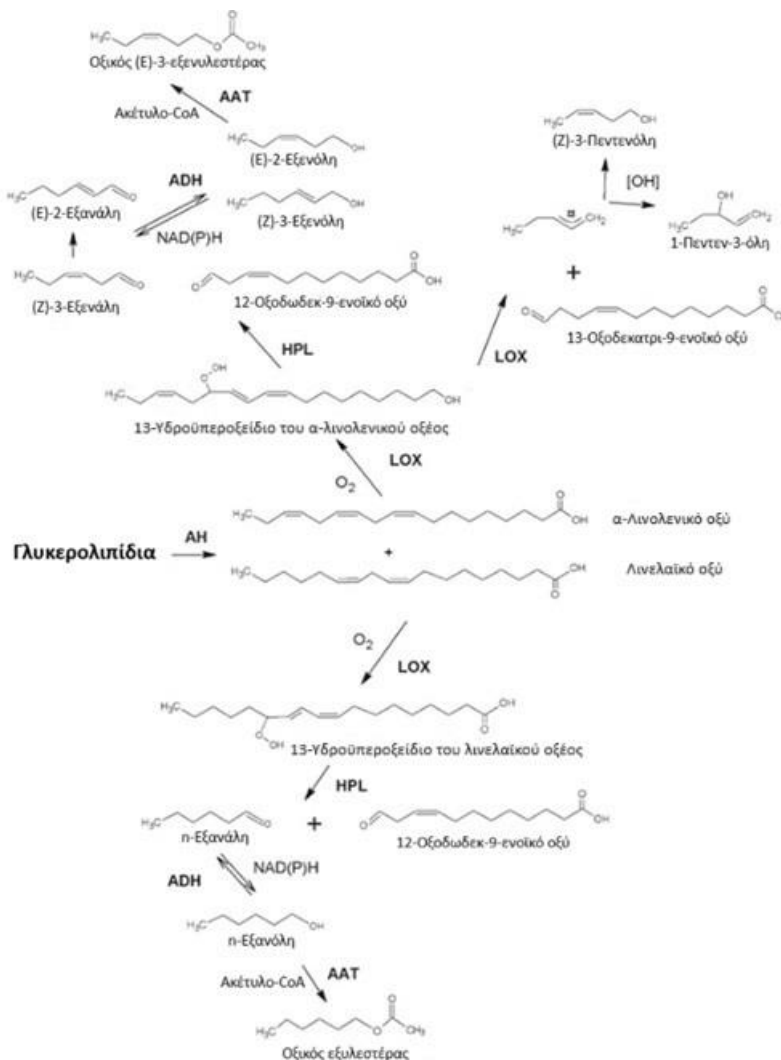
Τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα λινελοϊκό και α-λινολενικό οξύ, καθώς και ορισμένα αμινοξέα όπως η λευκίνη, η ισολευκίνη και η βαλίνη, αποτελούν τα κυριότερα πρόδρομα συστατικά για τον σχηματισμό πτητικών ενώσεων. Τα κύρια βιοχημικά μονοπάτια παραγωγής πτητικών συστατικών

που συνεισφέρουν στο άρωμα του ελαιολάδου (Σχήμα 2.14), όπως προτείνεται από τους Salas και Morales κ.α. [28, 74] είναι τα εξής:

- **Μεταβολισμός των λιπαρών οξέων:** Κατά την ωρίμανση του καρπού, λιπαρά οξέα μετατρέπονται σε κετόνες, εστέρες και αλκοόλες. Αλειφατικοί εστέρες, αλκοόλες, οξέα και καρβονυλικές ενώσεις που προέρχονται από τον μεταβολισμό των λιπαρών οξέων, ανιχνεύονται στο ελαιόλαδο.
- **Βιοσυνθετική οδός λιποξυγενάσης:** Συνδέεται άμεσα με τον σχηματισμό των κύριων πτητικών συστατικών του παρθένου ελαιολάδου [62] και είναι υπεύθυνη για την παραγωγή ορισμένων δευτερευόντων πτητικών ενώσεων. Ο σχηματισμός των C6 αλειφατικών πτητικών συστατικών από τα 13-υδροϋπεροξειδία του λινελαϊκού και του α-λινολενικού οξέος καταλύεται από το ένζυμο υδροϋπεροξειδική λύαση (HPL), όπου διασπάζονται τα υδροϋπεροξειδία προς αλδεΐδες. Οι αλδεΐδες που παράγονται μπορεί να είναι κορεσμένες ή ακόρεστες ανάλογα με το υπόστρωμα από το οποίο προέρχονται (λινελαϊκό και α-λινολενικό οξύ αντίστοιχα). Τα υπεροξειδία δημιουργούνται με την βοήθεια του ενζύμου λιποξυγενάση (LOX), η οποία είναι υπεύθυνη για την οξειδωση των λιπαρών οξέων. Η αντίδραση αυτή ευνοείται και από την ακυλοϋδρολάση (AH), που είναι υπεύθυνη για την υδρόλυση των γλυκερολιπιδίων και των τριακυλογλυκερών προς ελεύθερα λιπαρά οξέα [32]. Η διάσπαση των υδροϋπεροξειδίων μπορεί να συμβεί και με την απουσία της HPL, μέσω της ομολυτικής διάσπασης από την LOX, οδηγώντας έτσι στον σχηματισμό C5 αλκοολών και C13 αλδεϋδών, προσδίδοντας γλυκό και φρουτώδες άρωμα στο ελαιόλαδο. Οι αλδεΐδες που παράγονται από την HPL μπορούν ακόμα να αναχθούν σε C6 αλκοόλες, μέσω της αλκοολικής αφυδρογονάσης (ADH). Με την σειρά τους οι αλκοόλες αυτές μπορούν να μετατραπούν σε εστέρες με την βοήθεια του ενζύμου αλκοολική ακυλοτρανσφεράση (AAT). Οι αντιδράσεις που αναφέρθηκαν και τα προϊόντα τους, φαίνονται επεξηγηματικά στο Σχήμα 2.15. Οι κυριότερες αλδεΐδες που έχουν ανιχνευθεί στο ελαιόλαδο και προέρχονται από το βιοχημικό μονοπάτι της LOX είναι η E-2-εξενάλη, η εξανάλη και η Z-3-εξενάλη. Σε υψηλά επίπεδα βρίσκονται και οι Z-3-εξεν-1-όλη, E-2-εξεν-1-όλη και η εξαν-1-όλη ενώ σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις παράγονται και οι Z-2-εξενάλη, E-3-εξενάλη, η Z-2-εξεν-1-όλη και η E-3-εξεν-1-όλη. Ακόμα, λόγω αντιδράσεων διάσπασης του 13-υδροϋπεροξειδίου του λινελαϊκού οξέος, που καταλύονται από την LOX μέσω μιας ρίζας αλκυλίου, σχηματίζονται ρίζες 1,3 πεντενίου οι οποίες στην συνέχεια διμερίζονται και παράγονται έτσι C10 υδρογονάνθρακες (διμερή πεντενίου). Εναλλακτικά, μπορούν να αντιδράσουν με μια υδροξυλική ρίζα και να σχηματιστούν C5 αλκοόλες, όπως η 1-πεντεν-3-όλη και 2-πεντεν-1-όλη και με την δράση της αλκοολικής αφυδρογονάσης τελικά να παραχθούν C5 αλδεΐδες.
- **Μεταβολισμός αμινοξέων:** Ο δομικός σκελετός ορισμένων πτητικών οξέων προέρχεται από ορισμένα αμινοξέα διακλαδισμένης αλυσίδας (βαλίνη, λευκίνη και ισολευκίνη) μέσω μιας σειράς βιοχημικών μετατροπών. Τα αμινοξέα αυτά, αρχικά μετατρέπονται στις διακλαδισμένες αλδεΐδες 2-μεθυλοπροπανάλη, 3-μεθυλοβουτανάλη και στην 2-

μεθυλοβουτανάλη, αντίστοιχα. Στην συνέχεια μετατρέπονται σε αλκοόλες μέσω την ADH και ακολουθεί περαιτέρω μετατροπή σε εστέρες από την AAT.

Το άρωμα στο ελαιόλαδο, αλλά και γενικότερα στα τρόφιμα, προκύπτει ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων των πτητικών συστατικών με τους υποδοχείς που είναι υπεύθυνοι για την γεύση την οσμή και την υφή [40]. Για τον λόγο αυτό, είναι δύσκολο να συσχετισθεί κάθε πτητικό συστατικό με συγκεκριμένο άρωμα ή αίσθηση. Ωστόσο, στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί διάφορες ενώσεις που προσδίδουν στο ελαιόλαδο χαρακτηριστική οσμή (Πίνακας 2.4). Παρθένα ελαιόλαδα, υψηλής ποιότητας χαρακτηρίζονται κυρίως από φρουτώδη αρώματα (οφείλονται κυρίως στην παρουσία εστέρων και κετονών), σε συνδυασμό με νότες «πράσινου», που θυμίζουν κομμένο γρασίδι, φύλλα δέντρων, πράσινο μήλο και φλοιό καρυδιού (οφείλονται κυρίως στην παρουσία αλδευδών) [73].



Σχήμα 2.15: Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την παραγωγή των πτητικών συστατικών του ελαιολάδου [28]

Μερικά συστατικά του πτητικού κλάσματος είναι άοσμα, ενώ άλλα συνεισφέρουν ελάχιστα στον οργανοληπτικό χαρακτήρα του ελαιολάδου κυρίως λόγω της χαμηλής τους συγκέντρωσης [22] ή/και του υψηλού ορίου αντίληψης. Την μεγαλύτερη συνεισφορά στο άρωμα των παρθένων

ελαιολάδων υψηλής ποιότητας φαίνεται να έχουν η 3-εξενάλη, η εξανάλη και η 3-εξεν-1-όλη, καθώς εμφανίζουν χαμηλό κατώφλι αντίληψης [72]. Ακόμα, έχουν ανιχνευθεί πτητικά συστατικά που σχετίζονται με οργανοληπτικά ελαττώματα αλλά και ελαιόλαδα κατώτερης ποιότητας, τα οποία προέρχονται από την δράση μικροοργανισμών αλλά και από την οξείδωση των λιπιδίων. Είναι αποτέλεσμα κυρίως της χρήσης υπερώριμων ή προσβεβλημένων καρπών από μύκητες και βακτήρια και ακατάλληλων συνθηκών αποθήκευσης του ελαιοκάρπου πριν την εξαγωγή του ελαιολάδου αλλά και μετά [12].

Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί ότι το άρωμα δεν διαμορφώνεται απαραίτητα ανάλογα με την συγκέντρωση των πτητικών συστατικών, καθώς σημαντικό ρόλο παίζουν χημικοί παράγοντες, όπως η πτητικότητα, το μέγεθος και η δομή τους, το είδος και η θέση των χαρακτηριστικών τους ομάδων, εξαιτίας των δεσμών που μπορούν να δημιουργήσουν με τις πρωτεΐνες των οσφρητικών υποδοχέων [73].

Πίνακας 2.4: Πτητικά συστατικά στα οποία αποδίδονται τα κύρια χαρακτηριστικά αρώματα του ελαιολάδου [21, 22, 72]

Χαρακτηριστικό άρωμα	Πτητικά συστατικά
<i>Θετικό άρωμα – αίσθηση</i>	
Πράσινο	(Z)-3-Εξενάλη, εξανάλη, (E)-2-εξενάλη, (E)-2-εξεν-1-όλη, (Z)-2-εξεν-1-όλη, οξικός (Z)-3-εξενυλεστέρας, 2-πεντενάλη, (Z)-2-εξενάλη, (E)-2-εξενάλη
Φρουτώδες	2-Μεθυλοπροπανοϊκός αιθυλεστέρας, 2-μεθυλοβουτανοϊκός αιθυλεστέρας, 3-μεθυλοβουτανοϊκός αιθυλεστέρας, 2-οκτενάλη, εξαν-1-όλη, 2-πεντεν-1-όλη, (E)-3-εξεν-1-όλη, (Z)-3-εξεν-1-όλη
Λιπαρό	(Z)-2-Εννεανάλη, επτανάλη, (E)-2-οκτενάλη, 2-δεκανάλη, 2,4 επταδιενάλη
Γρασίδι	Εξανάλη, (Z)-3-εξενάλη, εξαν-1-όλη
Σάπωνας	Εννεανάλη, οκτανάλη, δεκανάλη
Τηγανητό	2,4-Δεκαδιενάλη, 2,4-εννεαδιενάλη
Γλυκό	Πενταν-3-όνη, 1-πεντεν-3-όνη, οξικός αιθυλεστέρας, προπανοϊκός αιθυλεστέρας, οξικός εξυλεστέρας, πεντανάλη, 3-μεθυλοβουτανάλη
Στυπτικό (Pungent)	Ακεταλδεΐδη, 1-πεντεν-3-όνη, πενταν-1-όλη, οξικός βουτυλεστέρας
<i>Ελλαττωματικό άρωμα</i>	
Μουχλιασμένο	Βουτανοϊκός αιθυλεστέρας, προπιονικό και βουτανοϊκό οξύ, 1-οκτεν-3-όλη, 1-οκτεν-3-όνη
Ταγγισμένο	Αλδεΐδες (προϊόντα αποδόμησης των υπεροξειδίων του λινολενικού, λινελαϊκού και ελαϊκού οξέος)
Εύδι	Οξικό οξύ, 3-μεθυλοβουταν-1-όλη, οξικός αιθυλεστέρας

Όπως αναφέρθηκε, το άρωμα του ελαιολάδου οφείλεται κυρίως στην δράση ενδογενών ενζύμων, τα επίπεδα των οποίων καθορίζονται κατά κύριο λόγο γενετικά. Συνεπώς ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει την σύσταση του πτητικού κλάσματος του ελαιολάδου είναι η ποικιλία του. Η δράση όμως των ενδογενών ενζύμων διαφέρει ανάλογα με τις αγρονομικές, κλιματικές και τεχνολογικές συνθήκες που εφαρμόζονται στους καρπούς και κατά την εξαγωγή του ελαιολάδου [72]. Στη συνέχεια αναφέρονται αναλυτικότερα οι παράγοντες αυτοί:

Αγρονομικές και κλιματικές συνθήκες

- Υγεία του καρπού: Η χρήση καρπών προσβεβλημένων από δάκο (*Bactocera oleae*) για την εξαγωγή του ελαιολάδου, έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση του σχηματισμού ανεπιθύμητων καρβονυλικών ενώσεων και αλκοολών.
- Ποικιλία των ελαιόδεντρων: Η επίδραση της ποικιλίας είναι εμφανής από τις διαφορές που εντοπίζονται στα επίπεδα των C8 πτητικών ενώσεων, που προκύπτουν από το βιοχημικό μονοπάτι της LOX [73]. Το άρωμα του ελαιολάδου εξαρτάται άμεσα από την ποικιλία επηρεάζοντας και το προφίλ των φαινολικών ενώσεων, καθώς τα σκεοϊριδοειδή είναι υπεύθυνα για την επιθυμητή πικρή γεύση του [72].
- Βαθμός ωρίμανσης του ελαιοκάρπου: Κατά την διάρκεια της ωρίμανσης της ελιάς, η ποσότητα των πτητικών συστατικών, κυρίως της (E)-2-εξενάλης, αυξάνεται μέχρι να φτάσει την μέγιστη συγκέντρωση που συμπίπτει με την μεταβολή του χρώματος της επιδερμίδας των καρπών (από πράσινο σε ώδες). Μετά το στάδιο αυτό, η συγκέντρωσή τους αρχίζει να μειώνεται λόγω της περιορισμένης δραστηριότητας των ενδογενών ενζύμων [75].
- Κλιματικές συνθήκες: Η διαθεσιμότητα του νερού και οι βροχοπτώσεις που συμβαίνουν κατά την ωρίμανση των καρπών του ελαιόδεντρου μπορούν να επηρεάσουν το προφίλ των πτητικών συστατικών του ελαιολάδου [73]. Σημαντικοί παράγοντες είναι και το υψόμετρο και οι θερμοκρασίες που επικρατούν καθώς επηρεάζουν την ενζυμική δραστηριότητα [72]

Τεχνολογικοί παράγοντες

- Μέθοδος συγκομιδής: Έρευνες υποδεικνύουν ότι όταν οι καρποί, κατά την συγκομιδή, μένουν σε επαφή με το έδαφος για παρατεταμένο χρονικό διάστημα, αυξάνεται η παραγωγή πτητικών αλκοολών που σχετίζονται με οργανοληπτικά ελαττώματα και χαρακτηρίζονται από «χωμάτινο» και μουχλιασμένο άρωμα [73].
- Αποθήκευση του ελαιοκάρπου: Όταν η αποθήκευση γίνεται σε ακατάλληλες συνθήκες, σε σακιά ή σε μεγάλες στοίβες, παράγονται μεταβολίτες από μικροοργανισμούς, ως αποτέλεσμα της υγρασίας του περιβάλλοντος και της αύξησης της θερμοκρασίας. Η ανάπτυξη βακτηρίων του γένους *Clostridia* και *Pseudomonas* γίνεται αντιληπτή μέσω του οργανοληπτικού ελαττώματος της «μούχλας» που οφείλεται στον σχηματισμό διακλαδισμένων αλδευδών, αλκοολών και οξέων. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, παρατηρείται η ανάπτυξη ζυμομυκήτων και ως εκ τούτου η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αιθανόλης και οξικού αιθυλεστέρα. Η παρουσία του γένους *Acetobacter* είναι υπεύθυνη για το οργανοληπτικό ελάττωμα «ξυδιού» λόγω του οξικού οξέος. Η ανάπτυξη μυκήτων (*Penicillium* και *Aspergillus*) είναι αποτέλεσμα παρατεταμένης αποθήκευσης, και μπορεί να προκαλέσει την παραγωγή C8 πτητικών ενώσεων, λόγω ανταγωνισμού των ενζύμων που εμπλέκονται στο μονοπάτι της LOX.
- Άλεση: Η χρήση πιο έντονων μεθόδων άλεσης, όπως είναι οι σφυρόμυλοι, αυξάνουν την θερμοκρασία της ελαιόπαστας και την δράση της HPL, συνεπώς τα παραγόμενα ελαιόλαδα παρουσιάζουν χαμηλότερα επίπεδα σε (E)-2-εξενάλη, εξανάλη και (Z)-3-εξεν-1-όλη [76].

- **Μάλαξη:** Ο χρόνος και η θερμοκρασία μάλαξης συμβάλλουν σημαντικά στην διαμόρφωση του πτητικού κλάσματος και κατ' επέκταση του αρώματος των ελαιολάδων. Η συγκέντρωση των πτητικών συστατικών αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου μάλαξης, ωστόσο μειώνεται η συγκέντρωση εκείνων που προκαλούν τα θετικά και ευχάριστα αρώματα, ενώ έχει παρατηρηθεί αύξηση της 2- και 3-μεθυλοβουτανόλης, ενεργοποιώντας τον μεταβολισμό των αμινοξέων [62, 73]. Ακόμα έρευνες προτείνουν η θερμοκρασία μάλαξης να μην ξεπερνά τους 30 °C, ώστε να αναδεικνύονται οι επιθυμητές νότες «πράσινου» στο τελικό προϊόν [77]. Υψηλές θερμοκρασίες μάλαξης προκαλούν μείωση των εστέρων, της (Z)-3-εξεν-1-όλης αλλά και των φαινολικών συστατικών, ελαπτώνοντας την πικρή γεύση του ελαιολάδου [73].
- **Σύστημα διαχωρισμού:** Η προσθήκη θερμού νερού για τον διαχωρισμό του ελαιολάδου από την ελαιόπαστα, σε διαχωριστήρες τριών φάσεων (περισσότερα θα αναφερθούν σε επόμενο κεφάλαιο), έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια πτητικών ενώσεων και κυρίως φαινολικών.
- **Αποθήκευση ελαιολάδου:** Το αρωματικό προφίλ των ελαιολάδων μεταβάλλεται σημαντικά κατά το στάδιο της αποθήκευσης, λόγω της παραγωγής νέων πτητικών ενώσεων από την οξείδωση των λιπιδίων. Προσδίδουν στο ελαιόλαδο το οργανοληπτικό ελάττωμα που γίνεται αντιληπτό ως «ταγγισμένο» και προέρχονται από την διάσπαση των άοσμων και άγευστων υδροϋπεροξειδίων [78]. Η συγκέντρωσή τους εξαρτάται από την θερμοκρασία, το φως, την παρουσία μετάλλων, την σύσταση των ακόρεστων λιπαρών οξέων και την ύπαρξη φυσικών αντιοξειδωτικών παραγόντων. Παράλληλα με τα προϊόντα της οξείδωσης αυξάνεται και η συγκέντρωση της εννεανόλης και κυρίως της εξενόλης, που τις συναντάμε και σε υψηλής ποιότητας ελαιόλαδα [45].

Το πτητικό προφίλ των επιτραπέζιων ελιών και του ελαιολάδου παίζει καθοριστικό ρόλο στην διαμόρφωση του οργανοληπτικού τους χαρακτήρα, καθώς συνεισφέρει στο πλούσιο άρωμά τους και την ξεχωριστή τους γεύση που καθιστά τα προϊόντα αυτά ελκυστικά για τους καταναλωτές. Εφόσον τα συστατικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως κριτήρια ποιότητας, είναι πολύ σημαντική η σωστή διαχείριση των ελαιόκαρπων και των προϊόντων τους από τους παραγωγούς, για την διατήρηση και την βελτιστοποίηση της πτητικής τους σύστασης. Με την εφαρμογή των κατάλληλων αγρονομικών και τεχνολογικών πρακτικών, που αναφέρθηκαν παραπάνω, διασφαλίζεται η παραγωγή ελαιολάδου και επιτραπέζιων ελιών υψηλής ποιότητας και προστιθέμενης αξίας.

3. Μεταποίηση της ελιάς και των προϊόντων της

Όταν ο καρπός της ελιάς είναι ακόμα φρέσκος, χαρακτηρίζεται από την πολύ πικρή του γεύση, για την οποία είναι υπεύθυνη η ελευρωπαΐνη. Επομένως, για να καταστεί ο καρπός εδώδιμος και ασποδεκτός από το καταναλωτικό κοινό, είναι απαραίτητη η ασπομάκρυνση της ελευρωπαΐνης, στην οποία στοχεύουν οι διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας της ελιάς. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με αλκαλική επεξεργασία, με εμβάπτιση των καρπών σε υγρό ώστε να διαλυθεί η πικρή ένωση ή με βιολογικές διεργασίες. Το προϊόν που λαμβάνεται μπορεί να διατηρηθεί σε άλμη, σε ξηρό αλάτι, σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα, με θερμική επεξεργασία, με την χρήση συντηρητικών ή με την χρήση μέσων οξίνισης. Το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιοκομίας (IOC, COI/OT/NC No. 1, 2004 [79]) έχει ορίσει τα πρότυπα που εφαρμόζονται στις επιτραπέζιες ελιές, τα οποία αναφέρονται στα επόμενα κεφάλαια.

3.1 Είδη επιτραπέζιας ελιάς ανάλογα με την ωριμότητά τους

Οι επιτραπέζιες ελιές χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες ανάλογα με τον βαθμό ωρίμανσης του φρέσκου καρπού:

- Πράσινες επιτραπέζιες ελιές: Ο καρπός συγκομίζεται κατά την διάρκεια της ωρίμανσης, πριν τον χρωματισμό του και όταν φτάσει στο επιθυμητό μέγεθος. Μετά την επεξεργασία το χρώμα τους ποικίλλει από πράσινο έως κίτρινο.
- Ελιές που βρίσκονται στο στάδιο αλλαγής του χρώματος (turning color): Ο καρπός συγκομίζεται πριν το στάδιο της πλήρους ωρίμανσης, την στιγμή της αλλαγής του χρώματος. Μετά την επεξεργασία, οι ελιές έχουν χρώμα ρόδινο, καφέ ρόδινο ή καστανό.
- Μαύρες ελιές: Ο καρπός συγκομίζεται κατά την πλήρη ωρίμανση ή λίγο πριν. Το χρώμα τους ποικίλλει μετά την επεξεργασία από κοκκινωπό μαύρο έως ώδες μαύρο, σκούρο ώδες, λαδί μαύρο ή σκούρο καστανό.

3.2 Είδη επιτραπέζιας ελιάς ανάλογα με τον εμπορικό τους τύπο

- Επεξεργασμένες ελιές: Περιλαμβάνονται όλοι οι τύποι ελιάς που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο Α3.1 που έχουν υποστεί επεξεργασία με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, στην συνέχεια εμβασπίζονται σε άλμη (διάλυμα χλωριούχου νατρίου), υφίστανται μερική ή ολική ζύμωση και συντηρούνται με την προσθήκη ή όχι μέσων οξίνισης. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται:
 - Επεξεργασμένες πράσινες ελιές σε άλμη, με κύριο εκπρόσωπο τις ελιές Ισπανικού τύπου
 - Επεξεργασμένες ελιές στο στάδιο αλλαγής χρώματος σε άλμη και
 - Επεξεργασμένες μαύρες ελιές
- Φυσικές ελιές: Περιλαμβάνονται όλοι οι τύποι ελιάς που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο Α3.1. Οι ελιές εμβασπίζονται κατευθείαν σε άλμη όπου υφίστανται μερική ή ολική ζύμωση και συντηρούνται με την προσθήκη ή όχι μέσων οξίνισης. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται:
 - Φυσικές πράσινες ελιές
 - Φυσικές ελιές στο στάδιο αλλαγής χρώματος και
 - Φυσικές μαύρες ελιές

- Αφυδατωμένες ή συρρικνωμένες ελιές: Περιλαμβάνονται όλοι οι τύποι ελιάς που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 3.1. Έχουν υποστεί ή όχι ήπια επεξεργασία με καυστικό νάτριο, διατηρούνται σε άλμη ή μερικώς αφυδατωμένες σε ξηρό αλάτι και/ ή με θέρμανση ή με οποιοδήποτε άλλη τεχνολογική διαδικασία. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται:

- ο Αφυδατωμένες ή συρρικνωμένες πράσινες ελιές
- ο Αφυδατωμένες ή συρρικνωμένες ελιές στο στάδιο αλλαγής χρώματος και
- ο Αφυδατωμένες ή συρρικνωμένες μαύρες ελιές

- Τεχνητά μαυρισμένες ελιές με οξειδωση (ελιές τύπου Καλιφόρνια): Είναι πράσινες ελιές ή ελιές στο στάδιο αλλαγής χρώματος, που υφίστανται ζύμωση ή όχι, και υποβάλλονται σε οξειδωση σε αλκαλικό περιβάλλον. Οι ελιές συντηρούνται σε ερμητικά κλειστά δοχεία μετά από την θερμική επεξεργασία (αποστείρωση).

- Ειδικές περιπτώσεις: Οι επιτραπέζιες ελιές μπορούν να παρασκευαστούν και με διαφορετικά ή επιπρόσθετα μέσα. Σε αυτές τις περιπτώσεις τα προϊόντα μπορούν να διατηρήσουν το όνομα «ελιά», εφόσον ο καρπός που χρησιμοποιείται συμμορφώνεται με τους γενικούς ορισμούς που αναφέρονται παραπάνω.

Ακόμα, οι επιτραπέζιες ελιές ταξινομούνται ανάλογα με τον τρόπο που είναι τοποθετημένες στην συσκευασία, και ανάλογα με την μορφή τους: ολόκληρες, εκτυρηνωμένες, γεμιστές, ελιές σαλάτα, ελιές με κάπαρη, πάστα ελιάς και άλλες μορφές.

3.3 Κύριοι εμπορικοί τύποι επιτραπέζιας ελιάς

Ελιές Ισπανικού τύπου

Οι ελιές ισπανικού τύπου αποτελούν έναν από τους σημαντικότερους εμπορικούς τύπους ελιάς παγκοσμίως. Η διαδικασία παραγωγής τους φαίνεται στο Σχήμα 3.1. Τελικά παράγονται επιτραπέζιες ελιές στις οποίες απουσιάζει η πικρή γεύση και επικρατεί η αλμυρή και η ξινή γεύση που προέρχεται κυρίως από την ζύμωση [80].

Μετά την συγκομιδή των καρπών, αυτοί υφίστανται επεξεργασία με αραιό διάλυμα καυστικού νατρίου, του οποίου η συγκέντρωση κυμαίνεται από 1,5 έως 4,5% μάζα κατ' όγκο [80] ανάλογα με την ποικιλία και τον βαθμό ωρίμανσης της ελιάς, την θερμοκρασία και την ποιότητα του νερού. Η κατεργασία αυτή, αποσκοπεί κυρίως στην υδρόλυση της ελευρωπαΐνης όπου σχηματίζονται λιγότερο πικρά παράγωγά της [39], στην αύξηση της διαπερατότητας των καρπών και σε άλλες αλλαγές που βοηθούν στην ζύμωση που ακολουθεί από τα γαλακτικά βακτήρια [81]. Οι καρποί παραμένουν μέχρι το διάλυμα καυστικού νατρίου να διεισδύσει στα 2/3 του μεσοκάρπιου. Στην συνέχεια, απομακρύνεται το καυστικό νάτριο με εκπλύσεις με νερό. Πραγματοποιούνται συνήθως τρεις αλλαγές νερού και η συνολική διαδικασία της έκπλυσης διαρκεί 12 με 14 ώρες. Στη συνέχεια ακολουθεί η εμφύσηση των ελιών σε άλμη σε πολυεστερικές δεξαμενές. Όταν η άλμη έρχεται σε επαφή με τους καρπούς, απελευθερώνονται οι κυτταρικοί χυμοί, δημιουργώντας το κατάλληλο υπόστρωμα για να ξεκινήσει η ζύμωση. Τα σάκχαρα μετατρέπονται σε γαλακτικό οξύ από τα γαλακτικά βακτήρια τα οποία κυριαρχούν μετά τις πρώτες ημέρες της επεξεργασίας.



Σχήμα 3.1: Διαγράμματα ροής κατά την παρασκευή των σημαντικότερων εμπορικών τύπων ελιάς. Από τα αριστερά προς τα δεξιά: ελιές ισπανικού τύπου, φυσικές ελιές (ελληνικού τύπου) και ελιές μαυρισμένες με οξείδωση (τύπου Καλιφόρνια). Μετά την συσκευασία ακολουθεί αποθήκευση και εμπορία

Το τελικό προϊόν λαμβάνεται μετά από 30 με 60 μέρες, έχει pH 3,8-4,0 και η συγκέντρωση της άλμης ενώ ξεκινά στο 9-10% χλωριούχο νάτριο, πέφτει στο 5% [80]. Είναι σταθερό προϊόν κατά την διάρκεια του χρόνου ζωής του, αλλά έχει αναφερθεί η προσθήκη σορβικού οξέος καθώς και η εφαρμογή παστερίωσης (80 °C για 15-20 λεπτά) για την επέκταση του χρόνου αυτού [82].

Η μικροχλωρίδα που αναπτύσσεται κατά την διάρκεια της ζύμωσης μπορεί να προέρχεται από τον καρπό, το νερό, την άλμη, τις σωληνώσεις και τον εξοπλισμό και γενικότερα από την ατμόσφαιρα [81]. Αρχικά, οι μικροοργανισμοί που είναι ανεκτικοί σε αλκαλικό pH (βακτήρια του γένους *Enterobacteriaceae* και άλλα Gram-αρνητικά βακτήρια καθώς και οι εντερόκοκκοι) πολλαπλασιάζονται ενεργά, αλλά εξαφανίζονται όταν το pH της άλμης πέφτει, ως συνέπεια του δικού τους μεταβολισμού [83]. Η παραγωγή οξέων από τα βακτήρια αυτά, ενισχύει την ανάπτυξη των γαλακτοβάκιλλων, οι οποίοι κυριαρχούν στις ελιές ισπανικού τύπου, παρουσιάζοντας εκθετική αύξηση αφού το pH φτάσει περίπου στο 7. Η παρουσία ανεπιθύμητων μικροοργανισμών κατά την ζύμωση, μπορεί να προκαλέσει οργανοληπτικά σφάλματα, όπως η δημιουργία θυλάκων με αέρα από τα εντεροβακτήρια, ή την αλλοίωση του βουτυρικού οξέος από βακτήρια του γένους *Clostridium* [81]. Για τον λόγο αυτό, είναι σημαντικό η ζύμωση να γίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες

pH και αλατότητας, να διατηρείται η υγιεινή του εξοπλισμού και να χρησιμοποιείται νερό πολύ καλής ποιότητας.

Ως αποτέλεσμα της κατεργασίας που γίνεται στις ελιές ισπανικού τύπου με καυστικό νάτριο, έχει παρατηρηθεί η απώλεια θρεπτικών συστατικών λόγω μετανάστευσης των ουσιών από το μεσοκάρπιο της ελιάς στην άλμη. Οι Sakouhi κ.α. [84], μελέτησαν τις επιπτώσεις της επεξεργασίας του καρπού στην α-τοκοφερόλη και διαπίστωσαν ότι το περιεχόμενό της υφίσταται μείωση μετά την επεξεργασία. Οι Mastralexi κ.ά [85], εξέτασαν την πορεία των υδρόφιλων και των υδρόφοβων αντιοξειδωτικών ενώσεων κατά την επεξεργασία και την αποθήκευση πράσινων ελιών Χαλκιδικής, παρασκευασμένων σε βιομηχανική κλίμακα. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η επεξεργασία με καυστικό νάτριο σε συνδυασμό με τα ξηπλύματα που ακολουθούν, μειώνουν το περιεχόμενο των φαινολικών συστατικών κατά τα 2/3. Η ελευρωπαΐνη απομακρύνθηκε πλήρως και ανιχνεύθηκαν η υδροξυτυροσώλη, τυροσώλη και ο 11-μεθυλεστέρας της ελαιοσίδης σε υψηλότερα επίπεδα από αυτά που βρέθηκαν στους φρέσκους καρπούς. Η α-τοκοφερόλη και το σκουαλένιο δεν επηρεάστηκαν από την επεξεργασία, ωστόσο το δεύτερο εμφάνισε μείωση κατά την αποθήκευση σε άλμη όπως και οι φαινολικές ενώσεις. Παρ' όλα αυτά, οι επεξεργασμένες επιτραπέζιες ελιές παραμένουν ένα προϊόν με υψηλή διατροφική αξία λόγω της υψηλής αναλογίας του σε πολυακόρεστα προς κορεσμένα λιπαρά οξέα, την περιεκτικότητά τους σε α-τοκοφερόλη και σε πολυφαινόλες, οι οποίες ακόμα και μετά την σημαντική απώλειά τους κατά την επεξεργασία με αλκάλι, παραμένουν σε πολύ υψηλά επίπεδα.

Φυσικές μαύρες ελιές

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι ελιές που τοποθετούνται απευθείας στην άλμη, χωρίς να έχουν υποστεί επεξεργασία με καυστικό νάτριο. Χαρακτηρίζονται από ελαφρώς πικρή γεύση καθώς και από ξινές και αλμυρές νότες που προέρχονται από την ζύμωση. Παράγονται κυρίως στην Ελλάδα και για αυτό αναφέρονται και ως ελιές ελληνικού τύπου. Τα στάδια επεξεργασίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1. Ο καρπός μπορεί να συγκομιστεί και στα τρία στάδια ωρίμανσης, συνήθως όμως χρησιμοποιούνται μαύρες ελιές στο στάδιο της πλήρους ωρίμανσης. Μετά την συγκομιδή, ο καρπός μεταφέρεται στο εργοστάσιο επεξεργασίας, ξεπλένεται και εμβασπίζεται σε άλμη (8-10% χλωριούχο νάτριο) όπου πραγματοποιείται η ζύμωση σε αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες. Στην δεύτερη περίπτωση εφαρμόζεται διοχέτευση αέρα στον ζυμωτήρα μέσω μίας κεντρικής στήλης. Η ρύθμιση της αλατότητας της άλμης είναι πολύ σημαντική για αυτόν τον εμπορικό τύπο ελιάς, καθώς μπορεί να καθορίσει το είδος της ζύμωσης που θα εφαρμοστεί. Όταν η συγκέντρωση του χλωριούχου νατρίου είναι μεγαλύτερη από 8% κυριαρχούν οι ζύμες ενώ στο εύρος 3-6% προάγεται η ανάπτυξη των γαλακτικών βακτηρίων σε ελιές που βρίσκονται στο στάδιο αλλαγής χρώματος ή σε μαύρες ελιές [80]. Η ζύμωση που λαμβάνει χώρα διαρκεί μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από ότι στις ελιές ισπανικού τύπου, λόγω του ότι η διάχυση των συστατικών μέσω της επιδερμίδας του καρπού στην άλμη, αν δεν έχει προηγηθεί κατεργασία με αλκάλι, είναι μια πολύ αργή διαδικασία [81]. Στην συνέχεια, ακολουθεί και ένα στάδιο διόρθωσης χρώματος, όπου οι ελιές τοποθετούνται στον αέρα για δύο με τρεις ημέρες ή γίνεται κατεργασία με διάλυμα γλυκονικού ή γαλακτικού σιδήρου 0.1%. Το τελικό προϊόν συσκευάζεται σε άλμη, μπορεί να υποβληθεί σε παστερίωση ή να γίνει προσθήκη σορβικού οξέος ως συντηρητικό σε ποσοστό 0.5%.

Η αυθόρμητη ζύμωση των ελιών σε άλμη, παρ' όλο που είναι μια πιο χρονοβόρα διαδικασία σε σχέση με τις ελιές ισπανικού τύπου, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός προϊόντος με μεγάλη θρεπτική αξία που έχει υψηλή περιεκτικότητα πολυφαινολών. Οι Boskou κ.ά [86], εξέτασαν το φαινολικό περιεχόμενο σε πέντε διαφορετικά δείγματα επιτραπέζιων ελιών ελληνικού τύπου. Κυρίως ανιχνεύθηκαν η υδροξυτυροσόλη, το ελενολικό οξύ και η τυροσόλη, σε ικανοποιητικά επίπεδα ώστε να καλύψουν την συνιστώμενη ημερήσια δόση. Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν και από την έρευνα που διεξήχθη από τους Pires-Carbal κ.ά [87] σε ζυμωμένες ελιές από τρεις ποικιλίες της Πορτογαλίας, οι οποίες αποδείχθηκαν μια σημαντική πηγή πολυφαινολών, διαιτητικών ινών και πολυακόρεστων λιπαρών οξέων.

Αφυδατωμένες ή συρρικνωμένες ελιές

Για την παραγωγή αφυδατωμένων ελιών, χρησιμοποιούνται κυρίως υπερώριμες ελιές. Οι καρποί πλένονται σχολαστικά και τοποθετούνται σε τελάρα με εναλλασσόμενες στρώσεις ξηρού άλατος που αντιστοιχεί στο 15% του βάρους των ελιών [81]. Το τελικό προϊόν ομοιάζει με σταφίδα και συντηρείται σε άλμη. Η αφυδάτωση μπορεί να πραγματοποιηθεί και με θερμική επεξεργασία, υποβαθμίζοντας όμως έτσι την θρεπτική τους αξία. Οι Mantzouridou κ.ά [88], αξιολόγησαν την επίδραση ήπιων συνθηκών ξήρανσης και της αποθήκευσης σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα στο φαινολικό περιεχόμενο επιτραπέζιων ελιών ενδιάμεσης υγρασίας. Μετά την ξήρανση διαπιστώθηκε απώλεια πολυφαινολών σε ποσοστό 73%, ωστόσο σε σημαντικά επίπεδα βρέθηκαν το ελενολικό οξύ και ο γλυκοζίτης του.

3.4 Εξαγωγή και αποθήκευση του ελαιολάδου

Οι μηχανικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή του παρθένου ελαιολάδου από τον καρπό της ελιάς περιλαμβάνουν τη έκθλιψη των ελιών, την μάλαξη της ελαιόπαστας που προκύπτει και τέλος τον διαχωρισμό των φάσεων με την εφαρμογή πίεσης ή φυγοκέντρησης. Κατά την διεργασία αυτή, στόχος είναι να παραληφθεί η μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα ελαιολάδου χωρίς να αλλοιώνεται η ποιότητά του, με την χρήση μηχανικών και φυσικών μεθόδων ώστε να αποφευχθούν οι χημικές και ενζυμικές αντιδράσεις που μπορεί να μεταβάλλουν την σύσταση του ελαιολάδου.

Η συγκομιδή των καρπών γίνεται πριν την φυσική πτώση τους όταν δεν υπάρχουν πια στο δέντρο πράσινες ελιές, ίσως μερικές στο στάδιο αλλαγής χρώματος, όπου η βιοσύνθεση του ελαιολάδου έχει σταματήσει. Συνήθως η συγκομιδή γίνεται με το χέρι ή/ και με την χρήση δονητών ενώ σε ψηλότερα δέντρα μπορούν να τοποθετηθούν δίχτυα στο έδαφος και να συλλεχθούν οι καρποί από την φυσική τους πτώση [89]. Η μεταφορά των ελιών στα ελαιοτριβεία γίνεται σε πλαστικά τελάρα με ανοιχτό πλέγμα ώστε να επιτρέπουν την κυκλοφορία του αέρα και να αποτρέπουν την υπερθέρμανση που μπορεί να προκληθεί από την καταβολική δραστηριότητα των καρπών και την σύνθλιψή τους [90]. Ιδανικά, η εξαγωγή του ελαιολάδου πρέπει να γίνεται απευθείας μετά την συγκομιδή χωρίς να μεσολαβεί αποθήκευση των καρπών, διότι υποβαθμίζει ποιοτικά το ελαιόλαδο που παράγεται. Αυτό είναι πρακτικά ανέφικτο, επομένως η αποθήκευση των ελιών γίνεται κατά προτίμηση και πάλι σε πλαστικά τελάρα για το μικρότερο δυνατό χρονικό

διάστημα. Η τάση στην βιομηχανία προστάζει την μείωση του χρόνου αποθήκευσης, αυξάνοντας την χωρητικότητα των σπαστήρων και των φυγοκεντρικών διαχωριστήρων (decanter) [90].

Απομάκρυνση φύλλων, ξένων υλών και πλύσιμο

Το στάδιο αυτό είναι απαραίτητο ώστε να απομακρυνθούν όλες οι ξένες ύλες από τους καρπούς που θα μπορούσαν να βλάψουν τον εξοπλισμό του ελαιοτριβείου ή την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Ο ελαιόκαρπος τοποθετείται σε λεκάνη τροφοδοσίας και οδηγείται στο αποφυλλωτήριο με μεταφορική ταινία ή με αναβάτορα. Εκεί, μέσω ισχυρής ροής αέρα, τα φύλλα, τα κλαδιά, το χώμα και οι ξένες ύλες απομακρύνονται. Στην συνέχεια οι καρποί πλένονται με ρεύμα νερού το οποίο ανακυκλώνεται μετά από την φυγοκέντρωση και αναμιγνύεται με καθαρό νερό σε προκαθορισμένες αναλογίες. Οι κάδοι είναι εξοπλισμένοι με αναδευτήρες που ανακινούν τυχόν ακαθαρσίες μέσα από κόσκινα καθώς και με σύστημα έγχυσης αέρα για την δημιουργία αναταράξεων.

Η αποφύλλωση είναι πολύ σημαντικό στάδιο καθώς αν παραμείνουν τα φύλλα εμπλουτίζουν το παραγόμενο ελαιόλαδο με χλωροφύλλη. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, η χλωροφύλλη κατά την διάρκεια της αποθήκευσης και παρουσία φωτός επιταχύνει την οξειδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων και επιδρά αρνητικά στην γεύση του τελικού προϊόντος.

Άλεση των καρπών


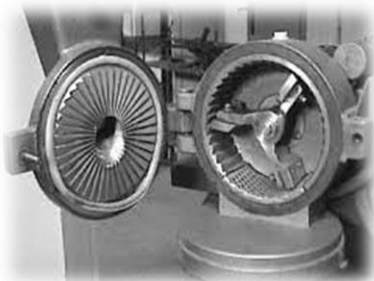
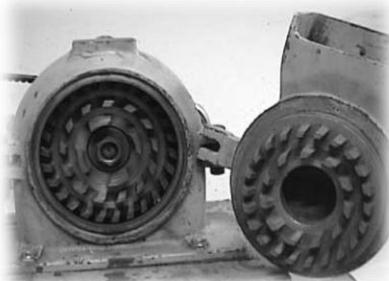
Μετά την απομάκρυνση των ξένων υλών και το πλύσιμο ακολουθεί η άλεση των καρπών ώστε να παραχθεί η ελαιόπαστα. Κατά την διαδικασία αυτή, τα κύτταρα των καρπών διαρρηγνύονται και τα σταγονίδια ελαίου απελευθερώνονται από την εσωτερική τους κοιλότητα. Η συνολική ποσότητα ελαίου που περιέχεται στον ελαιόκαρπο, δεν μπορεί να απελευθερωθεί, καθώς τα σταγονίδια περιβάλλονται από μια αμφότερική ψευδο-μεμβράνη, η οποία τείνει να διατηρεί το έλαιο σε κατάσταση γαλακτώματος. Η σταθερότητα του γαλακτώματος εξαρτάται από το μέγεθος των σταγονιδίων: όσο μικρότερα είναι, τόσο πιο σταθερά είναι [89]. Ακόμα, μικρή ποσότητα ελαιολάδου παραμένει παγιδευμένη στο κολλοειδές σύστημα που σχηματίζεται από τις πηκτίνες στην ελαιόπαστα.

Η σύνθλιψη της ελιάς πραγματοποιείται σε παραδοσιακούς ή μεταλλικούς πετρόμυλους ή με την χρήση σφυρόμυλων και σπαστήρων με αντίθετα περιστρεφόμενους οδοντωτούς δίσκους (

Πίνακας 3.1). Οι παραδοσιακοί πετρόμυλοι αποτελούνται από τρεις πέτρινους κυλίνδρους όπου κινούνται κυκλικά σε μια πλάκα γρανίτη και εκεί αλέθονται οι ελιές. Στους σφυρόμυλους, ο περιστρεφόμενος μεταλλικός ρότορας αποτελείται από τρεις ή τέσσερις λοβούς και συνθλίβει τις ελιές σε ένα σταθερό πλέγμα. Η διάμετρος των σπών του πλέγματος καθορίζει το πάχος της παραγόμενης ελαιόπαστας. Αντιθέτως, οι σπαστήρες με οδοντωτούς δίσκους συνθλίβουν τις ελιές ανάμεσα σε δύο δίσκους, έναν περιστρεφόμενο και έναν σταθερό. Οι σπαστήρες με σφυριά ή με δίσκους χρησιμοποιούνται πλέον ευρέως, λόγω της μεγαλύτερης απόδοσής τους, της συνεχούς τους λειτουργίας και λόγω του ότι συνδέονται πιο εύκολα με τις μηχανές μάλαξης. Παρ' όλα αυτά η άλεση της ελιάς σε ορισμένα παραδοσιακά ελαιοτριβεία πραγματοποιείται σε πετρόμυλους καθώς δεν αυξάνουν την θερμοκρασία της πάστας και παράγεται καλύτερης ποιότητας ελαιόλαδο.

Όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία [91, 92], όταν οι καρποί της ελιάς αλέθονται με την χρήση σφυρόμυλων, το ελαιόλαδο που παράγεται περιέχει υψηλότερα επίπεδα φαινολικών συστα-

Πίνακας 3.1: Κυριότεροι τύποι μύλων και σπαστήρων για την άλεση του ελαιοκάρπου [78, 80]

	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<p><i>Παραδοσιακός πετρόμυλος</i></p> 	<p>Προσαρμόζεται εύκολα, ανάλογα με το μέγεθος του καρπού</p> <p>Δεν διατρυπά την επιδερμίδα της ελιάς, απελευθερώνοντας λιγότερη χλωροφύλλη</p> <p>Σχηματίζονται μεγαλύτερα σταγονίδια ελαίου, μειώνοντας τον χρόνο μάλαξης</p> <p>Εκχυλίζονται λιγότερες φαινόλες επομένως το παραγόμενο ελαιόλαδο έχει λιγότερο πικρή γεύση</p> <p>Δεν ανεβάζει την θερμοκρασία της ελαιόπιαστας</p>	<p>Καταλαμβάνει μεγάλο όγκο και καθαρίζεται δύσκολα</p> <p>Χρονοβόρο και κοστοβόρο</p> <p>Μη συνεχής διαδικασία</p> <p>Το παραγόμενο ελαιόλαδο έχει χαμηλότερη συγκέντρωση σε φαινολικά συστατικά</p> <p>Χαμηλότερο χρόνο ζωής</p>
<p><i>Σφυρόμυλος</i></p> 	<p>Συνεχής διαδικασία</p> <p>Υψηλή απόδοση</p> <p>Ανθεκτικό σε υπολείμματα ξένων υλών</p> <p>Εκχυλίζονται περισσότερες φαινόλες στο παραγόμενο ελαιόλαδο, επομένως έχει αυξημένο χρόνο ζωής</p>	<p>Πιθανότητα σχηματισμού γαλακτώματος</p> <p>Φθορά των μεταλλικών τμημάτων</p> <p>Ανεβάζει την θερμοκρασία της ελαιόπιαστας</p> <p>Έντονη και πικρή γεύση του τελικού προϊόντος, λόγω του υψηλού επιπέδου των φαινολών</p>
<p><i>Με οδοντωτούς δίσκους</i></p> 	<p>Συνεχής διαδικασία</p> <p>Χαμηλό κόστος</p> <p>Ακριβής ρύθμιση του μεγέθους των θραυσμάτων της ελαιόπιαστας</p> <p>Υψηλή απόδοση</p>	<p>Πιθανότητα σχηματισμού γαλακτώματος</p> <p>Φθορά των μεταλλικών τμημάτων και ακριβή επισκευή και αντικατάσταση</p> <p>Έντονη, πικάντικη γεύση του τελικού προϊόντος</p> <p>Ανεβάζει την θερμοκρασία της ελαιόπιαστας</p>

τικών συγκριτικά με αυτό που παράγεται από τους πετρόμυλους, λόγω της εντονότερης διάτρησης της σάρκας της ελιάς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να έχει μεγαλύτερη οξειδωτική σταθερότητα και να δίνει στο ελαιόλαδο χαρακτηριστική πικρή και έντονη γεύση. Σε ποικιλίες ελιών, οι οποίες παράγουν ελαιόλαδα με μεγάλη συγκέντρωση φαινολών, χρησιμοποιούνται περισσότερο οι πετρόμυλοι ή οι σπαστήρες με τους περιστρεφόμενους οδοντωτούς δίσκους για το στάδιο της άλεσης, ενώ οι σφυρόμυλοι προτιμώνται στις ποικιλίες ελιών που παράγουν πιο ήπια

σε γεύση ελαιόλαδα με χαμηλή περιεκτικότητα σε φαινόλες και επομένως χαμηλότερο χρόνο ζωής [91]. Σύμφωνα με τους Di Gionavacchino κ.α. [76], η μέθοδος άλεσης που χρησιμοποιείται δεν επηρεάζει άλλες ποιοτικές παραμέτρους του ελαιολάδου όπως την ελεύθερη οξύτητα, τον αριθμό υπεροξειδίων, τις τιμές φασματοφωτομετρικής απορρόφησης και την οργανοληπτική του αξιολόγηση. Οι Caronio και Catalano [93], αξιολόγησαν την επίδραση της σύνθλιψης των ελιών με την χρήση σφυρόμυλο και σπαστήρα με οδοντωτούς δίσκους στην ποιότητα των ελαιολάδων που παράγονται. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι κατά την άλεση με σφυρόμυλο γίνεται πιο έντονος κατακερματισμός των πυρήνων των ελιών από τον σπαστήρα δίσκου, με αποτέλεσμα σημαντική αύξηση στην θερμοκρασία της ελαιόπαστας. Η αύξηση αυτή κατά την επεξεργασία της ελιάς, οδηγεί στην μείωση του χρόνου ζωής για τα έλαια που προκύπτουν, καθιστώντας τα πιο ευαίσθητα στην οξείδωση και επηρεάζει την ποιότητά τους.

Η εκτυρήνωση των καρπών πριν την επεξεργασία τους έχει προταθεί από αρκετούς ερευνητές [91, 94]. Η τεχνική αυτή, παρ' όλο που μειώνει την απόδοση, τελικά παράγει ελαιόλαδο πλούσιο σε φαινολικά συστατικά, καθώς η αφαίρεση των πυρήνων μειώνει την ενζυμική δράση των πολυφαινολοξειδασών (PPO) και των υπεροξειδασών (POD). Ωστόσο, υπάρχουν και άλλα προβλήματα που σχετίζονται με το κόστος και τα απαραίτητα μηχανήματα.

Μάλαξη της ελαιόπαστας

Το στάδιο της μάλαξης αποτελεί το πιο σημαντικό στάδιο της επεξεργασίας του ελαιολάδου. Τα σταγονίδια ελαίου στους καρπούς βρίσκονται κατά κύριο λόγο στα κύτταρα του μεσοκαρπίου της ελιάς, στα κενοτόπια και διασκορπισμένα στο κυτταρόπλασμα. Κατά την εξαγωγή του ελαιολάδου, τα σταγονίδια πρέπει να απελευθερωθούν από τους ιστούς και να συνενωθούν, ώστε να σχηματιστούν μεγαλύτερες ελαιοσταγόνες και να γίνει πιο εύκολα ο διαχωρισμός τους από την υδατική φάση. Κατά την διάρκεια της μάλαξης, η ελαιόπαστα υποβάλλεται σε αργή και συνεχής ζύμωση, με στόχο την διάσπαση των γαλακτωμάτων που σχηματίζονται κατά την άλεση και τη διευκόλυνση της επαρκούς συνένωσης των σταγονιδίων. Η ελεγχόμενη θέρμανση της ελαιόπαστας που συμβαίνει κατά την μάλαξη, είναι απαραίτητη καθώς βελτιώνει το ιξώδες του προϊόντος και διεγείρει την ενζυμική δραστηριότητα, με αποτέλεσμα να αυξάνει την απόδοση της παραγωγής ελαιολάδου από τους καρπούς [95]. Ο χρόνος ανάμιξης κυμαίνεται στα 30 – 45 λεπτά και η θερμοκρασία της πάστας δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 22 με 25 °C [90, 95].

Η μάλαξη πραγματοποιείται σε ανοξείδωτες δεξαμενές, ημικυλινδρικού ή ημισφαιρικού σχήματος, με διπλά τοιχώματα που θερμαίνονται μέσω κυκλοφορίας νερού (40-45 °C). Οι δεξαμενές είναι εξοπλισμένες με κάθετους ή οριζόντιους ανοξείδωτους περιστρεφόμενους έλικες με λεπίδες διάφορων σχημάτων και μεγεθών, που επιτυγχάνουν την ζύμωση της ελαιόπαστας με ταχύτητα 15-20 στροφές το λεπτό (rpm) [89]. Για την αποφυγή της οξείδωσης, οι μαλακτήρες είναι σχεδιασμένοι να λειτουργούν υπό ελαφριά πίεση αδρανούς αερίου (αζώτου).

Η ζύμωση της ελαιόπαστας είναι το στάδιο που καθορίζει την ισορροπία μεταξύ της ποιότητας και της ποσότητας του παραγόμενου ελαιολάδου. Η ισορροπία αυτή εύκολα διαταράσσεται, επηρεάζοντας τη βιοχημική σύσταση της ελαιόπαστας και κατ' επέκταση την γεύση, τον χρόνο ζωής και την θρεπτική αξία του ελαιολάδου. Οι κυριότερες παράμετροι που

μπορούν να ελεγχθούν και να επιδράσουν στην ποιότητα είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος μάλαξης. Η αύξηση των δύο αυτών παραμέτρων, μειώνει τα επίπεδα των σκεοϊριδοειδών ενώσεων και των φαινολικών αλκοολών στην ελαιόπαστα [95]. Αυτό οφείλεται στις οξειδωτικές αντιδράσεις οι οποίες καταλύονται από ενδογενείς οξειδοαναγωγάσες, όπως οι πολυφαινολοξειδάσες και οι υπεροξειδάσες, καθώς και στην κατανομή των πολικών φαινολών ουσιών στην υδατική και την λιπαρή φάση [96]. Σημαντική είναι και η επίδραση των συνθηκών μάλαξης στον σχηματισμό και στην αποδόμηση των φαινολικών συστατικών καθώς και στην σύσταση του πτητικού κλάσματος του ελαιολάδου. Η αύξηση των πτητικών αλκοολών, των ενώσεων C5, C6 και των καρβονυλικών ενώσεων ιδιαίτερα της εξανόλης, συμβάλλουν σημαντικά στην γεύση του ελαιολάδου και προκύπτουν από τον μεγαλύτερο χρόνο μάλαξης, ενώ υψηλότερες θερμοκρασίες μάλαξης οδηγούν σε σημαντική μείωση των C6 εστέρων και των C5 ενώσεων καθώς και σε συσσώρευση της εξανόλης και της *trans*-2-εξεν-1-όλης όπου θεωρείται ότι προκαλούν δυσάρεστες οσμές σε υψηλότερες συγκεντρώσεις [96]. Επομένως, για την παραγωγή ποιοτικού ελαιολάδου χωρίς να ελαττώνεται σημαντικά η απόδοση, συνιστώνται χαμηλές θερμοκρασίες και χρόνος διεργασίας μεταξύ 30 και 45 λεπτά.

Διαχωρισμός ελαιολάδου από την ελαιοζύμη

Μετά την μάλαξη, ο διαχωρισμός του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη επιτυγχάνεται με δύο τρόπους: με την κλασική μέθοδο πίεσης σε σύγχρονα υδραυλικά πιεστήρια είτε με την χρήση φυγοκεντρικών συστημάτων. Στα υδραυλικά πιεστήρια, όπως αναφέρεται από τον Di Giocacchino [90] η ελαιοζύμη που προκύπτει μετά την μάλαξη, τοποθετείται σε λεπτά στρώματα επάνω σε ελαιοδιαφράγματα, όπου με την σειρά τους μεταφέρονται σε ειδική λεκάνη φόρτωσης, η οποία φέρει στο κέντρο της έναν διάτρητο κύλινδρο, του οποίου η διάμετρος των οπών παίζει καθοριστικό ρόλο στον διαχωρισμό του ελαιολάδου. Ανά τρία με τέσσερα διαφράγματα με ελαιοζύμη, τοποθετείται ένα κενό διάφραγμα και ένας μεταλλικός δίσκος, ο οποίος εξασφαλίζει την ομοιομορφία στην κατανομή της ασκούμενης υδραυλικής πίεσης και έτσι επιτυγχάνεται καλύτερη εξαγωγή του ελαιολάδου. Τα ελαιοδιαφράγματα είναι κατασκευασμένα κυρίως από ίνες κοκκοφοίνικα ή πλαστικές ίνες, και βοηθούν στην καλύτερη διασπορά της ελαιοζύμης σε λεπτότερα στρώματα ενώ δρουν και ως διηθητικά μέσα, εμποδίζοντας το πέρασμα της στερεής φάσης. Η λεκάνη φόρτωσης τοποθετείται κάτω από την πρέσα που αποτελείται από ένα έμβολο διαμέτρου 35-40 εκ. και εφαρμόζει πίεση στην στοιβή. Η υγρή φάση, που περιλαμβάνει μέρος της ελαιόπαστας και μίγμα νερού-λαδιού συλλέγεται, ώστε να διαχωριστεί αργότερα το ελαιόλαδο με φυγοκέντρωση, σε κάθετο διαχωριστήρα περιστρεφόμενο με ταχύτητα 6500 στροφές το λεπτό.

Η χρήση των φυγοκεντρικών συστημάτων είναι μια σχετικά νέα μέθοδος για τον διαχωρισμό του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη. Ξεκίνησε να εφαρμόζεται το στα τέλη της δεκαετίας του 1980 και σήμερα είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη τεχνική διαχωρισμού, η οποία βασίζεται στην διαφορά της πυκνότητας των συστατικών της ελαιοζύμης (ελαιόλαδο, νερό και αδιάλυτα στερεά συστατικά). Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται σε οριζόντιες φυγόκεντρους (διαχωριστήρας, decanter) που αποτελούνται από ένα κυλινδρικό τύμπανο μέσα στο οποίο υπάρχει ένας περιστρεφόμενος κοχλίας με ελικοειδής λεπίδες. Το κυλινδρικό τύμπανο και ο κοχλίας, περιστρέφονται με μια μικρή διαφορά ταχύτητας που έχει ως αποτέλεσμα την μετακίνηση των

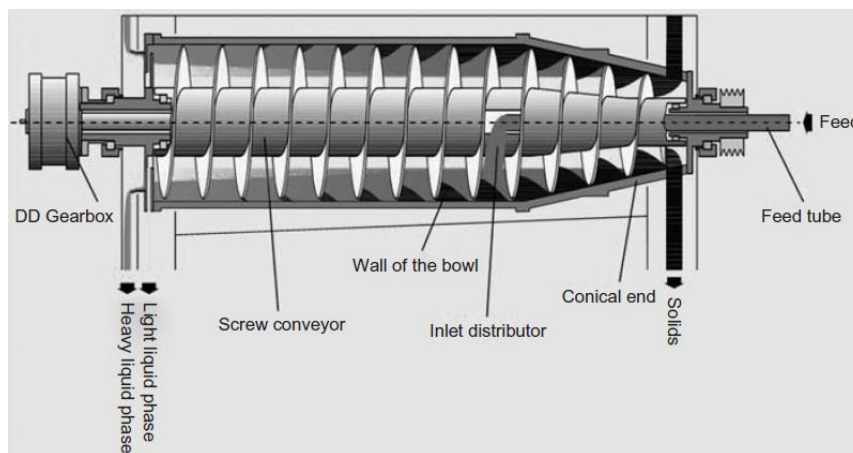
αδιάλυτων στερεών συστατικών στο ένα άκρο της φυγόκεντρου, ενώ η ελαιόπασσα (ελαιόλαδο και απόνερα) ωθούνται στο άλλο άκρο [97]. Τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της χρήσης φυγοκεντρικών συστημάτων συνοψίζονται παρακάτω, σύμφωνα με τον Kiritsakis, 1998 [32]:

- Η διαδικασία είναι συνεχής και αυτοματοποιημένη
- Τα μηχανήματα είναι κατασκευασμένα κυρίως από ανοξείδωτο ατσάλι, προστατεύοντας το ελαιόλαδο από πιθανές επιμολύνσεις
- Εφόσον δεν χρησιμοποιούνται ελαιοδιαφράγματα, μειώνεται ο κίνδυνος εμφάνισης οργανοληπτικών ελαττωμάτων στο ελαιόλαδο
- Βελτιώνεται σημαντικά η απόδοση της παραγωγής ελαιολάδου
- Παρ' όλα αυτά απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας και νερού, συνεπώς ένα μέρος των φαινολικών συστατικών χάνεται με τα υγρά απόβλητα
- Παράγεται μεγαλύτερος όγκος υγρών αποβλήτων, περίπου 50% παραπάνω από ότι στα υδραυλικά πιεστήρια

Τα φυγοκεντρικά συστήματα χωρίζονται σε διφασικά (ή οικολογικά) και τριφασικά, τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την ποιότητα και την σύνθεση των αποβλήτων που παράγουν.

Decanter τριών φάσεων

Κατά τον διαχωρισμό του ελαιολάδου με decanter τριών φάσεων (Σχήμα 3.2) έχει προστεθεί στην ελαιόπασσα νερό, η θερμοκρασία του οποίου δεν πρέπει να ξεπερνά τους 30 °C, και τελικά προκύπτει το ελαιόλαδο, τα υγρά απόβλητα και η ελαιοπυρήνη όπου αποτελείται από τα στερεά συστατικά του ελαιοκάρπου (πυρήνας, πούλπα κ.ο.κ).

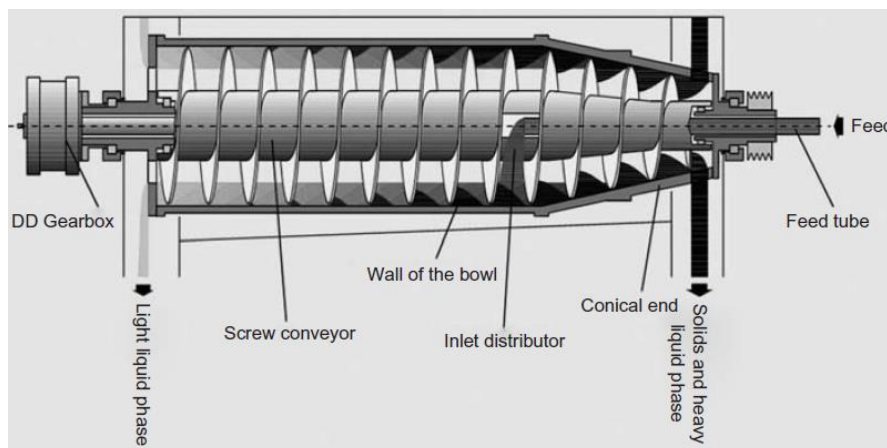


Σχήμα 3.2: Decanter τριών φάσεων [87]. Η «βαριά υδατική φάση» αντιστοιχεί στα υγρά απόβλητα ενώ η «ελαφριά υδατική φάση» στο ελαιόλαδο

Η ελαιοπυρήνη επεξεργάζεται περαιτέρω στα πυρηνελαιουργεία, για την παραγωγή πυρηνέλαιου και πυρηνόξυλου. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα αυτού του τρόπου διαχωρισμού, είναι η μεγάλη ποσότητα νερού που απαιτείται, επομένως η παραγωγή υγρών αποβλήτων που προκαλούν ρύπανση αλλά και απώλεια μέρους των φαινολικών συστατικών. Αυτό, οφείλεται στα φαινόμενα κατανομής (partitioning) μεταξύ δύο μη αναμίξιμων υγρών, καθώς οι πολυφαινόλες είναι διαλυτές και στην υδατική αλλά και στην λιπαρή φάση της ελαιοζύμης.

Decanter δύο φάσεων ή οικολογικά φυγοκεντρικά συστήματα

Σε αυτή την κατηγορία, η ελαιόπαστα διαχωρίζεται σε υγρή φάση, και σε στερεή φάση, που αποτελείται από τα στερεά του ελαιοκάρπου και τα φυτικά υγρά. Δεν απαιτεί την αραιώση της ελαιόπαστας στη φάση της μάλαξης με νερό. Συνεπώς, γίνεται μικρότερη κατανάλωση νερού και μικρότερη παραγωγή υγρών απόβλητων και τα ελαιόλαδα που παράγονται έχουν υψηλότερα επίπεδα σε φαινολικά συστατικά, γεγονός που τα καθιστά πιο ανθεκτικά στην οξείδωση. Παρ' όλα αυτά η υδαρής ελαιοπυρήνη που προκύπτει, παρουσιάζει ιδιαίτερη δυσκολία στην περαιτέρω επεξεργασία της (ξήρανση και εξαγωγή του πυρηνέλαιου με την χρήση διαλυτών [97]).



Σχήμα 3.3: Decanter δύο φάσεων [87]. Η «βαριά υδατική φάση» αντιστοιχεί στα υγρά απόβλητα ενώ η «ελαφριά υδατική φάση» στο ελαιόλαδο

Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται από διάφορες έρευνες που έχουν διεξαχθεί σε σχέση με την επίδραση του τρόπου διαχωρισμού του ελαιολάδου στην ποιότητά του. Οι Ranalli και Angerosa [98] σύγκριναν ελαιόλαδα που έχουν προκύψει από τριφασικά και διφασικά συστήματα διαχωρισμού, καταλήγοντας ότι η οξύτητα, ο αριθμός υπεροξειδίων και οι συντελεστές απόσβεσης K επηρεάστηκαν ελάχιστα από το σύστημα φυγοκέντρωσης που εφαρμόστηκε. Η κύρια διαφορά ήταν η συγκέντρωση των πολυφαινολών, όπου ήταν εμφανώς υψηλότερη στα ελαιόλαδα από το decanter δύο φάσεων. Ακόμα στα δείγματα αυτά, παρατηρήθηκαν καλύτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, με κυρίαρχα την πιο πικρή και πικάντικη γεύση. Αυτές οι γεύσεις έχουν συνδεθεί και από άλλους ερευνητές με την ύπαρξη μεγάλης ποσότητας φαινολικών συστατικών [99, 100]. Ακόμα, η ανθεκτικότητα στην οξείδωση ήταν μεγαλύτερη, επομένως μπορεί να υποθεθεί η θετική επίδραση της χρήσης διαφασικού συστήματος διαχωρισμού στον χρόνο ζωής του τελικού προϊόντος. Συνοψίζοντας, η επιλογή του τρόπου διαχωρισμού εξαρτάται από διάφορες συνθήκες (π.χ. την ποιότητα της πρώτης ύλης, τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος κ.α.).

Αποθήκευση ελαιολάδου

Το ελαιόλαδο που λαμβάνεται από την διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω είναι θολό, καθώς περιέχει μικρή ποσότητα φυτικών υγρών και σε μερικές περιπτώσεις στερεά συστατικά. Ο τελικός διαχωρισμός του ελαιολάδου γίνεται με τη χρήση κατακόρυφων φυγοκεντρικών

διαχωριστήρων (6500 -7000 στροφές/ λεπτό). Μετά το στάδιο αυτό, το ελαιόλαδο παραμένει θολό, λόγω του γαλακτώματος που σχηματίζεται από τα σταγονίδια της υδατικής φάσης.

Ακολουθεί αποθήκευση του ελαιολάδου μέχρι την εμφιάλωση και την συσκευασία. Η αποθήκευση γίνεται σε μεγάλες δεξαμενές από ανοξείδωτο ατσάλι και κωνικό πυθμένα, ενώ το ελαιόλαδο δεν πρέπει να έρχεται σε επαφή με πλαστικές επιφάνειες και με στιδήποτε μπορεί να προκαλέσει την αλλοίωση ή την ποιοτική υποβάθμισή του. Οι κύριες χημικές και βιοχημικές διεργασίες που είναι υπεύθυνες για την ποιοτική υποβάθμιση του ελαιολάδου είναι η υδρολυτική τάγγιση που οφείλεται σε ενζυμική δράση και η οξειδωτική τάγγιση που καταλύεται με την παρουσία οξυγόνου και ελευθέρων ριζών. Η υδρόλυση λαμβάνει χώρα κυρίως σε φρέσκα ελαιόλαδα που περιέχουν ακόμα τα φυτικά υγρά τους πριν την διαύγασή τους. Πιο συγκεκριμένα, η υδατική φάση περιέχει τις λιπάσες, ένζυμα που καταλύουν την υδρόλυση των τριακυλογλυκερολών σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, αυξάνοντας έτσι και την οξύτητα του ελαιολάδου [90]. Η οξειδωτική τάγγιση μπορεί να καθυστερήσει χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες τακτικές αλλά δεν μπορεί να αποφευχθεί. Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό της οξείδωσης είναι η σύσταση των λιπαρών οξέων του ελαιολάδου, η περιεκτικότητα σε φαινολικά συστατικά, το υλικό των δεξαμενών αποθήκευσης, η έκθεση στο φως, η θερμοκρασία αποθήκευσης και η επαφή με το οξυγόνο του αέρα [76].

Με την πάροδο του χρόνου, τα σταγονίδια της υδατικής φάσης με αργό ρυθμό καθιζάνουν στον πυθμένα της δεξαμενής, σχηματίζοντας ένα στρώμα αποτελούμενο από σάκχαρα, πρωτεΐνες και ένζυμα που προέρχονται από τον ελαιόκαρπο (μούργα). Αν το ελαιόλαδο παραμείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα με την μούργα του, μπορεί να αποκτήσει οργανοληπτικά ελαττώματα με χαρακτηριστική οσμή και γεύση μούργας και μουχλιασμένου. Ο διαχωρισμός της μούργας από το ελαιόλαδο γίνεται με διήθηση ή με απόχυση μετά από διάστημα 20 έως 30 ημερών. Για την καλύτερη διατήρηση, εμπορία και διακίνηση του ελαιολάδου ακολουθεί η εμφιάλωσή του.

Το στάδιο της αποθήκευσης είναι πολύ σημαντικό για την ποιότητα του ελαιολάδου, επομένως είναι πολύ σημαντικό να τηρούνται οι ορθές πρακτικές οι οποίες συνοψίζονται στα παρακάτω:

- Η αποθήκευση πρέπει να γίνεται αμέσως μετά την παραγωγή του ελαιολάδου.
- Η δεξαμενή αποθήκευσης πρέπει να είναι κατασκευασμένη από αδρανή υλικά, όπως το ανοξείδωτο ατσάλι ή το γυαλί.
- Το ελαιόλαδο δεν πρέπει να έρχεται σε επαφή με το φως και να αποθηκεύεται σε σταθερή θερμοκρασία (13-18 °C).
- Επίσης, πρέπει να αποθηκεύεται σε πληρωμένες δεξαμενές, ώστε ο ατμοσφαιρικός αέρας να αντιστοιχεί σε λιγότερο από το 3-4% του συνολικού όγκου. Αν η δεξαμενή δεν είναι γεμάτη με ελαιόλαδο, ο αέρας πρέπει να αντικαθίσταται από αδρανή αέρια, όπως το άζωτο.

4. Χημική ανάλυση ελαιολάδου

Το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο, είναι ένα πολύ ελκυστικό προϊόν, λόγω της μοναδικής του σύνθεσης και του ιδιαίτερου αρώματός του. Λόγω της μηχανικής εξαγωγής του από τον ελαιόκαρπο, διατηρεί τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του και μπορεί να καταναλωθεί χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Σε συνδυασμό με το αυξανόμενο ενδιαφέρον των καταναλωτών για τα πιθανά οφέλη του ελαιολάδου στην υγεία του ανθρώπου, επιλέγονται ελαιόλαδα υψηλής ποιότητας που διατηρούν αναλλοίωτο το άρωμά τους αλλά και τα συστατικά που προσδίδουν την χαρακτηριστική αυτή οσμή και γεύση του.

Λόγω της αυξανόμενης ζήτησής του σε συνδυασμό με το υψηλό κόστος παραγωγής του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου, γίνονται πολλές προσπάθειες ανάμιξης αλλά και ολικής αντικατάστασης του παρθένου ελαιολάδου αλλά και των εξευγενισμένων ελαιολάδων με φθηνότερα φυτικά έλαια όπως πυρηνέλαια και σπορέλαια. Η νοθεία των τροφίμων με φθηνότερα έλαια δεν αποτελεί μόνο οικονομική απάτη αλλά μπορεί να έχει σοβαρές επιπτώσεις για την υγεία των καταναλωτών. Επομένως, υπάρχει ανάγκη για την προστασία των καταναλωτών που θεσπίζεται μέσω αποτελεσματικών και σαφών κανονισμών που εξασφαλίζουν την ομοιομορφία των ορισμών, των κανόνων επισήμανσης, των μεθόδων ενόργανης ανάλυσης και των ορίων σε όλες τις χώρες.

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή (ΕΕ) και το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιοκομίας (ΙΟΚ) είναι οι οργανισμοί που θεσπίζουν πρότυπα για τα χαρακτηριστικά ποιότητας, καθαρότητας και ασφάλειας του ελαιολάδου. Η αξιολόγησή τους γίνεται με βάση αναλυτικά δεδομένα παραμέτρων που πρέπει να βρίσκονται εντός των τιμών που έχει καθορίσει η Ευρωπαϊκή Επιτροπή. Αυτά αναγράφονται στον Κατ' εξουσιοδότηση Κανονισμό 2022/2104, όπου αποτελεί συμπλήρωμα του Κανονισμού αριθ. 1308/2013 για τις προδιαγραφές εμπορίας του ελαιολάδου, και στον Εκτελεστικό Κανονισμό 2022/2105. Σύμφωνα με αυτούς, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ελαιολάδων και των πυρηνελαίων εναρμονίζονται με αυτά που περιλαμβάνει το Εμπορικό Πρότυπο του ΙΟΚ (International Olive Council Trade Standards, 2003).

4.1 Κατηγορίες ελαιολάδου και πυρηνέλαιου

Το ελαιόλαδο, ανάλογα με κάποια ποιοτικά χαρακτηριστικά του, χωρίζεται σε κατηγορίες, όπως ορίζονται από τον Κανονισμό (ΕΕ) αριθ. 2022/2014 (Παράρτημα Ι).

Ι. Παρθένα ελαιόλαδα

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει έλαια που λαμβάνονται από τον καρπό του ελαιόδεντρου (*Olea europaea* L.) με μηχανικές μεθόδους ή άλλες φυσικές επεξεργασίες σε συνθήκες που δεν προκαλούν αλλοιώσεις στην ποιότητά του. Τα παρθένα ελαιόλαδα χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

1. Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο: Παρθένο ελαιόλαδο του οποίου η οξύτητα, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει το 0,8% και του οποίου τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του να είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή.

2. Παρθένο ελαιόλαδο: Παρθένο ελαιόλαδο του οποίου η οξύτητα, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει το 2,0% και του οποίου τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του να είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή.
3. Μειονεκτικό ελαιόλαδο ή λαμπάντε: Παρθένο ελαιόλαδο του οποίου η οξύτητα, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, υπερβαίνει το 2,0%. Είναι ακατάλληλο για κατανάλωση και προορίζεται για ραφινάρισμα ή για βιομηχανική χρήση.

II. Εξευγενισμένο ελαιόλαδο ή ραφιναρισμένο

Ελαιόλαδο το οποίο παραλαμβάνεται έπειτα από εξευγενισμό παρθένων ελαιολάδων και του οποίου η οξύτητα, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει το 0,3% και του οποίου τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του να είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή

III. Σύνθετο ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξευγενισμένα και παρθένα ελαιόλαδα

Ελαιόλαδο που προκύπτει από ανάμιξη εξευγενισμένου ελαιολάδου και παρθένων ελαιολάδων (εκτός από ελαιόλαδο λαμπάντε), του οποίου η οξύτητα εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει το 1,0% και τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή.

Ως πυρηνέλαιο χαρακτηρίζεται το έλαιο που παραλήφθηκε από τον ελαιοπυρήνα με τη χρήση διαλυτών ή άλλων φυσικών διεργασιών. Το πυρηνέλαιο χωρίζεται στις κατηγορίες:

I. Ακατέργαστο πυρηνέλαιο

Έλαιο το οποίο εξάγεται από τον ελαιοπυρήνα ως υποπροϊόν της ελαιουργίας με την χρήση διαλύτη και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή. Είναι ακατάλληλο για κατανάλωση και πρέπει να υποστεί εξευγενισμό.

II. Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο

Έλαιο το οποίο λαμβάνεται έπειτα από τον εξευγενισμό του ακατέργαστου πυρηνέλαιου και του οποίου η οξύτητα, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει το 0,3% και του οποίου τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή.

III. Πυρηνέλαιο

Έλαιο που αποτελείται από μίγμα εξευγενισμένου πυρηνέλαιου και παρθένων ελαιολάδων (εκτός από ελαιόλαδο λαμπάντε) του οποίου η οξύτητα, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει το 1,0% και τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή.

4.2 Κριτήρια ποιότητας ελαιολάδου

Η ταξινόμηση του ελαιολάδου στις διάφορες ποιοτικές κατηγορίες που αναφέρθηκαν παραπάνω, γίνεται βάση συγκεκριμένων παραμέτρων. Αυτά τα κριτήρια καθορίζουν κυρίως την υδρολυτική και οξειδωτική κατάσταση του ελαιολάδου που διαμορφώνεται κατά την εξαγωγή του από τον ελαιοκάρπο και την αποθήκευσή του και μπορεί να είναι οργανοληπτικά ή φυσικοχημικά.

Η μέθοδος που εφαρμόζεται για την αξιολόγηση του παρθένου ελαιολάδου χρησιμοποιώντας τις ανθρώπινες αισθήσεις και την ταξινόμησή του ανάλογα με τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, περιγράφεται από τον IOC στην οδηγία COI/T.20/Doc. No. 15, ενώ οι ορισμοί και

το εύρος των αποτελεσμάτων δίνονται και στον Κατ' εξουσιοδότηση Κανονισμό (ΕΕ) 2022/2104, Παράρτημα II. Μία ομάδα 8-12 ατόμων, ειδικά εκπαιδευμένων να αναγνωρίζουν την ένταση των θετικών και αρνητικών οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του ελαιολάδου, δοκιμάζει τα δείγματα κάτω από ειδικά διαμορφωμένες συνθήκες. Χρησιμοποιώντας ειδικά διαμορφωμένο λεξιλόγιο, περιγράφει και καταγράφει σε ειδική φόρμα τις αισθήσεις που προκλήθηκαν κατά την δοκιμή καθώς και την έντασή τους σε μία κλίμακα από το ένα μέχρι το δέκα. Τα δεδομένα υποβάλλονται σε στατιστική επεξεργασία, και η κατηγορία του ελαιολάδου καθορίζεται από την διάμεσο του ελαττώματος με την μεγαλύτερη ένταση [54]. Για το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο, η διάμεσος του ελαττώματος πρέπει να είναι μηδέν και η διάμεσος του φρουτώδους μεγαλύτερη από το μηδέν.

Πίνακας 4.1: Επιτρεπόμενοι ισχυρισμοί υγείας για το ελαιόλαδο και οι συνθήκες εφαρμογής τους

Χημική ουσία	Ισχυρισμός Υγείας	Συνθήκες εφαρμογής ισχυρισμού
Πολυφαινόλες ελαιολάδου	Συμβάλλουν στην προστασία των λιπιδίων του αίματος από το οξειδωτικό στρες	Ο ισχυρισμός μπορεί να χρησιμοποιείται μόνο για το ελαιόλαδο το οποίο περιέχει τουλάχιστον 5 mg υδροξυτυροσόλης και παραγώγων της ανά 20 g ελαιολάδου. Για να χρησιμοποιηθεί ο ισχυρισμός αυτός, θα πρέπει να παρέχεται στον καταναλωτή η πληροφορία ότι τα ευεργετικά αποτελέσματα εξασφαλίζονται με την ημερήσια πρόσληψη 20 g.
Ελαϊκό οξύ	Η αντικατάσταση κορεσμένων λιπαρών από ακόρεστα στη διατροφή συμβάλλει στη διατήρηση των φυσιολογικών επιπέδων χοληστερόλης στο αίμα. Το ελαϊκό οξύ ανήκει στα ακόρεστα λιπαρά	Ο ισχυρισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για τρόφιμα που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ακόρεστα λιπαρά οξέα όπως αναφέρεται Παράρτημα του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1924/2006.
Βιταμίνη E	Συμβάλλει στην προστασία των κυττάρων από το οξειδωτικό στρες	Ο ισχυρισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για τρόφιμα που αποτελούν τουλάχιστον πηγή βιταμίνης E, όπως αναφέρεται στο Παράρτημα του κανονισμού 1924/2006.
Μονοακόρεστα και/ ή πολυακόρεστα λιπαρά οξέα	Η αντικατάσταση κορεσμένων λιπαρών από ακόρεστα στη διατροφή συμβάλλει στη διατήρηση των φυσιολογικών επιπέδων χοληστερόλης στο αίμα	Ο ισχυρισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για τρόφιμα που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε ακόρεστα λιπαρά οξέα όπως αναφέρεται Παράρτημα του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1924/2006.

Στον Πίνακα 4.2 συνοψίζονται τα φυσικοχημικά κριτήρια που περιλαμβάνονται στα διεθνή πρότυπα εμπορίας του ελαιολάδου και χρησιμοποιούνται για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό του. Εκτός από αυτά που αναφέρονται στα διεθνή πρότυπα, υπάρχουν και άλλα κριτήρια που

μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πλήρη αξιολόγηση της ποιότητας του ελαιολάδου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το προφίλ των πτητικών συστατικών του ελαιολάδου, όπου δίνει μια εικόνα για τον οργανοληπτικό του χαρακτήρα. Κάποια πτητικά συστατικά έχουν συσχετιστεί με θετική γεύση και άρωμα, μέσω στατιστικών μεθόδων [40, 74], ενώ άλλα με ελαττώματα, όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Ωστόσο, ο προσδιορισμός ορισμένων παραμέτρων είναι σημαντικός και για την διατροφική αξιολόγηση του ελαιολάδου. Πιο συγκεκριμένα, έχουν εκδοθεί ισχυρισμοί υγείας αναφορικά με τα φαινορικά συστατικά του ελαιολάδου, το ελαϊκό οξύ, την βιταμίνη E, και την σύσταση σε μονοακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα σύμφωνα με τον Κανονισμό (ΕΕ) αριθ. 432/2012. Συνολπτικά αναγράφονται στον Πίνακα 4.1. Οι ισχυρισμοί υγείας είναι ένα αξιόλογο εργαλείο που μπορεί να προσδώσει προστιθέμενη αξία στο ελαιόλαδο, καθώς έχει παρατηρηθεί τα τελευταία χρόνια αυξανόμενη ζήτηση στους καταναλωτές για υγιεινά τρόφιμα που προάγουν την ευεξία και το «ευ ζην». Ταυτόχρονα, προστατεύουν τους καταναλωτές από περιπτώσεις παραπλανητικής διαφήμισης, που στηρίζονται σε πληροφορίες σχετικά με την υγεία χωρίς επιστημονική βάση, και είναι ικανές να επηρεάσουν τις διατροφικές συνήθειές τους [101].

4.3 Κριτήρια καθαρότητας

Για την προστασία των καταναλωτών από φαινόμενα απάτης που αφορούν την νοθεία του ελαιολάδου με άλλα έλαια, φθηνότερα και κατώτερης ποιότητας, έχουν θεσπιστεί ορισμένα κριτήρια καθαρότητας (ή γνησιότητας). Αυτά μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες:

Ανίχνευση νοθείας με άλλα φυτικά έλαια

Οι χημικές κλάσεις του ελαιολάδου που επηρεάζονται από την βοτανική προέλευση του ελαίου είναι τα λιπαρά οξέα, οι τριακυλογλυκερόλες και οι στερόλες [54]. Η σύσταση των λιπαρών οξέων (IOC, COI/T.20/Doc. No 33) διαφέρει σημαντικά μεταξύ των βρώσιμων ελαίων. Το λινολενικό ($\leq 1,0\%$), το μυριστικό ($\leq 0,03\%$), το αραχιδονικό ($\leq 0,60\%$), το εικοσενοϊκό ($\leq 0,40\%$), το βεχενικό ($\leq 0,20\%$) και το ληγνοκηρικό οξύ ($\leq 0,20\%$), κυριαρχούν στα σπορέλαια και είναι σημαντικά στην ανίχνευση τυχόν προσθήκης τους στο ελαιόλαδο. Τα όρια των δευτερευόντων λιπαρών οξέων για το ελαιόλαδο, δεν είναι χρήσιμα αν η προσθήκη του σπορέλαιου δεν ξεπερνά το 5,0% [102]. Τα *trans*-λιπαρά οξέα, τα οποία συνπροσδιορίζονται με την μέθοδο που αναφέρθηκε παραπάνω, αποτελούν επίσης κριτήριο γνησιότητας καθώς απαντώνται σε φυτικά έλαια και σε έλαια που έχουν υποστεί εξευγενισμό.

Χαρακτηριστικό για το κάθε βοτανικό είδος είναι και το προφίλ των στερολών του. Επομένως, ο προσδιορισμός της σύστασης των στερολών (IOC: COI/T.20/Doc. No. 26) εφαρμόζεται ως ένα αξιόπιστο μέσο για την ανίχνευση της νοθείας με άλλα φυτικά έλαια. Κύρια στερόλη του ελαιολάδου είναι η β-σιτοστερόλη, ακολουθούμενη από την Δ5-αβεναστερόλη, την καμπεστερόλη και την στιγμαστερόλη. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο η συνολική περιεκτικότητα στερολών, η οποία δεν πρέπει να είναι μικρότερη από 1000 mg/kg, καθώς υποδηλώνει την αφαίρεσή τους προς απόκρυψη της νοθείας. Τα όρια για το ελαιόλαδο φαίνονται παρακάτω:

- Χοληστερόλη: δεν πρέπει να ξεπερνά το 0,5%. Μεγαλύτερα ποσοστά υποδεικνύουν ενδεχόμενη προσθήκη ζωικού λίπους ή φοινικελαίου

- Βρασικαστερόλη: δεν πρέπει να ξεπερνά το 0,1%. Αποτελεί ένδειξη προσθήκης ελαίων της οικογένειας Brassicaceae, όπως το κραμβέλαιο.
- Δ⁷-στιγμαστερόλη: δεν πρέπει να ξεπερνά το 0,5%. Αποτελεί ένδειξη παρουσίας ηλιελαίου
- Καμπεστερόλη: δεν πρέπει να ξεπερνά το 4,0%. Μεγαλύτερα ποσοστά υποδεικνύουν προσθήκη σογιέλαιου, ηλιέλαιου ή κραμβέλαιου
- Στιγμαστερόλη: αν υπάρχει σε μικρότερα επίπεδα από την καμπεστερόλη, αποτελεί ένδειξη προσθήκης σογιέλαιου
- Φαινόμενη β-σιτοστερόλη (το άθροισμα των Δ^{5,23}- και Δ^{5,24}-στιγμασταδιενολών, κλεροστερόλης, β-σιτοστερόλης, σιτοστανόλης και Δ⁵-αβεναστερόλης): πρέπει να αποτελεί το 93% του συνόλου των στερολών.

Ένα ακόμα χρήσιμο κριτήριο για την αξιολόγηση της γνησιότητας του ελαιολάδου, είναι η ταξινόμηση των τριακυλογλυκερολών με βάση τον Ισοδύναμο Αριθμό Ατόμων άνθρακα (ECN). Ο αριθμός αυτός ισούται με τον πραγματικό αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο των τριακυλογλυκερολών (χωρίς να υπολογίζονται τα άτομα άνθρακα που ανήκουν στο μόριο της γλυκερόλης) μείον το διπλάσιο του αριθμού των διπλών δεσμών. Το ελαιόλαδο είναι πλούσιο σε τριακυλογλυκερόλες με ECN 44, 46, 48 και 50, ενώ αυτές με ECN 40 και 42 βρίσκονται σε ίχνη.

Αποτελεσματικές πληροφορίες μπορούν να αντληθούν από την τιμή ΔECN₄₂, όπου είναι η διαφορά μεταξύ των πειραματικών τιμών ECN₄₂ που προσδιορίζονται με HPLC και της θεωρητικής τιμής ECN₄₂, η οποία υπολογίζεται βάσει της σύστασης σε λιπαρά οξέα. Τα παραπάνω περιγράφονται από τον IOC, COI/T.20/Doc. No. 20. Η τιμή του ΔECN₄₂ δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,2 για τα εξαιρετικά παρθένα και τα παρθένα ελαιόλαδα, το 0,3 για τα εξευγενισμένα ελαιόλαδα, το 0,5 για το εξευγενισμένο πυρηνέλαιο και το πυρηνέλαιο. Η τιμή ΔECN₄₂ είναι ένα πολύ χρήσιμο και αποτελεσματικό εργαλείο για την ανίχνευση της παρουσίας σπορέλαιων, πλούσια σε λινελαϊκό οξύ. Ωστόσο, τα θεσπισμένα όρια για την τιμή ΔECN₄₂ δεν επαρκούν για την ανίχνευση νοθείας σε ποσοστό χαμηλότερο ή ίσο με 5% έλαιο φουντουκιού, φυστικιού και σιναπέλαιου [102].

Τέλος, βασιζόμενες στο γεγονός ότι στα γνήσια ελαιόλαδα μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό κορεσμένων λιπαρών οξέων καταλαμβάνει τη θέση-2 στο μόριο της τριακυλογλυκερόλης ενώ στα εστεροποιημένα έλαια το ποσοστό αυτό είναι μεγαλύτερο, οι αρχές έχουν θεσπίσει όρια για τον προσδιορισμό κορεσμένων λιπαρών οξέων στη θέση-2 εκφρασμένα ως 2-μονοπαλμιτικό γλυκερύλιο (IOC, COI/T.20/Doc. No. 23).

Ανίχνευση νοθείας με πυρηνέλαια

Υψηλή περιεκτικότητα σε ερυθροδιόλη, ουβαόλη, κηρούς και αλειφατικές αλκοόλες εμφανίζονται σε έλαια που λαμβάνονται με την χρήση διαλυτών. Η ερυθροδιόλη και ουβαόλη είναι τριτερπενικές διακλοόλες, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, απομονώνονται και προσδιορίζονται μαζί με τις στερόλες. Το άθροισμά τους δεν πρέπει να ξεπερνά το 4,5% του συνόλου των στερολών, ενώ στα πυρηνέλαια μπορεί να φτάσει μέχρι και το 30%.

Στο ελαιόλαδο, βρίσκονται κυρίως οι κηροί που είναι εστέρες των ανώτερων αλκοολών με λιπαρά οξέα, με 36, 38, 40, 42, 44 και 46 άτομα άνθρακα. Καθώς συσσωρεύονται στην επιδερμίδα

των ελαιόκαρπων, υψηλότερες ποσότητες τους μπορούν να ανιχνευθούν στα πυρηνέλαια παρά στα ελαιόλαδα. Ο προσδιορισμός τους περιγράφεται από τον IOC: COI/T.20/Doc. No. 26. Τα όρια για να διασφαλιστεί η καθαρότητα του ελαιολάδου είναι 250 mg/kg για τα παρθένα ελαιόλαδα, 300 mg/kg για τα ελαιόλαδα λαμπάντε, 350 mg/kg για το ελαιόλαδο και τα εξευγενισμένα ελαιόλαδα. Περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 350 mg/kg υπάρχουν στα έλαια που δεν παραλαμβάνονται με πίεση αλλά εκχυλίζονται με διαλύτες. Αρκετές μελέτες έχουν αποδείξει ότι η περιεκτικότητα σε κηρούς αυξάνεται και κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης του ελαιολάδου [26, 53], λόγω της φυσικής εστεροποίησης των αλκοολών και των ελεύθερων λιπαρών οξέων.

Ανίχνευση νοθείας με εξευγενισμένα έλαια

Σημαντική παράμετρος για την αξιολόγηση της καθαρότητας του ελαιολάδου και την ανίχνευση νοθείας με εξευγενισμένα έλαια είναι η φασματοφωτομετρική εξέταση στο υπεριώδες, η οποία έχει αναφερθεί και στα κριτήρια ποιότητας. Χρησιμοποιείται η απορρόφηση στα 270 nm που οφείλεται στα συζυγή τριένια και ο συντελεστής ΔΚ. Παρόλα αυτά, ο προσδιορισμός των παραπάνω τιμών δεν είναι αρκετός για να διεξαχθεί ασφαλώς κάποιο συμπέρασμα για την ανάμιξη με εξευγενισμένα έλαια. Άλλες αναλύσεις, όπως ο προσδιορισμός των *trans* λιπαρών οξέων, προτείνονται για την απόδειξη αυτής της νοθείας [54].

Κατά τον εξευγενισμό του ελαιολάδου, με την άνοδο της θερμοκρασίας, παράγονται στεροειδείς υδρογονάνθρακες από την αφυδάτωση των στερολών, ιδιαίτερα το 3,5-στίγμασταδιένιο που προέρχεται από την αφυδάτωση της β-σιτοστερόλης. Θεωρείται από τα διεθνή πρότυπα ως δείκτης νοθείας του ελαιολάδου με εξευγενισμένα έλαια ή σπορέλαια και δεν πρέπει να ξεπερνά τα 0,15 mg/kg σε εξαιρετικό και σε παρθένο ελαιόλαδο και τα 0,5 mg/kg στο μειονεκτικό (IOC, COI/T.20/Doc. No. 11).

4.4 Κριτήρια ασφάλειας

Στην κατηγορία αυτή, ανήκουν διάφοροι μέθοδοι προσδιορισμού ενώσεων οι οποίες μπορεί να είναι επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία. Περιλαμβάνονται:

- Πηκτικοί αλογονωμένοι διαλύτες. Αποτελούν επιμολυντές και ανιχνεύονται σε ίχνη στο παρθένο ελαιόλαδο. Κύριοι διαλύτες που ανευρίσκονται είναι το χλωροφόρμιο και το τετραχλωροαιθυλένιο και μπορεί να προέρχονται από επιμόλυνση του νερού ή του εξοπλισμού του ελαιοτριβείου καθώς και ως υπολείμματα διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή του πυρηνέλαιου [103]. Η περιεκτικότητα κάθε αλογονωμένου διαλύτη δεν πρέπει να ξεπερνά το 0,1 mg/kg και η ανώτατη συνολική περιεκτικότητά τους ορίζεται σε 0,2 mg/kg (IOC, COI T20/Doc. No 8).
- Βαρέα μέταλλα. Τα διεθνή ευρωπαϊκά πρότυπα αφορούν την περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε μόλυβδο και αρσενικό η οποία δεν πρέπει να ξεπερνά το 0,1 mg/kg (IOC, COI/T.15/NC No 3/Revision 13. Προέρχονται κυρίως από εξωγενής παράγοντες όπως το νερό, το χώμα, το λίπασμα και τον μηχανολογικό εξοπλισμό.
- Πλαστικοποιητές. Η παρουσία τους οφείλεται στα φαινόμενα μετανάστευσης από τα υλικά συσκευασίας των πλαστικών περιεκτών (PVC: πολυβινυλοχλωρίδιο, PP: πολυπροπυλένιο, PE: πολυαιθυλένιο, PET: τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο) στο ελαιόλαδο [104].

Πίνακας 4.2: Κριτήρια ποιότητας ελαιολάδου

Παράμετρος	IOC	Μέθοδος προσδιορισμού	Όρια ελαιολάδου	Σχόλια
Ελεύθερη οξύτητα	COI/T.15/NC n.3 (2003)	Ογκομέτρηση ελεύθερων λιπαρών οξέων	Όπως αναφέρονται παραπάνω	Αντικατοπτρίζει τον βαθμό υδρόλυσης των TAG και την κατάσταση της υγείας του ελαιοκάρπου
Αριθμός Υπεροξειδίων	COI/T.20/Doc. No 35	Ιωδομετρική ογκομέτρηση (σε χιλιοστοϊσοδύναμα ενεργού οξυγόνου ανά κιλό ελαίου)	Παρθένο: <20 meqO ₂ /kg Ραφινέ: <5 meqO ₂ /kg Σύνθετο και πυρηνέλαιο: <15 meqO ₂ /kg	Εκτιμά τον βαθμό οξείδωσης του ελαιολάδου, προσδιορίζοντας το επίπεδο των υδροϋπεροξειδίων Εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με τις συνθήκες αποθήκευσης
Φασματοφωτομετρική εξέταση υπεριώδους	COI/T.20/Doc. No 19	Μέτρηση απορρόφησης στα 232 nm (K ₂₃₂)	Εξ. παρθένο: ≤2,50 Παρθένο: ≤2,60 Εξευγενισμένο: - Σύνθετο: -	Οφείλεται στα υδροϋπεροξειδία και στα συζυγή διένια. Αυξημένη τιμή K ₂₃₂ παρουσιάζουν τα οξειδωμένα ελαιόλαδα, καθώς η απορρόφηση αυξάνεται κατά την αποθήκευση
		Μέτρηση απορρόφησης στα 270 nm (K ₂₇₀)	Εξ. παρθένο: ≤0,22 Παρθένο: ≤0,25 Εξευγενισμένο: ≤1,10 Σύνθετο: ≤0,90	Οφείλεται σε καρβονυλικές ενώσεις, δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης αλλά και σε συζυγή τριένια τα οποία παράγονται κατά τον εξευγενισμό
		Δείκτης ΔΚ	Εξ. παρθένο: ≤0,01 Παρθένο: ≤0,01 Εξευγενισμένο: ≤0,16 Σύνθετο: ≤0,15	Ο δείκτης αυτός καθώς και ο K ₂₇₂ αποτελούν και δείκτες γνησιότητας σε παρθένα ελαιόλαδα νοθευμένα με εξευγενισμένο ελαιόλαδο ή σπορέλαιο
Κηροί, αιθυλεστέρες και μεθυλεστέρες ων λιπαρών οξέων	COI/T.20/Doc. No 33	Χρωματογραφία στήλης και αέρια χρωματογραφία	Εξ. παρθένο: Σ FAME + FAEE' ≤ 75 mg/kg ή 75 mg/kg < Σ FAME + FAEE ≤ 150 mg/kg και (FAEE/FAME) ≤ 1,5	Υψηλές τιμές αιθυλεστέρων οφείλονται σε κακής ποιότητας ελαιόλαδο ή ήπια απόσπηση. Επομένως αποτελεί και κριτήριο γνησιότητας

Πίνακας 4.2 (συνέχεια): Κριτήρια ποιότητας ελαιολάδου

Παράμετρος	IOC	Μέθοδος προσδιορισμού	Όρια ελαιολάδου	Σχόλια
Υγρασία και πιπτική ύλη	COI/T.15/NC No 3	Προσδιορίζεται η απώλεια μάζας μετά θέρμανση σε καθορισμένες συνθήκες	<i>Εξ. παρθένο:</i> ≤0,2% <i>Παρθένο:</i> ≤0,2% <i>Εξευγενισμένο:</i> ≤0,1% <i>Σύνθετο:</i> ≤0,1%	Αποτελεί δείκτη υδρόλυσης, επομένως και ελεύθερης οξύτητας του ελαιολάδου
Αδιάλυτες προσμίξεις σε πετρελαϊκό αιθέρα	COI/T.15/NC No 3	Πραγματοποιείται διάλυση του ελαιόλαδου σε πετρελαϊκό αιθέρα ή εξάνιο και φιλτράρισμα	<i>Εξ. παρθένο:</i> ≤0,1% <i>Παρθένο:</i> ≤0,1% <i>Εξευγενισμένο:</i> ≤0,05% <i>Σύνθετο:</i> <0,05%	Προσδιορίζονται προϊόντα πολυμερισμού των ακόρεστων λιπαρών οξέων, τριτερπενικά οξέα και οξυγονωμένα λιπαρά οξέα
Έγχνη μετάλλων (χαλκός και σίδηρος)	COI/T.15/NC No 3	Ατομική απορρόφηση	<i>Fe:</i> ≤3 ppm <i>Cu:</i> ≤0,1 ppm	Πρόερχονται κυρίως από εξωγενής παράγοντες όπως το χώμα, το λίπασμα και τον μηχανολογικό εξοπλισμό [54]. Σχετίζονται με την οξειδωτική σταθερότητα του ελαιολάδου
Ολικές φαινόλες	COI/T.20/Doc. No 29	Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης	-	Προσφέρουν οξειδωτική σταθερότητα στο ελαιόλαδο και ευεργετικές ιδιότητες στην ανθρώπινη υγεία.
α-τοκοφερόλη	COI/T.15/NC No 3	Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης κανονικής φάσης με ανιχνευτή φθορισμού	Συνήθεις τιμές: 100-300 ppm	Είναι συνυφασμένη με την οξειδωτική σταθερότητα του ελαιολάδου και η συγκέντρωσή της μειώνεται κατά την επεξεργασία.

¹FAME (fatty acid methyl esters, μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων) και FAEE (fatty acid ethyl esters, αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων)

4.5 Αυθεντικότητα ελαιολάδου και επιτραπέζιας ελιάς

Ένας προτεινόμενος ορισμός για την αυθεντικότητα των τροφίμων, έχει δοθεί από τον Lees το 1998 [105]: «Ένα προϊόν μπορεί να χαρακτηριστεί αυθεντικό, εφόσον περιγράφεται με ακρίβεια από την ετικέτα του και συμμορφώνεται με την ισχύουσα νομοθεσία στη χώρα όπου διατίθεται για αγορά ή πώληση». Αυθεντικό τρόφιμο είναι αυτό προέρχεται από μια συγκεκριμένη πηγή, (π.χ. μια συγκεκριμένη ποικιλία ελαιολάδου) η οποία πρέπει να ορίζεται σαφώς. Οι ορισμοί των διαφόρων κατηγοριών ελαιολάδου και πυρηνέλαιου, όπως αναφέρονται στο κεφάλαιο 4.1, είναι σαφείς και αυστηροί, καθώς προστατεύουν τον καταναλωτή κυρίως από φαινόμενα νοθείας και εσφαλμένης επισήμανσης που είναι άκρως σημαντικά λόγω των οικονομικών τους επιπτώσεων αλλά και των επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία. Το ελαιόλαδο, όντας ένα δημοφιλές προϊόν, λόγω της ποιότητάς του, της θρεπτικής του αξίας και του ιδιαίτερου οργανοληπτικού του χαρακτήρα, καθίσταται στόχος για την διεξαγωγή διάφορων μορφών απάτης.

Στον Πίνακα 4.3 αναφέρονται τα κυριότερα ζητήματα αυθεντικότητας που εντοπίζονται στο ελαιόλαδο, αποτελώντας πρόκληση για τις ρυθμιστικές αρχές και για τους ερευνητές [106].

Πίνακας 4.3: Ζητήματα αυθεντικότητας στο εξαιρετικό παρθένο και παρθένο ελαιόλαδο

Ζητήματα αυθεντικότητας	
Νοθεία	Προσθήκη σπορέλαιου στο ελαιόλαδο
	Προσθήκη εξευγενισμένου ελαιολάδου
	Προσθήκη ελαιολάδου κατώτερης κατηγορίας
Γεωγραφική προέλευση	Ανακριβής ετικέτα: Προσθήκη ελαιολάδου από διαφορετική γεωγραφική προέλευση
	Ιχνηλασιμότητα: Χαρακτηρισμός ΠΟΠ ¹ προϊόντων
Μέθοδος παραγωγής	Προσθήκη συμβατικού ελαιολάδου σε βιολογικό
Είδος ελαιολάδου	Χαρακτηρισμός ελαίων διαφορετικής βοτανικής προέλευσης
	Χαρακτηρισμός ελαιολάδων διαφορετικής ποικιλίας
Σύστημα εξαγωγής	Έλαια ψυχρής έκθλιψης ή εξαγωγής με χρήση διαλυτών
	Χαρακτηρισμός ελαιολάδου από διφασικό σύστημα φυγοκέντρησης

¹Προϊόντα προστατευόμενης ονομασίας προέλευσης

Προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι οι καταναλωτές δεν παραπλανούνται, ο κατ' εξουσιοδότηση Κανονισμός (ΕΕ) 2022/2104 της επιτροπής που αφορά τις προδιαγραφές εμπορίας του ελαιολάδου, ορίζει ακριβώς τι πρέπει να αναγράφεται στην επισήμανση της συσκευασίας. Ο κανονισμός αυτός υποχρεώνει τους παραγωγούς να δηλώνουν στην ετικέτα, με τρόπο ευκρινή και ανεξίτηλο, την επωνυμία, την κατηγορία του ελαίου, τις ειδικές συνθήκες αποθήκευσης, τον τόπο καταγωγής και τον αριθμό μονάδας συσκευασίας για την ιχνηλασιμότητα. Ωστόσο, ο κανονισμός δεν καθορίζει τις αναλυτικές τεχνικές για τον έλεγχο της συμμόρφωσης της δηλωθείσας επισήμανσης. Και άλλοι φορείς όπως η Ευρωπαϊκή Υπηρεσία Καταπολέμησης της Απάτης (European anti-fraud office – OLAF) και το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιοκομίας (IOC) συμμετέχουν

ενεργά στον καθορισμό μέτρων που αποσκοπούν στον περιορισμό κάθε ανεξέλεγκτης διανομής νοθευμένου ελαιολάδου στην αγορά, ορισμένα από τα οποία έχουν αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Παρόλα αυτά, απαιτούνται σημαντικές επενδύσεις και ταχείς ρυθμοί έρευνας για την τελειοποίηση μεθόδων αλλά και την ανάπτυξη νέων, για την ανίχνευση αθέμιτων πρακτικών κατά την εμπορία του ελαιολάδου [107]. Ως εκ τούτου, η αυθεντικότητα είναι μια παράμετρος που έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών για την ανάπτυξη αξιόπιστων και αποτελεσματικών μεθόδων για την διασφάλισή της.

Τα γενετικά χαρακτηριστικά κάθε ποικιλίας ελιάς, σε συνδυασμό με έναν μεγάλο αριθμό παραγόντων, όπως είναι οι κλιματικές συνθήκες, οι γεωργικές πρακτικές που εφαρμόζονται, το στάδιο ωρίμανσης, η περίοδος της συγκομιδής, η εξαγωγή και η τεχνολογία επεξεργασίας του ελαιολάδου, συνδέονται στενά με την ποιότητά του και τη χημική του σύνθεση [11, 15], ενώ ταυτόχρονα καθορίζουν τα χαρακτηριστικά των προϊόντων κορυφαίας ποιότητας με γεωγραφικές ενδείξεις (όπως τα προϊόντα Προστατευόμενης Γεωγραφικής Ένδειξης, ΠΠΕ) και μονοποικιλιακές πιστοποιήσεις. Για τον λόγο αυτό, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την εύρεση κατάλληλων αναλυτικών προσεγγίσεων, με την χρήση παραδοσιακών αναλυτικών τεχνικών συνδυασμένων με στατιστικές χημειομετρικές μεθόδους επεξεργασίας δεδομένων, για την εύρεση χρήσιμων δεικτών και για την διαφοροποίηση των παρθένων ελαιολάδων ανάλογα με την ποικιλία τους και τη γεωγραφική τους προέλευση [108, 109].

Οι αναλυτικές προσεγγίσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ανήκουν σε τρεις βασικές στρατηγικές, όπως αναφέρεται από τους Bajoub κ.α. [110]:

- Στοχευμένη ανάλυση: Βασίζεται στον ποσοτικό προσδιορισμό συγκεκριμένων συστατικών και στην συσχέτιση των δεδομένων αυτών με την γεωγραφική ή/και την βοτανική προέλευση των δειγμάτων.
- Ανάλυση προφίλ (profiling approaches): Περιλαμβάνει τον ποιοτικό ή/και ποσοτικό προσδιορισμό ενός μεγαλύτερου συνόλου ενώσεων που σχετίζονται μεταξύ τους χημικά ή/και μέσω της βιοσύνθετικής τους οδού.
- Μη στοχευμένη ανάλυση: Εστιάζει στην ανίχνευση όσο το δυνατόν περισσότερων ενώσεων, ώστε να διερευνηθούν μοτίβα και να εντοπιστούν δείκτες που διαφοροποιούν τα δείγματα με βάση την ποικιλία και την τοποθεσία προέλευσης.

Ανεξάρτητα από την χρησιμοποιούμενη προσέγγιση, ακολουθεί η κατασκευή χημειομετρικών μοντέλων με την χρήση μεθόδων πολυμεταβλητής ανάλυσης ώστε να επιτευχθεί η κατηγοριοποίηση των δειγμάτων. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στην χημειομετρία χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Στις μη επιβλεπόμενες (unsupervised), όπου δεν περιλαμβάνεται στο μοντέλο καμία πληροφορία για την αρχική κατάταξη των δειγμάτων και στις επιβλεπόμενες (supervised), όπου συνυπολογίζεται εκ των προτέρων η κατηγορία στην οποία ανήκει το κάθε δείγμα. Παρακάτω αναφέρονται οι κυριότερες που έχουν χρησιμοποιηθεί από διάφορους ερευνητές για την διασφάλιση της αυθεντικότητας του ελαιολάδου.

Η Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (Principal Component Analysis, PCA), είναι μια μη επιβλεπόμενη μέθοδος όπου μια ομάδα συσχετιζόμενων μεταβλητών μπορεί να μετατραπεί σε μια

ομάδα νέων τιμών, μη συσχετιζόμενων που καλούνται κύριες συνιστώσες (Principal Components, PC) και περιγράφουν την μέγιστη δυνατή μεταβλητότητα των αρχικών μεταβλητών [111]. Η πρώτη συνιστώσα επεξηγεί τη μέγιστη δυνατή διακύμανση των αρχικών μεταβλητών, η δεύτερη ένα σημαντικό μέρος της κ.ο.κ. Στην ουσία μετατρέπει ένα πολυπαραγοντικό σύνολο δεδομένων σε ένα μικρότερο, με λίγες συνιστώσες. Χρησιμοποιείται κυρίως για την οπτική αναπαράσταση μοτίβων που σχηματίζονται μέσω της συσχέτισης των μεταβλητών.

Η Γραμμική Διακριτική Ανάλυση (Linear Discriminant Analysis, LDA) ανήκει σε ένα σύνολο στατιστικών μεθόδων που καλούνται μέθοδοι αναγνώρισης προτύπων (pattern recognition) και εφαρμόζονται για την πρόβλεψη κατάταξης άγνωστων δειγμάτων [111]. Η Ανάλυση Μερικών Ελαχίστων Τετραγώνων - Διακριτική Ανάλυση (Partial Least Squares - Discriminant Analysis, PLS-DA), όπως και η LDA στοχεύει στην βελτιστοποίηση του διαχωρισμού μεταξύ διαφορετικών κλάσεων που χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένες μεταβλητές. Είναι μια επιβλεπόμενη μέθοδος και ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω του υπολογισμού της συνδιακύμανσης (μέτρο βαθμού συσχέτισης δύο μεταβλητών) των αρχικών μεταβλητών (X) και της κάθε κατηγορίας (Y). Η μέθοδος PLS-DA, χρησιμοποιεί τεχνικές παλινδρόμησης (μοντελοποίηση της σχέσης μιας εξαρτημένης και μιας ανεξάρτητης μεταβλητής) για να εξάγει μέσω γραμμικών συνδυασμών των αρχικών μεταβλητών, πληροφορίες που μπορεί να προβλέψουν την ένταξή της σε κάποια κατηγορία [112]. Η μέθοδος αυτή είναι χρήσιμη όταν πρέπει να αναλυθεί μεγάλος αριθμός ανεξάρτητων μεταβλητών.

Πράγματι, ανατρέχοντας στην βιβλιογραφία, μπορεί κανείς να βρει αρκετές μελέτες για την ανάπτυξη χημειομετρικών μοντέλων για την διάκριση των ελαιολάδων ανάλογα με την γεωγραφική τους προέλευση και την ποικιλία τους, με βάση διάφορες χημικές ενώσεις. Πιο συγκεκριμένα, η σύσταση των λιπαρών οξέων [113–115] και το περιεχόμενο τριακυλογλυκερολών [24, 116] έχουν αποδειχθεί χρήσιμοι παράγοντες. Ακόμα, έχει διαπιστωθεί ότι το περιεχόμενο των στερολών, των φαινολικών ενώσεων και των τερπενοειδών ουσιών [24, 117] διαφέρει ανάλογα με την τοποθεσία προέλευσης, το έτος παραγωγής και το στάδιο ωρίμανσης. Έρευνες έχουν διεξαχθεί και για άλλα βιοδραστικά συστατικά του ελαιολάδου, όπως το σκουαλένιο και οι τοκοφερόλες, όπου η μεταβλητότητά τους μπορεί να επεξηγηθεί από τον γενετικό παράγοντα και στην περίπτωση των τοκοφερολών από τη γεωγραφική προέλευση [118–121].

Σχετικά με την προσέγγιση της μη στοχευμένης ανάλυσης, υπάρχουν ενδιαφέροντα παραδείγματα που βασίζονται στην χρήση τεχνικών διαχωρισμού συνδυασμένες με φασματομετρία μάζας [122, 123], φασματοσκοπικών τεχνικών [124, 125] και NMR [126, 127], γονιδιωματικής ανάλυσης [128], ηλεκτρονικής μύτης [129, 130]. Σε όλες τις έρευνες που αναφέρθηκαν, τα δεδομένα επεξεργάστηκαν με διαφορετικές στατιστικές μεθόδους, κατέληξαν όμως στον επιτυχή διαχωρισμό των δειγμάτων ελαιολάδου ανάλογα με τον τόπο προέλευσής τους και την ποικιλία τους. Αρκετές είναι και οι έρευνες που έχουν επικεντρωθεί στη χρήση της μεταβολομικής σε συνδυασμό με πολυμεταβλητή ανάλυση [131–134].

Πολύ σημαντικό εργαλείο για την αυθεντικότητα του ελαιολάδου, έχει αποδειχθεί η ανάλυση των πτητικών συστατικών [15, 135, 136] όπου παρέχει ικανοποιητική ταξινόμηση των ελαιολάδων ανάλογα με τη γεωγραφική προέλευση και την ποικιλία. Η εφαρμογή της

χημειομετρίας για τον χαρακτηρισμό και την πιστοποίηση των εξαιρετικά παρθένων ελαιολάδων, χρησιμοποιώντας δεδομένα από το πτητικό του κλάσμα είναι αρκετά συνηθισμένη στη βιβλιογραφία [110, 131, 137, 138]. Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών, η μικροεκχύλιση στερεής φάσης από τον υπερκείμενο αέριο χώρο (HS-SPME) σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία - φασματομετρία μαζών (GC-MS) είναι πιο ευαίσθητη, γρήγορη, πλήρως αυτοματοποιημένη και απαιτεί λιγότερο κόστος, παρέχοντας τα πλεονεκτήματα μιας μη-στοχευμένης προσέγγισης [138]. Για να αξιοποιηθούν οι μεγάλες ποσότητες δεδομένων που παράγονται από τον προσδιορισμό του προφίλ των πτητικών συστατικών του ελαιολάδου, απαιτούνται εργαλεία χημειομετρίας. Η PCA, η LDA, η PLS-DA [137] καθώς και η Ορθογώνια PLS-DA (OPLS-DA) [139] χρησιμοποιούνται ευρέως.

Αρκετοί ερευνητές έχουν εξετάσει την διάκριση του ελαιολάδου βάσει του πτητικού τους προφίλ, σε δείγματα που προέρχονται από την Ισπανία [140–142], την Ιταλία [59, 137], την Τυνησία [143] και την Ελλάδα [15, 135, 144]. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι πολλά υποσχόμενα όσον αφορά την αξιολόγηση των ελαιολάδων σύμφωνα με την ποικιλία και την γεωγραφική τους προέλευση. Ωστόσο, λίγες είναι αυτές οι μελέτες [145–147] που αναφέρουν τη χρήση της μεθόδου ROC (Receiver Operating Characteristic), η οποία θεωρείται μια αξιόπιστη και αποτελεσματική μέθοδος για την επιλογή δεικτών [148].

Το ζήτημα της αυθεντικότητας είναι πολύ σημαντικό και όσον αφορά τις επιτραπέζιες ελιές. Σύμφωνα με τον Κανονισμό (ΕΕ) 1151/2012 του Ευρωπαϊκού κοινοβουλίου και του συμβουλίου για τα συστήματα ποιότητας των γεωργικών προϊόντων και τροφίμων, η ΕΕ έχει θεσπίσει ένα σύνολο κανόνων για την καταχώρηση των προϊόντων ως ΠΟΠ (Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης) και ΠΓΕ (Προστατευόμενη Γεωγραφική Ένδειξη). Οι βρώσιμες ελιές που ανήκουν στις παραπάνω κατηγορίες, μπορούν να αποτελέσουν στόχο για την διεξαγωγή απάτης, καθώς έχουν υψηλή προστιθέμενη αξία, σε σχέση με τα υπόλοιπα του εμπορίου. Η πιο δημοφιλής Ελληνική ποικιλία, η ποικιλία Καλαμών, έχει καταγραφεί στην λίστα των ΠΟΠ προϊόντων από την ΕΕ από το 1994 (Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1107/96) για ελιές της συγκεκριμένης ποικιλίας που παράγονται στην Μεσσηνία. Επομένως, υπάρχει μια αναδυόμενη ανάγκη για την ανάπτυξη εργαλείων πιστοποίησης των ισχυρισμών της ετικέτας, που αναδεικνύουν την υψηλή διατροφική αξία των προϊόντων και ενισχύουν την Ελληνική οικονομία.

Για τον προσδιορισμό δεικτών σε δείγματα επιτραπέζιας ελιάς, πληθώρα μεθόδων έχουν εφαρμοστεί. Ενδεικτικά, αφορούν τεχνικές που βασίζονται στην αλυσιδωτή αντίδραση της πολυμεράσης (PCR) [149], στην φασματοσκοπία NMR [150], στον χρωματογραφικό διαχωρισμό σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας [151–153] και στην φασματοσκοπία υπεριώδους (UV) κυρίως κατά τον προσδιορισμό του ολικού φαινολικού κλάσματος και της αντιοξειδωτικής ικανότητας [154]. Τα φαινολικά συστατικά, που προσδιορίζονται με την μέθοδο Folin-Ciocalteu, έχουν αποδειχθεί χρήσιμες μεταβλητές για την διάκριση των ελιών με βάση την ποικιλία και την γεωγραφική τους προέλευση [86, 155, 156]. Τα τελευταία χρόνια, έχει έρθει στο προσκήνιο, η μη στοχευμένη προσέγγιση μέσω της ανάπτυξης μεθόδων φασματομετρίας μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας (HRMS) [131, 157, 158].

Η ανάλυση των πτητικών συστατικών έχει φανεί χρήσιμη και για την αξιολόγηση της αυθεντικότητας των επιτραπέζιων ελιών. Έρευνες έχουν διεξαχθεί για τον προσδιορισμό των πτητικών ενώσεων που περιέχονται στην άλμη βιομηχανικά ζυμωμένων πράσινων ελιών από διάφορες ισπανικές ποικιλίες [159], για τον εντοπισμό των πτητικών ενώσεων σε μαροκινές πράσινες ελιές [160], για τη σύγκριση της ζύμωσης μετά από εμβολιασμό και της αυθόρμητης ζύμωσης των πράσινων ελιών της ποικιλίας Κονσερβολιάς [140], των μαύρων ελιών [161], των πράσινων ελιών της ποικιλίας Χαλκιδικής [162], των ελιών Moresca και Καλαμών [71], και για τη σύγκριση των πτητικών συστατικών στις πράσινες ελιές ισπανικού, ελληνικού και τύπου Castelvetro της ποικιλίας Nocellara del Belice [61].

Την τελευταία δεκαετία, η ίδια τεχνική που έχει εφαρμοστεί για τα ελαιόλαδα (HS-SPME/GC-MS) έχει εφαρμοστεί και από πολλούς ερευνητές για να μελετήσουν το πτητικό κλάσμα των επιτραπέζιων ελιών. Συνολικά έχουν αναγνωρισθεί 42 πτητικές ενώσεις σε διάφορες πορτογαλικές ποικιλίες ελιάς (cv. Cobrancosa, Madural, Negrinha de Freixo, Santullhana και Verdeal Transmontana). Με τη χρήση πολυμεταβλητής ανάλυσης (PCA), οι ποικιλίες διαχωρίστηκαν με βάση το προφίλ του πτητικού τους κλάσματος [163]. Με παρόμοιο τρόπο, οι Aronte κ.α. [164] έδειξαν ότι η σύσταση των πτητικών ενώσεων Σικελιανών ελιών, εξαρτάται τόσο από την ποικιλία τους όσο και από την περίοδο παραμονής τους στην άλμη. Όσον αφορά τις μαύρες ελιές φυσικής ωρίμανσης (τύπου Καλιφόρνιας), έχει αποδειχθεί η επίδραση της ποικιλίας (Manzanilla, Hojiblanca), της γεωγραφικής προέλευσης και του χρόνου αποθήκευσης [153, 165, 166]. Ακόμα, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες σε πράσινες ελιές Ισπανικού τύπου διάφορες ισπανικές ποικιλίες (Manzanilla, Gordal, Hojiblanca), που αφορούν την πτητική τους σύνθεση [167–172]. Ωστόσο, λίγες από αυτές [167, 173] έχουν επικεντρωθεί στην διάκριση των ποικιλιών και της γεωγραφικής προέλευσης σύμφωνα με τα πτητικά συστατικά. Εντοπίστηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων της ποικιλίας Gordal και των ποικιλιών Manzanilla και Hojiblanca, γεγονός που αποδείχθηκε στατιστικά με την χρήση της στατιστικής ανάλυσης PCA. Παρόλα αυτά, όσον αφορά την τοποθεσία όπου καλλιεργήθηκαν οι ελιές δεν φάνηκε σαφής διαχωρισμός [173].

Έρευνες για την σύσταση των πτητικών συστατικών επιτραπέζιων ελιών από ελληνικές ποικιλίες δεν υπάρχουν πολλές στη βιβλιογραφία. Οι Bleve κ.α [174] μελέτησαν μαύρες ελιές ελληνικού τύπου της ποικιλίας Καλαμών και Κονσερβολιάς. Παρακολούθησαν, μεταξύ άλλων παραμέτρων, την εξέλιξη των πτητικών ενώσεων ώστε να προσδιορίσουν χημικούς δείκτες για τη διαδικασία της ζύμωσης. Οι Chytiri κ.α [175] μελέτησαν την επίδραση διαφορετικού είδους εμβολιασμού, και επέλεξαν ως εναρκτήριες τις ελληνικές ποικιλίες που αναφέρθηκαν. Κενό στην βιβλιογραφία υπάρχει για το προφίλ των πτητικών συστατικών των πράσινων επιτραπέζιων ελιών της ποικιλίας Χαλκιδικής.

Εν κατακλείδι, ο έλεγχος της ποιότητας και της αυθεντικότητας του ελαιολάδου και της επιτραπέζιας ελιάς είναι πρωταρχικής σημασίας για τις αρχές και τους παραγωγούς, καθώς ολόένα και αυξάνεται η ζήτηση των καταναλωτών για προϊόντα υψηλής ποιότητας που προέρχονται από συγκεκριμένη περιοχή και ποικιλία (προϊόντα ΠΟΠ και ΠΓΕ). Κάνοντας μια ανασκόπηση στην βιβλιογραφία για να διερευνηθεί η συμβολή διάφορων αναλυτικών και χημειομετρικών μεθόδων για τη διασφάλιση της αυθεντικότητας, γίνεται εύκολα κατανοητό ότι είναι ένα πολύ δύσκολο

εγχείρημα, καθώς η σύσταση των προϊόντων αυτών είναι πολύ σύνθετη και μεταβάλλεται από πολλούς εξωγενείς και ενδογενείς παράγοντες. Τρία βασικά προβλήματα μπορούν να εντοπιστούν στις έρευνες που μελετήθηκαν:

- Ο περιορισμένος αριθμός δειγμάτων που προέρχονται από μικρό αριθμό ποικιλιών και γεωγραφικών περιοχών.
- Κάποιες από τις προτεινόμενες μεθόδους, ακόμη κι αν αποδείχθηκαν πολύ χρήσιμες, είναι αρκετά δαπανηρές και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αναλύσεις ρουτίνας.
- Η δειγματοληψία του ελαιολάδου και της επιτραπέζιας ελιάς για να μελετηθεί ένας συγκεκριμένος παράγοντας (π.χ βοτανική και γεωγραφική προέλευση) είναι από τα πιο σημαντικά βήματα αλλά αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες δυσκολίες. Στόχος είναι να μπορέσει να εξαλειφθεί η μεταβλητότητα που οφείλεται σε τρίτους παράγοντες.

Επομένως, κρίνεται απαραίτητος ο περαιτέρω σχεδιασμός και η έρευνα που θα στοχεύει στην συλλογή πιο αντιπροσωπευτικού αριθμού δειγμάτων και στην εφαρμογή αναλυτικών τεχνικών μικρού κόστους. Ακόμα, θα μπορούσαν να εντοπιστούν ενώσεις ή/και μεταβολίτες οι οποίοι επηρεάζονται λιγότερο από τις αγρονομικές και κλιματικές συνθήκες που επικρατούν.

ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η παρούσα μελέτη επικεντρώνεται στην ανάδειξη του υλικού πολιτισμού της Μεσογείου, καθώς το ελαιόλαδο και η επιτραπέζια ελιά αποτελούν την κύρια πηγή λιπαρών οξέων της Μεσογειακής διατροφής, με κύριο σκοπό να ενισχύσει την προστιθέμενη αξία τους. Για την χώρα μας, το ελαιόλαδο έχει χαρακτηριστεί ως ένα εμβληματικό προϊόν έχοντας τεράστια διατροφική, οικονομική και πολιτισμική αξία. Είναι εμφανές ότι η διασφάλιση της ποιότητας και της αυθεντικότητας των προϊόντων αυτών αποτελεί μια κρίσιμη πτυχή της εθνικής μας οικονομίας, με το ελαιόλαδο να βρίσκεται στην κορυφή της λίστας των προϊόντων με παραβατικότητα σε θέματα νοθείας και αυθεντικότητας.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ), τα τελευταία χρόνια, έχει θεσπίσει πολλούς κανονισμούς για τον έλεγχο της αυθεντικότητας των τροφίμων οι οποίοι εντάσσονται στο εθνικό νομοθετικό πλαίσιο κάθε χώρας-μέλους, όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο. Παρόλα αυτά το ελαιόλαδο και οι επιτραπέζιες ελιές συνεχίζουν να βρίσκονται στο μικροσκόπιο της διεθνούς επιστημονικής κοινότητας, καθώς η πολύπλοκη χημική τους σύσταση και η πληθώρα παραγόντων που μπορούν να την επηρεάζουν, καθιστούν την ανάγκη για περαιτέρω έρευνα γεγονός.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η συγκεκριμένη διατριβή στοχεύει:

- Στον χαρακτηρισμό μεγάλου αριθμού δειγμάτων ελαιολάδου από ελαιοτριβεία όλης της χώρας και από την λιανική αγορά, χρησιμοποιώντας μεθόδους ενόργανης ανάλυσης
- Στην ανάπτυξη χημειομετρικών μοντέλων για την διάκριση ελαιολάδων και επιτραπέζιας ελιάς με βάση την ποικιλία και την γεωγραφική τους προέλευση
- Στον εντοπισμό χημικών δεικτών με την χρήση πολυμεταβλητής ανάλυσης, χαρακτηριστικών ορισμένων ποικιλιών και περιοχών, που θα μπορούσαν να κατατάξουν σωστά τα δείγματα

Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης θα είναι άμεσα αξιοποιήσιμα από επιχειρήσεις που δραστηριοποιούνται στο χώρο παραγωγής, τυποποίησης και διακίνησης της επιτραπέζιας ελιάς και του ελαιολάδου. Επιπλέον, θα μπορούσαν να συμβάλλουν στην δημιουργία βάσεων δεδομένων, μέσω της ανάπτυξης αξιόπιστων και αποτελεσματικών μεθόδων, με τα χαρακτηριστικά ποιοτικού προϊόντος για την πιστοποίηση, την αναβάθμιση και την ανταγωνιστικότητά του και να αποτελέσουν ένα πρώτο βήμα για την κατασκευή ενός ελληνικού «χάρτη» για το ελαιόλαδο και τις επιτραπέζιες ελιές.

ΜΕΡΟΣ Β': ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. Δειγματοληψία

5.1: Δείγματα ελαιολάδου

Για την επίτευξη των στόχων που αναφέρθηκαν παραπάνω, στα πλαίσια του εθνικού ερευνητικού δικτύου: Εμβληματική δράση 'Οι Δρόμοι της Ελιάς', συλλέχθηκαν δείγματα ελαιολάδου σε διάφορες ελαιοκομικές περιόδους. Φορείς υλοποίησης της συλλογής των δειγμάτων ήταν εκτός από το Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών (Εργαστήριο Χημείας και Ανάλυσης Τροφίμων, ΓΠΑ-ΕΧΑΤ), το Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο (ΕΛΜΕΠΙΑ), ο Ενιαίος Φορέας Ελέγχου Τροφίμων (ΕΦΕΤ), το Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών (Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, ΕΚΠΑ-ΕΑΧ), το Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ) και το Μεσογειακό Αγρονομικό Ινστιτούτο Χανίων (ΜΑΙΧ).

Συνολικά λήφθηκαν 190 δείγματα ελαιολάδου που προέρχονταν από τρεις κύριες ελαιοπαραγωγικές περιοχές της Ελλάδας - την Πελοπόννησο, την Κρήτη και το Βόρειο Αιγαίο - και ανήκαν στις ποικιλίες Κορωνέικη, Κολοβή και Αδραμυτινή. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα καλύπτουν και τις τέσσερις περιφέρειες (νομούς) της Κρήτης, δηλαδή τα Χανιά, το Ρέθυμνο, το Ηράκλειο και το Λασιθί, αλλά και τους κύριους ελαιοπαραγωγικούς νομούς της Πελοποννήσου. Ο ελαιόκαρπος συλλέχθηκε τα έτη συγκομιδής 2018, 2019 και 2020 και η εξαγωγή του ελαιολάδου γινόταν σε τοπικά ελαιοτριβεία, σύμφωνα με τη συνήθη πρακτική που ακολουθούσε το καθένα. Παρακάτω παρατίθεται συνοπτικός πίνακας των δειγμάτων και της κωδικοποίησής τους. Ακόμα, συμπεριλήφθηκαν ορισμένα τυποποιημένα μονοποικιλιακά ελαιόλαδα από την λιανική αγορά (31).

Πίνακας 5.1: Πλήθος και κωδικοποίηση δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου ανάλογα με την ποικιλία και την γεωγραφική προέλευσή τους

Ποικιλία	Ελαιοκομική περίοδος	LES	Περιοχή/ Υποπεριοχή ¹							
			PEL				CRE			
			MES	KOR	EL	ACH	CHA	RET	HER	LAS
KOR	2018	6	12	-	-	-	9	8	12	7
	2019	-	20	5	-	-	4	-	-	-
	2020	-	4	-	11	10	7	7	12	8
KOL	2018	9								
	2019	26								
	2020	6								
ADR	2018	-								
	2019	7								
	2020	-								
Σύνολο		54	36	5	11	10	20	15	24	15

KOR: Κορωνέικη, KOL: Κολοβή, ADR: Αδραμυτινή, AEG: Βόρειο Αιγαίο, PEL: Πελοπόννησος, CRE: Κρήτη, LES: Λέσβος, MES: Μεσσηνία, KOR: Κόρινθος, EL: Ηλεία, ACH: Αχαΐα, CHA: Χανιά, RET: Ρέθυμνο, HER: Ηράκλειο, LAS: Λασιθί

Στο παράρτημα παρατίθεται αναλυτικός πίνακας επεξήγησης των δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου (Παράρτημα: Πίνακας 9.1). Όλα τα δείγματα παρέμειναν αποθηκευμένα σε σκουρόχρωμα μπουκάλια στους 4 °C και μετά από κάθε δειγματοληψία απαερώνονταν με αέριο άζωτο στον υπερκείμενο από το υγρό χώρο. Προκειμένου να ληφθούν παράλληλα με τα δείγματα συμπληρωματικές πληροφορίες για τις συνθήκες ανάπτυξης των ελαιόδεντρων και της παραγωγής ελαιολάδου, συλλέχθηκαν έντυπα από τους ελαιοπαραγωγούς και τα ελαιοτριβεία με τις καλλιεργητικές πρακτικές (είδος ελαιοκαλλιέργειας, άρδευση, λίπανση, πληροφορίες ελαιοσυλλογής κ.α.) και τις συνθήκες ελαιοποίησης (συνθήκες άλεσης, μάλαξης, φυγοκέντρισης και αποθήκευσης) που εφαρμόστηκαν.

5.2 Δείγματα επιτραπέζιας ελιάς

Συνολικά 59 δείγματα επιτραπέζιας ελιάς συλλέχθηκαν την ελαιοκομική περίοδο 2018 από τοπικές εταιρείες παραγωγής. Πιο συγκεκριμένα, όπως αναγράφεται στον Πίνακας 5.2, λήφθηκαν 30 δείγματα φυσικής μαύρης ελιάς της ποικιλίας Καλαμών, 15 δείγματα φυσικής μαύρης ελιάς της ποικιλίας Κονσερβολιάς και 15 δείγματα πράσινης ελιάς της ποικιλίας Χαλκιδικής που προέρχονταν από διάφορες γεωγραφικές περιοχές.

Πίνακας 5.2: Πλήθος και κωδικοποίηση δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς ανάλογα με την ποικιλία και την γεωγραφική προέλευσή τους κατά την ελαιοκομική περίοδο 2018. Τα γράμματα πριν την παύλα σηματοδοτούν την ποικιλία, μετά την παύλα την προέλευση

Κωδικός δείγματος	Πλήθος δειγμάτων	Ποικιλία	Γεωγραφική προέλευση	Είδος ζύμωσης	Χρώμα ελιάς
KLM_AIT	14	Καλαμών	Αιτωλοακαρνανία		
KLM_PEL	15		Νότια Πελοπόννησος		
CNS_FTH	6	Κονσερβολιά	Φθιώτιδα	Ελληνικού τύπου	Μαύρη
CNS_MAG	6		Μαγνησία		
CNS_EVIA	3		Βόρεια Εύβοια		
HLK_HAL	9	Χαλκιδικής	Χαλκιδική	Ισπανικού τύπου	Πράσινη
HLK_KAV	6		Καβάλα		

HLK: Χαλκιδικής, KLM: Καλαμών, CNS: Κονσερβολιά, AIT: Αιτωλοακαρνανία, LAK: Λακωνία, MES: Μεσσηνία, EVI: Εύβοια, FTH: Φθιώτιδα, MAG: Μαγνησία, HAL: Χαλκιδική, KAV: Καβάλα

Τα δείγματα της ποικιλίας Καλαμών συλλέχθηκαν από την Αιτωλοακαρνανία και την Νότια Πελοπόννησο (Λακωνία και Μεσσηνία), στο κατάλληλο στάδιο ωρίμανσης (τα 3/4 του μεσοκαρπίου είχε αποκτήσει μαύρο χρώμα) και επεξεργάστηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο Ελληνικού τύπου. Πραγματοποιήθηκε αυθόρμητη ζύμωση σε δεξαμενές χωρητικότητας 5-6 χιλιάδων λίτρων, με αναλογία 60-70% ελιά/ 30-40% άλμη (διάλυμα χλωριούχου νατρίου 5-6% m/v). Ο ίδιος τρόπος επεξεργασίας εφαρμόστηκε και για τις ελιές της ποικιλίας Κονσερβολιάς, οι οποίες συλλέχθηκαν από την Φθιώτιδα, την Μαγνησία και την Βόρεια Εύβοια.

Τα δείγματα της ποικιλίας Χαλκιδικής συλλέχθηκαν από την περιοχή της Χαλκιδικής και της Καβάλας και επεξεργάστηκαν με την μέθοδο Ισπανικού τύπου. Αρχικά οι ελιές πλύθηκαν με νερό βρύσης, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν ακαθαρσίες και στην συνέχεια βυθίστηκαν σε

διάλυμα καυστικού νατρίου 1,9% (m/v) για 10-12 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου (20-22 °C) έως ότου το διάλυμα να διεισδύσει περίπου στα 2/3 της σάρκας της ελιάς, μετρώντας από την επιδερμίδα μέχρι τον πυρήνα. Ακολούθησε ένα στάδιο έκλυσης, ώστε το διάλυμα καυστικού νατρίου να αντικατασταθεί με νερό βρύσης, που περιελάμβανε δύο αλλαγές νερού στις 4 και στις 8 ώρες. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε αυθόρμητη ζύμωση σε δεξαμενές χωρητικότητας 6 χιλιάδων λίτρων, χρησιμοποιώντας άλμη (διάλυμα NaCl 10% m/v) με αναλογία άλμη – ελιά 1,5/1. Κατά την έναρξη της ζύμωσης, η άλμη οξινίστηκε με 0,1% (v/v) γαλακτικό οξύ και 0,01% (v/v) διάλυμα υδροχλωρικού οξέος [6].

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στο τελευταίο στάδιο της ζύμωσης (8 μήνες για τις ελιές Ελληνικού τύπου και 4 μήνες για τις ελιές Ισπανικού τύπου). Τα δείγματα επιτραπέζιας ελιάς (3 kg έκαστο) μεταφέρθηκαν στο ΕΧΑΤ σε πλαστικά δοχεία πληρωμένα με άλμη και αναλύθηκαν εντός δύο εβδομάδων. Ο μικροβιολογικός, φυσικοχημικός και οργανοληπτικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε από άλλους ερευνητές [9, 176] στο εργαστήριο Μικροβιολογίας & Βιοτεχνολογίας Τροφίμων του ΓΠΑ σε συνεργασία με το εργαστήριο Γαλακτοκομίας του ΓΠΑ και το Ινστιτούτο Τεχνολογίας Αγροτικών Προϊόντων (ΙΤΑΠ).

6. Αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν

Το σύνολο των δειγμάτων που συλλέχθηκαν, υποβλήθηκε σε ανάλυση με διάφορες αναλυτικές μεθόδους προκειμένου να προσδιοριστούν συστατικά τα οποία θα βοηθήσουν στην ανάπτυξη μοντέλων διάκρισης βάσει ποικιλίας και γεωγραφικής προέλευσης. Πιο συγκεκριμένα για τα δείγματα του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου πραγματοποιήθηκε:

- Προσδιορισμός σύστασης λιπαρών οξέων και σκουαλενίου
- Προσδιορισμός τοκοφερολών και τοκοτριενολών
- Προσδιορισμός πτητικών συστατικών
- Προσδιορισμός φαινολικών συστατικών

Για τα δείγματα επιτραπέζιας ελιάς πραγματοποιήθηκε:

- Προσδιορισμός ολικού πολικού φαινολικού κλάσματος
- Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής ικανότητας
- Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

6.1 Ανάλυση δειγμάτων ελαιολάδου

6.1.1 Προσδιορισμός σύστασης λιπαρών οξέων και σκουαλενίου

Ο προσδιορισμός της σύστασης λιπαρών οξέων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο που προτείνει ο IOC (COI/T.20/Doc. No 33), μερικώς τροποποιημένη ώστε να γίνει ταυτόχρονος προσδιορισμός του σκουαλενίου (Μίκρου *et al.*, 2020). Ο κανονισμός αφορά τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών των ελαιολάδων και των πυρηνέλαιων καθώς και τις μεθόδους προσδιορισμού. Ο προσδιορισμός γίνεται με την χρήση αέριας χρωματογραφίας αφού έχει προηγηθεί η μετεστεροποίηση της λιπαρής ύλης.

Παρασκευή μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων

Οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων παρασκευάστηκαν με έντονη ανάδευση διαλύματος ελαιολάδου (0,1 g) σε επτάνιο (5 mL), που περιέχει τετραδεκάνιο σε συγκέντρωση 200 mg/L (99%, ACROS Organics, Geel, Belgium) ως εσωτερικό πρότυπο, με 0,2 mL μεθανολικού διαλύματος υδροξειδίου του καλίου 2M σε φιαλίδια με βιδωτό πώμα. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικής καθαρότητας (μεθανόλη, επτάνιο, υδροξείδιο του καλίου) και προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Merck (Darmstadt, Germany).

Αέρια χρωματογραφία

Τα δείγματα αναλύθηκαν σε αέριο χρωματογράφο Shimadzu GC-2010 Plus (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) εξοπλισμένο με ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας και αυτόματο δειγματολήπτη. Ο όγκος έγχυσης ήταν 1 µL σε εισαγωγέα διαμοιρασμού (split-splitless) με αναλογία διαμοιρασμού (split ratio) 1/50. Για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων και του σκουαλενίου χρησιμοποιήθηκε τριχοειδής στήλη CP Wax 52CB (30 m × 0.32 mm i.d., × 0.25 µm film thickness, Agilent, Santa Clara, CA, USA). Το φέρον αέριο ήταν Ήλιο με σταθερή γραμμική ταχύτητα στα 28 cm/s. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα και του ανιχνευτή ρυθμίστηκε στους 250 και 270 °C αντίστοιχα. Η θερμοκρασία του φούρνου παρέμεινε αρχικά στους

100 °C για ένα λεπτό και στην συνέχεια αυξήθηκε στους 200 °C, με ρυθμό 25 °C/min και παρέμεινε για ένα λεπτό. Κατόπιν, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 230 °C με ρυθμό 3 °C/min και παρέμεινε εκεί για έξι λεπτά και τέλος έφτασε τους 250 °C με ρυθμό 30 °C/min και παρέμεινε σταθερή για 5 λεπτά.

Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Για την ταυτοποίηση των μεθυλέστερων, έγινε έγχυση μίγματος προτύπων ενώσεων (Supelco 37 Component FAME mix, Sigma Aldrich, Darmstadt, Germany). Το λογισμικό καταγραφής και επεξεργασίας των χρωματογραφημάτων ήταν το GC Solution (ver. 2.42.00, Shimadzu). Το περιεχόμενο κάθε λιπαρού οξέος στα δείγματα εκφράστηκε ως ποσοστό (% m/m) και για τον υπολογισμό τους χρησιμοποιήθηκε το εμβαδόν της εκάστοτε κορυφής. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε σκουαλένιο εκφράστηκε ως mg/kg και υπολογίστηκε από την καμπύλη βαθμονόμησης που κατασκευάστηκε με την χρήση προτύπων διαλυμάτων στο εύρος συγκεντρώσεων 5-200 mg/L.

Ακόμα πραγματοποιήθηκε έλεγχος ανάκτησης του σκουαλενίου. Αρχικά προσδιορίστηκε η συγκέντρωση σκουαλενίου σε δείγμα ελαιολάδου και ηλιέλαιου. Τα δείγματα αυτά στην συνέχεια εμβολιάστηκαν με γνωστή ποσότητα σκουαλενίου (10.000 g/kg για το ελαιόλαδο και 1.000 g/kg για το ηλιέλαιο). Για τον προσδιορισμό του ποσοστού ανάκτησης, το σκουαλένιο προσδιορίστηκε έξι φορές σε κάθε επίπεδο και χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω τύπος:

$$\% \text{ ανάκτηση} = \frac{\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \text{ σκουαλενίου μετά τον εμβολιασμό} - \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \text{ σκουαλενίου πριν τον εμβολιασμό}}{\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \text{ σκουαλενίου που προστέθηκαν}} \times 100$$

Στατιστική ανάλυση

Τα αποτελέσματα υποβλήθηκαν σε μονόδρομη ανάλυση διακύμανσης (One-Way ANOVA) με το λογισμικό Statgraphics Centurion (ver. 16.1.11, StatPoint Technologies, Inc., USA) καθώς και σε πολυμεταβλητή ανάλυση με τη χρήση της διαδικτυακής πλατφόρμας Metaboanalyst 5.0 [112, 177].

6.1.2 Προσδιορισμός τοκοφερολών και τοκοτριενολών

Για τον προσδιορισμό της α-, β-, γ- και δ- τοκοφερόλης καθώς και των αντίστοιχων τοκοτριενολών ακολουθήθηκε η μέθοδος που περιγράφεται στο ISO 9936 (2006). Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ανιχνευτή φθορισμού.

Προετοιμασία και ανάλυση των δειγμάτων

Η προετοιμασία των δειγμάτων περιλαμβάνει την διάλυσή τους σε επτάνιο και στην συνέχεια οι τοκοφερόλες διαχωρίζονται με υγρή χρωματογραφία. Χρησιμοποιήθηκε σύστημα υγρής χρωματογραφίας JASCO HPLC System (JASCO International Co., Ltd., Tokyo, Japan) αποτελούμενο από την αντλία (PU-2089 Plus), τον αυτόματο δειγματολήπτη (AS-1555) και τον ανιχνευτή φθορισμού (FP-920). Ο διαχωρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε στήλη

Pinnacle DB Silica (250 mm × 4.6 mm i.d., 5 μm, Restek, USA) με ισοκρατικό σύστημα έκλουσης με κινητή φάση Εξάνιο/1,4 Διοξάνιο (97:3 v/v). Η ροή ρυθμίστηκε στο 1,5 mL/min και ο όγκος έγχυσης ήταν 20 μL. Το εξάνιο αναλυτικής καθαρότητας που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Merck (Darmstadt, Germany) και το 1,4 Διοξάνιο της εταιρείας LAB-SCAN (Labscan International Ltd., Dublin, Ireland). Το μήκος κύματος διέγερσης και εκπομπής φθορισμού ορίστηκε στα 295 nm και 330 nm, αντίστοιχα.

Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Jasco ChromPass Chromatography Data Systems (ver. 1.7.403.1, Jasco Inc.). Η ποσοτικοποίηση των τοκοφερολών και των τοκοτριενολών έγινε με την χρήση του συντελεστή βαθμονόμησης που προκύπτει από την ανάλυση πρότυπου διαλύματος α -τοκοφερόλης Merck (Darmstadt, Germany) και εκφράστηκε σε mg/kg. Επειδή οι τοκοφερόλες είναι ευοξειδωτα συστατικά, απαιτείται η εύρεση της ακριβούς συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος που θα χρησιμοποιηθεί για την ποσοτικοποίηση, με την χρήση φασματοφωτομετρίας ορατού-υπεριώδους [178]. Για την ταυτοποίηση των υπόλοιπων τοκοφερολών χρησιμοποιήθηκε μίγμα ελαίου σόγιας και φύτρο σιταριού, ενώ για την ταυτοποίηση των τοκοτριενολών (α - και γ -) χρησιμοποιήθηκε φοινικέλαιο.

Στατιστική ανάλυση

Τα αποτελέσματα υποβλήθηκαν σε μονόδρομη ανάλυση διακύμανσης (One-Way ANOVA) με το λογισμικό Statgraphics Centurion (ver. 16.1.11, StatPoint Technologies, Inc., USA).

6.1.3 Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών, αρχικά πραγματοποιήθηκε απομόνωσή τους με τη χρήση μικροεκχύλισης στερεής φάσης (Solid Phase Micro Extraction, SPME) και ακολούθησε διαχωρισμός και ταυτοποίησή τους με αέρια χρωματογραφία/ φασματομετρία μαζών.

Προετοιμασία δειγμάτων

Μικρή ποσότητα δείγματος ελαιολάδου ($2 \text{ g} \pm 0,1 \text{ mg}$) ζυγίστηκε σε φιαλίδια χωρητικότητας 20 mL που έφεραν πώμα με ελαστικό παρέμβυσμα από τεφλόν (PTFE). Το δείγμα τοποθετήθηκε σε συσκευή θερμοστάτη στους $40 \text{ }^\circ\text{C}$ για 5 λεπτά υπό ανάδευση (250 rpm), προς εξισορρόπηση των πτητικών συστατικών στον υπερκείμενο χώρο. Στην συνέχεια εκτέθηκε στον υπερκείμενο χώρο η ίνα SPME (DVB/CAR/PDMS, 50/30 μm, μήκος ίνας 2 cm; Sigma Aldrich, Germany) και αφέθηκε στις ίδιες συνθήκες για 40 λεπτά προς προσρόφηση των πτητικών συστατικών. Η εκρόφηση των πτητικών συστατικών από την ίνα πραγματοποιήθηκε στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου στους $240 \text{ }^\circ\text{C}$ για 5 λεπτά σε λειτουργία διαμοιρασμού (split ratio 1/5). Μετά την ανάλυση κάθε δείγματος η ίνα καθαριζόταν θερμικώς στον εισαγωγέα ενός άλλου αέριου χρωματογράφου ($260 \text{ }^\circ\text{C}$), για 5 λεπτά, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή, ώστε να προετοιμαστεί για την ανάλυση του επόμενου δείγματος.

Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρία Μαζών

Ο προσδιορισμός των πτητικών συστατικών πραγματοποιήθηκε σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας – φασματομετρίας μαζών GC-MS QP-2010 Ultra (Shimadzu Inc., Japan). Ο εισαγωγέας ήταν εξοπλισμένος με το κατάλληλο liner για SPME (0.7 mm i.d.; Sigma Aldrich) και η θερμοκρασία του διατηρήθηκε στους 240 °C ενώ η αναλογία διαμοιρασμού (split ratio) ήταν 1/5. Ο διαχωρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε τριχοειδή στήλη DB-Wax (30 m, I.D. 0.25 mm, d.f 0.25 μm; Agilent, USA). Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε Ήλιο, με σταθερή γραμμική ταχύτητα (36 cm/s). Η θερμοκρασία του φούρνου αρχικά ρυθμίστηκε στους 40 °C για 5 λεπτά, στην συνέχεια αυξήθηκε με ρυθμό 5 °C/λεπτό έως τους 180 °C, και μετέπειτα με ρυθμό 30°C/ λεπτό έφτασε τους 240 °C και παρέμεινε για 5 λεπτά. Ο τρόπος λειτουργίας του φασματομέτρου μαζών ήταν ιοντισμός πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (electron ionization mode, EI) με την ενέργεια ρυθμισμένη στα 70 eV και το εύρος σάρωσης μαζών 40-300 m/z. Η θερμοκρασία της πηγής ιόντων και του συστήματος σύζευξης ήταν 230 °C και 240 °C, αντίστοιχα.

Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Το λογισμικό καταγραφής και επεξεργασίας των δεδομένων ήταν το GCMS Solution (ver. 4.30, Shimadzu). Η αποσυνέλιξη των φασμάτων και η ταυτοποίηση των πτητικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό AMDIS (ver. 2.72; NIST, USA) και NIST MS Search (ver. 2.2; NIST, USA). Η ταυτοποίηση των ενώσεων έγινε συγκρίνοντας: (i) τους δείκτες κατακράτησης (RI) που προέκυψαν από την ομόλογη σειρά κ-αλκανίων (C8-C24, Niles, Illinois, USA) με αυτούς της βιβλιογραφίας (εφόσον ήταν διαθέσιμοι) και της βιβλιοθήκης NIST14 (NIST, USA), (ii) δεδομένα φασματομετρίας μαζών με τα αντίστοιχα πρότυπων ενώσεων και με δεδομένα από την βιβλιοθήκη NIST14. Η αξιοπιστία ταυτοποίησης ορίστηκε σε τρία επίπεδα. A: ταύτιση του δείκτη κατακράτησης (RI) και του φάσματος μαζών με το αντίστοιχο πρότυπης ουσίας, B: διαφορά RI αγνώστου – RI βιβλιογραφίας < 20 και βαθμός ομοιότητας φάσματος μαζών αγνώστου με το φάσμα της βιβλιοθήκης > 850, C: φάσμα μαζών με βαθμό ομοιότητας < 850 ή/ και ΔRI > 20 [6]. Το σχετικό περιεχόμενο κάθε ένωσης υπολογίστηκε από το λόγο του εμβαδού που αντιστοιχούσε στο συστατικό του Amdis προς το άθροισμα εμβαδών όλων των ταυτοποιημένων συστατικών Amdis.

Στατιστική ανάλυση

Για την ανάδειξη σημαντικών στατιστικών διαφορών ($p < 0.05$) μεταξύ του σχετικού περιεχομένου των μεμονωμένων πτητικών συστατικών που ταυτοποιήθηκαν και των χημικών τάξεων των δειγμάτων ανάλογα με την ποικιλία και την γεωγραφική τους προέλευση, χρησιμοποιήθηκε μονόδρομη ανάλυση διακύμανσης (One-way ANOVA) και πιο συγκεκριμένα το μη παραμετρικό τεστ Kruskal Wallis.

Η πολυμεταβλητή ανάλυση πραγματοποιήθηκε με την χρήση της διαδικτυακής πλατφόρμας MetaboAnalyst 5.0 [112, 177] και με το λογισμικό The Unscrambler X (CAMO Software AS, Oslo, Norway). Το αρχικό πλήρες σύνολο των δεδομένων χωρίστηκε σε δύο υποσύνολα με την χρήση του αλγορίθμου Kennard-Stone. Το ένα υποσύνολο ονομάζεται σύνολο διασταυρούμενης επικύρωσης (περίπου 75% των δειγμάτων) και χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη (βαθμονόμηση) και τον έλεγχο του στατιστικού μοντέλου, ενώ το δεύτερο υποσύνολο ονομάζεται σύνολο

εξωτερικής αξιολόγησης (περίπου 25% των δειγμάτων) και χρησιμοποιείται αποκλειστικά για την εξωτερική επικύρωση του μοντέλου. Τα δεδομένα από το εμβασμό των χρωματογραφικών κορυφών μετασηματίστηκαν λογαριθμικά και με την μέθοδο αυτοκλιμακοποίησης (autoscaling) και χρησιμοποιήθηκαν ως μεταβλητές X (εκτιμήτριες). Αρχικά δημιουργήθηκε ένα μοντέλο PLS-DA που να διακρίνει τα δείγματα του ελαιολάδου από την ποικιλία Κορωνέικη και από την ποικιλία Κολοβή (τα δείγματα από την ποικιλία Αδραμυτινή, λόγω του μικρού αριθμού τους, δεν συμπεριλήφθηκαν στην ανάλυση). Ένα δεύτερο μοντέλο PLS-DA δημιουργήθηκε με τα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη ως μεταβλητές Y (απόκριση) ώστε να τα ταξινομή με βάση την γεωγραφική τους προέλευση.

Εξ αιτίας της μερικής επικάλυψης των ομάδων που δημιουργήθηκαν, εφαρμόστηκε η ανάλυση OPLS-DA, καθώς μεγιστοποιεί τον διαχωρισμό μεταξύ των κλάσεων, αφαιρώντας την μη συσχετιζόμενη διακύμανση. Τα πτητικά συστατικά με VIP score (variable importance in projection) > 1 επιλέχθηκαν ως στατιστικά σημαντικές μεταβλητές και χρησιμοποιήθηκαν περαιτέρω στην ανάλυση καμπυλών ROC για τον εντοπισμό ενός υποσυνόλου με τον ελάχιστο αριθμό πιθανών σημαντικών βιοδεικτών. Για αυτό τον σκοπό χρησιμοποιήθηκε στην πλατφόρμα MetaboAnalyst η ενότητα «Ανάλυση βιοδεικτών» (Biomarker analysis). Πολλαπλά μοντέλα ταξινόμησης δημιουργήθηκαν χρησιμοποιώντας την μέθοδο διασταυρούμενης επικύρωσης Monte Carlo, υποδιαιρώντας το σύνολο των δειγμάτων σε τυχαία υποσύνολα (training/ validation data set). Η ταξινόμηση και κατάταξη των μεταβλητών βασίστηκε στον γραμμικό αλγόριθμο μηχανών διανυσμάτων στήριξης (Support Vector Machine). Το βέλτιστο μοντέλο, επιλέχθηκε βάσει σύγκρισης των τιμών AUC (area under the curve) καθώς και της εκτιμώμενης ακρίβειας και επικυρώθηκε μέσω δύο διαφορετικών προσεγγίσεων (διασταυρούμενη και εξωτερική επικύρωση).

6.1.4 Προσδιορισμός φαινολικών συστατικών

Ο προσδιορισμός των φαινολικών συστατικών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο COI/T.20/Doc No 29, 2009, που προτείνεται από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιοκομίας (IOC), ελαφρώς τροποποιημένη.

Εκχύλιση φαινολικών συστατικών

Το κλάσμα των φαινολών παραλαμβάνεται με εκχύλιση υγρού-υγρού (LLE). 0,4 g ελαιολάδου ζυγίστηκαν με ακρίβεια 0,1 mg σε φιαλίδιο Eppendorf με βιδωτό πώμα. Σε κάθε φιαλίδιο μεταφέρθηκαν 200 μ L εσωτερικού προτύπου (συρινγγικό οξύ 1,5 mg/mL διαλυμένο σε μεθανόλη/νερό 80/20 v/v) καθώς και 1 mL διαλύματος μεθανόλης/νερού 80/20 v/v. Στην συνέχεια τα φιαλίδια πωματίστηκαν και αναδεύτηκαν σε κυκλοαναδευτήρα Vortex για ένα λεπτό. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερήχων για 15 λεπτά ώστε να υποβοηθηθεί η εκχύλιση του φαινολικού κλάσματος και μετέπειτα φυγοκεντρήθηκαν στις 5000 rpm για 25 λεπτά, με αποτέλεσμα να διαχωριστεί η υδατομεθανολική από την λιπαρή φάση. Η συλλογή της υπερκείμενης φάσης πραγματοποιήθηκε με την χρήση σύριγγας και διηθήθηκε με φίλτρο PVDF 0,45 μ m σε φιαλίδιο αυτόματου δειγματολήπτη.

Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης

Χρησιμοποιήθηκε σύστημα υγρής χρωματογραφίας PerkinElmer Flexar (PerkinElmer Corporation, Massachusetts, USA) αποτελούμενο από την αντλία (PerkinElmer Flexar, FX-20), τον αυτόματο δειγματολήπτη και τον ανιχνευτή συστοιχίας φωτοδιόδων (PerkinElmer Flexar - PDA). Ως στατική φάση χρησιμοποιήθηκε στήλη Kinetex C18 (100 mm × 4.6 mm i.d., 2.6 μm, Phenomenex, USA) και η θερμοκρασία της ορίστηκε στους 30 °C. Το σύστημα έκλουσης που εφαρμόστηκε ήταν βαθμιδωτό και αναγράφεται στον Πίνακα 6.1. Ο όγκος έγχυσης ήταν 10 μL. Η μεθανόλη, το ακετονιτρίλιο και το φωσφορικό οξύ αναλυτικής καθαρότητας ήταν της εταιρείας Merck (Darmstadt, Germany). Η ανίχνευση πραγματοποιήθηκε σε μήκος κύματος 280 nm.

Πίνακας 6.1: Σύστημα έκλουσης διαλυτών, A: 0.2% v/v Φωσφορικό οξύ, B: Μεθανόλη, C: Ακετονιτρίλιο

Χρόνος (min)	Ροή (mL/min)	%A	%B	%C
0	0,8	96	2	2
16	0,8	50	25	25
18	0,8	40	30	30
24	0,8	0	50	50
28	0,8	0	50	50
29	0,8	96	2	2
39	0,8	96	2	2

Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Chromera (PerkinElmer). Η ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων έγινε με την χρήση της μεθόδου του εσωτερικού προτύπου ενώ για την ταυτοποίηση χρησιμοποιήθηκε μίγμα πρότυπων φαινολικών συστατικών που περιλάμβανε υδροξυτυροσόλη, τυροσόλη, βανιλλικό οξύ, καφεϊκό οξύ, βανιλίνη, φερουλικό οξύ, ελευρωπαΐνη, κινναμωμικό οξύ, λουτεολίνη και σπιγινίνη. Η περιεκτικότητα των φαινολικών συστατικών εκφράστηκε ως mg/kg και υπολογίστηκε από το άθροισμα των εμβαδών των κορυφών των χρωματογραφημάτων που καταγράφονται στα 280 nm. Ο τρόπος άθροισης των εμβαδών καθώς και ο μαθηματικός τύπος υπολογισμού της συγκέντρωσης των φαινολικών συστατικών παρουσιάζεται αναλυτικά στην οδηγία COI/T.20/Doc No 29, 2009, καθώς και ένα πρότυπο χρωματογράφημα, ενδεικτικό για την σειρά έκλουσης των φαινολικών συστατικών.

Στατιστική ανάλυση

Όσον αφορά την ανάλυση της διακύμανσης, χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Statgraphics Centurion (ver. 16.1.11, StatPoint Technologies, Inc., USA), ενώ ο έλεγχος μέσων τιμών (t-test) και η πολυμεταβλητή ανάλυση πραγματοποιήθηκε στην διαδικτυακή πλατφόρμα Metaboanalyst 5.0 [112, 177]. Τα δεδομένα πριν την ανάλυσή τους μετασχηματίστηκαν λογαριθμικά και κλιμακοποιήθηκαν (data scaling).

6.2 Ανάλυση δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς

Σε όλους τους χημικούς προσδιορισμούς που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκε δείγμα μεταποιημένης επιτραπέζιας ελιάς, το οποίο ομογενοποιήθηκε σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία. Αρχικά, ελήφθησαν περίπου 50 g από κάθε δείγμα με τυχαία δειγματοληψία. Με τη χρήση εκτυρηνωτή χειρός, απορρίφθηκαν οι πυρήνες και η σάρκα εμβρατίστηκε σε υγρό άζωτο για μερικά δευτερόλεπτα ώστε ο ιστός να καταψυχθεί άμεσα. Η ομογενοποίηση του ιστού πραγματοποιήθηκε σε προψυγμένο μεταλλικό δοχείο μύλου όλσης A11 (IKA, Wilmington, NC, USA) μέχρι να σχηματιστεί λεπτόκοκκη σκόνη (περίπου 1 min). Τα ομογενοποιημένα δείγματα αποθηκεύτηκαν στους -80°C , μέχρι περαιτέρω ανάλυση.

6.2.1 Προσδιορισμός ολικού πολικού φαινολικού κλάσματος

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ολικών φαινολικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Folin-Ciocalteu. Πρόκειται για μια φασματοφωτομετρική μέθοδο και αποτελεί την πρώτη αναγνωρισμένη τεχνική μέτρησης των ολικών φαινολικών συστατικών [179]. Βασίζεται στην οξείδωση των φαινολικών ενώσεων με ταυτόχρονη αναγωγή του αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu, σε αλκαλικό περιβάλλον. Η αντίδραση αυτή έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μπλε χρώματος, η ένταση του οποίου είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των φαινολών. Με την μέθοδο αυτή προσδιορίζεται το σύνολο των φαινολικών συστατικών του διαλύματος, χωρίς να γίνεται διάκριση μεταξύ μονομερών, διμερών ή μεγαλύτερων μορίων [180]. Στην συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε το γαλλικό οξύ, ως πρότυπο διάλυμα, για την ποσοτικοποίηση των κλασμάτων.

Απομόνωση του φαινολικού κλάσματος

Σε σωλήνα φυγοκέντρισης (50 mL) ζυγίζονται 2 g ομογενοποιημένου δείγματος (με ακρίβεια 0,1 mg) και μεταφέρονται 20 mL μίγματος μεθανόλης-νερού (80:20 v/v). Το πολικό φαινολικό κλάσμα εκχυλίζεται με την βοήθεια ομογενοποιητή T10 Ultra-Turrax (IKA, Wilmington, NC, USA) για ένα λεπτό. Ακολουθεί διήθηση με πτυχωτό ηθμό και συλλογή του διηθήματος σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL. Το στερεό υπόλειμμα υφίσταται την ίδια διαδικασία εκχύλισης δύο φορές. Τα διηθήματα συλλέγονται στην ίδια ογκομετρική φιάλη, η οποία συμπληρώνεται μέχρι την χαραγή με απιονισμένο νερό. Το εκχύλισμα αποθηκεύεται στους -20°C μέχρι περαιτέρω ανάλυση.

Προσδιορισμός του ολικού πολικού φαινολικού κλάσματος

Σε γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα, προστίθενται 1 mL αραιωμένου εκχυλίσματος (0,4 mL εκχύλισμα και 0,6 mL απ. νερό) ή 1 mL πρότυπου διαλύματος εργασίας ή 1 mL απιονισμένο νερό (λευκό δείγμα) και 5 mL αραιωμένου αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu (1:10 v/v). Μετά την παρέλευση 3 λεπτών, μεταφέρονται σε κάθε σωλήνα 4 mL διαλύματος ανθρακικού νατρίου 7,5% m/v και ακολουθεί ανάδευση σε κυκλοαναμίκτη. Οι σωλήνες αφήνονται για 2 ώρες, απουσία φωτός, ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Η απορρόφηση μετريείται έναντι του λευκού δείγματος, στα 765 nm με την χρήση φασματοφωτόμετρου διπλής δέσμης UV-Vis (Jasco V-530, Tokyo, Japan). Η συγκέντρωση του συνόλου των φαινολικών συστατικών εκφράζεται ως μg ισοδυνάμων γαλλικού οξέος/ g ομογενοποιημένου δείγματος επιτραπέζιας ελιάς (μg GAE/g), χρησιμοποιώντας την

εξίσωση που προκύπτει από την καμπύλη βαθμονόμησης του προτύπου διαλύματος γαλλικού οξέος. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιούνται εις διπλούν.

6.2.2 Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής ικανότητας

Η εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας των δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς, πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο DPPH, η οποία βασίζεται στην αναγωγή της ρίζας του 1,1-διφαινυλο-2-πικρυλοϋδραζιλίου με δότες ατόμων υδρογόνου και κατ' επέκταση αντιοξειδωτικών ουσιών [180]. Η ελεύθερη ρίζα DPPH• όταν βρίσκεται σε διάλυμα με οργανικούς διαλύτες έχει χρώμα ιώδες και απορροφά στα 515 nm, ενώ η αναγωγή της από τα αντιοξειδωτικά συστατικά έχει ως αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό της. Η ικανότητα των δειγμάτων να αδρανοποιούν την ελεύθερη ρίζα DPPH προσδιορίστηκε μέσω της τροποποιημένης μεθόδου των Brand, Cuvelier και Berset [181]. Η πορεία που ακολουθήθηκε για την ειχύλιση των αντιοξειδωτικών ουσιών είναι αυτή που αναφέρθηκε παραπάνω για την απομόνωση του φαινολικού κλάσματος.

Εν συντομία, παρασκευάζεται διάλυμα εργασίας DPPH σε συγκέντρωση 0,2 mM σε μεθανόλη, από μητρικό διάλυμα 1 mM, το οποίο παρασκευάζεται με ζύγιση και διάλυση της ένωσης με την βοήθεια λουτρού υπερήχων. Σε γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα μεταφέρονται 200 μL εκχυλίσματος και 1800 μL μεθανόλης και στην συνέχεια προστίθεται 2 mL διαλύματος εργασίας DPPH. Τα διαλύματα ανακινούνται καλά και αφήνονται στο σκοτάδι, σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά. Η απορρόφηση μετρείται έναντι τυφλού δείγματος (μεθανόλη), στα 515 nm, με την χρήση φασματοφωτόμετρου διπλής δέσμης UV-Vis (Jasco V-530, Tokyo, Japan). Κάθε προσδιορισμός πραγματοποιείται εις διπλούν. Ως δείγμα ελέγχου χρησιμοποιείται μίγμα 2 mL μεθανόλης και 2 mL διαλύματος εργασίας DPPH.

Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης χρησιμοποιούνται πρότυπα διαλύματα γαλλικού οξέος (2-21 μM) και τα αποτελέσματα εκφράζονται ως μg ισοδυνάμων γαλλικού οξέος/ g ομογενοποιημένου δείγματος επιτραπέζιας ελιάς. Για τον υπολογισμό της ικανότητας δέσμησης ελευθέρων ριζών χρησιμοποιείται ο εξής τύπος (RSA%, Radical Scavenging Activity):

$$RSA\% = \frac{A_{\text{δείγματος ελέγχου}} - A_{\text{δείγματος}}}{A_{\text{δείγματος ελέγχου}}} \times 100$$

Όπου, $A_{\text{δείγματος ελέγχου}}$ και $A_{\text{δείγματος}}$ είναι οι τιμές απορρόφησης για το δείγμα ελέγχου και το άγνωστο δείγμα, αντίστοιχα.

Στατιστική επεξεργασία

Τα δεδομένα που προέκυψαν από τον προσδιορισμό των ολικών φαινολικών συστατικών και της αντιοξειδωτικής ικανότητας, υποβλήθηκαν σε μονόδρομη ανάλυση διακύμανσης (One-Way ANOVA) με την χρήση του λογισμικού Jamovi (ver. 2.4.8) [182]. Οι συγκρίσεις δεδομένων ανά ζεύγη, με σκοπό την διαφοροποίηση των δειγμάτων ανάλογα με την ποικιλία και την γεωγραφική τους προέλευση, πραγματοποιήθηκαν με την μη παραμετρική δοκιμή Games-Howell post-hoc, με επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας $p \leq 0,05$.

6.2.3 Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών σε δείγματα επιτραπέζιας ελιάς, ακολουθήθηκε παρόμοια διαδικασία με αυτήν που πραγματοποιήθηκε για τα δείγματα ελαιολάδων. Αρχικά, η απομόνωσή τους με την χρήση μικροεκχύλισης στερεής φάσης και στην συνέχεια διαχωρισμός και ταυτοποίησή τους με αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μαζών.

Προετοιμασία και ανάλυση δειγμάτων

2 g (με ακρίβεια 0,1 mg) ομογενοποιημένου δείγματος μεταφέρθηκαν σε φιαλίδια χωρητικότητας 20 mL που έφεραν πώμα με ελαστικό παρέμβυσμα από τεφλόν (PTFE). Το δείγμα τοποθετήθηκε σε συσκευή θερμοστάτησης στους 40 °C για 15 λεπτά, προς εξισορρόπηση των πτητικών συστατικών στον υπερκείμενο χώρο. Στην συνέχεια εκτέθηκε στον υπερκείμενο χώρο η ίνα SPME (DVB/CAR/PDMS, 50/30 μm, μήκος ίνας 2 cm; Sigma Aldrich, Germany) και αφέθηκε στις ίδιες συνθήκες για 30 λεπτά προς προσρόφιση των πτητικών συστατικών. Η εκρόφιση των πτητικών συστατικών από την ίνα πραγματοποιήθηκε στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου στους 240 °C για 5 λεπτά σε λειτουργία διαμοιρασμού (split ratio 1/5). Μετά την ανάλυση κάθε δείγματος η ίνα τοποθετήθηκε στον εισαγωγέα ενός άλλου αέριου χρωματογράφου, για 5 λεπτά, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή, ώστε να προετοιμαστεί για την ανάλυση του επόμενου δείγματος. Οι συνθήκες της αέριας χρωματογραφίας – φασματομετρίας μαζών ορίστηκαν όπως αναγράφεται στο κεφάλαιο 6.1.3 για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών σε δείγματα ελαιολάδου, όπως και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Στατιστική ανάλυση

Πριν την εφαρμογή της στατιστικής ανάλυσης, οι κενές τιμές που υπήρχαν σε κάποιες μεταβλητές, αντικαταστάθηκαν από το 1/5 της ελάχιστης τιμής της κάθε μεταβλητής (πτητικά συστατικά) και στη συνέχεια, τα δεδομένα κανονικοποιήθηκαν κατά άθροισμα (ανά σειρά-δείγμα), μετασχηματίστηκαν λογαριθμικά και κλιμακοποιήθηκαν με την κατανομή Pareto (ανά στήλη-μεταβλητή). Η πολυμεταβλητή ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της διαδικτυακής πλατφόρμας *Metaboanalyst 5.0* [112, 177] και με το λογισμικό *The Unscrambler X* (CAMO Software AS, Oslo, Norway).

ΜΕΡΟΣ Γ': ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

7. Αποτελέσματα δειγμάτων ελαιολάδου

7.1: Προσδιορισμός σκουαλενίου σε δείγματα ελαιολάδου

Έλεγχος ανάκτησης σκουαλενίου

Τα αποτελέσματα της ανάκτησης του σκουαλενίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1, όπου αναγράφεται η μέση τιμή της ανάκτησης, η τυπική απόκλιση και η % σχετική τυπική απόκλιση. Η ανάκτηση και η επαναληψιμότητα της μεθόδου κρίνεται ικανοποιητική.

Πίνακας 7.1: Παράμετροι ανάκτησης σκουαλενίου της αεριοχρωματογραφικής μεθόδου

Επίπεδο εμβολιασμού	Ανάκτηση %	Τυπική απόκλιση	Σχετική τυπική απόκλιση %
10.000 mg/ kg	98,02	3,72	3,8
1.000 mg/ kg	86,93	5,38	6,2

Περιεκτικότητα δειγμάτων ελαιολάδου σε σκουαλένιο

Στον Πίνακα 7.2 συνοψίζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον προσδιορισμό του σκουαλενίου στα δείγματα ελαιολάδου ανά παράγοντα και ανά έτος συγκομιδής. Αφού εφαρμόστηκε η ανάλυση της διακύμανσης, εντοπίστηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των ποικιλιών αλλά και των γεωγραφικών προελεύσεων. Σημειώνεται ότι τα δείγματα από τις διάφορες περιοχές για το έτος 2018 αφορούν την ποικιλία Κορωνέικη, ενώ για τα έτη 2019 και 2020 τα δείγματα από την Λέσβο προέρχονται μόνο από τις ποικιλίες Κολοβή και Αδραμυτινή.

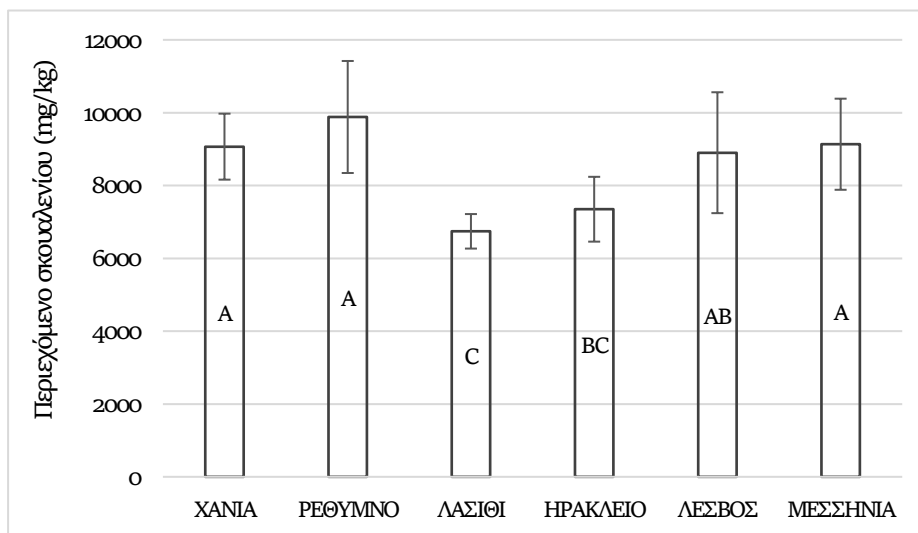
Πίνακας 7.2: Περιεχόμενο των δειγμάτων ελαιολάδου σε σκουαλένιοι (εκφρασμένο σε mg/kg, μέση τιμή ± τυπική απόκλιση)

Παράγοντας	2018	2019	2020	2018-2021
<i>Ποικιλία</i>				
KOR	8576 ± 1546 ^a	4645 ± 924 ^a	4917 ± 954 ^a	5966 ± 2094 ^a
KOL	5440 ± 822 ^b	3504 ± 563 ^b	3169 ± 786 ^b	3880 ± 1061 ^b
ADR	-	3057 ± 682 ^b	-	3057 ± 682 ^b
<i>Περιοχή</i>				
PEL	9207 ± 1295 ^a	4803 ± 904 ^a	4950 ± 725 ^a	5716 ± 1964 ^a
CRE	8223 ± 1569 ^b	4204 ± 860 ^b	4897 ± 1081 ^a	6008 ± 2106 ^a
LES	8901 ± 1660 ^{ab}	3409 ± 608 ^c	3169 ± 786 ^b	4331 ± 1974 ^b

^aΤα γράμματα δίπλα από τις στήλες (^{a, b}) συμβολίζουν τις στατιστικά σημαντικές διαφορές (LSD test, p ≤ 0.05) ανά παράγοντα;

Η περιεκτικότητα του σκουαλενίου κυμάνθηκε για το έτος 2018 από 4534 mg/kg (ποικιλία Κολοβή από την Λέσβο) έως 11919 mg/kg (ποικιλία Κορωνέικη από το Ρέθυμνο Κρήτης) ενώ εμφάνισε μέση τιμή στα 8161 mg/kg. Για το έτος συγκομιδής 2019 το σκουαλένιο ανιχνεύθηκε σε αρκετά χαμηλότερες ποσότητες, από 2392 mg/kg (ποικιλία Αδραμυτινή από την Λέσβο) έως 6610 mg/kg (ποικιλία Κορωνέικη από την Μεσσηνία). Η μέση τιμή του σκουαλενίου για το έτος αυτό ήταν 4171 mg/kg. Τέλος κατά το έτος 2020 η περιεκτικότητα του σκουαλενίου στα δείγματα του ελαιολάδου κυμάνθηκε από 2391 mg/kg (ποικιλία Κολοβή από την Λέσβο) και έφτασε τα 8109 mg/kg (ποικιλία Κορωνέικη από το Ρέθυμνο Κρήτης). Η μέση τιμή του συνόλου των δειγμάτων που αναλύθηκαν για το έτος αυτό ήταν 4795 mg/kg.

Είναι εμφανές ότι τα ελαιόλαδα της ποικιλίας Κορωνέικης χαρακτηρίζονται από υψηλότερη περιεκτικότητα σκουαλενίου συγκριτικά με αυτά που ανήκουν στην ποικιλία Κολοβή και Αδραμυτινή. Παρόλα αυτά η επίδραση της γεωγραφικής προέλευσης δεν είναι ξεκάθαρη. Συγκρίνοντας τα δείγματα που προέρχονται από την Κρήτη και την Πελοπόννησο, καθώς ανήκουν όλα στην ποικιλία Κορωνέικη, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα δείγματα της Πελοποννήσου χαρακτηρίζονται από ελαφρώς μεγαλύτερη συγκέντρωση, όπου σε κάποιες περιπτώσεις (έτη 2018 και 2019) είναι στατιστικώς σημαντική ($p < 0.05$).



Σχήμα 7.1: Περιεχόμενο σκουαλενίου (μέση τιμή ± τυπική απόκλιση) σε δείγματα εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου ποικιλίας Κορωνέικης από διάφορες περιοχές της Ελλάδας. Τα γράμματα συμβολίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (Tukey's HSD test, $p \leq 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών νομών

Στο Σχήμα 7.1 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε σκουαλένιο των δειγμάτων ελαιολάδου από τους τέσσερις νομούς της Κρήτης, μαζί με αυτά από τη Μεσσηνία και τη Λέσβο, για το έτος συγκομιδής 2018. Παρατηρήθηκε ότι το σκουαλένιο στα δείγματα από τους ανατολικούς νομούς της Κρήτης (Λασιθί και Ηράκλειο) βρέθηκε σε χαμηλότερα επίπεδα συγκριτικά με τα δείγματα που προέρχονταν από τους δυτικούς νομούς (Χανιά και Ρέθυμνο), ($p \leq 0,05$) και τα δείγματα από τη Μεσσηνία και τη Λέσβο. Οι διαφορές μεταξύ των δειγμάτων που προέρχονται από τους νομούς της ίδιας περιοχής και από την ίδια ποικιλία, αποκάλυπτουν την πιθανότητα ότι πέρα από τους

γενετικούς παράγοντες, τα οικοσυστήματα και/ή οι καλλιεργητικές πρακτικές που εφαρμόζονται, μπορεί να επηρεάσουν τα επίπεδα σκουαλενίου στο τελικό προϊόν του ελαιολάδου.

Η περιεκτικότητα σε σκουαλένιο των δειγμάτων που αναλύθηκαν, κυμάνθηκε σε παρόμοια επίπεδα σχετικά με άλλες έρευνες που έχουν διεξαχθεί, με εξαίρεση το έτος 2018 όπου τα επίπεδα σκουαλενίου ανιχνεύθηκαν σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις. Το σκουαλένιο, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, βρίσκεται στα ελαιόλαδα σε συγκέντρωση μεταξύ 200 και 7500 mg/kg, ενώ έχουν αναφερθεί και πολύ υψηλότερα επίπεδα (έως 12000 mg/kg) [11]. Πιο συγκεκριμένα για τα ελληνικά εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις σκουαλενίου που κυμαίνονται από 2000 έως 7000 mg/kg [5, 183] και εντός αυτού του εύρους συναντάμε και ελαιόλαδα από την Ισπανία, την Ιταλία και την Κροατία [184–186].

7.2 Προσδιορισμός τοκοφερολών σε δείγματα ελαιολάδου

Η επικρατέστερη τοκοφερόλη στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο είναι η α -τοκοφερόλη, η οποία αντιπροσωπεύει ποσοστό 90 - 95% του συνόλου των τοκοφερολών, ενώ οι υπόλοιπες τοκοφερόλες καθώς και οι τοκοτριενόλες βρίσκονται σε ίχνη [11]. Τα αποτελέσματα της περιεκτικότητας σε α -τοκοφερόλη των δειγμάτων που αναλύθηκαν για κάθε ελαιοκομική περίοδο αναγράφονται στον Πίνακα 7.3: Περιεχόμενο των δειγμάτων ελαιολάδου σε α -τοκοφερόλη (εκφρασμένο σε mg/kg, μέση τιμή \pm τ. απόκλιση). Αφού εφαρμόστηκε η ανάλυση της διακύμανσης, εντοπίστηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των ποικιλιών αλλά και των γεωγραφικών προελεύσεων. Σημειώνεται, όπως και σε προηγούμενο κεφάλαιο (3.1) ότι τα δείγματα από τις διάφορες περιοχές για το έτος 2018 αφορούν την ποικιλία Κορωνέικη, ενώ για τα έτη 2019 και 2020 τα δείγματα από την Λέσβο προέρχονται μόνο από τις ποικιλίες Κολοβή και Αδραμυτινή.

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων για το έτος 2018 κυμάνθηκε από 73 έως 202 mg/kg σε δείγματα της ποικιλίας Κολοβής από την Λέσβο και σε δείγματα Κορωνέικης από την Μεσσηνία αντίστοιχα. Η μέση τιμή α -τοκοφερόλης για το 2018 βρέθηκε στα 116 mg/kg. Για το επόμενο έτη, παρατηρήθηκαν ελαφρώς υψηλότερες συγκεντρώσεις. Για το έτος 2019, η α -τοκοφερόλη βρέθηκε από 52 έως 336 mg/kg ενώ η μέση τιμή ήταν 153 mg/kg. Τέλος, για το έτος 2020 τα επίπεδα της α -τοκοφερόλης κυμάνθηκαν από 47 έως 261 mg/kg ενώ η μέση τιμή ήταν 147 mg/kg.

Σε αντίθεση με το σκουαλένιο, η επίδραση της ποικιλίας στα επίπεδα της α -τοκοφερόλης δεν ήταν ξεκάθαρη. Με εξαίρεση την δεύτερη καλλιεργητική περίοδο (2019), η διαφορά στη μέση τιμή μεταξύ των ποικιλιών δεν βρέθηκε να είναι στατιστικά σημαντική ($p > 0.05$). Όσον αφορά την γεωγραφική προέλευση, τα δείγματα που προέρχονταν από την Πελοπόννησο εμφάνισαν τα υψηλότερα επίπεδα α -τοκοφερόλης ($p < 0.05$) για τα δύο πρώτα έτη που εξετάστηκαν, σε σχέση με τα δείγματα από Κρήτη και Λέσβο. Κατά το έτος συγκομιδής 2020, δεν εμφανίστηκε το ίδιο μοτίβο καθώς στα δείγματα από την Λέσβο βρέθηκε η υψηλότερη συγκέντρωση, χωρίς όμως να είναι στατιστικά σημαντικές οι διαφορές.

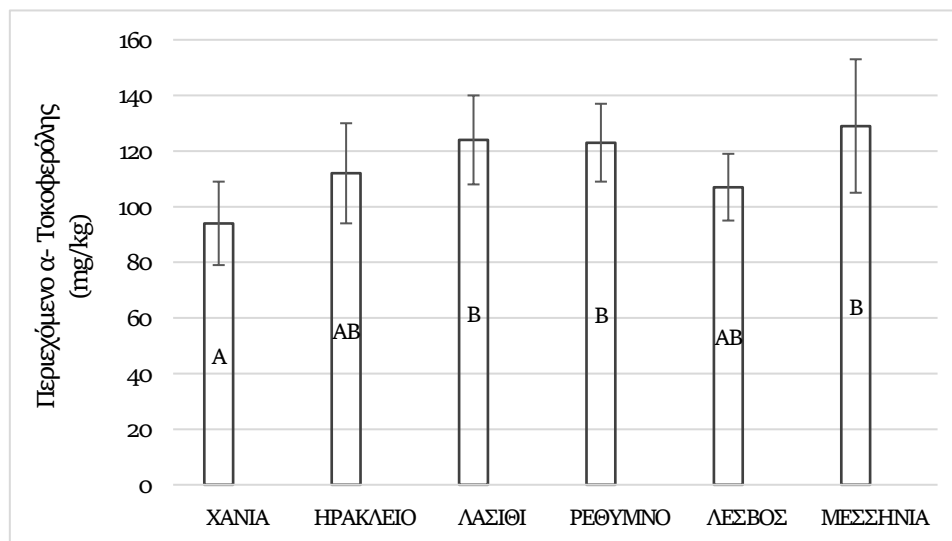
Στην συνέχεια, μελετήθηκαν ξεχωριστά οι νομοί της Κρήτης μαζί με την Μεσσηνία και την Λέσβο για το έτος 2018 και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 7.2. Η μεγαλύτερη μέση συγκέντρωση α -τοκοφερόλης βρέθηκε στα δείγματα από την Μεσσηνία (129 mg/kg) ενώ η

χαμηλότερη στα δείγματα που προέρχονται από τα Χανιά (94 mg/kg). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.2, το περιεχόμενο σε α - τοκοφερόλη των ελαιολάδων από το Ρέθυμνο και το Λασιθί (ανατολικό και δυτικό τμήμα της Κρήτης αντίστοιχα), δεν διαφέρουν σημαντικά από τα δείγματα της Μεσσηνίας. Ακόμα, το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο που προέρχεται από το Λασιθί φαίνεται να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση α -τοκοφερόλης από τους υπόλοιπους νομούς της Κρήτης.

Πίνακας 7.3: Περιεχόμενο των δειγμάτων ελαιολάδου σε α - τοκοφερόλη¹ (εκφρασμένο σε mg/kg, μέση τιμή \pm τ. απόκλιση)

Παράγοντας	2018	2019	2020	2018-2021
<i>Ποικιλία</i>				
KOR	117 \pm 21 ^a	165 \pm 46 ^a	146 \pm 40 ^a	142 \pm 42 ^a
KOL	110 \pm 15 ^a	125 \pm 34 ^b	163 \pm 30 ^a	127 \pm 34 ^b
ADR	-	162 \pm 31 ^a	-	162 \pm 31 ^a
<i>Περιοχή</i>				
PEL	130 \pm 23 ^a	177 \pm 47 ^a	140 \pm 30 ^a	154 \pm 42 ^a
CRE	112 \pm 19 ^b	133 \pm 25 ^b	150 \pm 46 ^a	134 \pm 39 ^b
LES	107 \pm 12 ^b	133 \pm 36 ^b	163 \pm 30 ^a	128 \pm 34 ^b

¹Τα γράμματα δίπλα από τις στήλες (^{a, b}) συμβολίζουν τις στατιστικά σημαντικές διαφορές (LSD test, $p \leq 0.05$) ανά παράγοντα



Σχήμα 7.2: Περιεχόμενο α -τοκοφερόλης (μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση) σε δείγματα εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου ποικιλίας Κορωνέικης από διάφορες περιοχές της Ελλάδας. Τα γράμματα συμβολίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (Tukey's HSD test, $p \leq 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών νομών

Τα επίπεδα της α -τοκοφερόλης στα εξεταζόμενα δείγματα ελαιολάδου, βρέθηκαν εντός του εύρους που αναφέρεται για τα ελληνικά εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα στην βιβλιογραφία. Σύμφωνα με τους Ψωμιάδου, Τσιμίδου και Μπόσκου [51], τα ελληνικά ελαιόλαδα έχουν από τα

υψηλότερα επίπεδα α-τοκοφερόλης, που κυμαίνονται από 98 έως 370 mg/kg, αν και έχουν βρεθεί και ακόμα υψηλότερες συγκεντρώσεις σε ελαιόλαδα από την Τυνησία (478 mg/kg) [187] και την Ισπανία (502 mg/kg) [120]. Ακόμα σε ελαιόλαδα της ποικιλίας Κορωνέικης, από διαφορετική γεωγραφική προέλευση έχει βρεθεί σχετικά υψηλή συγκέντρωση α-τοκοφερόλης μεταξύ 324 και 350 mg/kg [188, 189].

7.3 Σύσταση λιπαρών οξέων ελαιολάδων

Τα κύρια λιπαρά οξέα που βρέθηκαν στα δείγματα που αναλύθηκαν ήταν το ελαϊκό οξύ (18:1), το λινελαϊκό οξύ (18:2), το παλμιτικό οξύ (16:0) και το στεατικό οξύ (18:0). Η σύσταση των λιπαρών οξέων των εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων αποτελεί δείκτη ποιότητας και αυθεντικότητας [115]. Η μέση τιμή των λιπαρών οξέων που ανιχνεύθηκαν στα ελαιόλαδα που εξετάστηκαν, ήταν εντός των ορίων που έχουν καθοριστεί από το IOC (International Olive Council), όσον αφορά το πρότυπο εμπορίας που ισχύει για τα ελαιόλαδα και τα πυρηνέλαια [23], όπως φαίνεται στους Πίνακες 7.4-7.6. Σημειώνεται ότι στα αποτελέσματα δεν έχουν συμπεριληφθεί τα τυποποιημένα μονοποικιλιακά ελαιόλαδα. Στον Πίνακα 9.2 στο παράρτημα, παρατίθενται αναλυτικά οι τιμές των λιπαρών οξέων που προσδιορίστηκαν σε κάθε δείγμα.

Πίνακας 7.4: Σύσταση λιπαρών οξέων δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου της ελαιοκομικής περιόδου 2018, ανά ποικιλία και γεωγραφική προέλευση. Η συγκέντρωση είναι εκφρασμένη ως % ποσοστό (m/m) του συνόλου των μεθυλεστέρων

Ποικιλία		14:0	16:0	16:1	17:0	17:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	22:0	24:0
<i>Κολοβή</i>														
Λέσβος	ΜΤ	0.01	9.65	0.55	0.05	0.08	2.20	74.06	11.63	0.84	0.37	0.38	0.12	0.06
	ΤΑ ¹	0.00	0.88	0.07	0.01	0.01	0.19	1.64	1.06	0.06	0.02	0.01	0.00	0.01
<i>Κορωνέικη</i>														
Λέσβος	ΜΤ	0.01	11.27	0.78	0.04	0.08	2.30	76.60	7.22	0.74	0.42	0.33	0.16	0.06
	ΤΑ	0.01	0.97	0.11	0.01	0.01	0.10	1.33	1.81	0.12	0.03	0.04	0.04	0.01
Μεσσηνία	ΜΤ	0.01	11.96	0.83	0.04	0.07	2.53	76.47	6.45	0.69	0.45	0.30	0.15	0.06
	ΤΑ	0.00	0.52	0.05	0.00	0.00	0.21	1.71	1.07	0.06	0.02	0.01	0.01	0.00
Χανιά	ΜΤ	0.01	13.61	0.73	0.04	0.07	2.76	75.46	5.71	0.67	0.47	0.28	0.15	0.06
	ΤΑ	0.00	1.72	0.07	0.00	0.01	0.12	1.60	0.67	0.05	0.01	0.02	0.01	0.00
Ηράκλειο	ΜΤ	0.01	11.84	0.79	0.04	0.07	2.64	75.63	7.38	0.67	0.45	0.28	0.15	0.05
	ΤΑ	0.00	0.53	0.09	0.00	0.00	0.22	0.86	0.80	0.06	0.02	0.02	0.01	0.01
Λασιθί	ΜΤ	0.01	12.53	0.86	0.04	0.08	2.72	74.59	7.57	0.68	0.45	0.28	0.14	0.05
	ΤΑ	0.00	0.38	0.03	0.01	0.02	0.13	1.29	1.25	0.04	0.01	0.01	0.01	0.00
Ρέθυμνο	ΜΤ	0.01	11.77	0.75	0.04	0.07	2.57	76.58	6.60	0.67	0.44	0.29	0.15	0.06
	ΤΑ	0.00	0.40	0.03	0.00	0.01	0.24	1.20	1.12	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01

¹ΜΤ: Μέση τιμή, ΤΑ: Τυπική απόκλιση

Όπως επιβεβαιώνεται από τους πίνακες, το ελαϊκό οξύ ήταν το κύριο λιπαρό οξύ των ελαιολάδων που εξετάστηκαν. Για το έτος 2018 κυμάνθηκε από 74,06 έως 76,60% σε δείγματα από την Λέσβο που ανήκουν στην ποικιλία Κολοβή και Κορωνέικη αντίστοιχα. Ακολούθησε το λινελαϊκό και το παλμιτικό οξύ, τα οποία ανιχνεύθηκαν σε συγκεντρώσεις από 5,71% (Κορωνέικη από τα

Χανιά) έως 11,63% (Κολοβή από την Λέσβο) και 9,65% (Κολοβή από την Λέσβο) έως 13,61% (Κορωνέικη από τα Χανιά). Το στεατικό οξύ βρέθηκε σε ποσοστό 2,20% έως 2,76% σε δείγματα Κολοβής από τη Λέσβο και Κορωνέικης από τα Χανιά αντίστοιχα. Το παλμιτελαϊκό (16:1), λινολενικό (18:3), αραχιδικό (20:0), γαδελαιϊκό (20:1) και το βεχενικό οξύ (22:0) ανιχνεύθηκαν σε σαφώς μικρότερα επίπεδα (< 0.9%) ενώ το ποσοστό του μυριστικού (14:0), του μαργαρικού (17:0), του δεκαεπτενοϊκού (17:1) και του λιγνοκηρικού οξέος (24:0) δεν ξεπέρασε το 0.1 %.

Πίνακας 7.5: Σύσταση λιπαρών οξέων δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου της ελαιοκομικής περιόδου 2019, ανά ποικιλία και γεωγραφική προέλευση. Η συγκέντρωση είναι εκφρασμένη ως % ποσοστό (m/m) του συνόλου των μεθυλεστέρων

Ποικιλία		14:0	16:0	16:1	17:0	17:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	22:0	24:0
Κολοβή														
Λέσβος	ΜΤ	0.01	10.17	0.46	0.04	0.07	2.41	75.88	9.27	0.73	0.38	0.37	0.14	0.07
	ΤΑ ¹	0.00	1.38	0.06	0.01	0.01	0.15	1.49	1.21	0.10	0.02	0.02	0.02	0.01
Αδραμυτινή														
Λέσβος	ΜΤ	0.02	12.70	0.69	0.14	0.20	2.82	69.27	12.36	0.75	0.47	0.35	0.16	0.08
	ΤΑ	0.00	1.09	0.05	0.03	0.04	0.24	1.19	0.68	0.09	0.03	0.02	0.03	0.01
Κορωνέικη														
Μεσσηνία	ΜΤ	0.01	12.79	0.85	0.04	0.07	2.65	76.29	5.65	0.67	0.46	0.29	0.17	0.07
	ΤΑ	0.00	1.00	0.04	0.00	0.01	0.26	1.50	0.85	0.06	0.02	0.02	0.02	0.01
Κορινθία	ΜΤ	0.01	12.92	0.82	0.04	0.07	2.32	76.02	6.23	0.64	0.43	0.30	0.13	0.07
	ΤΑ	0.00	1.28	0.16	0.00	0.01	0.14	1.70	1.32	0.12	0.01	0.02	0.05	0.01
Χανιά	ΜΤ	0.01	11.46	0.81	0.04	0.08	2.74	77.03	6.21	0.66	0.46	0.30	0.15	0.07
	ΤΑ	0.00	1.78	0.08	0.01	0.01	0.24	2.22	0.31	0.02	0.03	0.01	0.02	0.00

¹ΜΤ: Μέση τιμή, ΤΑ: Τυπική απόκλιση

Για το έτος συγκομιδής 2019, το ελαϊκό οξύ βρέθηκε σε μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με τα άλλα λιπαρά οξέα, μεταξύ 69,27% και 77,03% που αντιστοιχούν σε δείγματα Αδραμυτινής από την Λέσβο και Κορωνέικης από τα Χανιά. Ομοίως με την προηγούμενη χρονιά, ακολούθησε το λινολενικό οξύ το οποίο κυμάνθηκε από 5,65% σε δείγματα Κορωνέικης από την Μεσσηνία, έως 12,36% σε δείγματα Αδραμυτινής από την Λέσβο. Το παλμιτικό οξύ βρέθηκε μεταξύ 10,17% (Κολοβή από την Λέσβο) και 12,92% (Κορωνέικη από την Κορινθία). Το στεατικό οξύ ανιχνεύθηκε σε παρόμοια επίπεδα με το έτος 2018, δηλαδή από 2,32% (Κορωνέικη από την Κορινθία) έως 2,82% (Αδραμυτινή από τη Λέσβο). Το παλμιτελαϊκό, λινολενικό, αραχιδικό, το γαδελαιϊκό και το βεχενικό οξύ ανιχνεύθηκαν σε πολύ μικρότερα επίπεδα (< 0.9%) ενώ το ποσοστό του μυριστικού, μαργαρικού, δεκαεπτενοϊκού και του λιγνοκηρικού οξέος δεν ξεπέρασε το 0.1 % για την πλειονότητα των δειγμάτων. Εξαιρετικά αποτέλεσαν τα δείγματα από την Λέσβο της ποικιλίας Αδραμυτινή όπου εμφάνισαν μέση συγκέντρωση μαργαρικού και δεκαεπτενοϊκού οξέος 0,14% και 0,2% αντίστοιχα.

Στα ίδια επίπεδα κυμάνθηκε το ελαϊκό οξύ και για το έτος 2020, με ελάχιστη μέση τιμή 69,96% που βρέθηκε στα δείγματα ελαιολάδου ποικιλίας Κολοβής από την Λέσβο και μέγιστη μέση τιμή 78,49%, σε δείγμα ποικιλίας Κορωνέικης από την Αχαΐα. Το λινολενικό οξύ ανιχνεύθηκε μεταξύ 4,97% και 12,24% σε δείγματα Κορωνέικης από την Μεσσηνία και σε δείγματα Κολοβής

από την Λέσβο αντίστοιχα. Το παλμιτικό οξύ κυμάνθηκε από 11,03% έως 13,15% σε δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη από την Αχαΐα και το Ρέθυμνο αντίστοιχα. Σε αντίθεση με τις προηγούμενες χρονιές, το παλμιτικό οξύ στα δείγματα που εξετάστηκαν το έτος 2020, ανιχνεύθηκε σε μεγαλύτερες ποσότητες από το λινελαϊκό. Το στεατικό οξύ, σε σταθερά επίπεδα, βρέθηκε από 2,41% (Κορωνέικη από την Μεσσηνία) έως 2,88% (Κορωνέικη από το Λασιθί). Τα υπόλοιπα λιπαρά οξέα ακολούθησαν το μοτίβο που αναφέρθηκε για τις προηγούμενες καλλιεργητικές περιόδους, με εξαίρεση το δεκαεπτενοϊκό οξύ που ξεπέρασε το 0,1% και πιο συγκεκριμένα έφτασε το 0.15%.

Πίνακας 7.6: Σύσταση λιπαρών οξέων δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου της ελαιοκομικής περιόδου 2020, ανά ποικιλία και γεωγραφική προέλευση. Η συγκέντρωση είναι εκφρασμένη ως % ποσοστό (m/m) του συνόλου των μεθυλεστέρων

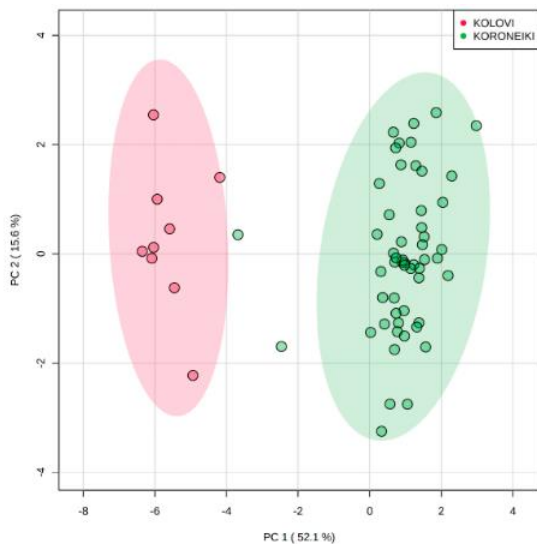
Ποικιλία		14:0	16:0	16:1	17:0	17:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	22:0	24:0
<i>Κολοβή</i>														
Λέσβος	ΜΤ	0.02	12.41	0.69	0.09	0.15	2.49	69.96	12.24	0.93	0.44	0.35	0.15	0.10
	ΤΑ ¹	0.00	1.35	0.15	0.03	0.05	0.16	3.79	2.42	0.14	0.02	0.04	0.02	0.01
<i>Κορωνέικη</i>														
Μεσσηνία	ΜΤ	0.01	12.46	0.91	0.04	0.07	2.41	77.47	4.97	0.70	0.43	0.29	0.18	0.07
	ΤΑ	0.00	0.80	0.15	0.01	0.01	0.10	0.61	0.82	0.05	0.02	0.02	0.04	0.01
Ηλεία	ΜΤ	0.01	12.26	0.79	0.04	0.07	2.43	77.58	5.19	0.67	0.44	0.30	0.16	0.07
	ΤΑ	0.00	1.53	0.13	0.01	0.01	0.17	1.23	0.99	0.06	0.01	0.02	0.01	0.01
Αχαΐα	ΜΤ	0.01	11.03	0.75	0.04	0.07	2.50	78.49	5.55	0.68	0.44	0.30	0.08	0.08
	ΤΑ	0.00	0.26	0.06	0.00	0.01	0.08	0.37	0.28	0.03	0.01	0.00	0.04	0.01
Χανιά	ΜΤ	0.01	12.26	0.72	0.04	0.07	2.78	76.02	6.34	0.71	0.48	0.26	0.24	0.07
	ΤΑ	0.00	0.54	0.05	0.00	0.01	0.19	1.16	0.95	0.07	0.03	0.11	0.08	0.01
Ηράκλειο	ΜΤ	0.01	11.46	0.64	0.04	0.07	2.60	77.73	6.39	0.71	0.46	0.31	0.08	0.09
	ΤΑ	0.00	0.90	0.08	0.00	0.00	0.22	2.78	1.02	0.07	0.02	0.02	0.02	0.01
Λασιθί	ΜΤ	0.01	12.89	0.80	0.04	0.07	2.88	75.05	6.62	0.69	0.47	0.28	0.11	0.09
	ΤΑ	0.00	0.93	0.08	0.00	0.01	0.22	1.71	1.15	0.09	0.03	0.01	0.04	0.01
Ρέθυμνο	ΜΤ	0.01	13.15	0.80	0.04	0.07	2.61	76.33	5.39	0.66	0.46	0.29	0.09	0.09
	ΤΑ	0.00	0.44	0.04	0.00	0.01	0.23	1.15	0.91	0.06	0.03	0.01	0.07	0.07

¹ΜΤ: Μέση τιμή, ΤΑ: Τυπική απόκλιση

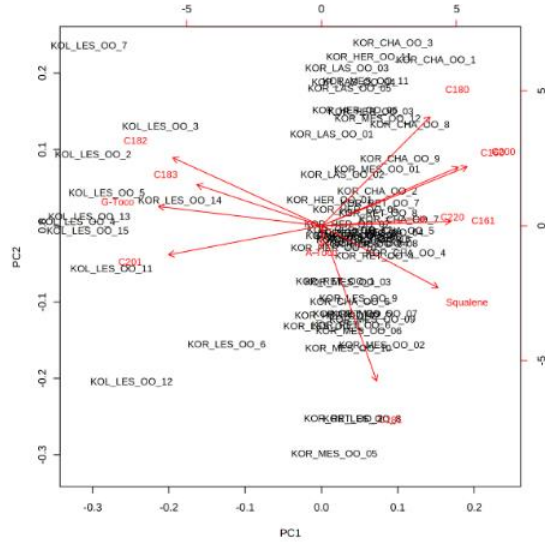
7.3.1 Διαχωρισμός ελαιολάδων σύμφωνα με την ποικιλία τους

Καλλιεργητική περίοδος 2018

Τα δείγματα ελαιολάδου που αναλύθηκαν, υποβλήθηκαν επίσης σε πολυμεταβλητή ανάλυση ώστε να μελετηθεί αν οι παράμετροι που εξετάστηκαν παραπάνω (σκουαλένιο, τοκοφερόλες και σύσταση λιπαρών οξέων) μπορούν να διαχωρίσουν τα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα σύμφωνα με την ποικιλία τους. Για τα δείγματα της καλλιεργητικής περιόδου 2018 εφαρμόστηκε PCA και τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.3. Τα λιπαρά οξέα 14:0, 17:0, 17:1 και 24:0 δεν συμπεριλήφθηκαν στην ανάλυση λόγω της εξαιρετικά χαμηλής τους περιεκτικότητας (<0,1%). Πριν την στατιστική επεξεργασία, τα δεδομένα μετασχηματίστηκαν με την μέθοδο auto-scaling ώστε να εξαλειφθούν φαινόμενα αντιστάθμισης [190].

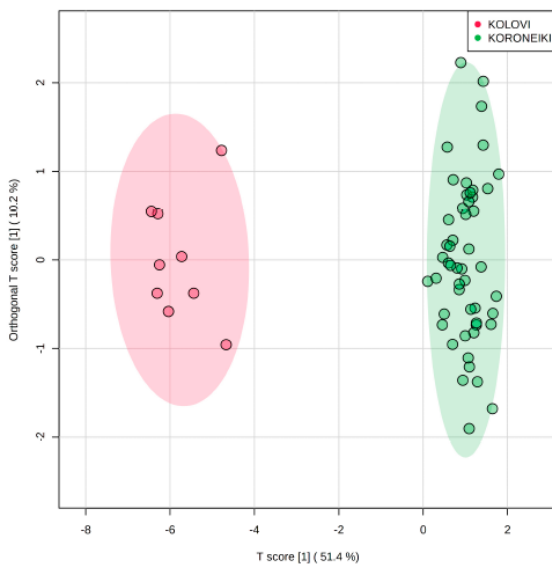


(α)

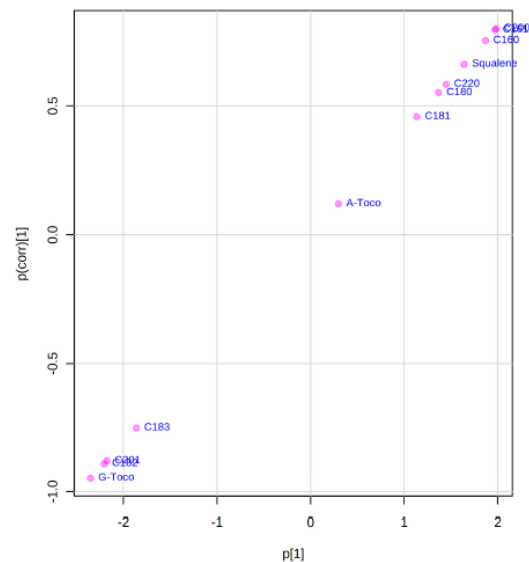


(β)

Σχήμα 7.3: (α) Γράφημα των τιμών (scores plot) των δύο πρώτων κύριων συστασιών για τις δύο ποικιλίες ελαιολάδων (Κολοβή, Κορωνέικη) που παράχθηκαν το έτος 2018. Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης (β) Διάγραμμα (biplot) των τιμών και των φορτίων των δύο πρώτων κύριων συστασιών



(α)



(β)

Σχήμα 7.4: (α) Γράφημα των τιμών (scores plot) της κύριας και της πρώτης ορθογώνιας συστασιών του μοντέλου OPLS-DA για τις δύο ποικιλίες ελαιολάδων (Κολοβή, Κορωνέικη) που παράχθηκαν το έτος 2018. Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης (β) Σιγμοειδές διάγραμμα (S-plot) για την οπτικοποίηση της συνεισφοράς των μεταβλητών στο μοντέλο

Όπως είναι εμφανές στο Σχήμα 7.3 (α) τα δείγματα που ανήκουν στην ποικιλία Κορωνέικη (συμβολίζονται με πράσινο χρώμα) σχημάτισαν μια κλάση σαφώς διαχωρισμένη από την κλάση που απαρτίστηκε από τα δείγματα που προέρχονται από την ποικιλία Κολοβή (συμβολίζονται με κόκκινο χρώμα).

Τα δύο δείγματα Κορωνέικης τα οποία βρίσκονται εκτός του διαστήματος εμπιστοσύνης προέρχονται από την Λέσβο, γεγονός που υποδεικνύει πιθανώς την επιρροή της γεωγραφικής προέλευσης στις μεταβλητές που εξετάστηκαν. Οι δύο κύριες συστασιές του μοντέλου, ερμηνεύουν συνολικά το 67,7% της συνολικής μεταβλητότητας. Στο Σχήμα 7.3 (β) φαίνεται ότι τα

δείγματα από την ποικιλία Κολοβή συσχετίστηκαν θετικά με την συγκέντρωση της γ - τοκοφερόλης και του λινελαϊκού οξέος (18:2), του λινολενικού οξέος (18:3) και του γαδελαιϊκού οξέος (20:1). Τα υπόλοιπα λιπαρά οξέα καθώς και το σκουαλένιο συσχετίστηκαν με τα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα της ποικιλίας Κορωνέικης. Στη συνέχεια εφαρμόστηκε ο στατιστικός έλεγχος t (student's t-test) και αποδείχθηκε πώς όλες οι παράμετροι συνεισφέρουν σημαντικά στον παραπάνω διαχωρισμό, με εξαίρεση την α -τοκοφερόλη.

Στα ίδια δείγματα εφαρμόστηκε OPLS-DA ώστε να βρεθούν οι σημαντικές μεταβλητές που καθορίζουν την ποικιλία του ελαιολάδου. Και σε αυτή την περίπτωση το επιβλεπόμενο μοντέλο που προέκυψε (Σχήμα 7.4) μπορεί να διαφοροποιήσει τα δείγματα ελαιολάδου, σύμφωνα με την ποικιλία στην οποία ανήκουν.

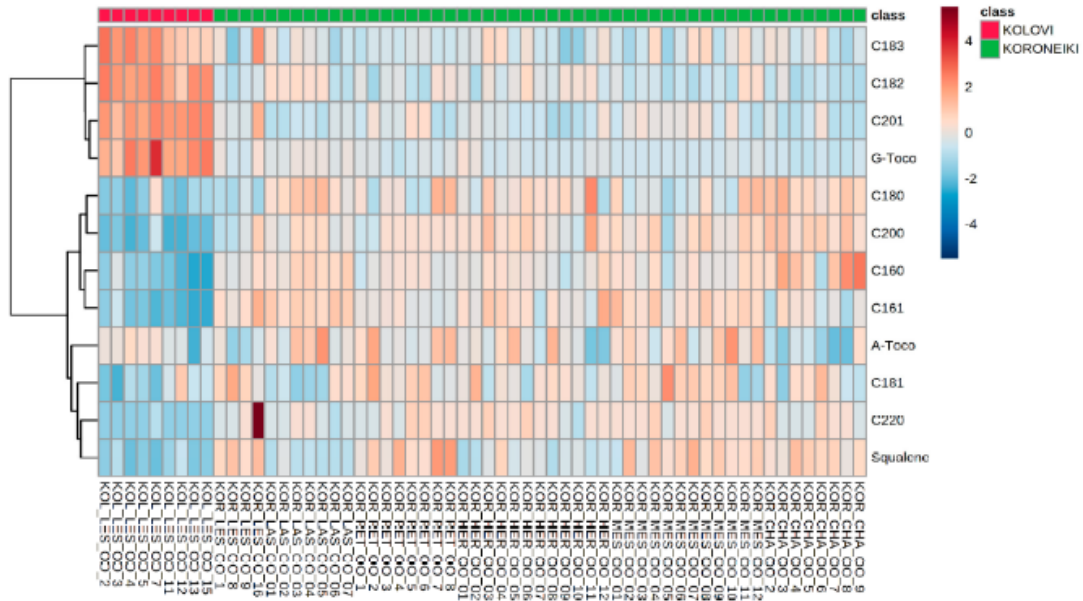
Στο Σχήμα 7.4 (α) φαίνονται τα αποτελέσματα του μοντέλου που δημιουργήθηκε μέσω της OPLS-DA, με τιμή T score [1] 51,4% όπου υποδεικνύει την ικανότητα της συνιστώσας πρόβλεψης [1] να επεξηγεί το μοντέλο του διαχωρισμού. Ακόμα πραγματοποιήθηκε η διασταυρούμενη επικύρωση του μοντέλου (Cross Validation) για να διαπιστωθεί η αξιοπιστία του. Οι τιμές των παραμέτρων της ικανότητας πρόβλεψης (Q^2) και της επεξηγούμενης διακύμανσης ($R^2(Y)$) του μοντέλου ήταν 96% (Παράρτημα: Σχήμα 10.1). Η ενδεχόμενη υπερπροσαρμογή του μοντέλου ταξινόμησης αξιολογήθηκε με την δοκιμή μεταστοιχείωσης (permutation test, $p < 0.001$; 0/1000) (Παράρτημα: Σχήμα 10.2). Στο Σχήμα 7.4 (β) φαίνεται η συνεισφορά των μεταβλητών στο μοντέλο OPLS-DA και μπορούν να εντοπιστούν οι σημαντικές ενώσεις που επηρεάζουν τον διαχωρισμό των δειγμάτων. Οι μεταβλητές με αρνητική τιμή συσχέτισης ($r(\text{corr})$ [1]), βρέθηκαν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε ελαιόλαδα από την ποικιλία Κολοβή ενώ οι μεταβλητές με θετική τιμή συσχέτισης, βρέθηκαν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε ελαιόλαδα από την ποικιλία Κορωνέικη. Η α -τοκοφερόλη, εμφάνισε χαμηλή τιμή συσχέτισης ($r(\text{corr})[1] < 0.5$) γεγονός που σημαίνει ότι δεν συνεισφέρει σημαντικά στην κατηγοριοποίηση των δειγμάτων σύμφωνα με την ποικιλία τους, όπως επιβεβαιώνεται και στο Κεφάλαιο 7.2.

Τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούν να αναστραφθούν καλύτερα με την χρήση θερμικού χάρτη (heatmap). Στο Σχήμα 7.5 είναι εμφανές ότι η γ -τοκοφερόλη και τα λιπαρά οξέα 20:1, 18:2 και 18:3 ανιχνεύθηκαν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στα δείγματα της ποικιλίας Κολοβής και σε χαμηλότερα επίπεδα στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικης. Τα υπόλοιπα λιπαρά οξέα καθώς και το σκουαλένιο εμφάνισαν το αντίθετο μοτίβο ενώ για την α -τοκοφερόλη δεν παρατηρήθηκε συγκεκριμένο μοτίβο.

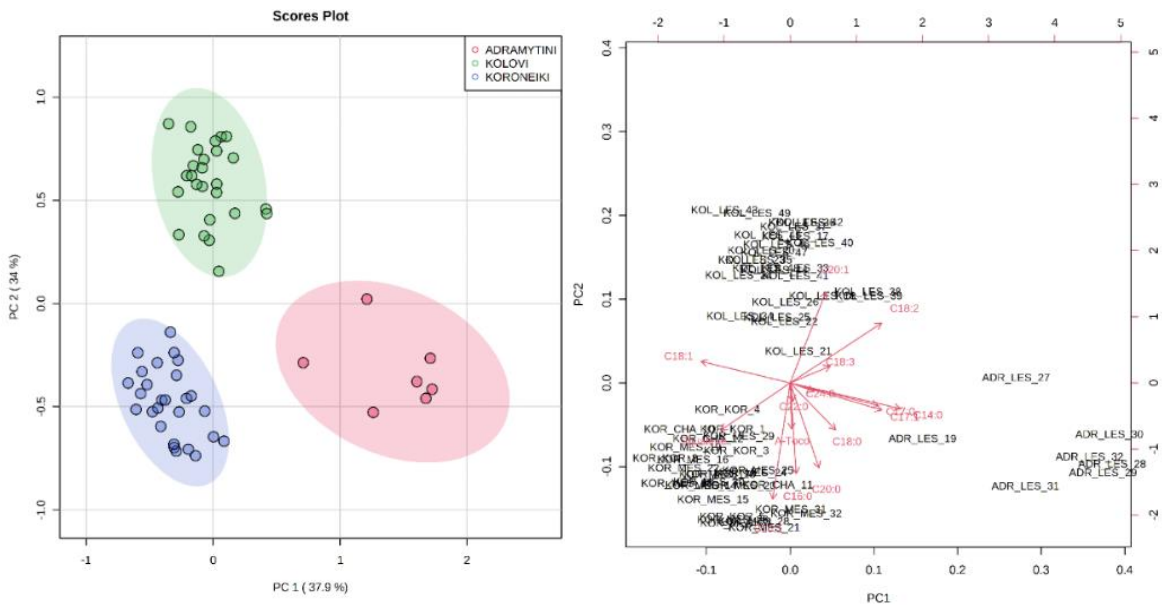
Καλλιεργητική περίοδος 2019

Πολυμεταβλητή ανάλυση εφαρμόστηκε επίσης στα δείγματα εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου που παράχθηκαν το έτος 2019 ώστε να μελετηθεί η επίδραση της ποικιλίας στις μεταβλητές που εξετάστηκαν. Αρχικά πραγματοποιήθηκε PCA, αφού προηγουμένως οι τιμές των παραμέτρων μετασχηματίστηκαν και κλιμακοποιήθηκαν (square-rt transformation, range scaling), και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 7.6.

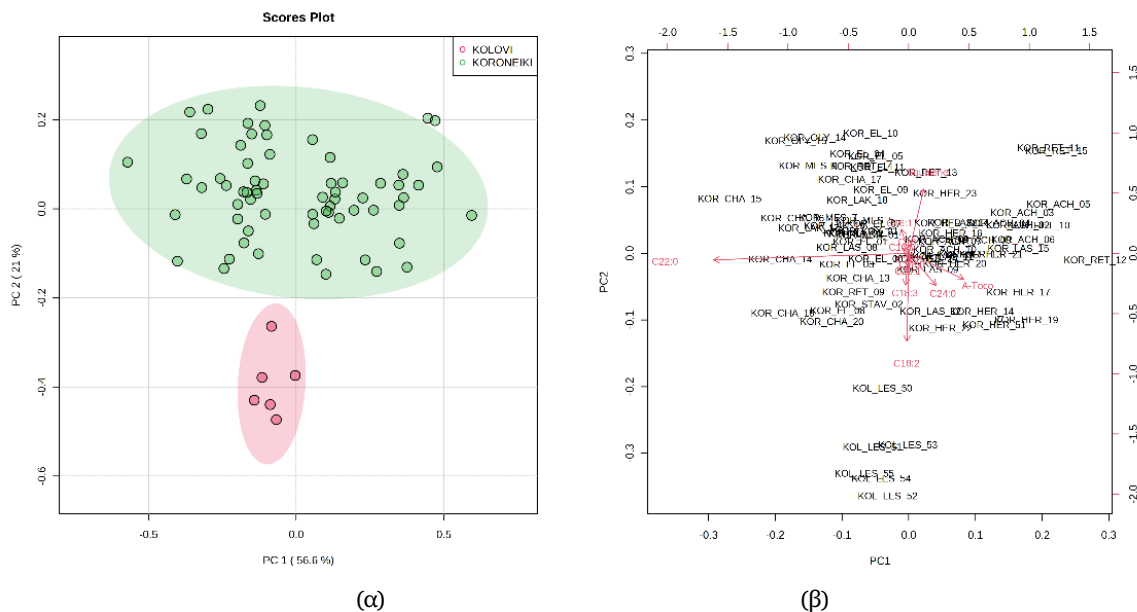
Αποτελέσματα δειγμάτων ελαιολάδου



Σχήμα 7.5: Διάγραμμα heatmap που απεικονίζει την ιεραρχική ανάλυση συστάδων που πραγματοποιήθηκε στα δείγματα ελαιολάδου της ποικιλίας Κορωνέικης και Κολοβής. Η χρωματική κλίμακα αντιπροσωπεύει την κανονικοποιημένη συγκέντρωση της κάθε παραμέτρου με τα με τα κόκκινα και τα μπλε κελιά να υποδεικνύουν την υψηλή και χαμηλή περιεκτικότητα, αντίστοιχα



Σχήμα 7.6: (α) Γράφημα των τιμών (scores plot) των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών για τις τρεις ποικιλίες ελαιολάδων (Αδραμυτινή, Κολοβή, Κορωνέικη) που παράχθηκαν για το έτος 2019. Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης (β) Διάγραμμα (biplot) των τιμών και των φορτίων των δύο πρώτων συνιστωσών



Σχήμα 7.7: (α) Γράφημα των τιμών (scores plot) των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών για τις δύο ποικιλίες ελαιολάδων (Κολοβή, Κορωνέικη) που παράχθηκαν το έτος 2020. Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης (β) Διάγραμμα (biplot) των τιμών και των φορτίων των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών

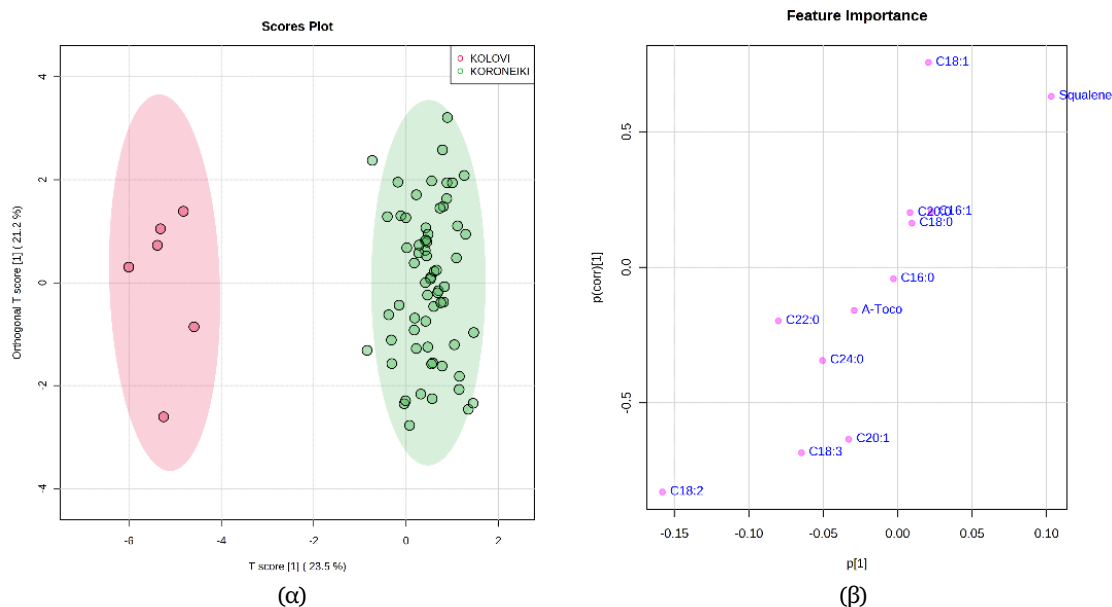
Είναι εμφανές πως οι ποικιλίες του ελαιολάδου σχημάτισαν τρεις σαφώς διαχωρισμένες κλάσεις. Όπως αναγράφεται και στο υπόμνημα, με τις μπλε κουκίδες συμβολίζονται τα δείγματα που έχουν παραχθεί από την ποικιλία Κορωνέικη, με τις πράσινες αυτά από την ποικιλία Κολοβή και με τις κόκκινες τα ελαιόλαδα που προέρχονται από την ποικιλία Αδραμυτινή. Οι δύο κύριες συνιστώσες επεξηγούν το 71,9% της συνολικής μεταβλητότητας των δειγμάτων. Παρατηρώντας το Σχήμα 7.6 (β) μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα λιπαρά οξέα 20:1 και 18:2 και 18:3 συσχετίστηκαν θετικά με τα ελαιόλαδα που ανήκουν στην ποικιλία Κολοβή ενώ με τα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικης συσχετίστηκαν κυρίως το σκουαλένιο και τα λιπαρά οξέα 16:0, 16:1 και 20:0.

Τα αποτελέσματα αυτά συνάδουν με τα ευρήματα που προέκυψαν για την προηγούμενη καλλιεργητική περίοδο. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι τα δείγματα από την ποικιλία Αδραμυτινή, συσχετίστηκαν θετικά με τα λιπαρά οξέα που βρέθηκαν στη χαμηλότερη συγκέντρωση (14:0, 17:0 και 17:1).

Καλλιεργητική περίοδος 2020

Η ίδια στατιστική ανάλυση εφαρμόστηκε και για τα ελαιόλαδα του έτους συγκομιδής 2020. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Σχήμα 7.7. Τα δεδομένα πριν την στατιστική ανάλυση μετασχηματίστηκαν λογαριθμικά και η κλιμακοποίησή τους έγινε με προσαρμογή στο μέσο όρο (mean centering). Για τα δείγματα αυτά παρατηρήθηκε διαχωρισμός σύμφωνα με την ποικιλία στην οποία ανήκουν, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.7 (α). Τα ελαιόλαδα από την ποικιλία Κολοβή (κόκκινες κουκίδες) ομαδοποιήθηκαν επιτυχώς και είναι διαχωρισμένα από τα ελαιόλαδα από την ποικιλία Κορωνέικη (πράσινες κουκίδες). Τα δύο δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικης που βρίσκονται εκτός του διαστήματος εμπιστοσύνης προέρχονται από το Ρέθυμνο. Οι πρώτες δύο συνιστώσες που περιγράφουν το μοντέλο επεξηγούν το 77,6% της μεταβλητότητας των δειγμάτων. Εξετάζοντας το Σχήμα 7.7 (β) φαίνεται ότι τα δείγματα από την ποικιλία Κολοβή συσχετίστηκαν

θετικά κυρίως με την συγκέντρωση του λινελαϊκού οξέος (18:2), ενώ μεγαλύτερη συσχέτιση με τα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα της ποικιλίας Κορωνέικης εμφάνισε το σκουαλένιο. Τα αποτελέσματα για την συγκεκριμένη χρονιά, συνάδουν με αυτά που προέκυψαν για τα προηγούμενα έτη. Ωστόσο, η συσχέτιση των παραγόντων με την κάθε ποικιλία δεν ήταν πολύ ξεκάθαρη και για αυτό εφαρμόστηκε η ανάλυση OPLS-DA ώστε να βρεθούν οι σημαντικές μεταβλητές που καθορίζουν την ποικιλία του ελαιολάδου.



Σχήμα 7.8: (α) Γράφημα των τιμών της κύριας και της 1ης ορθογώνιας συνιστώσας του μοντέλου OPLS-DA για τις δύο ποικιλίες ελαιολάδων που παράχθηκαν το έτος 2020. Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης (β) Σιγμοειδές διάγραμμα (S-plot) για την καλύτερη αποκωδικοποίηση της συνεισφοράς των παραμέτρων στο μοντέλο

Στο Σχήμα 7.8 (α) παρουσιάζονται οι τιμές της κύριας και της 1ης ορθογώνιας συνιστώσας του μοντέλου OPLS-DA, με τιμή T score [1] 23,5%. Το μοντέλο διαχωρισμού που δημιουργήθηκε, αξιολογήθηκε μέσω της διασταυρούμενης επικύρωσης (Cross Validation). Οι τιμές των παραμέτρων Q2 και R2(Y) βρέθηκαν 83% και 80% αντίστοιχα (Παράρτημα: Σχήμα 10.3). Ακόμα πραγματοποιήθηκε δοκιμή μεταστοιχείωσης και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Παράρτημα στο Σχήμα 10.4. Στο Σχήμα 7.8 (β) φαίνονται οι σημαντικές παράμετροι για το μοντέλο OPLS-DA και μπορούν να εντοπιστούν οι ενώσεις που επιδρούν στον διαχωρισμό των δειγμάτων. Οι μεταβλητές με αρνητική τιμή συσχέτισης ($r(\text{corr})$ [1]) βρέθηκαν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε ελαιόλαδα από την ποικιλία Κολοβή (18:2, 18:3, 20:1), ενώ οι μεταβλητές με θετική τιμή συσχέτισης βρέθηκαν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε ελαιόλαδα από την ποικιλία Κορωνέικη (18:1 και σκουαλένιο). Οι μεταβλητές με χαμηλή τιμή δεν συνεισφέρουν σημαντικά στο μοντέλο. Τα παραπάνω ευρήματα συμβαδίζουν με αυτά των προηγούμενων ετών, ιδιαίτερα για τα ελαιόλαδα της ποικιλίας Κολοβής. Όσον αφορά τα δείγματα από την ποικιλία Κορωνέικη, το σκουαλένιο φαίνεται να συνεισφέρει σημαντικά σε όλες τις καλλιεργητικές περιόδους που μελετήθηκαν.

7.3.2 Διαχωρισμός ελαιολάδων σύμφωνα με την γεωγραφική τους προέλευση

Στην συνέχεια, εξετάστηκε με πολυμεταβλητή ανάλυση, η επίδραση του παράγοντα της γεωγραφικής προέλευσης στην περιεκτικότητα των εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων σε

σκουαλένιο, α-τοκοφερόλη και στην σύσταση των λιπαρών οξέων τους. Για όλες τις καλλιεργητικές περιόδους, όταν εξετάστηκαν μόνο τα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικης από τις διαφορετικές περιοχές που ελέγχθηκαν, δεν προέκυψε σαφής διαχωρισμός είτε δεν προέκυψε κάποιο ισχυρό προγνωστικό μοντέλο. Όταν στην ανάλυση προστέθηκαν όλα τα δείγματα ήταν φανερό ότι η ποικιλία επιδρά πιο σημαντικά στις μεταβλητές που αναφέρθηκαν παραπάνω. Τα διαγράμματα παρατίθενται στο Παράρτημα (Σχήμα 10.5, 10.6 και 10.7)

7.3.3 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Σύμφωνα με τα ανωτέρω αποτελέσματα, η περιεκτικότητα σε σκουαλένιο των ελαιολάδων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποικιλία της ελιάς. Δείγματα από διαφορετικές ποικιλίες από την Ισπανία που έχουν καλλιεργηθεί κάτω από τις ίδιες συνθήκες, έχει αναφερθεί από τους Beltran κ.ά. [119], πως παρουσιάζουν γενετική εξάρτηση η οποία ερμηνεύει το 96% της μεταβλητότητας του σκουαλενίου. Ακόμα οι Ambra κ.ά. [118], υπέδειξαν ότι η συγκέντρωση του σκουαλενίου είναι εξαρτώμενη από την ποικιλία, αναλύοντας εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα από την Ιταλία. Επίσης, οι Fernández-Cuesta κ.ά. [191] συνέκριναν τέσσερις διαφορετικούς γονότυπους ελιάς και τα αποτελέσματα έδειξαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των ισπανικών ποικιλιών «Picual» και «Arbequina» όσον αφορά τα επίπεδα σκουαλενίου. Οι Καλογερόπουλος και Τσιμίδου στην ανασκόπησή τους [5] επίσης αναφέρουν ότι ο γενετικός παράγοντας επιδρά στην συγκέντρωση σκουαλενίου των ελληνικών εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων. Πολλές μελέτες υποδεικνύουν την μείωση του ρυθμού σχηματισμού του σκουαλενίου κατά την ωρίμανση του καρπού της ελιάς [117, 187] και κατά την αποθήκευση [185]. Επιπλέον, η επεξεργασία του ελαιοκάρπου καθώς και οι τεχνολογικοί παράγοντες (χρόνος μάλαξης, προσθήκη νερού κ.α.) επηρεάζουν έντονα τα επίπεδα σκουαλενίου, γεγονός που γίνεται εύκολα αντιληπτό σε εξευγενισμένα και αποσιμημένα ελαιόλαδα, που εμφανίζουν χαμηλότερη συγκέντρωση [192]. Αν και υπάρχουν ορισμένες μελέτες που υποδεικνύουν την επίδραση της γεωγραφικής προέλευσης στην περιεκτικότητα του σκουαλενίου [193, 194], τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης δεν είναι ξεκάθαρα και δεν μπορούν να το υποστηρίξουν. Ωστόσο, λόγω της πολύπλοκης σύνθεσης του ελαιολάδου και καθώς αυτή επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, θα πρέπει να διεξαχθεί περαιτέρω έρευνα που θα περιλαμβάνει δείγματα από περισσότερες ελαιοκομικές περιόδους.

Υπάρχουν διάφορες μελέτες στην βιβλιογραφία, που αναφέρουν ότι το περιεχόμενο σε α-τοκοφερόλη των ελαιολάδων εξαρτάται από την ποικιλία στην οποία ανήκουν [118, 188, 195, 196], γεγονός που δεν επιβεβαιώνεται από τα ευρήματα της παρούσας διατριβής. Εκτός από τον γενετικό παράγοντα, αγρονομικοί παράγοντες (κλίμα, ελαιοκομική περίοδος, βαθμός ωρίμανσης του ελαιοκάρπου, συνθήκες άρδευσης, βροχόπτωση, ποιότητα του εδάφους κ.α.) και τεχνολογικοί παράγοντες (συνθήκες επεξεργασίας και αποθήκευσης) έχουν αναφερθεί ότι επηρεάζουν τα επίπεδα των τοκοφερολών στο ελαιόλαδο [5]. Όσον αφορά την επίδραση της γεωγραφικής προέλευσης των ελαιολάδων, οι Bogres κ.ά. [121] εξέτασαν δείγματα της ποικιλίας Arbequina που προέρχονταν από διάφορες περιοχές της Ισπανίας και της Βραζιλίας. Συμπεράναν πως οι κλιματικές συνθήκες και ως εκ τούτου η περιοχή από την οποία προέρχονται τα δείγματα, παίζει σημαντικό ρόλο στα επίπεδα τοκοφερολών. Μία ακόμα έρευνα που διεξήχθη στην Τυνησία από

τους Dabboui κ.α. [197], είχε όπως αποτέλεσμα τον σαφή διαχωρισμό ελαιολάδων από ελαιοκάρπους της ίδιας ποικιλίας που έχουν καλλιεργηθεί σε διαφορετικές περιοχές με βάση την περιεκτικότητά τους σε α -τοκοφερόλη. Όσον αφορά την γ -τοκοφερόλη, οι Béltran κ.α. [120], μελετώντας ελαιόλαδα από διάφορες ποικιλίες ελαιοκάρπου στην Ισπανία, κατέληξαν ότι η γ -τοκοφερόλη ήταν η σημαντικότερη μεταβλητή διακύμανσης για την ποικιλία, όπως προέκυψε και στην παρούσα έρευνα για το έτος 2018.

Τα αποτελέσματα που παρατέθηκαν, υποδεικνύουν ότι η εφαρμογή μεθόδων χημειομετρίας σε δεδομένα σύστασης λιπαρών οξέων σε εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα μπορούν να αποδειχθούν ένα χρήσιμο εργαλείο για την διαφοροποίησή τους σύμφωνα με την ποικιλία από την οποία προέρχονται. Οι Kosma κ.α. [15] κατά την διερεύνηση της πιθανής ομαδοποίησης Ελληνικών ελαιολάδων, συμπέραναν πως οι μεταβολές στην σύσταση των λιπαρών οξέων, οφείλονται κυρίως σε γενετικούς παράγοντες και δευτερευόντως στις κλιματικές και γεωγραφικές συνθήκες. Παρομοίως, οι Stefanoudaki κ.α. [114], μελετώντας ελαιόλαδα από τις ποικιλίες Κορωνέικη και Μαστοειδής που προέρχονταν από την Κρήτη, παρουσίασαν αποτελέσματα σε συμφωνία με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω αλλά παρέθεσαν και την πιθανότητα επιρροής του υψόμετρου και των βροχοπτώσεων. Πιο συγκεκριμένα, θετική συσχέτιση με τα δείγματα που εξέτασαν από την ποικιλία Κορωνέικη είχε το παλμιτικό οξύ (16:0) και το λινελαϊκό οξύ (18:2), όπου στην παρούσα διατριβή βρέθηκε να συσχετίζεται θετικά με τα ελαιόλαδα της ποικιλίας Κολοβής. Σύμφωνα με τους Tsimidou και Karakostas [113], η μη-παραμετρική διακριτική ανάλυση (Non-parametric discriminant analysis) των δεδομένων σύστασης των λιπαρών οξέων, μπορεί να συμβάλει στην ταξινόμηση των εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων σύμφωνα με την γεωγραφική τους προέλευση. Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή, οι Longobardi κ.α. [24] κατάφεραν να διαχωρίσουν ελαιόλαδα από τέσσερις περιοχές της Δυτικής Ελλάδας με την σύσταση των λιπαρών οξέων να αποδεικνύεται μια από τις πιο σημαντικές μεταβλητές.

Όσον αφορά μελέτες που έχουν διεξαχθεί σε ελαιόλαδα που δεν παράγονται στην Ελλάδα, οι Diraman κ.α. [115] διαφοροποίησαν επιτυχώς ελαιόλαδα από την Τουρκία σύμφωνα με την ποικιλία τους, την περιοχή από την οποία προέρχονται και το έτος συγκομιδής των ελαιοκάρπων, με βάση το περιεχόμενό τους σε λιπαρά οξέα. Οι Youssef κ.α. [143] μελέτησαν δείγματα ελαιολάδου της ποικιλίας Ouestatī, που παράχθηκαν σε επτά διαφορετικές περιοχές της Τυνησίας. Κατέληξαν ότι ενδεχομένως, η αλληλεπίδραση της ποικιλίας των ελαιοκάρπων με τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν κατά την διάρκεια της ανάπτυξης και ωρίμανσής τους, προκαλεί έντονη διακύμανση στο παλμιτικό οξύ (16:0), στο λινελαϊκό οξύ (18:2) και το ελαϊκό οξύ (18:1), γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τα ευρήματα της παρούσας διατριβής.

7.4 Προσδιορισμός πτητικών συστατικών

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών του ελαιολάδου, υποβλήθηκαν σε πολυμεταβλητή ανάλυση. Συνολικά ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν 72 πτητικές ενώσεις και για τις δύο καλλιεργητικές περιόδους. Τα πτητικά συστατικά ταξινομήθηκαν στην αντίστοιχη χημική τάξη και αποτελούνταν από 9 καρβοξυλικά

οξέα, 19 αλκοόλες, 13 αλδεΐδες, 7 εστέρες, 6 υδρογονάνθρακες, 7 κετόνες, 6 τερπενοειδή ενώ τα υπόλοιπα κατηγοριοποιήθηκαν ως «διάφορα». Αρχικά πραγματοποιήθηκε σύγκριση του πτητικού κλάσματος των δειγμάτων ελαιολάδου σύμφωνα με τη γεωγραφική του προέλευση (Πίνακας 7.7) και στη συνέχεια σύμφωνα με την ποικιλία από την οποία προέρχονται (Παράρτημα: Πίνακας 9.3). Τα πτητικά συστατικά που ανιχνεύθηκαν, έχουν αναφερθεί και από άλλους ερευνητές και αφορούν εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα από την Ισπανία [140, 141], την Ιταλία [198], την Ελλάδα [135] και την Τυνησία [143].

Πίνακας 7.7: Σύσταση πτητικών συστατικών των εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων σύμφωνα με την γεωγραφική προέλευση των ελαιόδεντρων. Οι τιμές αντιπροσωπεύουν τον μέσο όρο (%) των δειγμάτων για κάθε περιοχή. Τα δεδομένα στην ίδια σειρά με διαφορετικά πεζά γράμματα, διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά ($p < 0.05$)

Πτητική ένωση	Περιεχόμενο (% των ταυτοποιημένων ενώσεων)			
	CRE	PEL	LES	AT ¹
<i>Καρβοξυλικά οξέα</i>				
Οξικό οξύ	4.62 ^a	3.04 ^b	5.43 ^a	A
Προπανοϊκό οξύ	0.24 ^a	0.13 ^b	0.13 ^b	A
Βουτανοϊκό οξύ	0.24 ^a	0.12 ^b	0.15 ^b	A
3-Μεθυλοβουτανοϊκό οξύ	0.04 ^a	0.03 ^b	0.04 ^a	B
Εξανοϊκό οξύ	0.31 ^a	0.25 ^{ab}	0.23 ^b	A
2-Αιθυλοεξανοϊκό οξύ	0.06 ^a	0.08 ^a	0.08 ^a	B
Επτανοϊκό οξύ	0.06 ^{ab}	0.04 ^a	0.06 ^b	B
Οκτανοϊκό οξύ	0.07 ^a	0.09 ^a	0.08 ^a	A
Εννεανοϊκό οξύ	0.29 ^a	0.46 ^b	0.27 ^a	B
<i>Αλκοόλες</i>				
Αιθανόλη	5.23 ^a	4.13 ^a	3.98 ^a	A
1-Προπανόλη	0.02 ^a	0.02 ^a	0.04 ^b	A
Ισοβουτανόλη	0.11 ^a	0.08 ^a	0.29 ^b	A
3-Πεντανόλη	0.28 ^a	0.54 ^b	0.60 ^b	A
1-Βουτανόλη	0.12 ^{ab}	0.06 ^a	0.13 ^b	A
1-Πεντεν-3-όλη	10.56 ^a	10.96 ^a	7.83 ^b	A
3-Μεθυλο-1-βουτανόλη	0.20 ^a	0.14 ^a	0.60 ^b	A
1-Πεντανόλη	0.32 ^a	0.35 ^a	0.58 ^b	A
(Z)-2-Πεντεν-1-όλη	4.29 ^a	4.05 ^a	3.18 ^b	B
1-Εξανόλη	4.05 ^a	4.80 ^a	7.98 ^b	A
(E)-3-Εξεν-1-όλη	0.16 ^a	0.38 ^b	0.28 ^b	B
(Z)-3-Εξεν-1-όλη	6.22 ^a	9.17 ^b	10.42 ^b	B
(E)-2-Εξεν-1-όλη	5.33 ^a	6.72 ^a	6.60 ^a	B
2-Αιθυλο-1-εξανόλη	0.15 ^a	0.31 ^b	0.65 ^c	B
1-Οκτανόλη	0.15 ^a	0.10 ^b	0.09 ^b	A
1-Εννεανόλη	0.10 ^a	0.07 ^b	0.04 ^c	B
Βενζυλική αλκοόλη	0.17 ^a	0.13 ^b	0.09 ^c	A
2-Φαινυλοαιθανόλη	0.48 ^a	0.44 ^a	0.23 ^b	A

Πτητική ένωση	Περιεχόμενο (% των ταυτοποιημένων ενώσεων)			
	CRE	PEL	LES	AT ¹
<i>Αλδεύδες</i>				
2-Μεθυλοβουτανάλη	0.51 ^{ab}	0.35 ^a	0.76 ^b	B
3-Μεθυλοβουτανάλη	0.24 ^a	0.19 ^a	0.30 ^a	B
Πεντανάλη	1.03 ^a	0.67 ^b	0.62 ^b	B
Εξανάλη	1.50 ^a	1.42 ^a	0.89 ^b	A
(E)-2-Πεντανάλη	0.43 ^a	0.32 ^b	0.18 ^c	B
(Z)-3-Εξανάλη	0.62 ^a	0.47 ^{ab}	0.38 ^b	B
(E)-3-Εξανάλη	3.65 ^a	2.78 ^a	2.47 ^a	B
Επτανάλη	0.16 ^a	0.08 ^b	0.04 ^c	B
(E)-2-Εξανάλη	2.32 ^a	1.75 ^b	0.86 ^c	B
Οκτανάλη	0.15 ^a	0.08 ^b	0.05 ^b	B
Εννεανάλη	1.01 ^a	0.59 ^b	0.31 ^c	B
(E,E)-2,4-Εξαδιενάλη	0.39 ^a	0.48 ^{ab}	0.54 ^b	B
Βενζαλδεΐδη	0.10 ^a	0.11 ^a	0.08 ^b	A
(E)-4-Οξο-2-εξανάλη	1.42 ^a	1.41 ^a	1.00 ^a	B
<i>Εστέρες</i>				
Οξικός μεθυλεστέρας	0.31 ^a	0.37 ^a	0.72 ^b	A
Οξικός αιθυλεστέρας	2.66 ^a	3.43 ^a	5.08 ^b	A
Οξικός εξυλεστέρας	3.02 ^a	2.50 ^a	1.15 ^b	A
Οξικός (E)-3-εξενυλεστέρας	10.12 ^a	10.80 ^a	3.77 ^b	B
Βενζοϊκός μεθυλεστέρας	0.05 ^a	0.04 ^b	0.01 ^c	B
Σαλικυλικός μεθυλεστέρας	0.10 ^a	0.09 ^a	0.14 ^b	B
2-Οξο-εξανοϊκός μεθυλεστέρας	1.01 ^a	0.96 ^a	1.04 ^a	C
<i>Υδρογονάνθρακες</i>				
Βενζόλιο	0.11 ^a	0.30 ^a	0.12 ^a	B
Οκτάνιο	0.37 ^a	0.23 ^b	0.21 ^b	A
3-Αιθυλο-1,5-οκταδιένιο (isomer 1)	2.36 ^a	2.09 ^a	1.34 ^b	B
3-Αιθυλο-1,5-οκταδιένιο (isomer 2)	0.88 ^a	0.80 ^a	0.46 ^b	B
4-Μεθυλο-2,6-οκταδιένιο	4.71 ^a	2.75 ^b	3.89 ^a	C
3-Αιθυλο-1,4-εξαδιένιο	0.24 ^a	0.14 ^b	0.07 ^c	C
<i>Κετόνες</i>				
2-Βουτανόνη	0.13 ^a	0.07 ^b	0.06 ^b	B
3-Πεντανόνη	8.10 ^a	12.27 ^b	15.75 ^c	B
1-Πεντεν-3-όνη	3.38 ^a	3.41 ^a	6.06 ^b	B
2-Επτανόνη	0.12 ^a	0.07 ^b	0.08 ^{ab}	B
Ακετοΐνη (3-υδροξυ-2-βουτανόνη)	0.25 ^a	0.19 ^{ab}	0.28 ^b	A
2-Οκτανόνη	0.14 ^a	0.06 ^b	0.08 ^b	B
6-Μεθυλο-5-επτεν-2-όνη	0.16 ^a	0.08 ^b	0.05 ^b	B
<i>Τερπενοειδή</i>				
α-Πινένιο	0.12 ^a	0.09 ^a	0.10 ^a	A
D-Λιμονένιο	0.06 ^a	0.04 ^a	0.06 ^a	A
β-Οκιμένιο	0.22 ^b	0.14 ^a	0.18 ^b	B

Πτητική ένωση	Περιεχόμενο (% των ταυτοποιημένων ενώσεων)			
	CRE	PEL	LES	AT ¹
p-Κυμένιο	0.03 ^a	0.03 ^a	0.02 ^a	A
(E)-4,8-Διμεθυλοεννεα-1,3,7-τριένιο	3.56 ^a	1.33 ^b	0.23 ^c	C
α-Φαρνεσένιο	0.04 ^a	0.04 ^a	0.20 ^b	B
<i>Διάφορα</i>				
2-Μεθυλοφουράνιο	0.05 ^a	0.06 ^a	0.03 ^b	B
2-Αιθυλοφουράνιο	0.12 ^a	0.10 ^a	0.11 ^a	B
Γουαϊακόλη (2-μεθοξυφαινόλη)	0.03 ^a	0.02 ^b	0.02 ^b	B
Φαινόλη	0.06 ^a	0.06 ^a	0.06 ^a	A
Διμεθυλοσουλφίδιο	0.05 ^a	0.03 ^a	0.05 ^a	B

¹ Αξιολογία ταυτοποίησης (βλ. κεφάλαιο B2.1.3)

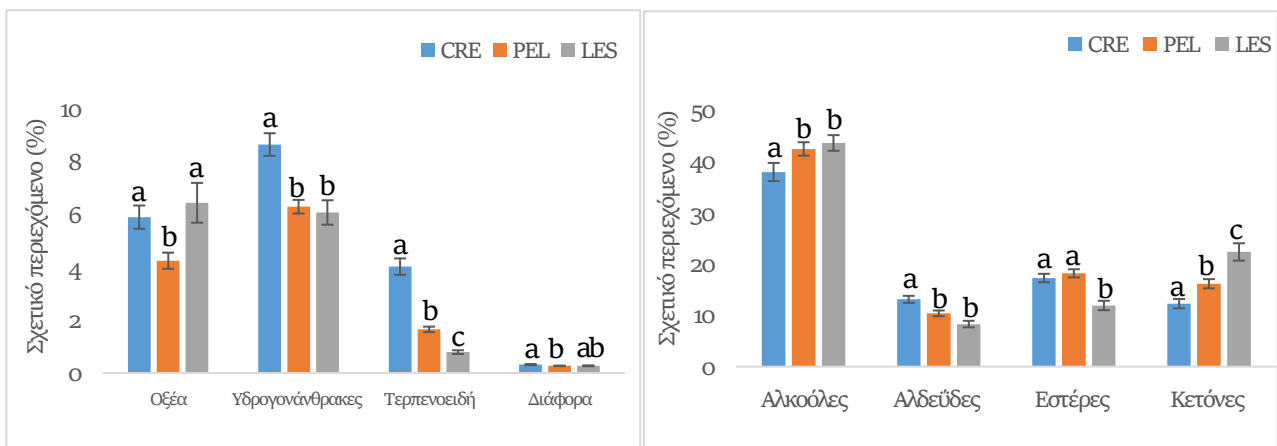
Οι αλκοόλες ήταν η πολυπληθέστερη τάξη των πτητικών συστατικών και αποτελούνταν κυρίως από ενώσεις με 5 και 6 άτομα άνθρακα. Η 1-πεντεν-3-όλη ήταν η κυρίαρχη αλκοόλη για τα δείγματα των ελαιολάδων από την Κρήτη και την Πελοπόννησο (10,56% και 10,96% αντίστοιχα) ενώ η (Z)-3-εξεν-1-όλη κυριάρχησε στα δείγματα που προήλθαν από την Λέσβο (10,42%). Άλλες αλκοόλες που βρέθηκαν σε σχετικά υψηλά επίπεδα ήταν η αιθανόλη, η 2-πεντεν-1-όλη, η 1-εξανόλη και η 2-εξεν-1-όλη που είναι υπεύθυνη για το «πράσινο», το φρουτώδες και το άρωμα λουλουδιών του ελαιολάδου [73]. Η πιο σημαντική ποσοτικά αλδεϋδη ήταν η (E)-3-εξενόλη και στην συνέχεια ακολούθησαν η (E)-2-εξενόλη και η εξανόλη που προσδίδει επίσης «πράσινες νότες» στο ελαιόλαδο [135].

Σύμφωνα με τον Kiritsakis [32], η εξανόλη, η (E)-2-εξενόλη και η 1-εξανόλη είναι τα κύρια πτητικά συστατικά του ελαιολάδου, γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης. Η 2,4-εξαδιενόλη και η εννεανόλη ανήκουν στις αλδεϋδες που ανιχνεύθηκαν και έχουν συσχετιστεί με το οξειδωτική κατάσταση του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου [135]. Μικρές ποσότητες από κετόνες με 5 άτομα άνθρακα και διμερή του πεντανίου επηρεάζουν θετικά το άρωμα του ελαιολάδου [199] και χαρακτηρίζεται ως «γλυκό». Στην παρούσα διατριβή, η 3-πεντανόνη βρέθηκε σε αφθονία (Κρήτη: 8,10%, Πελοπόννησος: 12,27% και Λέσβος 15,75%, $p < 0,05$) καθώς και η 1-πεντεν-3-όνη σε χαμηλότερα επίπεδα από την προηγούμενη αλλά στατιστικά σημαντικά μεγαλύτερη στα δείγματα από την Λέσβο (6,06%, $p < 0,05$).

Κυρίαρχος εστέρας ήταν ο οξικός (E)-3-εξενυλεστέρας, ο οποίος προέρχεται από το μονοπάτι της λιποξυγενάσης [28, 73, 99], στα δείγματα από τις περιοχές της Κρήτης και της Πελοποννήσου (10,12% και 10,80% αντίστοιχα). Σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις του συγκεκριμένου πτητικού εστέρα, έχουν αναφερθεί και από άλλους ερευνητές [135, 143] και είναι γνωστό πως συνεισφέρει στο άρωμα του ελαιολάδου, προσδίδοντας νότες «πράσινου» και μπανάνας [187]. Αντιθέτως, τα δείγματα από την Λέσβο εμφάνισαν χαμηλότερα επίπεδα οξικού (E)-3-εξενυλεστέρα (3,77%, $p < 0,05$). Αυτό μπορεί να οφείλεται σε μειωμένη δραστηριότητα της αλκοολικής ακετυλο-τρανσεφεράσης (AAT) που καταλύει την μετατροπή των αλκοολών σε εστέρες [28], μια διαδικασία που φαίνεται να επηρεάζεται από τις κλιματικές συνθήκες όπου αναπτύσσεται ο ελαιόκαρπος, την ποικιλία και τις μεθόδους εξαγωγής του ελαιολάδου που

εφαρμόζονται [28, 144]. Ο οξικός αιθυλεστέρας ανιχνεύθηκε σε μεγαλύτερα επίπεδα (5,08%, $p < 0.05$) στα δείγματα από την Λέσβο. Έχει βρεθεί από πολλούς ερευνητές στα ελαιόλαδα [62, 200] και έχει συσχετιστεί με την αερόβια ζύμωση [99].

Όσον αφορά τα καρβοξυλικά οξέα, το οξικό οξύ ήταν αυτό που εμφάνισε την μεγαλύτερη συγκέντρωση στα δείγματά μας (Κρήτη: 4,62%, Πελοπόννησος: 3,04% και Λέσβος: 5,43%) σε σχέση με τα υπόλοιπα που ανιχνεύθηκαν. Τα οξέα, πιθανών να προέρχονται από την ζύμωση των σακχάρων [200] ωστόσο, έχουν συνδεθεί με οργανοληπτικές αλλοιώσεις (αίσθηση πικάντικου, όπως το οξικό οξύ) που είναι αποτέλεσμα της ανάπτυξης βακτηρίων κατά την αποθήκευση του ελαιοκάκρου [73].



Σχήμα 7.9: Σύγκριση του σχετικού περιεχόμενου (%) των χημικών τάξεων των πτητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν σε ελαιόλαδα από διάφορες περιοχές προέλευσης (CRE: Κρήτη, PEL: Πελοπόννησος, LES: Λέσβος). Οι γραμμές σφαλμάτων υποδεικνύουν τα τυπικά σφάλματα σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Τα δεδομένα στην ίδια τάξη με διαφορετικό πεζό γράμμα διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά

Από τους υδρογονάνθρακες, το 4-μεθυλο-2,6-οκταδιένιο βρέθηκε σε μεγαλύτερα επίπεδα, ανιχνεύθηκε όμως σε ελαφρώς χαμηλότερα επίπεδα στα δείγματα από την Πελοπόννησο (Κρήτη: 4,71%, Πελοπόννησος: 3,04% και Λέσβος: 3,89%, $p < 0.05$) και ακολούθησε το 3-αιθυλο-1,5-οκταδιένιο. Το (E)-4,8-διμεθυλοεννεα-1,3,7-τριένιο, ένα μονοτερπένιο, βρέθηκε σε σχετικά υψηλά επίπεδα στα ελαιόλαδα από την Κρήτη, παρ' όλο που έχει αναφερθεί από λίγους ερευνητές [135, 199]. Τα υπόλοιπα πτητικά συστατικά, που ανήκουν στην κατηγορία «διάφορα» ανιχνεύθηκαν σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις ($< 0.12\%$). Στα διαγράμματα που παρατίθενται, φαίνεται το μέσο συνολικό επί τοις εκατό περιεχόμενο (%) της κάθε χημικής τάξης, σύμφωνα με την γεωγραφική προέλευση και την ποικιλία των ελαιόδεντρων (Σχήμα 7.9 και 7.10 αντίστοιχα).

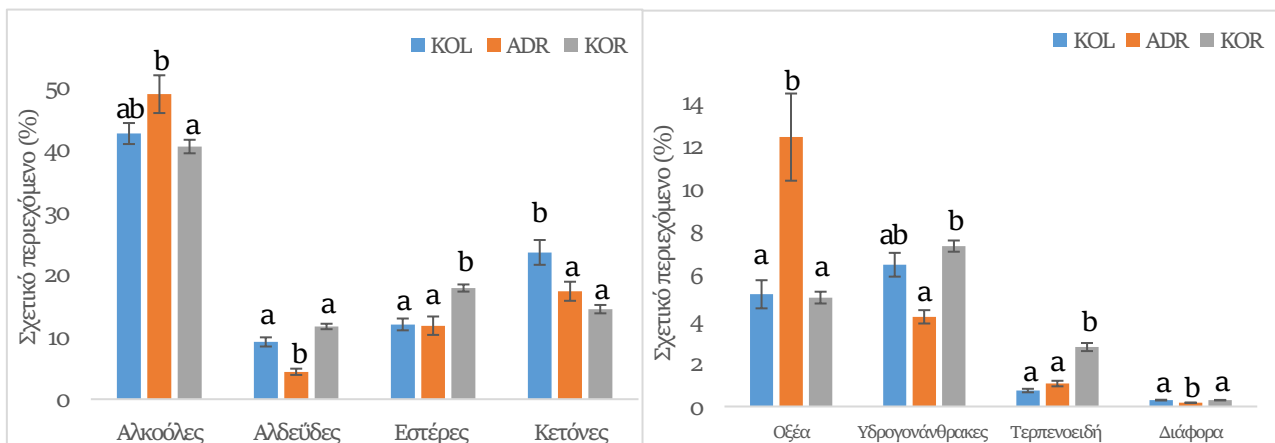
Στο Σχήμα 7.9, είναι εμφανές ότι οι αλκοόλες ήταν η επικρατέστερη χημική τάξη στα δείγματα, και από τις τρεις περιοχές που εξετάστηκαν (~40-45%), ακολούθησαν οι κετόνες (~12-22%), οι εστέρες (~12-18%) και οι αλδεΐδες (~8-12%). Το περιεχόμενο των υπόλοιπων τάξεων ήταν αρκετά χαμηλότερο ($< 9\%$). Οι αλκοόλες εμφάνισαν παρόμοια επίπεδα μεταξύ των δειγμάτων από την Πελοπόννησο και την Λέσβο (43,9% και 44,5% αντίστοιχα, $p > 0.05$), ενώ χαμηλότερα επίπεδα ανιχνεύθηκαν στα δείγματα της Κρήτης (39,5%, $p < 0.05$).

Το αντίθετο μοτίβο παρατηρήθηκε όταν εξετάστηκε η συγκέντρωση των αλδεϋδών. Τα δείγματα από την Πελοπόννησο και την Λέσβο δεν διέφεραν στατιστικώς σημαντικά όσον αφορά την συγκέντρωσή τους σε αλδεΐδες (9,29% και 7,60%, αντίστοιχα με $p > 0.05$) ενώ τα Κρητικά

ελαιόλαδα εμφάνισαν υψηλότερες συγκεντρώσεις αλδεϊδών (12,1%, $p < 0.05$). Τα υψηλότερα και χαμηλότερα επίπεδα κετονών ($p < 0.05$) εντοπίστηκαν στην Λέσβο (22,4%) και την Κρήτη (12,3%) αντίστοιχα, ενώ στην Λέσβο τα δείγματα είχαν χαμηλότερα επίπεδα εστέρων (11,9%, $p < 0.05$), συγκριτικά με τα υπόλοιπα. Στατιστικά σημαντικές διαφορές ανιχνεύθηκαν και στις ποσοτικά λιγότερα σημαντικές χημικές τάξεις. Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση των καρβοξυλικών οξέων κυμάνθηκε από 4,3% έως 6,5%, σε Κρήτη και Πελοπόννησο αντίστοιχα ($p < 0,05$).

Αναφορικά με τους υδρογονάνθρακες και τα τερπενοειδή, στα δείγματα που προέρχονταν από την Κρήτη ανιχνεύθηκε μεγαλύτερη συγκέντρωση ($p < 0.05$) από αυτή που βρέθηκε στα δείγματα των άλλων περιοχών (8,7% για τους υδρογονάνθρακες και 4,0% για τα τερπενοειδή). Αντιθέτως, η μικρότερη συγκέντρωση των παραπίνω τάξεων, παρατηρήθηκε στα δείγματα της Λέσβου (6.1% για τους υδρογονάνθρακες και 0,8% για τα τερπενοειδή).

Όταν τα δείγματα μελετήθηκαν με βάση την ποικιλία που ανήκαν (Σχήμα 7.10), το περιεχόμενο των αλκοολών βρέθηκε σε ένα εύρος από 43% έως 50%, των κετονών από 14% έως 24%, των εστέρων από 12% έως 18% και των αλδεϊδών από 4% έως 11%. Τα ελαιόλαδα της ποικιλίας Κολοβής και Κορωνέικης διέφεραν σημαντικά με βάση το περιεχόμενό τους σε αλκοόλες (49,5% και 41,9% αντίστοιχα, $p < 0,05$) με τα δείγματα της Αδραμιτινής να εμφανίζουν υψηλότερα επίπεδα. Η υψηλότερη και χαμηλότερη συγκέντρωση κετονών παρατηρήθηκε στα δείγματα που προέρχονταν από την ποικιλία Κολοβή (23,5%) και από την ποικιλία Κορωνέικη (14,4%), αντί-



Σχήμα 7.10: Σύγκριση του σχετικού περιεχομένου (%) των χημικών τάξεων των πτητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν σε ελαιόλαδα από διάφορες ποικιλίες (KOL: Κολοβή, ADR: Αδραμιτινή, KOR: Κορωνέικη). Οι γραμμές των σφαλμάτων υποδεικνύουν τα τυπικά σφάλματα σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%. Τα δεδομένα στην ίδια τάξη με διαφορετικό πεζό γράμμα διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά

στοιχεία. Τα επίπεδα των αλδεϊδών βρέθηκαν υψηλότερα στα δείγματα της Κορωνέικης (11,5%) και χαμηλότερα στα δείγματα της Αδραμιτινής (3,8%, $p < 0,05$). Παρόμοιο μοτίβο παρατηρήθηκε και για τους εστέρες και τα τερπενοειδή. Τα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικης εμφάνισαν σχετικά υψηλό περιεχόμενο εστέρων και τερπενοειδών (17,8% και 2,7% αντίστοιχα, $p < 0.05$) ενώ τα δείγματα από τις άλλες δύο ποικιλίες εμφάνισαν χαμηλότερη συγκέντρωση (Κολοβή 12,0% και 0,7%, Αδραμιτινή 11,8% και 1.1%). Τέλος, στα ελαιόλαδα της ποικιλίας Αδραμιτινής ανιχνεύθηκαν υψηλότερα επίπεδα καρβοξυλικών οξέων ($p < 0,05$) από αυτά της Κολοβής και της Κορωνέικης (12,4%, 5,15% και 5,0%, αντίστοιχα) και χαμηλότερα επίπεδα υδρογονανθράκων (4,13%, $p < 0,05$).

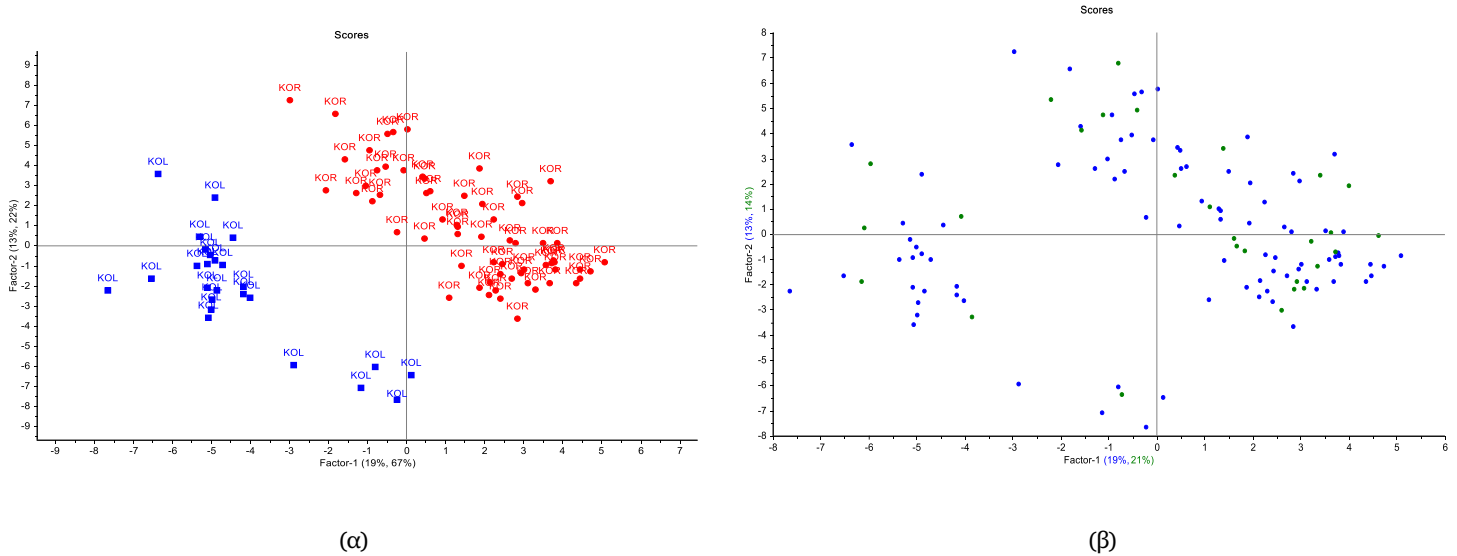
Παρόμοιες έρευνες έχουν διεξαχθεί, που αφορούν την σύσταση των πτητικών συστατικών εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων που προέρχονται από διάφορες γεωγραφικές περιοχές και ποικιλίες. Οι έρευνες αυτές έχουν δείξει ότι τα κυρίαρχα πτητικά είναι αλδεΐδες και αλκοόλες με έξι άτομα άνθρακα, που προέρχονται από το μονοπάτι της λιποξυγενάσης [135], το οποίο επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης. Οι Kosma κ.ά. [144] εξέτασαν ελαιόλαδα από την ποικιλία Κορωνέικη και από τις περιοχές της Πελοποννήσου (Μεσσηνία και Λακωνία) και της Κρήτης (Ηράκλειο). Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, ανέφεραν ότι το περιεχόμενο των δειγμάτων από την Κρήτη σε αλκοόλες ήταν ελαφρώς χαμηλότερο από αυτό των δειγμάτων της Πελοποννήσου, ενώ ανιχνεύθηκαν υψηλότερα επίπεδα υδρογονανθράκων. Ωστόσο, σε αντίθεση με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω για τις κετόνες και τους εστέρες, βρέθηκαν ελαφρώς υψηλότερα επίπεδα στα δείγματα της Κρήτης. Οι Kosma κ.ά. [15] μελέτησαν επίσης δείγματα ελαιολάδου από διάφορες περιοχές της Ελλάδας και διαφορετικές ποικιλίες, συμπεριλαμβανομένων της Κορωνέικης και της Αδραμυτινής. Όπως και στην παρούσα διατριβή, οι αλδεΐδες και οι εστέρες ανιχνεύθηκαν σε υψηλότερα επίπεδα στα δείγματα της Κορωνέικης ενώ, οι αλκοόλες και οι κετόνες βρέθηκαν σε ελαφρώς υψηλότερες συγκεντρώσεις στα δείγματα της Αδραμυτινής.

7.4.1 Διαχωρισμός ελαιολάδων σύμφωνα με την ποικιλία τους

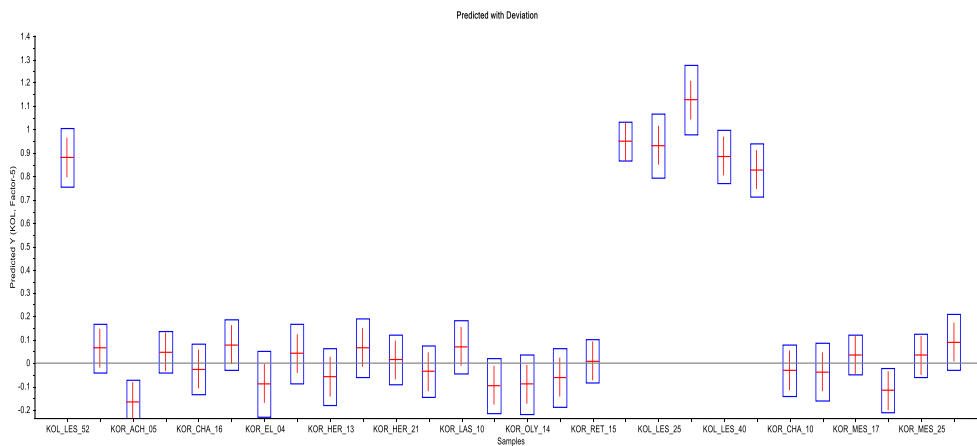
Πραγματοποιήθηκε, στη συνέχεια, πολυμεταβλητή ανάλυση ώστε να διερευνηθεί αν τα δείγματα ομαδοποιούνται ανάλογα με την ποικιλία στην οποία ανήκουν, με βάση το περιεχόμενό τους σε πτητικά συστατικά. Τα δείγματα χωρίστηκαν σε δύο κατηγορίες. Στα ελαιόλαδα από την ποικιλία Κορωνέικη και στα ελαιόλαδα από την ποικιλία Κολοβή, ενώ τα δείγματα από την ποικιλία Αδραμυτινή δεν συμπεριλήφθηκαν στην στατιστική ανάλυση λόγω του μικρού αριθμού τους. Εφαρμόστηκε PLS-DA, η οποία είχε ως αποτέλεσμα ξεκάθαρο διαχωρισμό μεταξύ των δειγμάτων των δύο κατηγοριών όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.11 (α). Οι δύο παράγοντες επεξηγούν το 89% (και 85%) της μεταβλητότητας της απόκρισης (Y-μεταβλητή: ποικιλία) κατά την βαθμονόμηση (και επικύρωση) του μοντέλου. Οι πτητικές ενώσεις (X-μεταβλητές) που αποδείχθηκε ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στο μοντέλο της παλινδρόμησης προέκυψαν από το διάγραμμα των σταθμισμένων συντελεστών παλινδρόμησης (Bw, weighted regression coefficients plot), όπου παρατίθεται στο Παράρτημα (Σχήμα 10.8). Συγκεκριμένα, με μειούμενη σειρά σημαντικότητας, οι μεταβλητές (E)-4,8-διμεθυλοεννεα-1,3,7-τριένιο, 2-μεθυλοφουράνιο, βενζοϊκός μεθυλεστέρας, 6-μεθυλο-5-επταν-2-όνη, 2-φαινυλοαιθανόλη, επτανάλη, (E)-3-εξεν-1-όλη και (E&Z)-3-εξενάλη συσχετίστηκαν θετικά με τα δείγματα από την ποικιλία Κορωνέικη ενώ το α-φαρνεσένιο, ο σαλικυλικός μεθυλεστέρας, η 3-μεθυλο-1-βουτανόλη, η εξανόλη, η 1-εξανόλη, η 2-μεθυλο-1-προπανόλη, το 2-αιθυλοφουράνιο, η 2-αιθυλο-1-εξανόλη, το D-λιμονένιο, η 2-οκτανόλη και η 2-μεθυλοβουτανόλη συσχετίστηκαν θετικά με τα δείγματα από την ποικιλία Κολοβή.

Για να εξεταστεί πως το μοντέλο πρόβλεψης θα ανταποκριθεί σε άγνωστα δείγματα, το 25% του συνόλου των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε για να πραγματοποιηθεί η εξωτερική επικύρωση (Σχήμα 7.11 (β)). Όπως είναι εμφανές, όλα τα δείγματα επικύρωσης (πράσινες κουκίδες στο σχήμα) συμπίπτουν μεταξύ των δύο ομάδων που έχουν οριστεί από τα δείγματα βαθμονόμησης (μπλε κουκίδες). Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει παρατηρώντας το διάγραμμα των

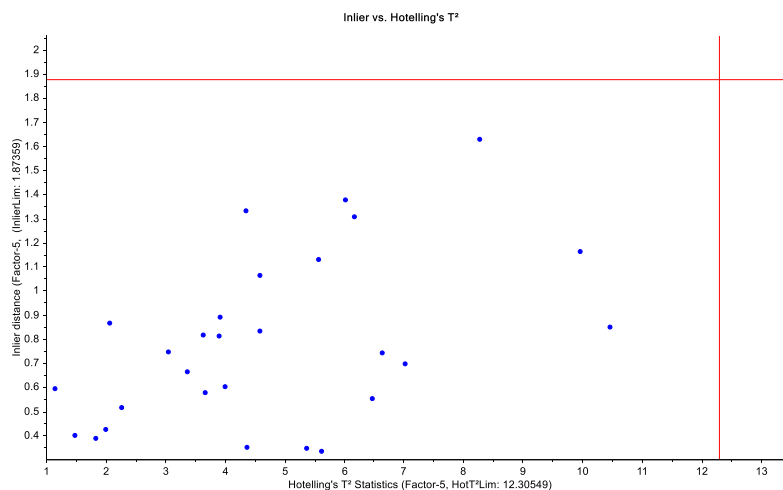
προβλεπόμενων τιμών με τις εκτιμώμενες αβεβαιότητες τους (Σχήμα 7.12). Η αξιοπιστία του μοντέλου ελέγχθηκε με το στατιστικό κριτήριο Hotelling T^2 . Όπως φαίνεται στο αντίστοιχο Σχήμα 7.13, η πρόβλεψη των δειγμάτων ελαιολάδου επιύπτουν εντός των ορίων ελέγχου, που καθορίζονται από την κόκκινη γραμμή, και επομένως η πρόβλεψη κρίνεται έγκυρη.



Σχήμα 7.11: Γράφημα των δύο πρώτων παραγόντων του μοντέλου PLS-DA για τη διάκριση ελαιολάδων με βάση την ποικιλία, όπως προέκυψαν μετά από (α) πλήρη διασταυρούμενη επικύρωση (κόκκινες κουκίδες: Κορωνέϊτη, μπλε κουκίδες: Κολοβή) και (β) εξωτερική επικύρωση (μπλε κουκίδες: δείγματα βαθμονόμησης, πράσινες κουκίδες: δείγματα επικύρωσης)



Σχήμα 7.12: Πρόβλεψη με τα δεδομένα της εξωτερικής επικύρωσης. Η τιμή $Y=0$ αντιστοιχεί στην ποικιλία KOR και η τιμή $Y=1$ στην ποικιλία KOL. Η προβλεπόμενη απόκριση των δειγμάτων εμφανίζεται με την κόκκινη οριζόντια γραμμή, ενώ η ρίζα της μέσης τετραγωνικής απόκλισης (RMSE) συμβολίζεται από τις κάθετες κόκκινες γραμμές. Το μπλε πλαίσιο καλύπτει την απόκλιση και από τις δύο κατευθύνσεις, εκτιμώντας την αβεβαιότητα της πρόβλεψης



Σχήμα 7.13: Διάγραμμα Hotelling's T² όπου φαίνονται οι προβλέψεις των δειγμάτων ελαιολάδου (μπλε κουκίδες) που χρησιμοποιήθηκαν για την εξωτερική επικύρωση του μοντέλου PLS-DA. Τα όρια ελέγχου (με τιμή $p = 5\%$) απεικονίζονται ως κόκκινες οριζόντιες και κάθετες γραμμές

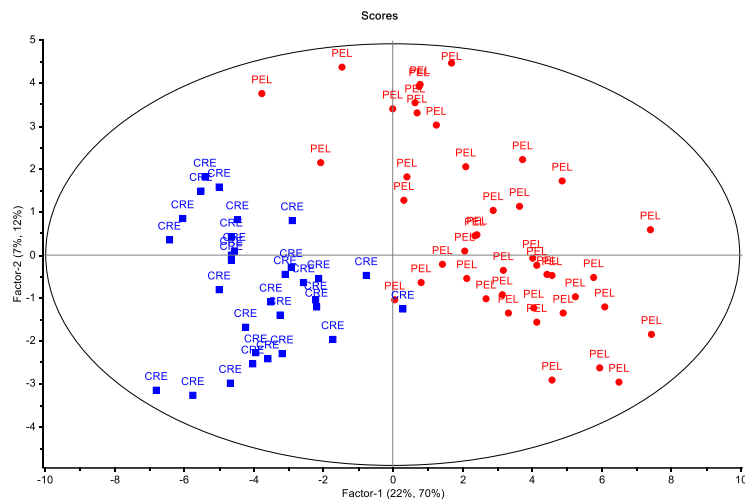
Διαχωρισμός μεταξύ των διάφορων ποικιλιών Ελληνικών εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων έχει επιτευχθεί και από άλλους ερευνητές. Πιο συγκεκριμένα, οι Rouliarekou κ.α. [135], μέσω του προσδιορισμού των πτητικών συστατικών και με την χρήση μεθόδων χημειομετρίας, πέτυχαν τον χαρακτηρισμό δειγμάτων ελαιολάδου από πέντε διαφορετικές ποικιλίες της δυτικής Ελλάδας. Ορισμένες ενώσεις που αναδείχθηκαν ως σημαντικές για τον διαχωρισμό των δειγμάτων ήταν παρόμοιες με αυτές που βρέθηκαν στην συγκεκριμένη μελέτη: η 3-πεντανόνη, το 3-αιθυλο-1,5-οκταδιένιο, ο οξικός εξυλεστεράς και το (E)-4,8-διμεθυλοεννεα-1,3,7-τριένιο. Οι Kosma κ.α. [15] επίσης κατόρθωσαν τον διαχωρισμό δειγμάτων ελαιολάδου της ποικιλίας «Γαλανή» και της ντόπιας ποικιλίας της Σαμοθράκης από δείγματα της Αδραμιτινής, της Κορωνέικης, της Λιανολιάς Κέρκυρας και της Αθηνελιάς με ποσοστό ταξινόμησης 97%. Οι περισσότεροι από τους χημικούς δείκτες που ταυτοποιήθηκαν έχουν βρεθεί και στην παρούσα έρευνα.

Οι Lukić κ.α. [136], πέτυχαν σαφή διαχωρισμό παρθένων ελαιολάδων από την Κροατία σύμφωνα με την ποικιλία τους και με βάση το περιεχόμενό τους σε πτητικά συστατικά. Με την χρήση πολυμεταβλητής ανάλυσης, προτάθηκαν 21 πτητικές ενώσεις ως δείκτες για την ομαδοποίηση των δειγμάτων. Αυτές περιλαμβάνουν αλκοόλες που δεν προέρχονται από το μονοπάτι της λιποξυγενάσης, υδρογονάνθρακες (όπως το 3-αιθυλο-1,5-οκταδιένιο και ισομερή πενταδιένια) καθώς και η 1-πεντεν-3-όνη και (Z)-2-εξενάλη. Ξεκάθαρη ταξινόμηση μεταξύ δειγμάτων από διαφορετικές ποικιλίες της Ισπανίας προέκυψε από την έρευνα των Tomé-Rodríguez κ.α. [142]. Οι πρώτες δύο συνιστώσες του μοντέλου PCA εξηγούσαν το 59,6% της μεταβλητότητας των δειγμάτων και οι σημαντικότερες μεταβλητές που συνεισέφεραν στον διαχωρισμό ήταν η 2-πεντανόλη, η (E)-2-εξενάλη, (E)-2-εξεν-1-όλη και η 1-πεντεν-3-όλη.

Γ1.4.2 Διαχωρισμός ελαιολάδων σύμφωνα με την γεωγραφική προέλευσή τους

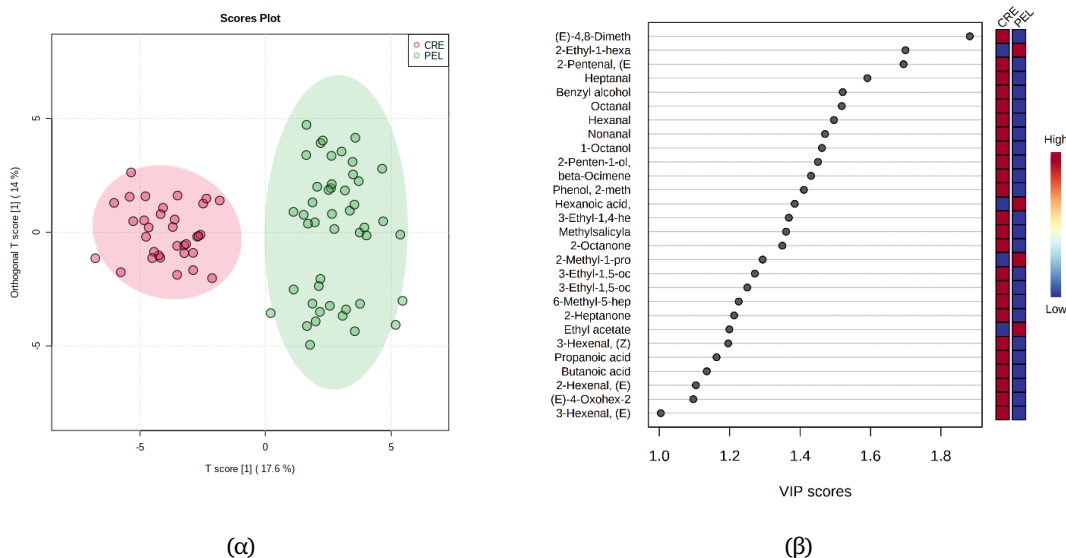
Για την συνέχεια της μελέτης μας, μέσω πολυμεταβλητής ανάλυσης, κατασκευάστηκε ένα ακόμα μοντέλο διαχωρισμού των δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου, που

προέρχονται μόνο από την ποικιλία Κορωνέικη, αυτή τη φορά σύμφωνα με τη γεωγραφική τους προέλευση (από την Κρήτη και την Πελοπόννησο). Το γράφημα των δύο πρώτων παραγόντων του μοντέλου παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.14. Όπως είναι εμφανές, τα δείγματα από τις δύο περιοχές που εξετάστηκαν, διαχωρίζονται ικανοποιητικά από τους δύο πρώτους παράγοντες, παρόλο που υπάρχει μια μικρή επικάλυψη.



Σχήμα 7.14: Γράφημα των δύο πρώτων παραγόντων του μοντέλου PLS-DA για την διάκριση ελαιολάδων ποικιλίας Κορωνέικης, με βάση την γεωγραφική τους προέλευση (κόκκινες κουκκίδες: Πελοπόννησος, μπλε κουκκίδες: Κρήτη). Η ελλειπτική γραμμή αντιπροσωπεύει το κρίσιμο όριο του κριτηρίου Hotelling's T^2

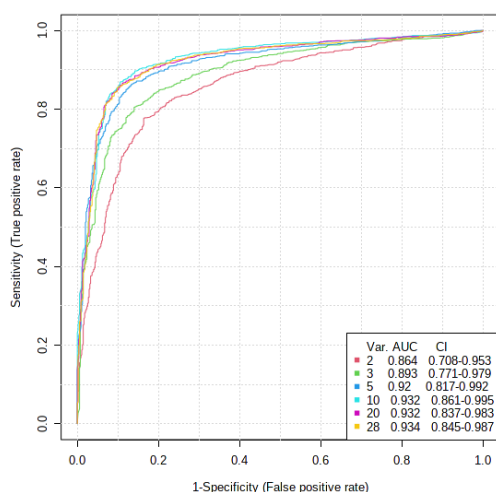
Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, εφαρμόστηκε η στατιστική ανάλυση OPLS-DA (Σχήμα 7.15(α)). Το πλεονέκτημα της ανάλυσης αυτής σε σχέση με την PLS-DA είναι ότι ο διαχωρισμός μεταξύ των κλάσεων οφείλεται μόνο στην πρώτη συνιστώσα (άξονας X), ενώ οι ορθογώνιες συνιστώσες εξηγούν τη μεταβλητότητα εντός της κάθε κλάσης [139].



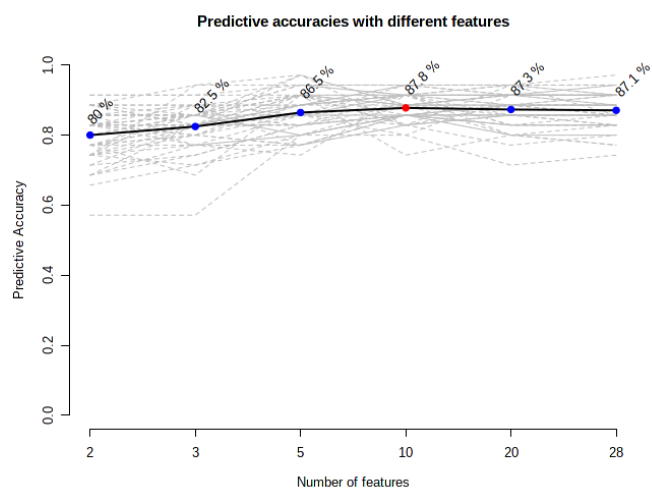
Σχήμα 7.15: (α) Γράφημα των τιμών της κύριας και της 1^{ης} ορθογώνιας συνιστώσας του μοντέλου OPLS-DA για την διάκριση ελαιολάδων με βάση την γεωγραφική προέλευση (πράσινες κουκκίδες: Πελοπόννησος, κόκκινες κουκκίδες: Κρήτη). Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές αντιστοιχούν στο 95% διάστημα εμπιστοσύνης. (β) Πηκτικά συστατικά με τιμή VIP > 1. Η χρωματική κλίμακα στα δεξιά, συμβολίζει την κανονικοποιημένη συγκέντρωση κάθε συστατικού στην αντίστοιχη κλάση

Το μοντέλο που αναπτύχθηκε, μπορεί να διαχωρίσει επιτυχώς τα δείγματα σύμφωνα με την περιοχή από την οποία προέρχονται. Οι παράμετροι της επικύρωσης του μοντέλου OPLS-DA, R2X, R2Y και Q2Y, βρέθηκαν ίσες με 0,577, 0,889 και 0,745, αντιστοίχως. Οι τιμές R2X και R2Y αντιπροσωπεύουν το ποσοστό της μεταβλητότητας των μεταβλητών X και Y που επεξηγείται από το μοντέλο, ενώ η εκτιμήτρια Q2Y υποδεικνύει την προγνωστική ικανότητα του μοντέλου. Όσο μικρότερη είναι η διαφορά μεταξύ των τιμών R2Y και Q2Y το μοντέλο είναι πιο σταθερό και αξιόπιστο. Η ενδεχόμενη υπερπροσαρμογή του μοντέλου ταξινόμησης αξιολογήθηκε με την χρήση της δοκιμής μεταστοιχείωσης ($p < 0.01$; 0/100) (Σχήμα 10.9). Σύμφωνα με την σιγμοειδή καμπύλη των τιμών VIP (Σχήμα 7.15 (β)), 28 πτητικά συστατικά με $VIP > 1$ αναδείχθηκαν οι πιο σημαντικές μεταβλητές που συνεισφέρουν στον διαχωρισμό των δειγμάτων ανάλογα με την γεωγραφική τους προέλευση. Εφαρμόστηκε επιπρόσθετα η μη παραμετρική δοκιμή Kruskal-Wallis για να επιβεβαιωθεί η στατιστική σημαντικότητά τους ($FDR < 0.05$).

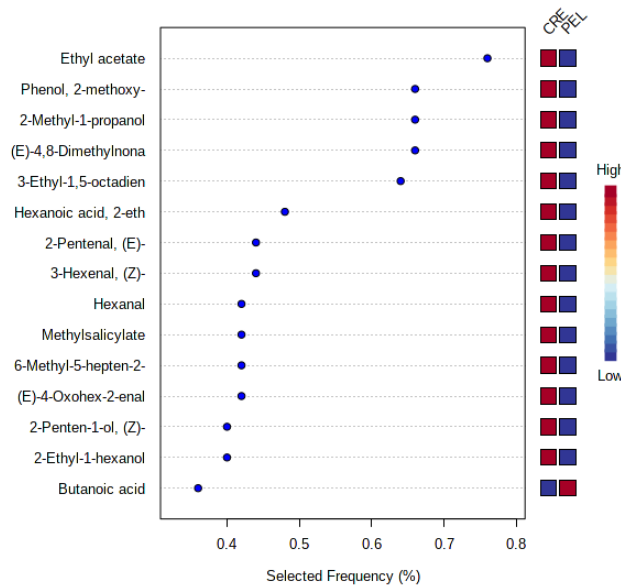
Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε πολυμεταβλητή ανάλυση, πιο συγκεκριμένα οι καμπύλες ROC, ώστε να μειωθεί ο αριθμός των σημαντικών πτητικών συστατικών του μοντέλου και να αξιολογηθεί η απόδοσή του. Σύμφωνα με το διάγραμμα με τις καμπύλες ROC, που φαίνεται στο Σχήμα 16 (α), καθώς και το διάγραμμα με την εκτιμώμενη ακρίβεια (Σχήμα 16 (β)), τα μοντέλα με 5, 10, 20 και 28 σημαντικά πτητικά συστατικά έχουν παρόμοια τιμή εμβαδού κάτω από την ROC καμπύλη (AUC, area under the curve) που κυμαίνεται από 0,920 έως 0,934 καθώς και παρόμοια εκτιμώμενη ακρίβεια, 86,5% έως 87,8%. Επομένως, επιλέχθηκε για αυτή τη μελέτη το μοντέλο με τα 5 σημαντικά πτητικά συστατικά, τα οποία είναι ο οξικός αιθυλεστέρας, η 2-μεθοξυφαινόλη, η 2-μεθυλο-1-προπανόλη, το 4,8-διμεθυλοεννεα-1,3,7-τριένιο και το 3-αιθυλο-1,5-οκταδιένιο (Σχήμα 16 (γ)). Στην συνέχεια, τα δύο τρίτα του συνόλου των δειγμάτων επιλέχθηκαν ως δεδομένα εκπαίδευσης – διασταυρούμενης επικύρωσης (CV) και τα υπόλοιπα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για την εξωτερική επικύρωση (hold-out) του μοντέλου.



(α)



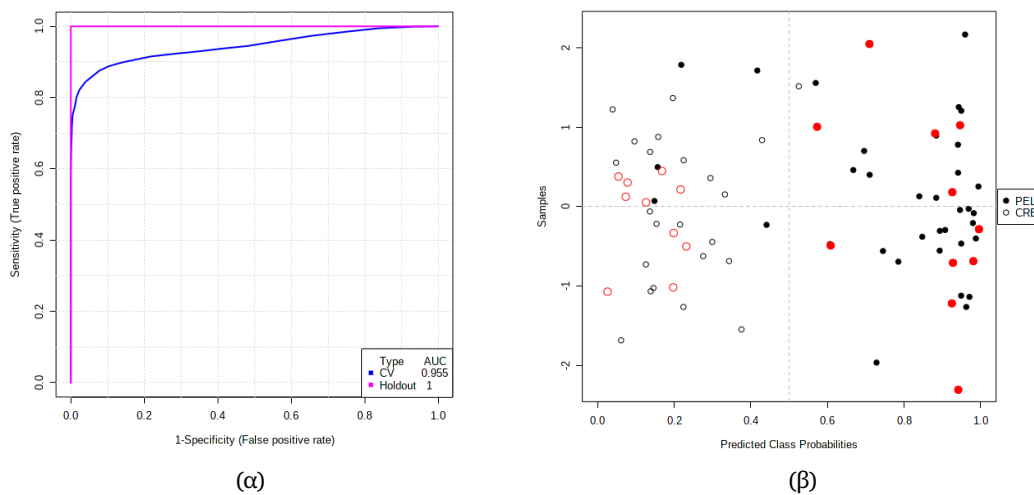
(β)



(γ)

Σχήμα 7.16: (α) Καμπύλες ROC των μοντέλων που προέκυψαν από τον συνδυασμό 2, 3, 5, 10, 20 και 28 πηχτικών συστατικών. Στο υπόμνημα φαίνεται η τιμή AUC και τα αντίστοιχα διαστήματα εμπιστοσύνης (Confidence intervals, CI) για κάθε μοντέλο, (β) Διάγραμμα της εκτιμώμενης ακρίβειας του κάθε μοντέλου με αυξανόμενο αριθμό μεταβλητών (πηχτικών συστατικών). Το πιο ακριβές μοντέλο είναι σημασμένο με την κόκκινη κουκίδα, (γ) Διάγραμμα των πηχτικών συστατικών που συνεισφέρουν στο μοντέλο, με κατάταξη μειούμενης σημαντικότητας

Ο συνδυασμός των πέντε μεταβλητών που αναφέρθηκαν παραπάνω, μπορούσε να προβλέψει σωστά το 88.3% των δειγμάτων επικύρωσης με αντίστοιχο AUC 0.955 και μπορούσε να προβλέψει σωστά το 100% των δειγμάτων εξωτερικής επικύρωσης με αντίστοιχο AUC 1.000 (Σχήμα 7.17).



(α)

(β)

Σχήμα 7.17: (α) Καμπύλες ROC από τον συνδυασμό των πιθανών βιοδεικτών που προέκυψαν για τα δεδομένα διασταυρούμενης επικύρωσης (CV: μπλε καμπύλη) και για δεδομένα εξωτερικής επικύρωσης (Hold-out: ροζ καμπύλη), (β) Διάγραμμα μέσης πιθανότητας εκτιμώμενης κλάσης για κάθε δείγμα ελαιολάδου από την Πελοπόννησο (συμπαγείς κουκίδες) και από την Κρήτη (ικενές κουκίδες). Το κόκκινο χρώμα υποδεικνύει τα δείγματα που ανήκουν στο σετ δεδομένων εξωτερικής επικύρωσης

Συμπερασματικά, ο συνδυασμός των πιθανών βιοδεικτών που προέκυψαν από την στατιστική ανάλυση, παρέχει την δυνατότητα διάκρισης των ελαιολάδων της ποικιλίας Κορωνέικης

από τις δύο περιοχές που εξετάστηκαν. Παρ' όλα αυτά, απαιτείται μεγαλύτερος αριθμός δειγμάτων για να επιβεβαιωθούν τα ευρήματα αυτά.

Ταξινόμηση των Ελληνικών εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων σύμφωνα με τη γεωγραφική τους προέλευση, με βάση το περιεχόμενό τους σε πτητικά συστατικά, έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία και από άλλους ερευνητές. Οι Kosma κ.α. [144], με τη χρήση πολυμεταβλητής ανάλυσης LDA, κατάφεραν να διαχωρίσουν δείγματα ελαιολάδου από το Ηράκλειο και την Αιτωλοακαρνανία από αυτά που προέρχονταν από την Λακωνία και τη Μεσσηνία, με συνολικό ποσοστό ταξινόμησης 93,2%. Οι Rouliarekou κ.α. [135] πέτυχαν ικανοποιητικό διαχωρισμό μεταξύ ελαιολάδων από διάφορα νησιά του Ιονίου (Ζάκυνθος, Κεφαλλονιά, Λευκάδα και Κέρκυρα). Μερικές από τις μεταβλητές που συνέβαλαν σημαντικά στην διάκριση των δειγμάτων συμπίπτουν με αυτές που αναδείχθηκαν από την παρούσα μελέτη. Αναφορικά ήταν το 3-αιθυλο-1,5-οκταδιένιο και το 4,8-διμεθυλοεννεα-1,3,7-τριένιο.

Εκτός από τα Ελληνικά εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα, αποτελέσματα ερευνών και από άλλες ελαιοπαραγωγικές χώρες, είναι πολλά υποσχόμενα. Μια χημειομετρική προσέγγιση για τη διάκριση παρθένων ελαιολάδων που παράγονται στην Ιταλία, την Ισπανία, την Ελλάδα, την Πορτογαλία, την Τυνησία και άλλες, έχει προταθεί από τους Cecchi κ.α. [198] με μεγάλη ικανότητα πρόβλεψης. Οι Cajka κ.α. [137], διαχώρισαν επιτυχώς δείγματα ελαιολάδου από την Λιγυρία της Ιταλίας από δείγματα από άλλες περιοχές της Ιταλίας, της Ισπανίας, της Γαλλίας, της Ελλάδας, της Κύπρου και της Τουρκίας. Ωστόσο, παρατηρήθηκε μεγάλη μεταβλητότητα μεταξύ των ετών στο πτητικό κλάσμα των ελαιολάδων από συγκεκριμένες περιοχές. Οι Youssef κ.α. [143] επίσης εντόπισαν τις στατιστικά σημαντικές διαφορές στα πτητικά συστατικά ελαιολάδων από περιοχές της Τυνησίας. Η εννεανάλη και η οκτανάλη συσχετίστηκαν με συγκεκριμένες κλάσεις δειγμάτων, όπως προέκυψε και από την συγκεκριμένη έρευνα, καθώς και ο οξικός (E)-3-εξενυλεστέρας και η 2,4-επταδιενάλη έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην ταξινόμηση των δειγμάτων.

7.5 Αποτελέσματα προσδιορισμού φαινολικών συστατικών στο ελαιόλαδο

Για την μελέτη του φαινολικού κλάσματος εξετάστηκε ένα μέρος των δειγμάτων όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.8. Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο στα δείγματα αυτά κυμάνθηκε σε εύλογα επίπεδα, από 183 έως 882 mg/ kg, σε ελαιόλαδα της ποικιλίας Κολοβής από την Λέσβο και σε δείγματα Κορωνέικης από την Ηλεία αντίστοιχα. Στο παράρτημα δίνεται πίνακας με την τιμή του ολικού φαινολικού περιεχομένου κάθε δείγματος (Πίνακας 9.4).

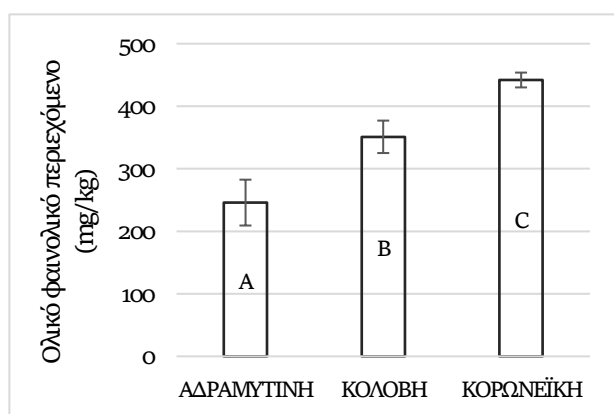
7.5.1 Μελέτη δειγμάτων ελαιολάδου με βάση την ποικιλία τους

Αρχικά τα δείγματα εξετάστηκαν με βάση την ποικιλία του ελαιοκάρπου από την οποία προέρχονται. Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο, μελετήθηκε στο σύνολο των δειγμάτων (Σχήμα 7.18 (α)) καθώς επίσης και μόνο στα δείγματα που προέρχονται από την Λέσβο τα οποία ανήκουν στην ποικιλία Αδραμυτινή και Κολοβή και παράχθηκαν κατά την ελαιοκομική περίοδο 2019, ώστε οι παράγοντες «γεωγραφική προέλευση» και «έτος συγκομιδής» να μην συνεισφέρουν στην μεταβλητότητα (Σχήμα 7.18 (β)). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.18, τα δείγματα από την ποικιλία Αδραμυτινή εμφάνισαν τον χαμηλότερο μέσο όρο, 246 mg/kg, ακολουθούν τα δείγματα από την

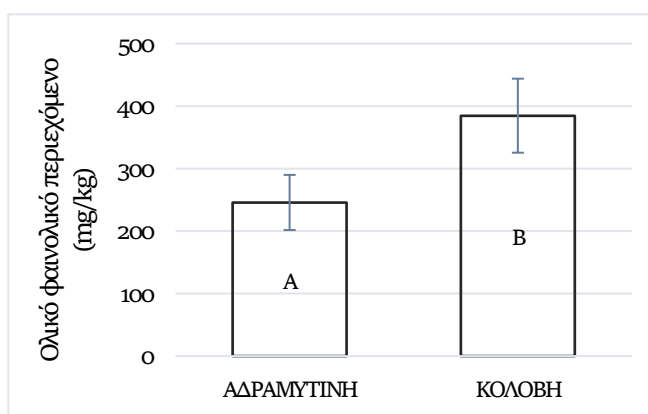
ποικιλία Κολοβή με 351 mg/kg ενώ μεγαλύτερο μέσο φαινολικό περιεχόμενο ανιχνεύθηκε στα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη με τιμή 442 mg/kg. Μετά από την ανάλυση διακύμανσης του συνόλου των δειγμάτων μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το μέσο φαινολικό περιεχόμενο διαφέρει στατιστικώς σημαντικά, ανάλογα με την ποικιλία του ελαιολάδου ($p < 0.05$). Όταν εξετάστηκαν μόνο τα δείγματα από την Λέσβο, που παράχθηκαν το καλλιεργητικό έτος 2019, μεγαλύτερη συγκέντρωση φαινολικών εμφάνισαν τα δείγματα της ποικιλίας Κολοβή σε σχέση με αυτά της ποικιλίας Αδραμυτινή (385 και 246 mg/kg αντίστοιχα, $p < 0.05$).

Πίνακας 7.8: Δείγματα εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό φαινολικών συστατικών

η (αριθμός δειγμάτων)	Περιοχή	Υποπεριοχή	Ποικιλία	Έτος συγκομιδής
8	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Κορωνέικη	2019
4		Κόρινθος	Κορωνέικη	
10		Αχαΐα	Κορωνέικη	2020
11		Ηλεία	Κορωνέικη	
7	Κρήτη	Χανιά	Κορωνέικη	2020
7		Ρέθυμνο	Κορωνέικη	
8		Λασιθί	Κορωνέικη	
12		Ηράκλειο	Κορωνέικη	
8	Λέσβος	-	Κολοβή	2019
6		-	Κολοβή	2020
7		-	Αδραμυτινή	2019



(α)

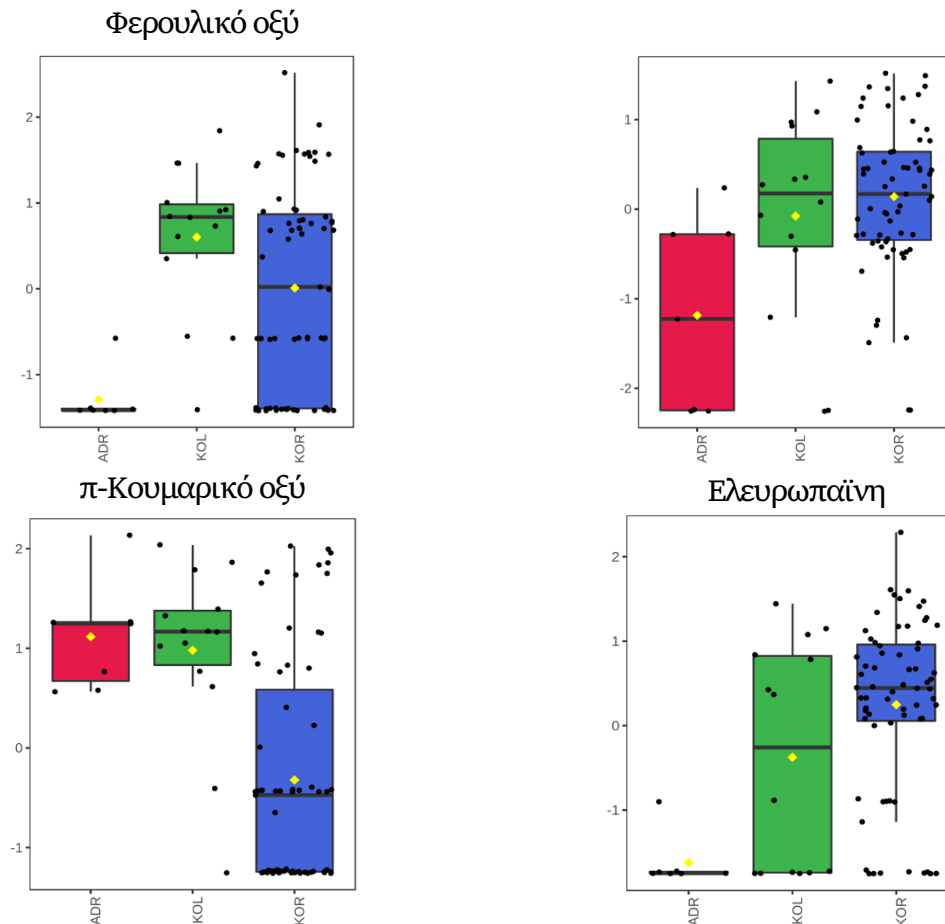


(β)

Σχήμα 7.18: Ολικό φαινολικό περιεχόμενο (μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση) (α) στο σύνολο των δειγμάτων ελαιολάδου που εξετάστηκαν (β) σε δείγματα ελαιολάδου, ποικιλίας Αδραμυτινής και Κολοβής που παράχθηκαν στην Λέσβο με έτος συγκομιδής 2019. Τα γράμματα συμβολίζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (Tukey's HSD test, $p \leq 0.05$) μεταξύ των ποικιλιών

Στη συνέχεια εφαρμόστηκε ο έλεγχος μέσων τιμών t (t-test) για τα φαινολικά συστατικά ξεχωριστά, μέσω του οποίου αναδείχθηκαν οι σημαντικές ενώσεις που συνεισφέρουν στην διαφοροποίηση των δειγμάτων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.19 η ποικιλία Κορωνέικη είναι πιο

πλούσια σε ελευρωπαΐνη ενώ η ποικιλία Κολοβή είναι πιο πλούσια σε φερουλικό οξύ, υδροξυτυροσώλη και π-κουμαρικό οξύ.



Σχήμα 7.19: Σημαντικότερα φαινολικά συστατικά για τον διαχωρισμό των δειγμάτων. Ο άξονας y αντιπροσωπεύει την μέση συγκέντρωση της κάθε ένωσης πριν και μετά τον μετασχηματισμό των δεδομένων

Η συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών στα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα, καθώς επηρεάζεται από πληθώρα παραγόντων, έχει αναφερθεί από διάφορους ερευνητές με ευρείες διακυμάνσεις μεταξύ 50 και 1200 mg/kg, αλλά οι τιμές κυμαίνονται συνήθως από 100 έως 300 mg/kg [5, 201]. Κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν το φαινολικό περιεχόμενο του ελαιολάδου έχουν αναφερθεί η ποικιλία, οι τεχνολογικοί παράγοντες που εφαρμόζονται κατά την εξαγωγή του ελαιολάδου [5] καθώς και το στάδιο ωρίμανσης του ελαιοκάρπου [202].

Όπως αποδείχθηκε και στην παρούσα διατριβή, τα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικη εμφάνισαν υψηλότερο περιεχόμενο σε φαινολικά συστατικά από τις υπόλοιπες ποικιλίες που εξετάστηκαν. Ομοίως οι Vekiarí κ.ά. [202] όταν μελέτησαν ελαιόλαδα από την Κρήτη που ανήκαν στην ποικιλία Κορωνέικη και Θρουμπολιά, τα πρώτα εμφάνισαν μεγαλύτερη συγκέντρωση εκφρασμένη σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος.

Τη σημαντικότητα της ποικιλίας στην διακύμανση της περιεκτικότητας του φαινολικού περιεχομένου, απέδειξαν και οι Agiomvrgianaki κ.ά. [126] όπου με τη χρήση πολυμεταβλητής ανάλυσης κατάφεραν να διαχωρίσουν ελαιόλαδα από τέσσερις Ελληνικές ποικιλίες: Κορωνέικη, Τσουνάτη, Θρουμπολιά και Αδραμυτινή με μεγάλο ποσοστό της μεταβλητότητας να επεξηγείται

από τις συνιστώσες του μοντέλου (100%). Οι σημαντικότερες μεταβλητές που συνεισέφεραν στο μοντέλο ήταν η λουτεολίνη, η απιγενίνη, η πινορεσινόλη, η 1-ακετοξυπινορεσινόλη, το ομοβανιλικό οξύ, η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη. Τέλος, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που αναφέρονται στην συγκεκριμένη μελέτη, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των δειγμάτων της ποικιλίας Κορωνέικης ήταν μεγαλύτερο από αυτό των δειγμάτων της ποικιλίας Αδραμυτινής. Ο παράγοντας ποικιλία και η επίδρασή του στο φαινολικό περιεχόμενο έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές, από διάφορες ελαιοπαραγωγικές χώρες [203, 204].

Διαχωρισμός σύμφωνα με την γεωγραφική προέλευση, με βάση το ολικό φαινολικό περιεχόμενο έχει επιτευχθεί σε παλιότερες έρευνες, γεγονός που δεν συμφωνεί με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής (τα δεδομένα δεν παρέχονται). Οι Agiomyragianaki κ.ά. [126] εξέτασαν και διαχώρισαν δείγματα από την Πελοπόννησο, την Κρήτη, την Ζάκυνθο και την Λέσβο, ενώ οι Ουπί κ.ά. [205] διαχώρισαν δείγματα από την Τυνησία. Παρόλα αυτά, διάφοροι αγρονομικοί και τεχνολογικοί παράγοντες, όπως το στάδιο ωρίμανσης [206], η καλλιεργητική περίοδος [126] και η μέθοδος εξαγωγής [207] παίζουν καθοριστικό ρόλο στο ολικό φαινολικό κλάσμα του ελαιολάδου. Επομένως, για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων είναι πολύ σημαντικός ο ορθός πειραματικός σχεδιασμός και η επαρκής συλλογή πληροφοριών που αφορούν τις καλλιεργητικές και τεχνολογικές συνθήκες των δειγμάτων.

8. Αποτελέσματα δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς

8.1 Προσδιορισμός ολικών φαινολικών συστατικών και αντιοξειδωτικής ικανότητας σε δείγματα επιτραπέζιας ελιάς

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον προσδιορισμό των ολικών πολικών φαινολικών συστατικών και της αντιοξειδωτικής ικανότητας στα δείγματα επιτραπέζιας ελιάς που εξετάστηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.1. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε φαινολικά συστατικά διακυμάνθηκε από 1098 μg GAE/g (δείγμα από την ποικιλία Χαλκιδικής, από την περιοχή της Καβάλας) έως 6413 μg GAE/g (δείγμα από την ποικιλία Καλαμών, από την περιοχή της Αιτωλοακαρνανίας), εμφανίζοντας μια μέση τιμή στα 2482 μg GAE/g στο σύνολο των δειγμάτων. Αντίστοιχα, για την αντιοξειδωτική ικανότητα, προσδιορίστηκε ελάχιστη τιμή στα 380 μg GAE/g (δείγμα από την ποικιλία Χαλκιδικής, από την περιοχή της Καβάλας) και η μέγιστη στα 1771 μg GAE/g (δείγμα από την ποικιλία Καλαμών, από την περιοχή της Αιτωλοακαρνανίας) και μέσος όρος στο σύνολο των δειγμάτων στα 711 μg GAE/g. Η ανάλυση της διακύμανσης που εφαρμόστηκε, ανέδειξε στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ ποικιλιών, με τα δείγματα που ανήκουν στην ποικιλία Καλαμών να εμφανίζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση σε φαινολικές ενώσεις αλλά και μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών, ενώ τα δείγματα της ποικιλίας Χαλκιδικής χαρακτηρίστηκαν από το χαμηλότερο περιεχόμενο και στις δύο περιπτώσεις.

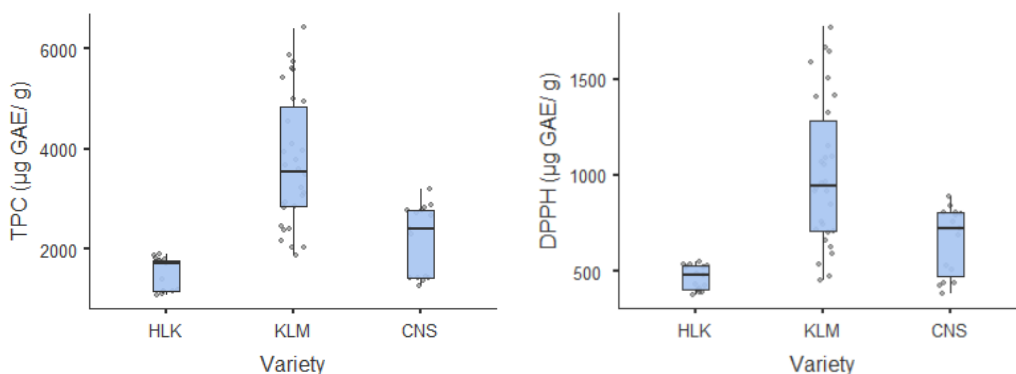
Πίνακας 8.1: Περιεχόμενο των δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς σε ολικό φαινολικό περιεχόμενο (TPC, total phenolic content) και αντιοξειδωτικής ικανότητας (DPPH), εκφρασμένο σε μg/g πάστα, μέσος όρος ± τ. απόκλιση

Παράγοντας	TPC	DPPH	
<i>Ποικιλία</i>			
KLM	3732 ± 1320 ^a	1009 ± 380 ^a	
CNS	2202 ± 705 ^b	656 ± 179 ^b	
HLK	1513 ± 327 ^c	467 ± 64 ^c	
<i>Περιοχή</i>			
AIT	4227 ± 1516 ^a	1124 ± 451 ^a	
KLM	MES	3445 ± 1096 ^a	968 ± 292 ^a
	LAK	3213 ± 349 ^a	857 ± 179 ^a
	FTH	2705 ± 320 ^a	784 ± 72 ^a
CNS	MAG	1403 ± 72 ^b	455 ± 54 ^b
	EVIA	2795 ± 74 ^a	803 ± 41 ^a
HLK	HAL	1801 ± 60 ^a	512 ± 37 ^a
	KAV	1149 ± 33 ^b	399 ± 20 ^b

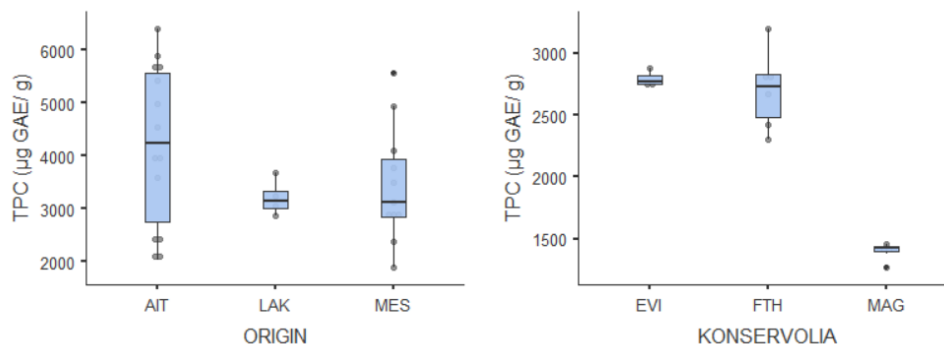
¹Η κωδικοποίηση των ποικιλιών και των γεωγραφικών περιοχών δίνεται στον πίνακα Β1.2, με την Πελοπόννησο να έχει χωριστεί στον νομό Μεσσηνίας (MES) και Λακωνίας (LAK) ²Τα γράμματα δίπλα από τις στήλες (a, b) συμβολίζουν τις στατιστικά σημαντικές διαφορές (LSD test, p ≤ 0.05)

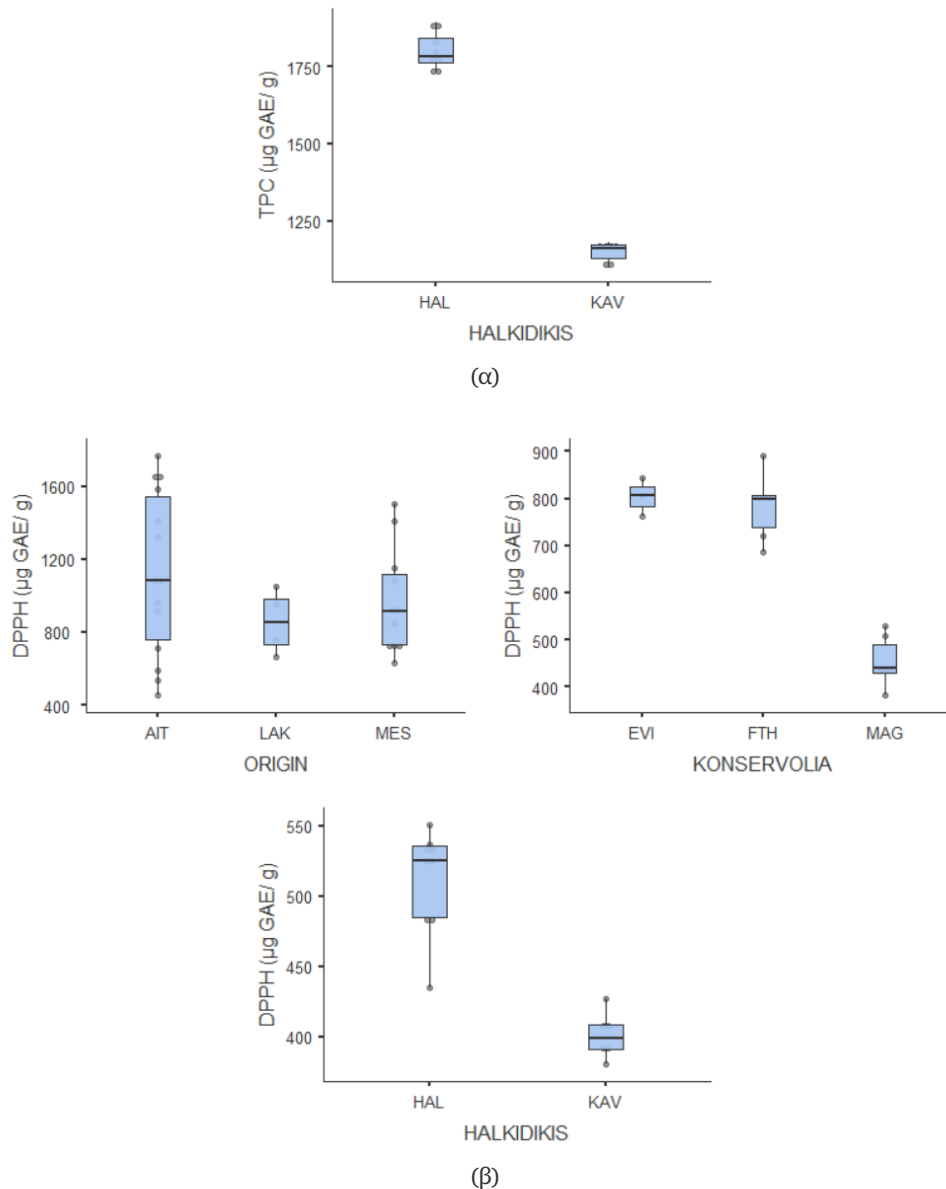
Όσον αφορά την γεωγραφική προέλευση των δειγμάτων, στα δείγματα της ποικιλίας Καλαμών δεν παρουσιάστηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων από την Αιτωλοακαρνανία, την Λακωνία και την Μεσσηνία. Αντιθέτως τα δείγματα που ανήκουν στην ποικιλία Χαλκιδικής και προέρχονται από την Χαλκίδα εμφάνισαν υψηλότερα επίπεδα φαινολικών συστατικών και αντιοξειδωτικής ικανότητας από αυτά που προέρχονται από την Καβάλα ($p < 0.001$). Αναφορικά με τα δείγματα της ποικιλίας Κονσερβολιά, στις επιτραπέζιες ελιές από την Μαγνησία βρέθηκαν στατιστικά σημαντικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις φαινολικών συστατικών και αντιοξειδωτικής ικανότητας.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αντίστοιχα θηκογράμματα (Box and Whisker Plots) των δειγμάτων χωρισμένα ανά ποικιλία και ανά γεωγραφική προέλευση (Σχήμα 8.1 και Σχήμα 8.2 (α) και (β) αντίστοιχα). Η οριζόντια γραμμή στο μέσο κάθε θηκογράμματος συμβολίζει την διάμεση τιμή, ενώ το ορθογώνιο που σχηματίζεται γύρω από την διάμεσο, αναφέρεται στα τεταρτημόρια που καλύπτει το εύρος της. Το θηκόγραμμα παρουσιάζει τις διαφορές μεταξύ των πληθυσμών και οι αποστάσεις μεταξύ των διαφόρων τμημάτων του θηκογράμματος βοηθούν να φανεί το μέγεθος της διασποράς και της ασυμμετρίας των παρατηρήσεων μιας μεταβλητής. Οι κάθετες γραμμές επεκτείνονται 1,5 φορά την ενδοτεταρτημοριακή απόσταση, και οι τιμές που βρίσκονται εκτός από αυτή θεωρούνται έκτροπες (outliers). Στο παράρτημα (Σχήμα 10.12 και 10.14) παρατίθενται και τα διαγράμματα Q-Q, όπου απεικονίζουν τις παρατηρούμενες τιμές της μεταβλητής σε σχέση με τις αναμενόμενες τιμές της αν το δείγμα προερχόταν από την κανονική κατανομή. Επομένως, σε ένα διάγραμμα Q-Q, η απόκλιση των σημείων από την ευθεία δηλώνει παραστατικά την απόκλιση της κατανομής από την κανονικότητα.



Σχήμα 8.1: Θηκογράμματα δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς που αναπαριστούν τις διαφορές μεταξύ των ποικιλιών σε ολικό φαινολικό περιεχόμενο (TPC) και σε αντιοξειδωτική ικανότητα (DPPH) εκφρασμένα σε µg GAE/ g (από αριστερά προς τα δεξιά)





Σχήμα 8.2: (α) Θηκογράμματα δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς που αναστασιούνται τις διαφορές μεταξύ δειγμάτων της ίδιας ποικιλίας από διαφορετική προέλευση σε περιεκτικότητα σε φαινολικά συστατικά, εκφρασμένη σε µg GAE/ g, (β) Θηκογράμματα των δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς που αναστασιούνται τις διαφορές μεταξύ δειγμάτων της ίδιας ποικιλίας από διαφορετική προέλευση σε αντιοξειδωτική ικανότητα, εκφρασμένη σε µg GAE/ g

Όπως προκύπτει από την μη παραμετρική δοκιμή Games-Howell και από τα θηκογράμματα, το φαινολικό περιεχόμενο και η αντιοξειδωτική ικανότητα δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς είναι μεταβλητές που μπορούν να διαχωρίσουν τα δείγματα με βάση την ποικιλία τους. Όπως προαναφέρθηκε, στατιστικά σημαντικές διαφορές προέκυψαν μόνο για τις επιτραπέζιες ελιές της ποικιλίας Χαλκιδικής και Κονσερβολιάς. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα της ποικιλίας Χαλκιδικής με περιοχή προέλευσης την Καβάλα χαρακτηρίζονται από στατιστικά χαμηλότερη συγκέντρωση σε φαινολικά συστατικά και ικανότητα δέσμευσης ελευθέρων ριζών (1149 και 399 µg GAE/ g αντίστοιχα). Τα δείγματα της ποικιλίας Κονσερβολιάς, που προέρχονται από την Μαγνησία, επίσης χαρακτηρίστηκαν από χαμηλότερα επίπεδα φαινολικών και χαμηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα (1403 και 455 µg GAE/ g, $p < 0.05$, συγκριτικά με τις επιτραπέζιες ελιές από την Φθιώτιδα και την

Εύβοια, των οποίων οι τιμές εμφανίζονται σχεδόν διπλάσιες. Ωστόσο, τα δείγματα που προέρχονται από τις δύο τελευταίες περιοχές δεν διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους ($p > 0.05$).

Στην παρούσα διατριβή, μελετήθηκε η συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών και της αντιοξειδωτικής ικανότητας σε τρεις ποικιλίες επιτραπέζιας ελιάς από διαφορετική περιοχή προέλευσης. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν βρίσκονται σε συμφωνία με διάφορες μελέτες της βιβλιογραφίας, ωστόσο αξίζει να αναφερθεί ότι αυτές οι παράμετροι εξαρτώνται από πληθώρα παραγόντων, με κυριότερους το στάδιο ωρίμανσης των καρπών και την επεξεργασία τους μετά την συγκομιδή. Όπως αναφέρουν οι Sahar, Cansever και Gulen [208] και οι Drakou κ.ά. [209], οι φυσικές μαύρες ελιές σε άλλη εμφανίζουν μεγαλύτερο φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική ικανότητα από τις ελιές ισπανικού τύπου, ενώ διάφοροι ερευνητές υποστηρίζουν πως η περιεκτικότητα της ελιάς σε φαινολικά συστατικά μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, παρουσιάζοντας αύξηση τις τρεις πρώτες εβδομάδες της ωρίμανσής της [155, 210]. Παρόλα αυτά, η ποικιλία και η γεωγραφική προέλευση δείχνουν να έχουν σημαντική επίδραση στα επίπεδα του φαινολικού κλάσματος και της ικανότητας δέσμευσης ελεύθερων ριζών.

Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, παρουσιάζει ένα ευρύ φάσμα τιμών ανάλογα με την χρονιά συγκομιδής τους. Ενδεικτικά, για διάφορες Ελληνικές ποικιλίες, αναφέρονται τιμές από 4100 έως 13900 $\mu\text{g/g}$ [155] αλλά και χαμηλότερες (820 – 1710 $\mu\text{g/g}$ σάρκας [86] και 210 – 2200 $\mu\text{g/g}$ ομογενοποιημένου δείγματος [209]). Πληθώρα ερευνητών έχουν αποδείξει την συσχέτιση της συγκέντρωσης σε ολικά φαινολικά συστατικά με την ποικιλία της ελιάς. Οι Blekas κ.ά. (2002), μελέτησαν τις διαφορές στο περιεχόμενο των ολικών φαινολικών σε επεξεργασμένες ελιές της ποικιλίας Νυχάτι Καλαμάτας (ή Καλαμών), Κονσερβολιά και Χαλκιδικής. Η ποικιλία της Καλαμάτας παρουσίασε την υψηλότερη συγκέντρωση ενώ ακολούθησαν οι ποικιλίες Κονσερβολιά και Χαλκιδική [211], γεγονός που συνάδει με τα αποτελέσματά μας. Ακόμα, οι Boskou κ.ά. (2006) [86] σύγκριναν την αντιοξειδωτική ικανότητα και το φαινολικό περιεχόμενο σε διάφορες ποικιλίες ελιάς, καταλήγοντας ότι οι ελιές της ποικιλίας Κονσερβολιά έχουν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες από την ποικιλία Καλαμών αλλά μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα. Τέλος οι Drakou κ.ά. (2015) παρατήρησαν ότι οι ελιές της ποικιλίας Χαλκιδικής, ισπανικού τύπου, είχαν σημαντικά χαμηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα και ολικά φαινολικά συστατικά από ελιές της ποικιλίας Κονσερβολιά και Καλαμών, που είχαν υποστεί επεξεργασία ελληνικού τύπου.

Όσον αφορά στη συσχέτιση του φαινολικού περιεχόμενου και της αντιοξειδωτικής ικανότητας με την γεωγραφική προέλευση δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς, δεν υπάρχουν αρκετά δεδομένα στην βιβλιογραφία, καθώς όπως προαναφέρθηκε αυτά επηρεάζονται από ένα συνδυασμό πολλών παραγόντων. Οι Jarwan, Tawalbeh και Malkawi [212], έδειξαν με τα αποτελέσματά της ερευνάς τους ότι το φαινολικό περιεχόμενο δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς που έχουν συλλεχθεί από διάφορες περιοχές της Ιορδανίας, παρουσίασε σημαντικές διαφορές. Ωστόσο, πρέπει να διεξαχθεί περαιτέρω έρευνα ώστε να μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα, που να στηρίζουν τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, δεδομένου ότι μελετήθηκαν επιτραπέζιες ελιές ενός συγκεκριμένου έτους συγκομιδής.

8.2 Προσδιορισμός πτητικών συστατικών σε δείγματα επιτραπέζιας ελιάς

Συνολικά, ανιχνεύθηκαν 126 πτητικά συστατικά (Παράρτημα: Πίνακας 9.5) στα τρία είδη επιτραπέζιας ελιάς που εξετάστηκαν. Τα συστατικά αυτά, αποτελούνταν από 11 καρβοξυλικά οξέα, 30 αλκοόλες, 50 εστέρες, 10 καρβονυλικές ενώσεις, 4 υδρογονάνθρακες, 6 φαινόλες, 8 τερπενοειδή και 7 ενώσεις που δεν ανήκουν σε καμία από τις παραπάνω κατηγορίες. Παρατίθεται αναλυτικός πίνακας παρακάτω, με τα πτητικά συστατικά που προσδιορίστηκαν (Πίνακας 8.2). Αρχικά, αξίζει να σημειωθεί ότι στα δείγματα ελιάς από την ποικιλία Καλαμών (KLM) ανιχνεύθηκε μικρότερος αριθμός πτητικών ενώσεων από ότι σε αυτά από την ποικιλία Χαλκιδικής (HLK) και την Κορσερβολιά (CNS). Η πλειοψηφία των συστατικών του πτητικού κλάσματος που αναφέρονται στην παρούσα έρευνα (105 από τα 126), έχουν προσδιοριστεί και από άλλους ερευνητές σε διάφορα είδη επιτραπέζιας ελιάς όπως ελιές τύπου Καλιφόρνια από ισπανικές ποικιλίες [153, 165, 166], ελιές ισπανικού τύπου από ισπανικές ποικιλίες [167-173, 213], ελιές ελληνικού τύπου από ποικιλίες της Ιταλίας [174, 214-217], εκσυρηνωμένες επιτραπέζιες ελιές από την Πορτογαλία [163], πράσινες επιτραπέζιες ελιές από την Σικελία [164] και ελιές από την Τυνησία [218]. Παρόλα αυτά, τα δεδομένα στην διεθνή βιβλιογραφία που αφορούν τα πτητικά συστατικά επιτραπέζιων ελιών που παράγονται από τις ποικιλίες Καλαμών, Χαλκιδικής και Κορσερβολιάς είναι ελάχιστα [71, 175, 219].

Στο Σχήμα 8.3 φαίνεται το συνολικό περιεχόμενο (%) της κάθε χημικής τάξης. Στο προφίλ των πτητικών συστατικών και για τις τρεις ποικιλίες, κυριάρχησαν οι εστέρες (~31-45%), οι αλκοόλες (~20-37%) και τα καρβοξυλικά οξέα (~22-27%), ενώ το περιεχόμενο των υπόλοιπων τάξεων βρέθηκε αρκετά χαμηλότερο (<12%). Το υψηλότερο και χαμηλότερο ποσοστό για τους εστέρες ($p < 0.05$) παρατηρήθηκε στα δείγματα από την ποικιλία CNS (45,2%) και KLM (31,2%), αντίστοιχα. Το αντίθετο παρατηρήθηκε όσον αφορά το περιεχόμενο των αλκοολών (CNS: 19,7%, KLM: 37,3%). Το περιεχόμενο των οξέων μεταξύ των δύο ποικιλιών ήταν παρόμοιο (22,3%, $p > 0,05$), ενώ παρατηρήθηκε ελαφρώς αυξημένη τιμή ($p < 0,05$) για τα δείγματα της ποικιλίας Χαλκιδικής (HLK: 26,6%).

Ωστόσο, οι σημαντικότερες διαφορές εντοπίστηκαν στις υπόλοιπες χημικές κλάσεις. Πιο συγκεκριμένα, το περιεχόμενο των πτητικών φαινολών εμφάνισε ένα εύρος από 1,1% έως 11,9% για τα δείγματα της KLM και HLK αντίστοιχα. Αντίθετη τάση παρατηρήθηκε για τα τερπενοειδή (KLM: 5.2%, HLK: 0.17%). Από την άλλη μεριά, τα δείγματα CNS ήταν πλουσιότερα σε σχέση με τα υπόλοιπα ($p < 0.05$) σε υδρογονάνθρακες (3.2%) και στα διάφορα πτητικά συστατικά (2.5%). Το σύνολο των καρβονυλικών ενώσεων δεν διέφερε σημαντικά μεταξύ των ποικιλιών που εξετάστηκαν.

Σε συμφωνία με τα παραπάνω αποτελέσματα, οι Blevé κ.ά [219] ανέφεραν ότι επιτραπέζιες ελιές της ποικιλίας CNS περιείχαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εστέρων από αυτές της ποικιλίας KLM. Ακόμα, προσδιόρισαν ότι οι αλκοόλες, ήταν η δεύτερη σε αφθονία χημική τάξη στα δείγματα CNS, ενώ στις ελιές από την ποικιλία KLM, η συγκέντρωση των αλκοολών εμφάνισε μεγάλη διακύμανση κατά τη διάρκεια της ζύμωσης.

Αποτελέσματα δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς

Πίνακας 8.2: Περιεχόμενο πτητικών συστατικών των επιτραπέζιων ελιών. Οι τιμές αντιπροσωπεύουν τον μέσο όρο (%) των δειγμάτων. Τα δεδομένα στην ίδια σειρά με διαφορετικά πεζά γράμματα, διαφέρουν σημαντικά ($p < 0.05$). Τα δεδομένα με διαφορετικά κεφαλαία γράμματα υποδεικνύουν ότι οι μέσοι όροι μεταξύ των ποικιλιών διαφέρουν σημαντικά ($p < 0.05$).

A/A	Ένωση	Περιεχόμενο (% του ολικού εμβαδού των ταυτοποιημένων ενώσεων)									
		Χαλκιδική			Κονσερβολιά			Καλαμών			
		HAL	KAV		FTH	EVIA	MAG		AIT	PEL	
<i>Καρβοξυλικά οξέα</i>											
1	Οξικό οξύ	18.06 a	12.02 b	A	8.67 a	11.33 b	7.57 a	B	15.56	16.98	A
2	Φορμικό οξύ	0.17 a	0.05 b	A	0.04	0.12	0.03	A	nd ²	nd	B
3	Προπανοϊκό οξύ	3.29 a	17.84 b	A	3.34 a	4.10 b	4.10 b	B	3.38	2.39	B
4	2-Μεθυλοπροπανοϊκό οξύ	0.22	0.11		0.10 a	0.12 a	0.22 b		0.15 a	0.70 b	
5	Βουτανοϊκό οξύ	0.34	0.35	A	0.33 a	0.22 a	19.33 b	B	0.33	1.55	A
6	3-Μεθυλοβουτανοϊκό οξύ	0.70	0.49	A	0.14 a	0.20 a	0.52 b	AB	0.08	0.28	B
7	2-Μεθυλοβουτανοϊκό οξύ	0.21	0.18		0.16 a	0.17 a	0.22 b		0.13	0.26	
8	Πεντανοϊκό οξύ	0.03	0.04	A	0.03 a	0.02 a	0.14 b	B	Tr	tr	C
9	Εξανοϊκό οξύ	0.36 a	0.13 b	A	0.22 a	0.10 b	0.22 a	B	0.03	0.04	C
10	Οκτανοϊκό οξύ	0.15 a	0.03 b	A	0.03 a	0.02 b	0.04 a	B	Nd	nd	C
11	Εννεανοϊκό οξύ	0.06	0.04	A	0.02	0.03	0.05	A	Nd	nd	B
<i>Αλκοόλες</i>											
12	Αιθανόλη	5.59 a	1.02 b	A	3.47 a	4.63 b	1.80 c	A	20.53	20.29	B
13	2-Βουτανόλη	1.22 a	5.61 b		7.54 a	8.89 b	0.92 c		11.89	4.29	
14	1-Προπανόλη	1.29	1.53		1.89 a	2.89 b	0.38 c		1.31	0.48	
15	2-Μεθυλο-1-προπανόλη	0.04	tr ¹	A	0.01	Tr	0.02	A	0.03 a	0.10 b	B
16	3-Πεντανόλη	0.32 a	0.07 b	A	0.09 a	0.12 ab	0.14 b	B	0.02	0.02	C
17	2-Πεντανόλη	0.22 a	0.09 b	A	0.04 a	0.05 a	0.16 b	B	0.02	0.02	C
18	1-Βουτανόλη	0.06	0.09	A	0.06 a	0.04 a	1.04 b	B	0.06	0.09	A
19	1-Πεντεν-3-όλη	0.02	Tr	A	0.02 a	0.02 a	0.08 b	B	tr	tr	A
20	2-Μεθυλο-1-βουτανόλη	1.49 a	0.16 b	A	0.55 a	0.26 a	0.77 b	A	0.94 a	2.54 b	B
21	3-Μεθυλο-1-βουτανόλη	4.81 a	0.36 b	AB	1.13 a	0.65 a	2.33 b	A	2.20 a	7.57 b	B
22	3-Μεθυλο-3-βουτεν-1-όλη	0.10 a	0.01 b	A	0.03 a	0.05 b	0.04 b	B	tr	tr	C
23	1-Πεντανόλη	0.05 a	0.02 b	A	0.03 a	0.06 a	0.12 b	AB	0.07	0.08	B
24	3-Μεθυλο-2-βουτεν-1-όλη	0.10 a	0.01 b	A	0.03 a	0.06 b	0.05 b	A	tr	tr	B
25	2-Επτανόλη	0.12 a	0.06 b	A	0.03 a	0.03 a	0.11 b	B	0.01	0.01	C
26	1-Εξανόλη	1.06 a	0.06 b	A	1.22 a	2.00 b	1.04 a	B	0.38	0.26	C
27	(Z)-3-Εξενόλη	1.60 a	0.12 b	A	1.12	1.16	1.15	A	0.39	0.18	B
28	3-Οκτανόλη	0.03 a	0.02 b	A	0.05	0.05	0.05	B	nd	nd	C
29	(E)-2-Εξεν-1-όλη	0.07 a	0.20 b	A	0.02 a	0.08 b	0.03 a	B	0.07	0.02	B
30	(Z)-2-Εξεν-1-όλη	0.02 a	0.06 b	A	0.04 a	0.07 b	tr a	A	nd	nd	B
31	1-Οκτεν-3-όλη	0.07 a	0.04 b	A	0.05 a	0.06 a	0.21 b	B	tr	0.01	C
32	1-Επτανόλη	0.22 a	0.02 b	A	0.15	0.14	0.16	A	tr	tr	B
33	2-Αιθυλο-1-εξανόλη	0.12	0.09	A	0.06 a	0.05 a	0.14 b	A	0.01	0.01	B
34	(E)-2-Επτεν-1-όλη	0.04	tr	A	0.03 a	0.18 b	0.02 a	A	nd	nd	B
35	2,3-Βουτανοδιόλη	2.67 a	0.32 b	A	0.35	0.33	0.24	B	0.20	0.56	B
36	1-Οκτανόλη	0.28 a	0.06 b	A	0.09 a	0.10 a	0.17 b	B	0.01	0.01	C
37	(E)-2-Οκτεν-1-όλη	0.02	0.04	A	0.02 a	0.04 b	0.01 a	A	nd	nd	B
38	1-Εννεανόλη	0.09 a	0.04 b	A	0.16 a	0.17 a	0.11 b	B	nd	nd	C

Αποτελέσματα δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς

A/A	Ένωση	Περιεχόμενο (% του ολικού εμβαδού των ταυτοποιημένων ενώσεων)									
		Χαλκιδική			Κονσερβολιά				Καλαμών		
		HAL	KAV		FTH	EVIA	MAG		AIT	PEL	
39	1,3-Προπανοδιολή	0.08 a	0.13 b	A	0.20 a	0.10 ab	0.02 b	A	nd	nd	B
40	Βενζυλική αλκοόλη	0.45 a	0.36 b	A	1.29 a	0.73 b	0.69 b	B	0.28	0.31	A
41	2-Φαινυλοαιθανόλη	3.99 a	1.98 b	A	2.17 a	2.42 ab	3.00 b	A	0.31	0.65	B
<i>Καρβονυλικές ενώσεις</i>											
42	2-Βουτανόνη	0.12 a	0.69 b		0.24 a	0.27 a	0.47 b		0.27	0.19	
43	2-Μεθυλοβουτανάλη	0.06 a	0.04 b	AB	0.03 a	0.03 a	0.11 b	A	0.03	0.03	B
44	3-Μεθυλοβουτανάλη	0.09 a	0.04 b	A	0.04 a	0.04 a	0.14 b	A	0.29	0.42	B
45	Εξανάλη	0.02	0.03	A	0.04 a	0.04 a	0.07 b	AB	0.07	0.05	B
46	Ακετοΐνη	0.07	tr	A	tr a	tr a	0.03 b	B	tr	tr	B
47	6-Μεθυλο-5-επτεν-2-όνη	0.05 a	0.04 b	A	tr a	0.01 a	0.05 b	B	nd	nd	C
48	Εννεανάλη	0.01	tr	A	0.01 a	0.04 b	0.02 c	B	tr	tr	C
49	Βενζαλδεΐδη	0.05	0.08	A	0.39 a	0.07 b	0.06 b	B	0.01	0.01	A
50	Φαινυλακεταλδεΐδη	0.02	0.01	A	0.02 a	0.01 a	0.04 b	B	tr	tr	C
51	(E)-2-Δεκενάλη	0.08 a	0.01 b	A	0.03 a	0.06 b	0.07 b	A	nd	nd	B
<i>Εστέρες</i>											
52	Οξικός μεθυλεστέρας	1.27	1.29	A	1.19 a	0.67 a	2.05 b	A	2.35 a	4.10 b	B
53	Οξικός αιθυλεστέρας	7.21 a	0.66 b	A	5.64 a	4.38 ab	3.74 b	A	7.38	9.56	B
54	Προπανοϊκός μεθυλεστέρας	0.28 a	5.27 b	A	0.57 a	0.40 a	1.37 b	B	0.40	0.48	B
55	Προπανοϊκός αιθυλεστέρας	5.81	5.58	A	11.28	9.91	12.54	B	6.94	7.19	A
56	2-Μεθυλοπροπανοϊκός αιθυλεστέρας	0.04	tr		0.04 a	0.06 b	0.02 c		0.03 a	0.14 b	
57	Οξικός προπυλεστέρας	9.84 a	5.35 b	A	16.14 a	16.05 a	2.02 b	A	3.47	1.48	B
58	Βουτανοϊκός μεθυλεστέρας	0.02	0.01	A	0.02 a	0.01 a	1.21 b	B	0.05	0.11	AB
59	Οξικός 1-μεθυλοπροπυλεστέρας	0.03 a	0.34 b	A	0.71 a	0.50 b	0.38 c	B	tr	tr	C
60	Οξικός ισοβουτυλεστέρας	0.82 a	0.06 b		0.33 a	0.17 b	0.30 a		0.15 a	0.62 b	
61	3-Μεθυλοβουτανοϊκός μεθυλεστέρας	0.06 a	0.03 b	A	0.01 a	0.02 a	0.03 b	B	tr	0.01	C
62	Βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	0.12 a	0.03 b		0.18 a	0.14 a	2.37 b		0.39	0.33	
63	Προπανοϊκός προπυλεστέρας	2.02 a	11.13 b	A	9.23 a	8.46 a	2.31 b	A	1.37	0.43	B
64	Προπανοϊκός 1-μεθυλοπροπυλεστέρας	tr a	0.91 b	A	0.16 a	0.09 b	0.01 c	B	tr	tr	B
65	2-Μεθυλοβουτανοϊκός αιθυλεστέρας	0.03	0.05	A	0.11 a	0.17 b	0.02 c	A	0.11	0.18	B
66	2-Μεθυλοπροπανοϊκός προπυλεστέρας	Tr	tr		0.01	0.02	tr		nd	nd	
67	3-Μεθυλοβουτανοϊκός αιθυλεστέρας	0.10 a	0.02 b		0.06 a	0.11 b	0.03 c		0.06	0.15	
68	Οξικός βουτυλεστέρας	0.07	0.08	A	0.10 a	0.05 a	0.44 b	B	tr	tr	
69	Προπανοϊκός 2-μεθυλοπροπυλεστέρας	0.15	0.31	A	0.23 a	0.11 b	0.30 c	A	0.08	0.15	B
70	Οξικός 3-μεθυλοβουτυλεστέρας	4.60 a	0.55 b		2.25 a	0.75 b	1.52 c		1.08 a	4.47 b	
71	Βουτανοϊκός προπυλεστέρας	0.01	0.02	A	0.06 a	0.04 a	0.14 b	B	nd	nd	
72	Πεντανοϊκός αιθυλεστέρας	0.01	tr	A	0.03	0.02	0.02	B	nd	nd	

Αποτελέσματα δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς

A/A	Ένωση	Περιεχόμενο (% του ολικού εμβαδού των ταυτοποιημένων ενώσεων)									
		Χαλκιδική			Κονσερβολιά				Καλαμών		
		HAL	KAV		FTH	EVIA	MAG		AIT	PEL	
73	Προπανοϊκός βουτυλεστέρας	0.01 a	0.29 b	A	0.08 a	0.03 a	0.71 b	B	tr	tr	C
74	Οξικός πεντυλεστέρας	0.04 a	0.01 b	A	0.06 a	0.07 a	0.04 b	B	tr	tr	C
75	Εξανοϊκός μεθυλεστέρας	0.18 a	0.05 b	A	0.11 a	0.07 b	0.04 c	B	tr	tr	C
76	Προπανοϊκός 3-μεθυλοβουτυλεστέρας	0.45	1.89	A	0.79 a	0.22 b	0.73 a	AB	0.21	0.43	B
77	Οξικός 3-μεθυλο-3-βουτενυλεστέρας	0.05	0.02	A	0.04	0.03	0.05	A	nd	nd	B
78	Βουτανοϊκός βουτυλεστέρας	Nd	nd	A	nd a	nd a	0.85 b	B	tr	tr	A
79	3-Μεθυλο-2-βουτενοϊκός αιθυλεστέρας	Nd	nd	A	0.04 a	0.07 b	0.01 c	B	tr	tr	A
80	Εξανοϊκός αιθυλεστέρας	0.48 a	0.02 b		0.36 a	0.24 b	0.04 c		0.20	0.19	
81	Βουτανοϊκός 3-μεθυλοβουτυλεστέρας	Nd	nd	A	tr a	tr a	0.13 b	B	tr	tr	A
82	Οξικός εξυλεστέρας	0.28 a	0.03 b	A	0.60 a	0.54 a	0.17 b	B	0.08	0.08	A
83	(E)-3-εξενοϊκός αιθυλεστέρας	0.04 a	0.01 b	A	0.05 a	0.03 b	0.01 c	A	nd	nd	B
84	Οξικός (Z)-3-εξενοϊκός αιθυλεστέρας	0.54 a	0.05 b	A	0.76 a	0.41 b	0.23 c	A	tr	tr	B
85	Γαλακτικός μεθυλεστέρας	0.36 a	0.02 b	A	0.15 a	0.26 b	0.03 c	B	0.05	0.03	B
86	Εξανοϊκός προπυλεστέρας	Tr	tr	A	0.04	0.03	tr	A	0.91 a	0.11 b	B
87	Επτανοϊκός αιθυλεστέρας	0.01	nd	A	0.05	0.03	tr	B	nd	nd	C
88	Προπανοϊκός εξυλεστέρας	0.01	0.03	A	0.12 a	0.08 b	0.05 b	B	tr	tr	C
89	Γαλακτικός αιθυλεστέρας	3.92 a	0.12 b	A	1.83 a	3.31 b	0.19 c	B	7.26 a	0.55 b	C
90	Προπανοϊκός (Z)-3-εξενοϊκός αιθυλεστέρας	0.03 a	0.08 b	A	0.14 a	0.06 b	0.08 b	B	nd	nd	C
91	Οκτανοϊκός μεθυλεστέρας	0.23 a	0.02 b	A	0.04 a	0.02 b	0.02 b	B	0.01	0.09	B
92	Γαλακτικός ισοπροπυλεστέρας	0.27	0.13	A	0.71 a	1.07 b	0.05 c	B	0.01	0.01	C
93	Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας	0.46 a	tr b	A	0.12 a	0.06 b	0.01 c	B	tr	tr	B
94	2-Υδροξυ-4-μεθυλοπεντανοϊκός αιθυλεστέρας	0.06	tr	A	0.03 a	0.03 a	tr b	B	nd	nd	C
95	Βενζοϊκός μεθυλεστέρας	Tr	tr	A	0.03 a	0.01 b	tr b	B	nd	nd	C
96	Οξικός βενζυλεστέρας	0.08	0.06	A	0.36 a	0.10 b	0.06 b	B	tr	tr	C
97	Σαλικυλικός μεθυλεστέρας	0.03	0.03	A	0.18 a	0.14 b	0.03 c	B	nd	nd	A
98	Προπανοϊκός βενζυλεστέρας	tr a	0.11 b	A	0.05 a	0.01 b	0.01 b	A	nd	nd	B
99	Σαλικυλικός αιθυλεστέρας	tr	0.03	A	0.41 a	0.16 b	0.09 b	B	nd	nd	A
100	Οξικός 2-φαινυλαιθυλεστέρας	0.52 a	0.29 b	A	0.48 a	0.26 b	0.21 b	B	0.03	0.03	C
101	Προπανοϊκός 2-φαινυλαιθυλεστέρας	0.08 a	0.55 b	A	0.09 a	0.06 b	0.06 b	B	0.01	0.01	B
<i>Υδρογονάνθρακες</i>											
102	Οκτάνιο	1.00 a	0.64 b	A	1.32 a	1.98 ab	2.14 b	B	0.12	0.13	C
103	Δεκάνιο	0.01	0.02	A	0.04	0.02	0.04	B	tr	tr	C
104	1-Δωδεκάνιο	0.04	0.04	A	1.22	1.07	1.44	B	tr	tr	A
105	(E)-4,8-Διμεθυλοεννεα-1,3,7-τριένιο	0.04 a	0.01 b	A	0.03	0.02	0.03	A	tr	tr	B
<i>Διάφορα πηπτικά συστατικά</i>											
106	Διμεθυλοσουλφίδιο	0.41	0.44	A	1.64 a	1.66 a	2.99 b	B	1.66	1.56	B

Αποτελέσματα δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς

A/A	Ένωση	Περιεχόμενο (% του ολικού εμβαδού των ταυτοποιημένων ενώσεων)									
		Χαλκιδική			Κονσερβολιά				Καλαμών		
		HAL	KAV		FTH	EVIA	MAG		AIT	PEL	
107	2,5-Διμεθυλοφουράνιο	0.02	tr	A	tr a	0.01 a	0.06 b	B	tr	tr	C
108	2-Πεντυλοφουράνιο	0.02	0.02	A	0.07	0.10	0.08	A	0.17	0.15	B
109	Βουτυρολακτόνη	0.02	0.02	A	0.02 a	0.04 b	0.03 c	B	nd	nd	C
110	γ-Εξυλακτόνη	Tr	tr	A	0.05 a	0.04 b	0.02 c	B	nd	nd	C
111	δ-Οκταλακτόνη	Nd	nd	A	0.04 a	0.05 a	0.01 b	B	nd	nd	A
112	γ-Εννεολακτόνη	0.01	0.01	A	0.03	0.04	0.03	B	nd	nd	C
Φαινόλες											
113	Γουαϊαϊκόλη	tr a	6.42 b	A	0.02 a	0.02 a	3.03 b	AB	tr	tr	B
114	4-Μεθυλογουαϊαϊκόλη	7.12 a	9.68 b	A	1.62 a	1.28 a	2.12 b	B	0.42	0.45	C
115	Φαινόλη	0.02 a	1.08 b		0.02 a	0.04 a	1.01 b		0.51	0.97	
116	4-Αιθυλογουαϊαϊκόλη	Tr	0.02	A	0.02 a	tr b	0.06 c	B	nd	nd	C
117	4-Μεθυλοφαινόλη	0.05 a	0.10 b	A	0.05	0.03	0.05	B	nd	nd	C
118	4-Αιθυλοφαινόλη	0.03 a	0.90 b	A	0.25 a	0.07 a	1.42 b	A	nd	nd	B
Τερπένια											
119	Λιμονένιο	0.05	0.10		0.06 a	0.08 a	0.13 b		0.12	0.06	
120	trans-β-Οκιμένιο	0.01	0.01	A	0.50	0.44	0.51	A	5.10	5.15	B
121	Ροδοξειδίο	0.01 a	0.04 b	A	tr	Tr	0.01	B	nd	nd	C
122	Κοπαένιο	0.03	0.02	A	0.06 a	0.13 a	0.48 b	B	nd	nd	A
123	Λιναλοόλη	0.02	0.02	A	0.02	0.01	0.02	A	nd	nd	B
124	α-Τερπινεόλη	0.02	0.01	A	0.02	0.02	0.02	A	nd	nd	B
125	α-Μουρολένιο	nd	nd	A	0.01 a	0.03 a	0.09 b	B	nd	nd	A
126	α-Φαρνεσένιο	nd	nd	A	0.88	0.87	0.93	B	nd	nd	A

¹Traces: σε ίχνη

²Not detected: δεν ανιχνεύθηκε

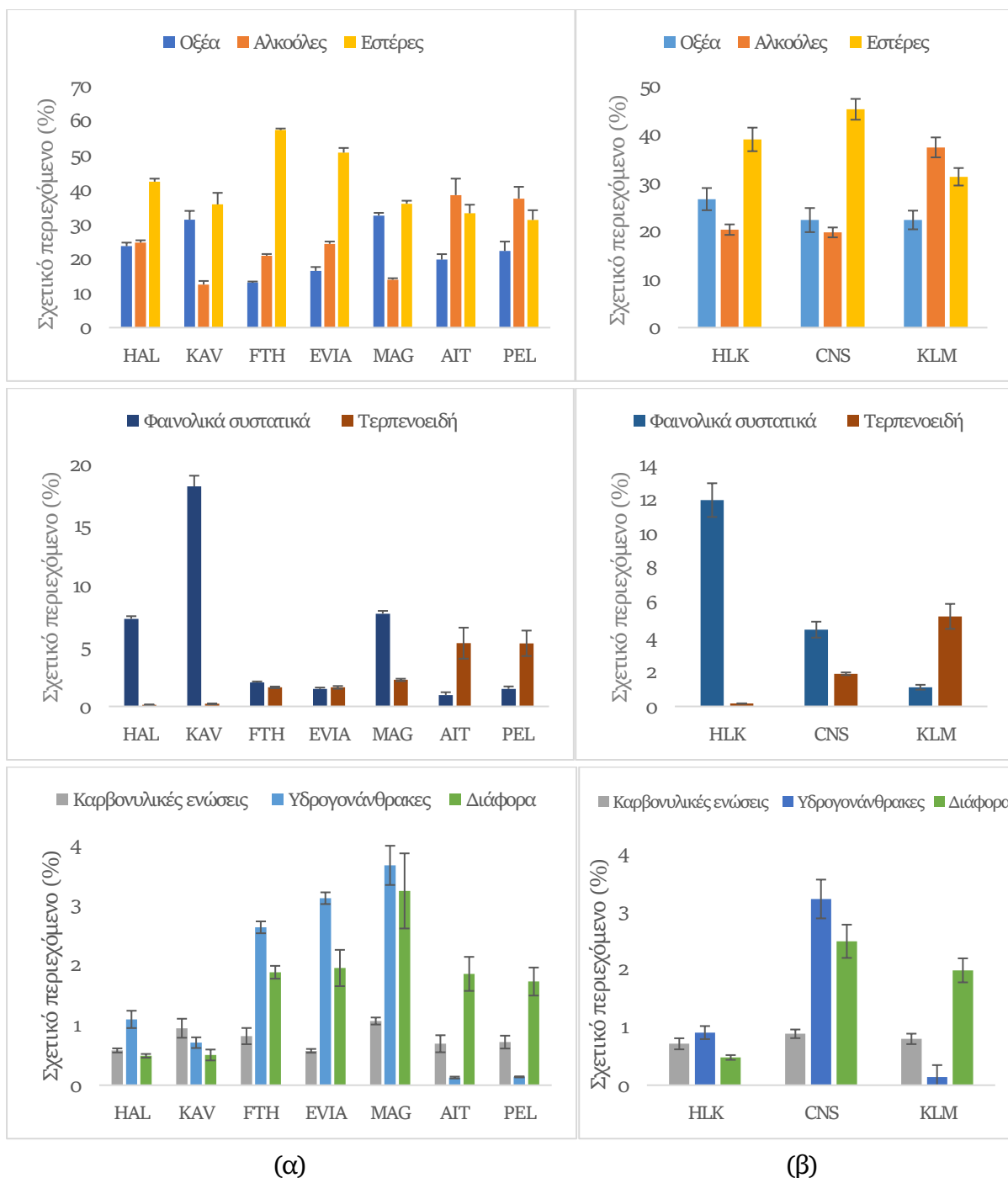
Σε μια έρευνα που διεξήχθη [173] με επιτραπέζιες ελιές ισπανικού τύπου από τρεις ισπανικές ποικιλίες (Manzanilla, Gordal, Hojiblanca), στο προφίλ των πτητικών συστατικών κυριάρχησαν οι αλκοόλες και οι φαινόλες και ακολούθησαν οι εστέρες και τα καρβοξυλικά οξέα. Αξίζει να σημειωθεί ότι το περιεχόμενο των ισπανικών ποικιλιών ελιάς σε πτητικές φαινόλες ήταν αρκετά υψηλό (~30-35%), ενώ στην παρούσα μελέτη στα δείγματα από την ποικιλία HLK, οι φαινόλες αντιπροσωπεύουν ~12% του συνόλου των πτητικών συστατικών. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στα διαφορετικά επίπεδα φαινολικών συστατικών, που οφείλονται στην ποικιλία ή/και στο στάδιο ωρίμανσης της ελιάς, όπως θα εξηγηθεί αργότερα.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.3 (β), η γεωγραφική προέλευση των ελαιόκαρπων είχε σημαντική επιρροή στις διάφορες χημικές κλάσεις των πτητικών συστατικών μεταξύ των ποικιλιών, εκτός από την KLM. Τα επίπεδα των φαινολών, τερπενοειδών και καρβοξυλικών οξέων ήταν μεγαλύτερο στα δείγματα HLK που παράχθηκαν στην Καβάλα (KAV), ενώ οι αλκοόλες εμφάνισαν μεγαλύτερη συγκέντρωση στα δείγματα από την Χαλκιδική (HAL). Μεταξύ των δειγμάτων από την ποικιλία CNS, τα πτητικά συστατικά όλων των χημικών τάξεων εμφάνισαν μεγάλη διακύμανση μεταξύ των τριών περιοχών που εξετάστηκαν: Φθιώτιδα (FTH), Βόρεια Εύβοια (EVIA) και Μαγνησία (MAG). Στα τελευταία δείγματα ανιχνεύθηκαν μεγαλύτερες ποσότητες

φαινολών, καρβοξυλικών οξέων, τερπενοειδών, υδρογονανθράκων, καρβονυλικών ενώσεων και διάφορων συστατικών ($p < 0.05$). Από την άλλη μεριά, οι εστέρες και οι αλκοόλες βρέθηκαν σε σημαντικά μεγαλύτερες ποσότητες στα δείγματα από την FTH και την EVIA, αντίστοιχα.

Παρατηρώντας την ποσοστιαία συγκέντρωση των κύριων πτητικών συστατικών (Πίνακας 8.2) μπορούν να εντοπιστούν σημαντικές διαφορές ως προς την επίδραση της ποικιλίας και της γεωγραφικής προέλευσης των επιτραπέζιων ελιών. Από τα 11 πτητικά καρβοξυλικά οξέα που ανιχνεύθηκαν, κυρίαρχο ήταν το οξικό οξύ και ακολούθησε το προπανοϊκό οξύ στα δείγματα που προέρχονται από την HAL, FTH, EVIA, AIT και PEL (αντιπροσωπεύοντας το 8.7-18.1% του συνόλου των πτητικών συστατικών). Αντιθέτως στα δείγματα από την KAV και MAG το κυρίαρχο πτητικό οξύ ήταν το προπανοϊκό (17.8%) και το βουτανοϊκό οξύ (19.3%), αντίστοιχα. Είναι γνωστό ότι το οξικό οξύ προέρχεται από την δράση βακτηρίων, όπως το *Acetobacter* και το *Clostridium acetobutylicum* καθώς και των ζυμών από την οξείδωση της αιθανόλης [61]. Ο σχηματισμός και το περιεχόμενο σε προπανοϊκό οξύ στην επιτραπέζια ελιά εξαρτάται από την ανάπτυξη των ειδών *Propionibacterium* [63]. Παρόλο που τα αυξημένα επίπεδα βουτανοϊκού οξέος είναι αποτέλεσμα της δράσης των ειδών *Clostridium* και *Ruminococcus* [172] και μπορεί να οδηγήσει σε αλλοίωση και κατ' επέκταση δυσοσμία, δεν παρατηρήθηκε κάτι τέτοιο στα δείγματα της παρούσας έρευνας κατά την οργανοληπτική αξιολόγηση (τα δεδομένα δεν παρουσιάζονται).

Από τις 30 αλκοόλες που ανιχνεύθηκαν, η αιθανόλη, η 2-βουτανόλη, η 3- & 2-μεθυλο-1-βουτανόλη, η 2-φαινυλοαιθανόλη και η 1-προπανόλη βρέθηκαν σε αξιόλογες ποσότητες και στις τρεις ποικιλίες που εξετάστηκαν. Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε αιθανόλη (~20%) παρατηρήθηκε στα δείγματα από την ποικιλία KLM (AIT & PEL) και ακολούθησε η 2-βουτανόλη και η 3-μεθυλο-1-βουτανόλη. Αντιθέτως, η 2-βουτανόλη ανιχνεύθηκε σε μεγαλύτερη αφθονία από την αιθανόλη στα δείγματα της CNS που προέρχονται από την FTH και την EVIA. Παρόμοια συμπεριφορά είχαν και τα δείγματα της HLK που καλλιεργήθηκαν στην KAV και HAL. Η 2-φαινυλοαιθανόλη ήταν υψηλότερη στις επιτραπέζιες ελιές από την HLK και την CNS (~2.0-4.0%) σε σχέση με τα δείγματα KLM (~0.5%) και εμφάνισε μεγάλη διακύμανση ανάλογα με την γεωγραφική προέλευση. Παρόμοια ευρήματα παρατηρήθηκαν και για την 1-εξανόλη και 3-εξεν-1-όλη. Τα αποτελέσματα που αναφέρθηκαν παραπάνω, αντικατοπτρίζουν την διαφορετική δραστηριότητα των ζυμών και γαλακτικών βακτηρίων ανάλογα με την ποικιλία και την περιοχή στην οποία καλλιεργούνται οι ελαιόκαρποι. Όπως είναι γνωστό, η αιθανόλη αποτελεί τελικό προϊόν της γλυκολυτικής οδού Embden-Meyerhof-Parnas, της οποίας η κύρια λειτουργία είναι η παραγωγή ενέργειας [61]. Η βιοσύνθεση των ανώτερων αλκοολών έχει συσχετιστεί με τον καταβολισμό των αμινοξέων και των σακχάρων [220]. Οι Sabatini κ.ά. [63, 71], αναφέρουν πως οι αλκοόλες με 5 και 6 άτομα άνθρακα, οι αλδεΐδες και οι αντίστοιχοι εστέρες τους όπως η 1-εξανόλη, η 3-εξεν-1-όλη, η εξανόλη και ο οξικός εξυλεστέρας μπορούν να παραχθούν είτε από την δράση των ενδογενών λιποξυγενασών στα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα ή/και από ένα παρόμοιο μεταβολικό μονοπάτι από τα ένζυμα των μικροοργανισμών στην άλμη.



Σχήμα 8.3: Σύγκριση της περιεκτικότητας (%) των χημικών τάξεων των πτητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν σε επιτραπέζιες ελιές που έχουν υποστεί βιομηχανική ζύμωση και προέρχονται από (α) διαφορετική γεωγραφική περιοχή και (β) διαφορετική ποικιλία. Οι γραμμές σφάλματος συμβολίζουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης

Οι εστέρες ήταν η πολυπληθέστερη τάξη του πτητικού κλάσματος που ανιχνεύθηκε στην παρούσα διατριβή. Οι οξικοί και οι προπανοϊκοί εστέρες ήταν ποσοτικά οι σημαντικότεροι. Πιο συγκεκριμένα, οι κυρίαρχοι εστέρες στα δείγματα KLM ήταν ο οξικός αιθυλεστέρας και ο προπανοϊκός αιθυλεστέρας, και ακολούθησαν ο οξικός προπυλεστέρας, ο οξικός μεθυλεστέρας, ο οξικός 3-μεθυλο-βουτυλεστέρας και ο γαλακτικός αιθυλεστέρας. Οι τρεις τελευταίες ενώσεις εμφάνισαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών περιοχών καλλιέργειας (AIT, PEL) της ποικιλίας KLM. Από την άλλη μεριά, οι κύριοι εστέρες των δειγμάτων CNS ήταν ο προπιονικός

αιθυλεστέρας και ο οξικός προπυλεστέρας, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 20% του συνολικού πτητικού κλάσματος. Ο οξικός προπυλεστέρας ανιχνεύθηκε σε χαμηλότερα επίπεδα ($p < 0.05$) στα δείγματα επιτραπέζιας ελιάς από την MAG. Το ίδιο μοτίβο παρατηρήθηκε για τον προπανοϊκό προπυλεστέρα, ο οποίος βρέθηκε επίσης σε αξιόλογες ποσότητες στα δείγματα από την FTH και την EVIA. Αξίζει να αναφερθεί ότι αρκετοί βουτανοϊκοί εστέρες, όπως ο βουτανοϊκός αιθυλεστέρας, ανιχνεύθηκαν σε υψηλότερα επίπεδα στα δείγματα που προέρχονται από την MAG σε σχέση με αυτά από την FTH και την EVIA. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο υψηλό ποσοστό του βουτανοϊκού οξέος στις ελιές από την MAG, που αναφέρθηκε σε προηγούμενο πεδίο. Όσον αφορά τα δείγματα ισπανικού τύπου από την ποικιλία HLK, το προφίλ των εστέρων εμφάνισε διαφορές μεταξύ των περιοχών που εξετάστηκαν (HAL και KAV). Οι πιο αξιοσημείωτες διαφορές επικεντρώνονται στην μεγαλύτερη συγκέντρωση των οξικών εστέρων, όπως του οξικού αιθυλεστέρα, του οξικού προπυλεστέρα, του οξικού 3-μεθυλοβουτυλεστέρα καθώς και του γαλακτικού αιθυλεστέρα, στα δείγματα από την HAL. Ωστόσο, η περιεκτικότητα των κύριων προπανοϊκών εστέρων (προπανοϊκός μεθυλεστέρας και προπυλεστέρας) ήταν σημαντικά υψηλότερη στα δείγματα από την KAV. Αυτό πιθανώς σχετίζεται με το υψηλότερο επίπεδο προπανοϊκού οξέος που ανιχνεύθηκε στα δείγματα αυτά, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

Είναι γνωστό ότι οι εστέρες συνεισφέρουν σημαντικά στην γεύση φυσικών αλλά και ζυμούμενων τροφίμων. Η παρουσία τους είναι επιθυμητή καθώς προσδίδουν φρουτώδη γεύση [221]. Οι οξικοί και προπανοϊκοί εστέρες συντίθενται μέσω της ακετυλοτρανσφεράσης των αλκοολών (AAT), η οποία καταλύει την εστεροποίηση των πτητικών αλκοολών με το ακετυλοσυνένζυμο A και το προπανοϊλοσυνένζυμο A αντίστοιχα, ώστε να παραχθούν πτητικοί εστέρες και ελεύθερο συνένζυμο A [222]. Η διαθεσιμότητα υποστρώματος και η δραστηριότητα των ενζύμων στους ιστούς της ελιάς, καθορίζει την σύνθεση των εστέρων. Άλλες παράμετροι που επιδρούν στα επίπεδα των εστέρων είναι το pH, η θερμοκρασία, η περιεκτικότητα σε χλωριούχο νάτριο [221].

Από τις φαινόλες που ανιχνεύθηκαν, δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην γουαϊακόλη και την 4-μεθυλογουαϊακόλη, οι οποίες αντιπροσωπεύουν περίπου το 12% του συνόλου των πτητικών συστατικών στην ποικιλία HLK. Στατιστικώς σημαντικά χαμηλότερα επίπεδα ($p < 0.05$) παρατηρήθηκαν για τις υπόλοιπες ποικιλίες που εξετάστηκαν. Ακόμα, η γουαϊακόλη βρέθηκε σε υψηλά επίπεδα στις ελιές που προέρχονταν από την KAV σε σχέση με αυτές από την HAL. Είναι γνωστό ότι οι πτητικές φαινόλες πιθανόν να σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης ως αποτέλεσμα της δραστηριότητας μικροοργανισμών [173] μέσω της αποκαρβοξυλίωσης των φαινολικών οξέων [223]. Τα αποτελέσματα της διατριβής, δείχνουν ότι η δημιουργία φαινόλων επηρεάζεται κυρίως από την ποικιλία και/ ή το είδος της ζύμωσης και δευτερευόντως από την γεωγραφική προέλευση των ελιών που επηρεάζει την περιεκτικότητα σε φαινολικά οξέα. Πιθανότατα, μέσω της επεξεργασίας με υδροξείδιο του νατρίου που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των δειγμάτων HLK (ισπανικού τύπου), ο καρπός αποσυντίθεται και κατά συνέπεια καθίσταται πιο επιρρεπής στην μικροβιακή δράση στα φαινολικά υποστρώματα. Το γεγονός αυτό, μπορεί να δικαιολογήσει ότι παρόλο που τα δείγματα της ποικιλίας HLK περιείχαν το χαμηλότερο

ολικό πολικό φαινολικό περιεχόμενο, η συγκέντρωσή τους σε πτητικές φαινόλες ήταν μεγαλύτερη από αυτή που ανιχνεύθηκε στις ελιές ελληνικού τύπου (CNS, KLM).

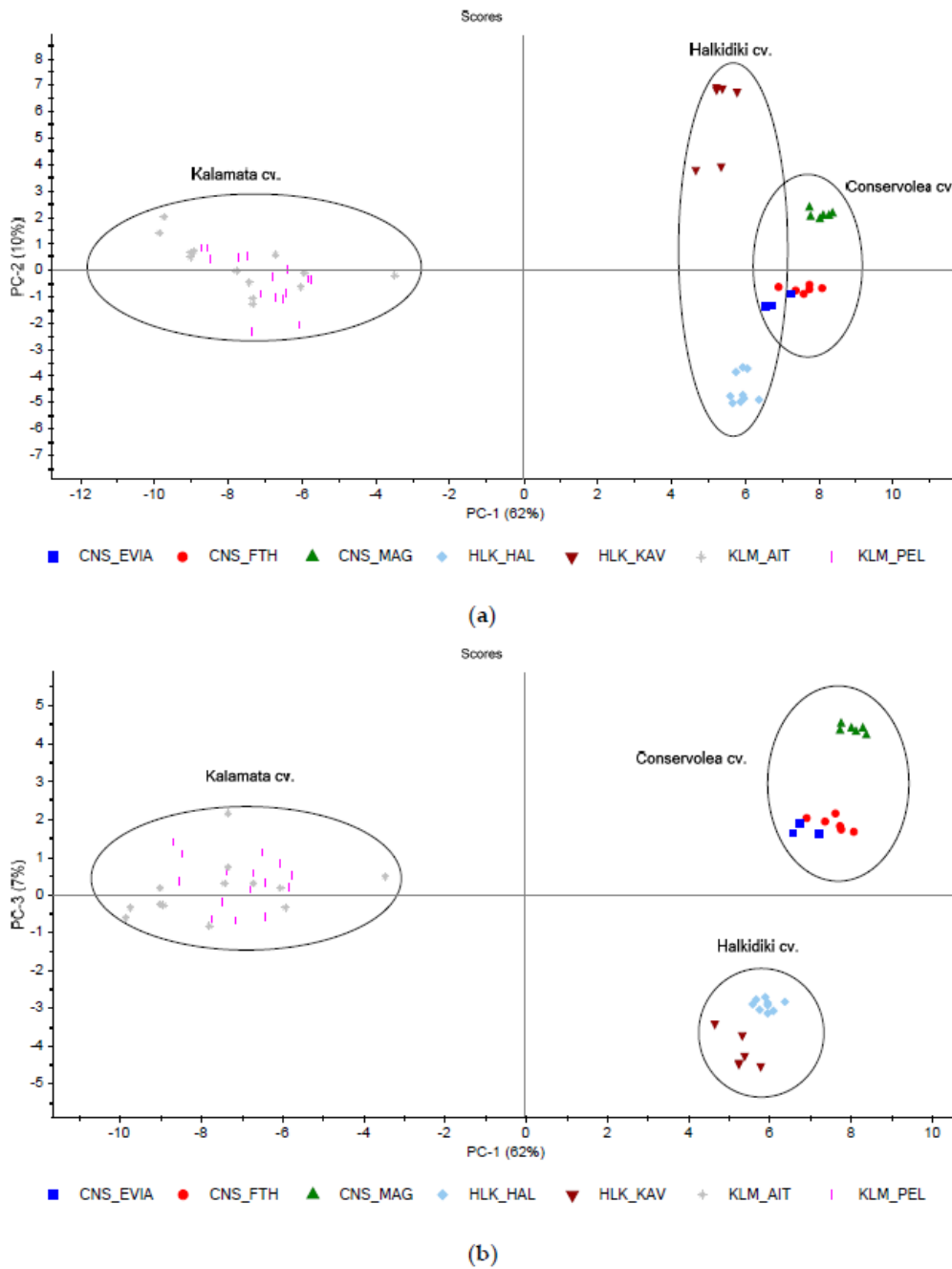
Μεταξύ των διάφορων πτητικών τερπενοειδών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν, το trans-β-οκιμένιο βρέθηκε σε υψηλότερες ποσότητες και ήταν χαρακτηριστικό των δειγμάτων KLM και από τις δύο περιοχές καλλιέργειας. Στις υπόλοιπες ποικιλίες που μελετήθηκαν, βρέθηκε σε πολύ χαμηλά επίπεδα ($< 0,5\%$). Επιπλέον, τα δείγματα CNS χαρακτηρίζονταν από την παρουσία α-φαρνεσένιου, α-μουρολένιου και κοπαένιου. Οι δύο πρώτες ενώσεις δεν εντοπίστηκαν στις άλλες δύο ποικιλίες. Γενικά, οι τερπενοειδείς ενώσεις απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης από μη πτητικές πρόδρομες ουσίες με τη δράση των γλυκοσιδασών των μικροοργανισμών σε όξινο περιβάλλον [168]. Για την ακρίβεια, τα σεσκιτερπένια έχουν ήδη προταθεί ως πιθανοί βιοδείκτες για την αυθεντικότητα της επιτραπέζιας ελιάς [173] και του ελαιολάδου [224].

Όσον αφορά τις καρβονυλικές ενώσεις, τα περισσότερα συστατικά βρέθηκαν σε πολύ χαμηλά επίπεδα ($< 0,1\%$). Η κυρίαρχη κετόνη που ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγματα, ήταν η 2-βουτανόνη ($\sim 0,1-0,7\%$). Παρόλο που η περιεκτικότητά της ήταν σχετικά υψηλότερη στα δείγματα από την KAV ($0,7\%$) και την MAG ($0,5\%$), δεν ήταν στατιστικά σημαντική η διαφορά αυτή ($p > 0,05$). Η 3-μεθυλοβουτανάλη βρέθηκε επίσης σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε ελιές της ποικιλίας KLM. Οι Sabatini και Marsilio [222] ανέφεραν ότι η περιεκτικότητα της 2-βουτανόνης επηρεάζεται από τη μέθοδο επεξεργασίας της επιτραπέζιας ελιάς *Nocellara del Belice* καθώς και από τη χρήση εμβολιασμού σε ελιές Ελληνικού τύπου της ποικιλίας Καλαμών και Moresca [71]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η 2-βουτανόνη δεν έχει ανιχνευθεί σε πιο πρόσφατες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε επιτραπέζιες ελιές ελληνικού τύπου από τις ποικιλίες CNS και KLM [219], σε ελιές ισπανικού τύπου ή σε μαύρες επεξεργασμένες επιτραπέζιες ελιές της ποικιλίας black-ripe processed Manzanilla, Gordal και Hojiblanca [165, 168, 173] και σε εκτυρηνωμένες ελιές [163].

Το οκτάνιο κυριάρχησε των άλλων υδρογονανθράκων σε όλα τα δείγματα και ακολούθησε το 1-δωδεκένιο. Τα δείγματα της ποικιλίας CNS εμφάνισαν σημαντικά μεγαλύτερη συγκέντρωση στα συστατικά αυτά. Τα αλκάνια και τα αλκένια αποτελούν δευτερεύοντα προϊόντα της οξείδωσης των λιπαρών οξέων [170]. Το (E)-4,8-διμεθυλοεννεα-1,3,7-τριένιο που βρέθηκε στα δείγματα που εξετάστηκαν, έχει αναφερθεί μόνο σε μία έρευνα [166] ως κύριο πτητικό συστατικό της μαύρης ώριμης επιτραπέζιας ελιάς.

8.2.1 Επίδραση της ποικιλίας στο προφίλ των πτητικών συστατικών

Όπως φαίνεται, ένας συνδυασμός παραγόντων, που περιλαμβάνει την ποικιλία και το είδος της ζύμωσης, επηρεάζει την σύσταση του πτητικού κλάσματος. Για τον λόγο αυτό, εφαρμόστηκε η στατιστική ανάλυση PCA, με τα πτητικά συστατικά ως μεταβλητές, ώστε να διαχωριστούν οι τρεις εξεταζόμενες ποικιλίες επιτραπέζιας ελιάς. Οι τρεις πρώτες συνιστώσες του μοντέλου (PC's) επεξηγούν το 80% της συνολικής μεταβλητότητας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.4, τα δείγματα της ποικιλίας KLM σχημάτισαν μια κλάση στην αρνητική περιοχή τιμών της PC1, ενώ τα δείγματα που ανήκουν στις ποικιλίες CNS και HLK σχημάτισαν δύο ξεχωριστές κλάσεις στη θετική περιοχή τιμών της PC1. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το πτητικό προφίλ των δειγμάτων KLM είναι λιγότερο περίπλοκο από αυτό των υπόλοιπων ποικιλιών.

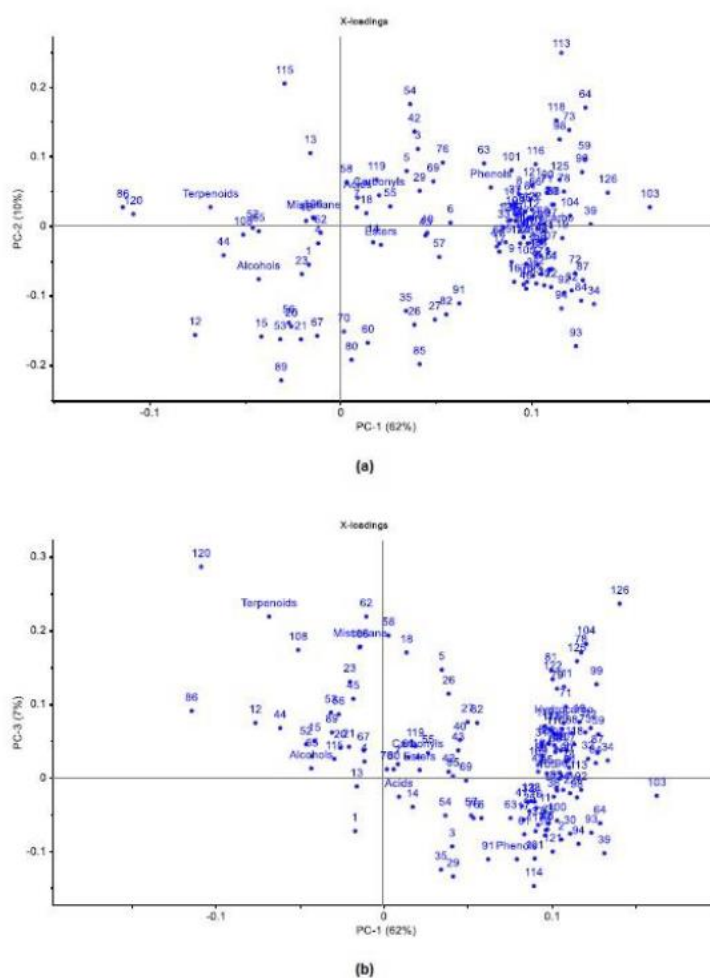


Σχήμα 8.4: Διάγραμμα Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (PCA) των πτητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν σε βιομηχανικά ζυμωμένες επιτραπέζιες ελιές από διαφορετικές ποικιλίες (CNS: Κανσερβολιά, HLK: Χαλκιδική, KLM: Καλαμών) και διαφορετική γεωγραφική προέλευση (EVIA: Βόρεια Εύβοια, FTH: Φθιώτιδα, MAG: Μαγνησία, HAL: Χαλκιδική, KAV: Καβάλα, AIT: Αιτωλοακαρνανία, PEL: Νότια Πελοπόννησος): (α) PC1 vs PC2; (β): PC1 vs PC3. Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης

Μεταξύ των κλάσεων που δημιουργήθηκαν (CNS και HLK), διακρίνονται δύο υποκατηγορίες κατά μήκος του άξονα του PC2, οι οποίες αντιστοιχούν στα δείγματα από διαφορετική γεωγραφική προέλευση. Επομένως, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η PC2 επεξηγεί την μεταβλητότητα που οφείλεται στην περιοχή προέλευσης των επιτραπέζιων ελιών, όπως θα αναφερθεί και σε επόμενο πεδίο. Στο Σχήμα 8.4 (β) είναι εμφανές ότι η συνιστώσα PC3 διαχωρίζει ακόμα καλύτερα τις υποκατηγορίες στις κλάσεις των δειγμάτων CNS και HLK. Εξετάζοντας τα αντίστοιχα διάγραμμα φορτίων της PCA (Σχήμα 8.5), φαίνεται ότι τα πτητικά συστατικά που

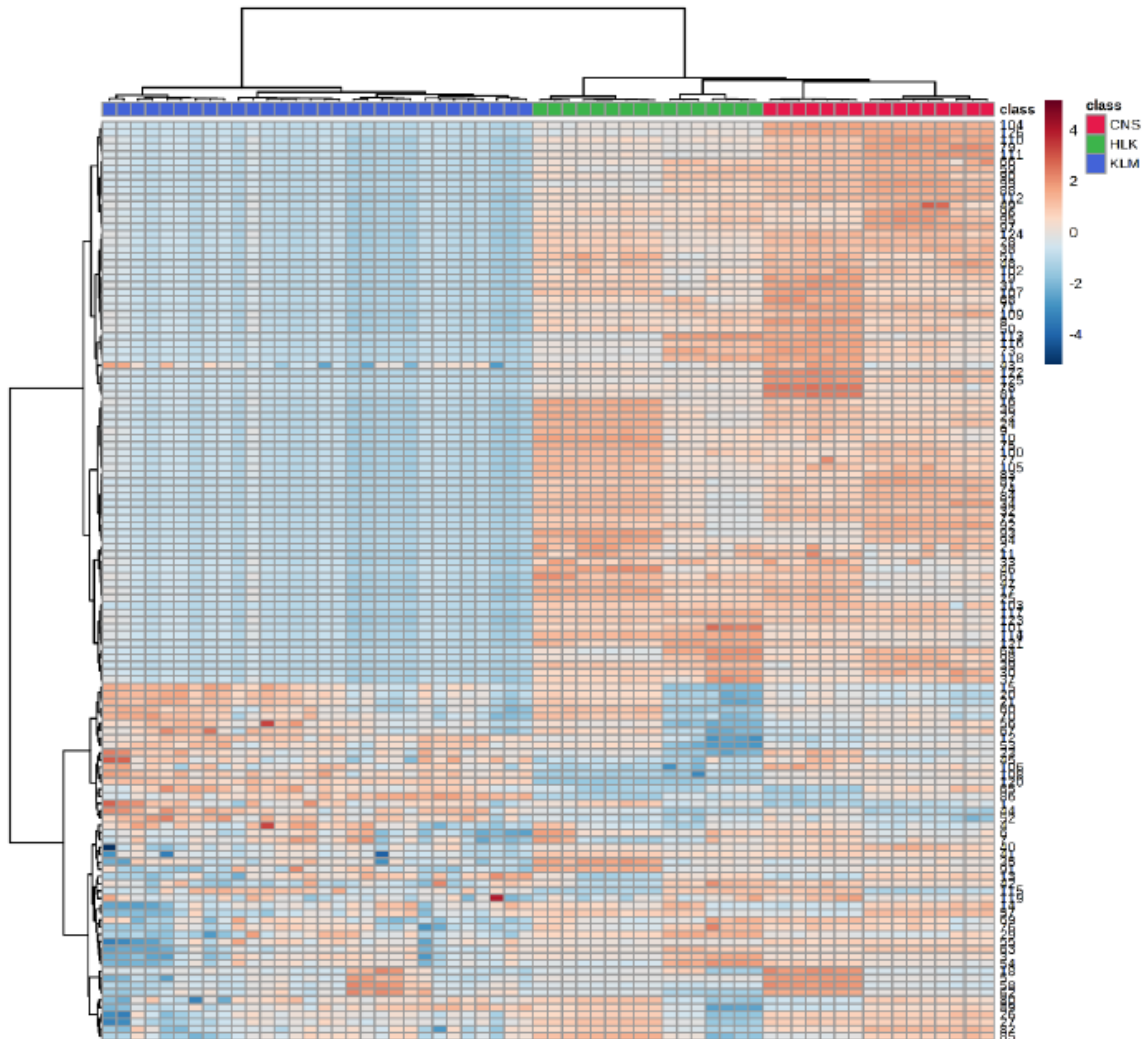
σχετίζονται με τα δείγματα της ποικιλίας ΚΙΜ ήταν ο εξανοϊκός προπυλεστέρας (86), το trans-β-οκμένιο (120), η αιθανόλη (12) και η 3-μεθυλοβουτανάνη (44) καθώς και η τάξη των τερπενοειδών και των αλκοολών (Σχήμα 8.5 (α)).

Η κλάση των δειγμάτων CNS σχετίστηκε με το α-φαρνεσένιο (126), το α-μουρολένιο (125), τη λιναλόλη (123), τον βουτανοϊκό βουτυλεστέρα (78), τον βουτανοϊκό 3-μεθυλοβουτυλεστέρα (81), το 1-δωδεκένιο (104) και την τάξη των υδρογονανθράκων, ενώ η κλάση ΗΛΚ σχηματίστηκε εξαιτίας του υψηλότερου περιεχομένου σε 1,3-προπανοδιόλη (39), προπανοϊκό 1-μεθυλοπροπυλεστέρα (64), προπανοϊκό 2-φαινυλαιθυλεστέρα (101), γουαϊακόλη (113), 4-μεθυλογουαϊακόλη (114) και την τάξη των φαινολών (Σχήμα 8.5 (β)).



Σχήμα 8.5: Διάγραμμα φορτίων PCA των πηπτικών συστατικών που ταυτοποιήθηκαν στις επιτραπέζιες ελιές από διαφορετικές ποικιλίες: (α) PC1 vs PC2, (β) PC1 vs PC3

Επιπρόσθετα, ο διαχωρισμός των δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς σύμφωνα με την ποικιλία στην οποία ανήκουν, επιβεβαιώθηκε και με Ιεραρχική Ανάλυση Συστάδων (Σχήμα 8.6).



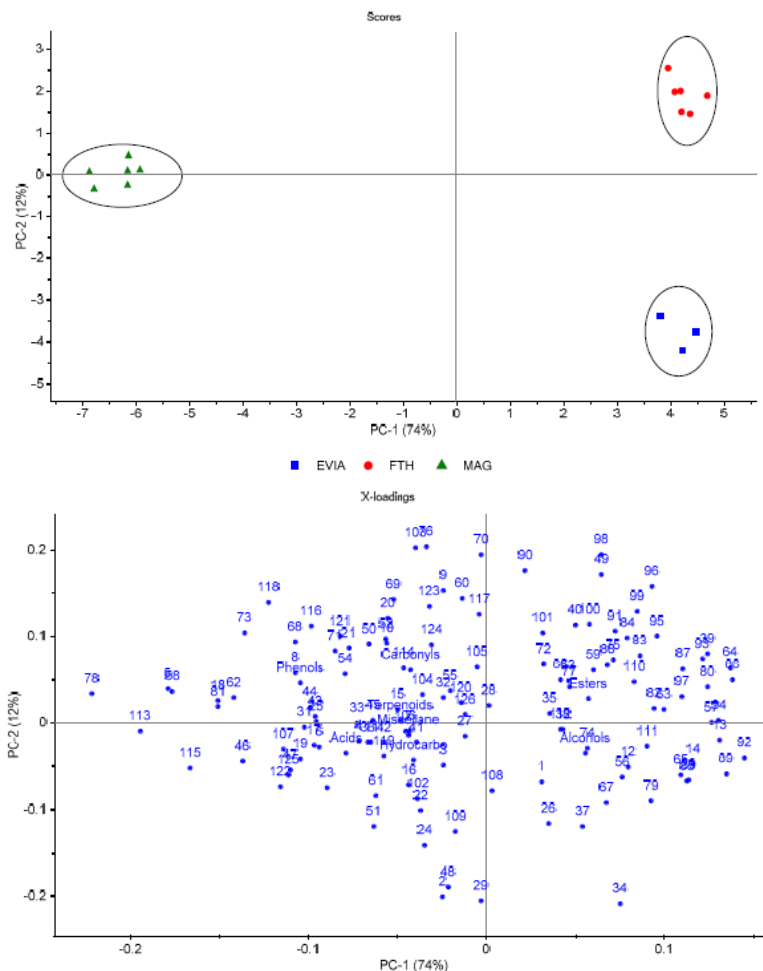
Σχήμα 8.6: Διάγραμμα heatmap που απεικονίζει την ιεραρχική ανάλυση συστάδων που πραγματοποιήθηκε στα πτητικά συστατικά επιτραπέζιων ελιών της ποικιλίας CNS (Κονσερβολιά), HLK (Χαλκιδικής) και KLM (Καλαμών). Ο αύξων αριθμός των μεταβλητών δίνεται στον Πίνακα 8.2

8.2.2 Επίδραση της γεωγραφικής προέλευσης στο προφίλ των πτητικών συστατικών

Μετά τα ενθαρρυντικά αυτά αποτελέσματα, τα δείγματα από κάθε ποικιλία ομαδοποιήθηκαν βάσει γεωγραφικής προέλευσης, και πραγματοποιήθηκε PCA για να αποκαλυφθούν οι μεταβλητές που συνεισφέρουν στον παραπάνω διαχωρισμό (πτητικές ενώσεις). Οι επιτραπέζιες ελιές της ποικιλίας CNS παρήχθησαν στην Μαγνησία (MAG), τη Φθιώτιδα (FTH) και τη Βόρεια Εύβοια (EVIA). Αυτές οι περιοχές βρίσκονται στην κεντρο-ανατολική Ελλάδα και γειτνιάζουν μεταξύ τους. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.7 (α), τρεις διακριτές κλάσεις είναι εμφανείς στο γράφημα των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών, οι οποίες επεξηγούν το 86% της συνολικής διακύμανσης.

Η κλάση που δημιουργήθηκε από τα δείγματα MAG, βρίσκεται στις αρνητικές τιμές της PC1 λόγω του υψηλού περιεχομένου τους σε βουτανοϊκό βουτυλεστέρα (78), βουτανοϊκό μεθυλεστέρα

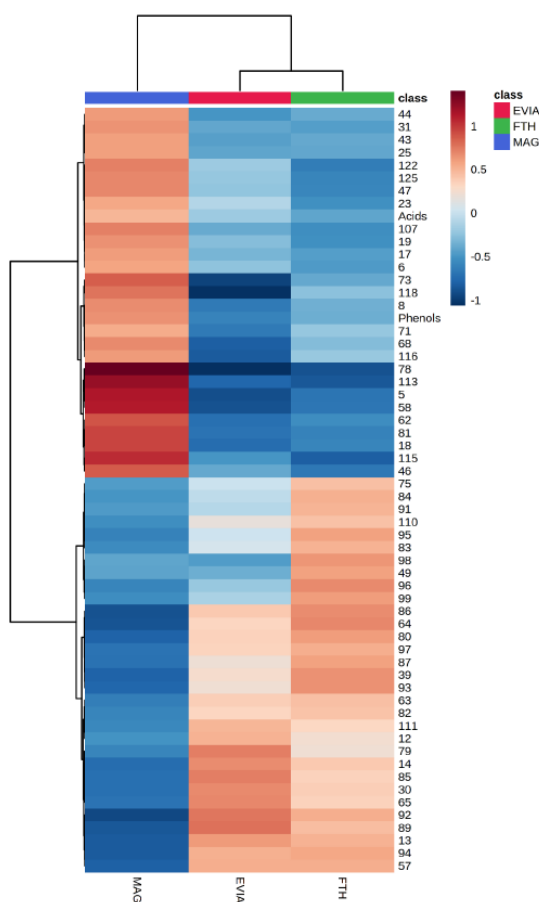
(58), βουτανοϊκό αιθυλεστέρα (62), βουτανοϊκό 3-μεθυλοβουτυλεστέρα (81), βουτανοϊκό οξύ (5), 1-βουτανόλη (18), γουαϊακόλη (113), φαινόλη (115), ακετοΐνη (46) καθώς και στην τάξη των φαινολών (Σχήμα 8.7 (β)). Οι άλλες δύο κλάσεις (FTH, EVIA) βρίσκονται στις θετικές τιμές του PC1, που φαίνεται λογικό καθώς οι δύο περιοχές αυτές είναι πολύ κοντινές. Τα πτητικά συστατικά που συνδέονται κυρίως με τα δείγματα από την FTH, είναι η τάξη των εστέρων καθώς και ο οξικός βενζυλεστέρας (96), προπανοϊκός βενζυλεστέρας (98), σαλικυλικός αιθυλεστέρας (99), βενζοϊκός μεθυλεστέρας (95), 3-εξανοϊκός αιθυλεστέρας (83), οξικός 3-εξενυλεστέρας (84), προπανοϊκός 1-μεθυλοπροπυλεστέρας (64) και εξανοϊκός αιθυλεστέρας (80). Αντίθετα, τα δείγματα από την EVIA συσχετίζονται κυρίως με την αιθανόλη (12), την 2-βουτανόλη (13), την 1-προπανόλη (14), την (Z)-2-εξεν-1-όλη (30), την (E)-2-επτεν-1-όλη (34), τον 2-μεθυλοβουτανοϊκό αιθυλεστέρα (65), τον 3-μεθυλο-2-βουτενοϊκό αιθυλεστέρα (79), τον γαλακτικό μεθυλεστέρα (85), τον γαλακτικό αιθυλεστέρα (89) και τον γαλακτικό ισοπροπυλεστέρα (92).



Σχήμα 8.7: Αποτελέσματα Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών των πτητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν σε μαύρες επιτραπέζιες ελιές της ποικιλίας Κοκσερβολιά από την Βόρεια Εύβοια (EVIA), την Φθιώτιδα (FTH) και την Μαγνησία (MAG): Πάνω: Διάγραμμα τιμών των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών, Κάτω: Διάγραμμα φορτίων των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών. Ο αύξων αριθμός των μεταβλητών (πτητικών συστατικών) δίνεται στον Πίνακα 8.2

Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στο διάγραμμα Heatmap (Σχήμα 8.8) της ιεραρχικής ανάλυσης συστάδων. Επιπλέον, είναι εμφανές ότι η PC2 ενσωματώνει την διακύμανση που είναι υπεύθυνη για τον διαχωρισμό των κλάσεων FTH και EVIA, καθώς βρίσκονται σε αντίθετα

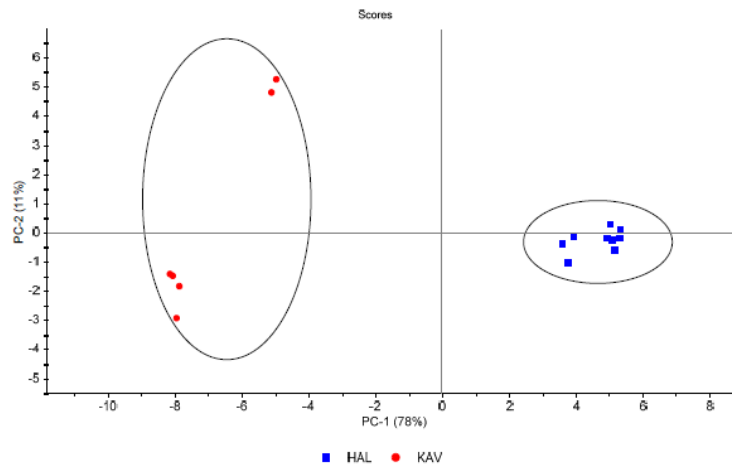
τεταρτημόρια κατά μήκος του άξονα y. Αυτός ο διαχωρισμός μπορεί να αποδοθεί κυρίως στο υψηλότερο περιεχόμενο της (E)-2-εξενόλης (29) και του οξικού 3-μεθυλοβουτυλεστέρα (70) στα δείγματα από την EVIA και την FTH αντίστοιχα.



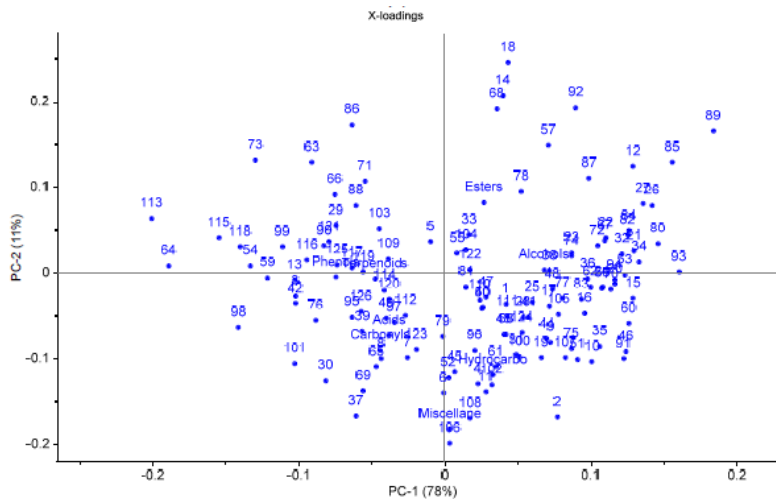
Σχήμα 8.8: Διάγραμμα heatmap της ιεραρχικής ανάλυσης συστάδων που πραγματοποιήθηκε στα πτητικά συστατικά επιτραπέζιας ελιάς από την ποικιλία CNS από την Βόρεια Εύβοια (EVIA) από την Φθιώτιδα (FTH) και την Μαγνησία (MAG). Ο αύξων αριθμός των μεταβλητών δίνεται στον Πίνακα 8.2

Οι ελιές της ποικιλίας HLK παράγονται στη Χαλκιδική (HAL) και στην Καβάλα (KAV) με την μέθοδο ισπανικού τύπου. Είναι εμφανές από το διάγραμμα τιμών των κύριων συνιστωσών της PCA (Σχήμα 8.7 (α)) ότι τα δείγματα από την KAV βρίσκονται στις αρνητικές τιμές της PC1, ενώ τα δείγματα από την HAL βρίσκονται στις θετικές της τιμές. Επομένως, η PC1 εμπεριέχει όλες τις πληροφορίες (78% της διακύμανσης) που είναι υπεύθυνες για τον διαχωρισμό των ελιών που ανήκουν στην ποικιλία HLK, σύμφωνα με την γεωγραφική τους προέλευση. Η PC2 και η PC3 επεξηγούν την μεταβλητότητα εντός κάθε ομάδας (Σχήμα 8.9 (α), Σχήμα 8.10). Μελετώντας το διάγραμμα φορτίων (Σχήμα 8.9 (β)) φαίνεται ότι τα δείγματα KAV, χαρακτηρίζονται κυρίως από υψηλότερο περιεχόμενο πτητικών φαινολών (συμπεριλαμβανομένου και του αθροίσματος της τάξης των φαινολών), όπως η γουαϊακόλη (113), η φαινόλη (115) και η 4-αιθυλοφαινόλη (118). Επιπλέον, είναι πλουσιότερα σε προπανοϊκούς εστέρες, όπως ο προπανοϊκός 1-μεθυλοπροπυλεστέρας (64), ο προπανοϊκός μεθυλεστέρας (54), ο προπανοϊκός βενζυλεστέρας (98), ο προπανοϊκός 2-φαινυλαιθυλεστέρας (101), ο προπανοϊκός προπυλεστέρας (63) και ο προπανοϊκός

βουτυλεστέρας (73), οι οποίοι συσχετίζονται με την αυξημένη ποσότητα προπιονικού οξέος (3) (Πίνακας 8.2).



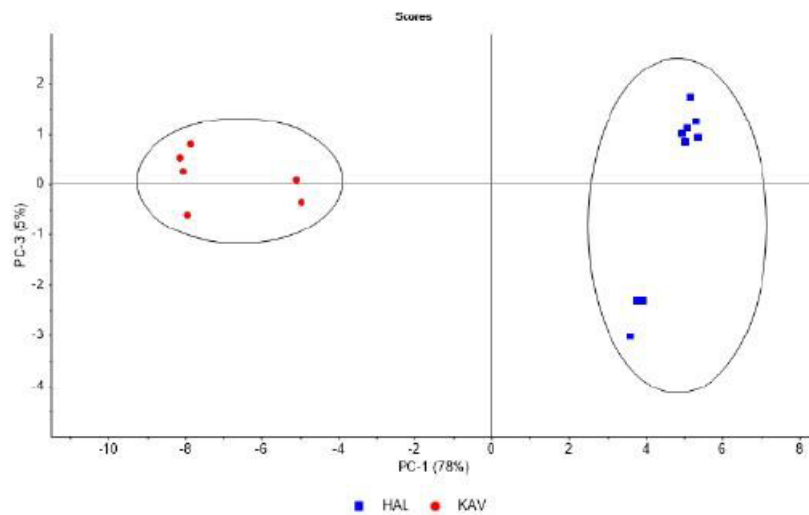
(α)



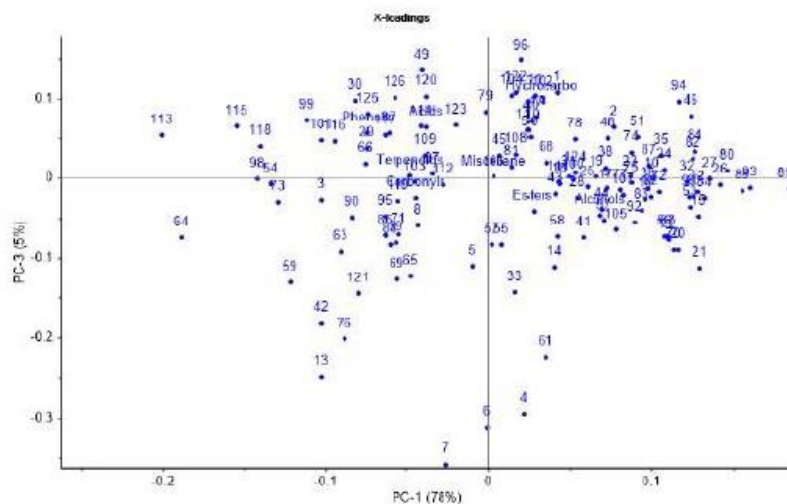
(β)

Σχήμα 8.9: Αποτελέσματα Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών των πηκτικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν σε πράσινες επιτραπέζιες ελιές της ποικιλίας Χαλκιδικής από την Χαλκιδική (HAL) και την Καβάλα (KAV): (α) Διάγραμμα τιμών των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών (β) Διάγραμμα φορτίων των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών. Ο αύξων αριθμός των μεταβλητών (πηκτικών συστατικών) δίνεται στον Πίνακα 8.2

Αντιθέτως, τα δείγματα HAL χαρακτηρίζονται κυρίως από υψηλές συγκεντρώσεις οξικών εστέρων (όπως ο οξικός αιθυλεστέρας (53), ο οξικός ισοβουτυλεστέρας (60), ο οξικός 3-μεθυλοβουτυλεστέρας (70), ο οξικός πεντυλεστέρας (74), ο οξικός εξυλεστέρας (82) και ο οξικός (Ζ)-3-εξενυλεστέρας (84)), αιθυλεστέρων (όπως ο οκτανοϊκός αιθυλεστέρας (93), ο γαλακτικός αιθυλεστέρας (89), ο 3-εξενοϊκός αιθυλεστέρας (83), ο εξενοϊκός αιθυλεστέρας (80), ο πεντανοϊκός αιθυλεστέρας (72), ο 3-μεθυλοβουτανοϊκός αιθυλεστέρας (67), ο βουτανοϊκός αιθυλεστέρας (62) και ο 2-μεθυλοπροπανοϊκός αιθυλεστέρας (56)) και μεθυλεστέρων (όπως ο οκτανοϊκός μεθυλεστέρας (91), ο γαλακτικός μεθυλεστέρας (85) και ο εξενοϊκός μεθυλεστέρας (75)).



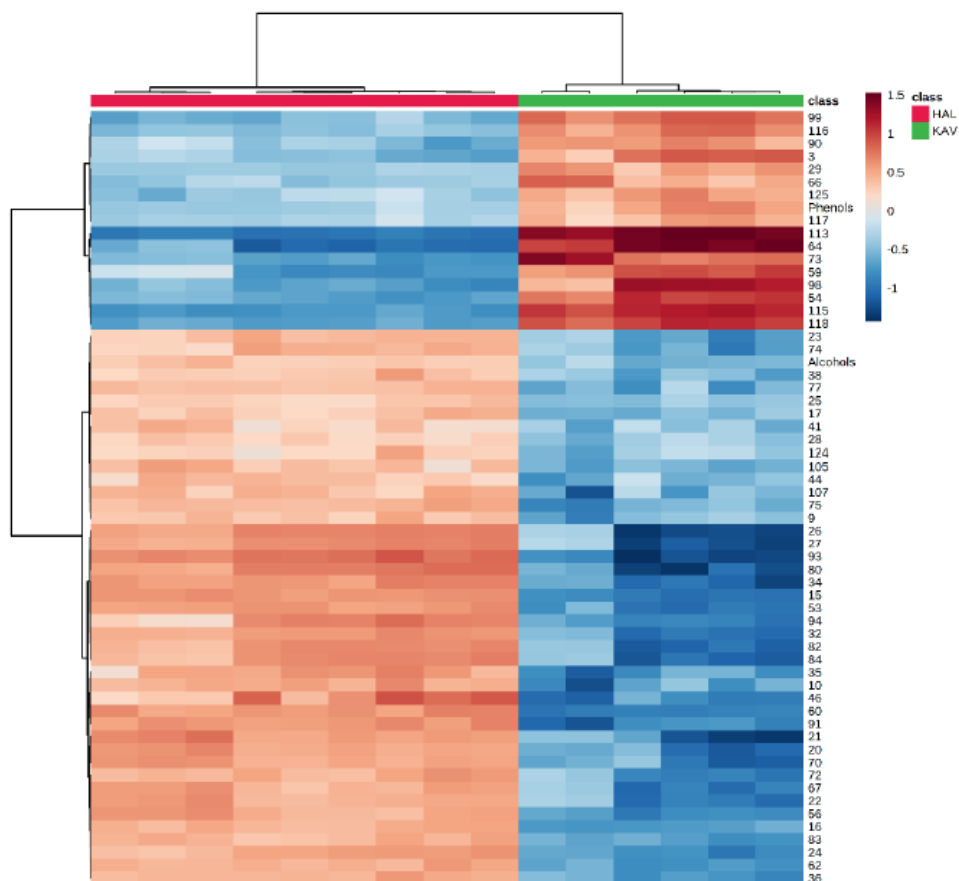
(α)



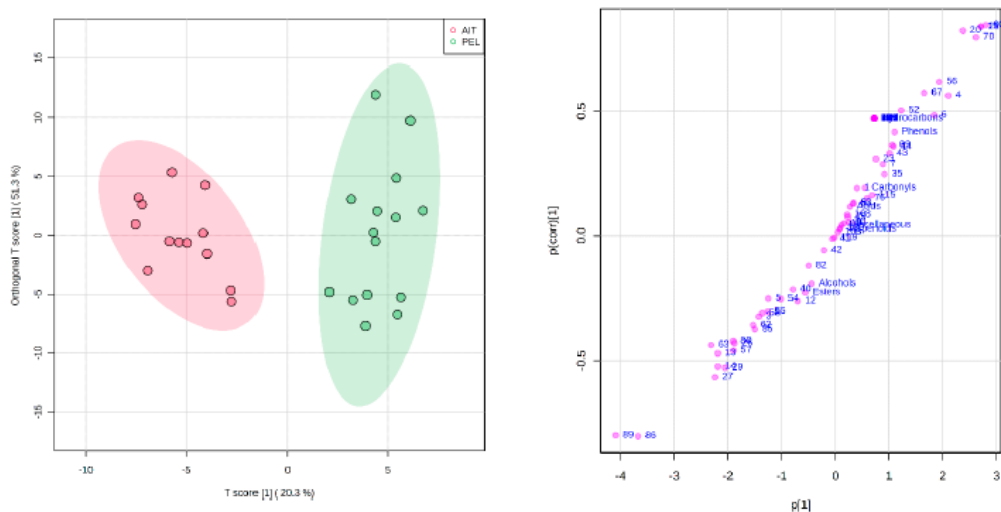
(β)

Σχήμα 8.10: Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών των πιητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν σε δείγματα ελιάς της ποικιλίας Χαλκιδικής που προέρχονται από την Χαλκιδική (HAL) και την Καβάλα (KAV): (α) Διάγραμμα τιμών της 1ης και 3ης κύριας συνιστώσας (β) Διάγραμμα φορτίων της 1ης και 3ης κύριας συνιστώσας. Ο αύξων αριθμός των μεταβλητών δίνεται στον Πίνακα 8.2

Το υψηλό περιεχόμενο σε εστέρες, συσχετίστηκε θετικά με αυτό των αλκοολών (αιθανόλη (12), 2-μεθυλο-1-προπανόλη (15), 2-και 3-μεθυλο-1-βουτανόλη (20, 21), 1-εξανόλη (26), (Z)-3-εξενόλη (27), 2,3-βουτανοδιόλη (35) και των οξέων (οξικό (1), εξανοϊκό (9) και οκτανοϊκό (10) οξύ). Η διάκριση των δειγμάτων της ποικιλίας ΗΛΚ ανάλογα με τη γεωγραφική τους προέλευση επιβεβαιώθηκε και από την ιεραρχική ανάλυση συστάδων (Σχήμα 8.11).



Σχήμα 8.11: Διάγραμμα Heatmap της ιεραρχικής ανάλυσης συστάδων που πραγματοποιήθηκε στα πιητικά συστατικά σε δείγματα επιτραπέζιας ελιάς από την ποικιλία Χαλκιδική από την Χαλκιδική (HAL) και την Καβάλα (KAV). Ο αύξων αριθμός των μεταβλητών φαίνεται στον Πίνακα 8.2



Σχήμα 8.12: Αποτελέσματα OPLS-DA των πιητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν σε μαύρες επιτραπέζιες ελιές την ποικιλίας Κολαμών από την Αιτωλοακαρνανία (AIT) και την Νότια Πελοπόννησο (PEL): (α) Διάγραμμα τιμών και (β) Σιγμοειδές διάγραμμα φορτίων (S-plot). Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης

Οι επιτραπέζιες ελιές Ελληνικού τύπου από την ποικιλία ΚΛΙΜ που εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή, παράχθηκαν στην Αιτωλοακαρνανία (ΑΙΤ) και στη Νότια Πελοπόννησο (PEL). Η PCA οδήγησε σε μη ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά την διάκριση σύμφωνα με την περιοχή προέλευσης, καθώς υπήρξε μερική επικάλυψη των κλάσεων που σχηματίστηκαν

(Παράρτημα: Σχήμα 10.15). Για αυτόν τον λόγο, πραγματοποιήθηκε OPLS-DA, η οποία οδήγησε σε σαφή διαχωρισμό μεταξύ των δειγμάτων ΑΙΤ και ΡΕΛ (Σχήμα 8.12 (α)). Ο διαχωρισμός αυτός οφείλεται κυρίως στο υψηλότερο περιεχόμενο του γαλακτικού αιθυλεστέρα (89) και του εξανοϊκού προπυλεστέρα (86) στα δείγματα ΑΙΤ, καθώς και στα υψηλότερα επίπεδα του οξικού 3-μεθυλοβουτυλεστέρα (70), του οξικού ισοβουτυλεστέρα (60), της 2-μεθυλο-1-βουτανόλης (20) και της 3-μεθυλο-1-βουτανόλης (21) στα δείγματα ΡΕΛ (Σχήμα 8.12 (β)).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα διατριβή, μελετώντας εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα από τρεις βασικές ελαιοπαραγωγικές περιοχές της χώρας μας και από τρεις σημαντικές ελληνικές ποικιλίες, καθώς και επιτραπέζιες ελιές από τις τρεις κυριότερες Ελληνικές ποικιλίες, μπορούν να προκύψουν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

Η περιεκτικότητα σε σκουαλένιο στα ελαιόλαδα της ποικιλίας Κορωνέικης βρέθηκε σημαντικά υψηλότερη από αυτή της ποικιλίας Κολοβής. Η επιρροή της γεωγραφικής προέλευσης δεν ήταν τόσο σαφής, καθώς τα δείγματα από το ανατολικό τμήμα της Κρήτης (Λασιθί, Ηράκλειο) και αυτά που προέρχονταν από το δυτικό (Χανιά, Ρέθυμνο) διέφεραν σημαντικά μεταξύ τους σύμφωνα με την περιεκτικότητά τους σε σκουαλένιο, παρόλα αυτά δεν παρατηρήθηκε κάτι τέτοιο για τις υπόλοιπες περιοχές που εξετάστηκαν. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι όλα τα ελαιόλαδα που μελετήθηκαν, ανεξαρτήτως ποικιλίας και περιοχής προέλευσης, χαρακτηρίστηκαν από υψηλή συγκέντρωση σκουαλενίου, για τα εξεταζόμενα έτη συγκομιδής, σε σύγκριση με τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Αναφορικά με τις τοκοφερόλες, η ποικιλία δεν φάνηκε να έχει σημαντική επίδραση στην περιεκτικότητα σε α-τοκοφερόλη στα δείγματα ελαιολάδου, σε αντίθεση με τα ευρήματα άλλων ερευνητών. Ωστόσο, η γ-τοκοφερόλη φάνηκε να διαφέρει σημαντικά μεταξύ των ποικιλιών που εξετάστηκαν. Όσον αφορά τη γεωγραφική προέλευση, η περιεκτικότητα σε α-τοκοφερόλη των δειγμάτων από την Πελοπόννησο ήταν σημαντικά υψηλότερη από αυτή των δειγμάτων από την Κρήτη και τη Λέσβο, ενώ η γ-τοκοφερόλη βρέθηκε σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στα ελαιόλαδα από τη Λέσβο. Σχετικά με τα λιπαρά οξέα, τα δείγματα από την ποικιλία Κολοβή συσχετίστηκαν θετικά με το λινελαϊκό (18:2), το λινολενικό (18:3) και το γαδελαιϊκό (20:1) οξύ, ενώ τα δείγματα από την ποικιλία Κορωνέικη συσχετίστηκαν θετικά με τα υπόλοιπα λιπαρά οξέα που προσδιορίστηκαν και με το σκουαλένιο.

Ακόμα, η εφαρμογή της αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μαζών σε συνδυασμό με πολυμεταβλητή ανάλυση, είχε ως αποτέλεσμα τον εντοπισμό σημαντικών διαφορών στην σύσταση του πτητικού κλάσματος από δείγματα διαφορετικής ποικιλίας και γεωγραφικής προέλευσης από δύο διαδοχικές καλλιεργητικές περιόδους. Οι διαφορές ήταν κυρίως ποσοτικές ενώ η συσχέτιση των πτητικών ενώσεων C5 και C6 που προέρχονται από το μονοπάτι της LOX ήταν ιδιαίτερα προφανής στη διάκριση των μονοποικιλιακών ελαιολάδων. Τα χημειομετρικά μοντέλα που αναπτύχθηκαν μπορούσαν να ταξινομήσουν σωστά όλα τα δείγματα του συνόλου της επικύρωσης. Επιπλέον, η στατιστική ανάλυση καμπύλης ROC οδήγησε στην επιλογή ενός μοντέλου που συνδυάζει πέντε πτητικές ενώσεις που θα μπορούσαν να φανούν χρήσιμες για την αξιολόγηση της γεωγραφικής προέλευσης των ελαιολάδων. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι και άλλοι παράγοντες εκτός από την ποικιλία και τη γεωγραφική προέλευση θα μπορούσαν να επηρεάζουν τη σύσταση των πτητικών συστατικών του ελαιολάδου, αλλά τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης έδειξαν ότι αυτοί οι παράγοντες παίζουν καθοριστικό ρόλο.

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, η εφαρμογή πολυμεταβλητής ανάλυσης σε δεδομένα της χημικής σύστασης του ελαιολάδου είναι ένα πολλά υποσχόμενο εργαλείο για τη διάκρισή τους με βάση τη γεωγραφική προέλευση ή/και την ποικιλία. Η παρούσα διατριβή μπορεί να βοηθήσει στην ανάδειξη των μοναδικών χαρακτηριστικών των ελληνικών ελαιολάδων, που ωφελούν τόσο τους καταναλωτές όσο και τους παραγωγούς. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μπορούν να επηρεάσουν άμεσα την ελληνική και την μεσογειακή κοινότητα καθώς επικεντρώνονται στην αυθεντικότητα και την ιχνηλασιμότητα του ελαιολάδου, ένα πολύ σημαντικό ζήτημα που απασχολεί την βιομηχανία τροφίμων. Ωστόσο, λόγω της πολυπλοκότητας της σύνθεσής του, όπου επηρεάζεται από πληθώρα παραγόντων, είναι σημαντικό να διεξαχθεί πιο συστηματική έρευνα που θα περιλαμβάνει δείγματα από περισσότερους κύκλους συγκομιδής, και ένα μεγαλύτερο σύνολο δειγμάτων από διάφορες ποικιλίες και γεωγραφική προέλευση προκειμένου να αυξηθεί η διακριτική ικανότητα των στατιστικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν.

Σημαντικά συμπεράσματα διεξήχθησαν όσον αφορά το ολικό φαινολικό περιεχόμενο και την αντιοξειδωτική ικανότητα επιτραπέζιων ελιών. Η συγκέντρωσή τους στα δείγματα που μελετήθηκαν, βρέθηκε εντός των ορίων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Η επίδραση του γενετικού παράγοντα στα φαινολικά και τα συστατικά με αντιοξειδωτική δράση ήταν εμφανής, με τα δείγματα της ποικιλίας Καλαμών να εμφανίζουν την μεγαλύτερη περιεκτικότητα, ενώ στα δείγματα της ποικιλίας Χαλκιδικής βρέθηκαν σε αρκετά χαμηλότερα επίπεδα. Αντιθέτως η επιρροή της γεωγραφικής προέλευσης των δειγμάτων δεν ήταν ξεκάθαρη και σε συνδυασμό με τις περιορισμένες έρευνες που έχουν διεξαχθεί μελετώντας τον συγκεκριμένο παράγοντα, είναι αρκετά δύσκολο να προβούμε σε ασφαλή συμπεράσματα. Παρόλα αυτά, στην παρούσα έρευνα, ορισμένα δείγματα επιτραπέζιας ελιάς που ανήκουν στην ίδια ποικιλία αλλά προέρχονται από διαφορετική γεωγραφική περιοχή, όπως τα δείγματα Χαλκιδικής από την Καβάλα και τα δείγματα Κονσερβολιάς από την Μαγνησία φάνηκε να διαφέρουν σημαντικά από τις άλλες περιοχές που μελετήθηκαν, με βάση την αντιοξειδωτική τους ικανότητα και την συγκέντρωσή τους σε ολικές φαινολικές ενώσεις.

Αναφορικά με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη του πτητικού προφίλ επιτραπέζιων ελιών, περισσότερες από 100 πτητικές ενώσεις εντοπίστηκαν και κατανεμήθηκαν στις αντίστοιχες χημικές τάξεις. Όλα τα δείγματα ήταν πλούσια σε εστέρες, αλκοόλες και οξέα ενώ τα δείγματα της ποικιλίας Χαλκιδικής χαρακτηρίστηκαν από μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πτητικές φαινόλες. Παρατηρήθηκαν ποιοτικές και ποσοτικές διαφορές μεταξύ δειγμάτων από διαφορετική ποικιλία καθώς και γεωγραφικής προέλευσης και σύμφωνα με τα αποτελέσματα της πολυμεταβλητής ανάλυσης, τα δείγματα διαχωρίστηκαν σαφώς ανάλογα με την ποικιλία και την περιοχή καλλιέργειας. Οι επιτραπέζιες ελιές των τριών ποικιλιών διακρίθηκαν κυρίως λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητας σε *trans*-β-οικιμένο και αιθανόλης των δειγμάτων της ποικιλίας Καλαμών, σε α-μουρολένιο και α-φαρνεσένιο στα δείγματα της ποικιλίας Κονσερβολιά και σε γουαϊακόλη και 4-μεθυλογουαϊακόλη στα δείγματα της ποικιλίας Χαλκιδικής.

Ακόμα, μεταξύ των δειγμάτων της ποικιλίας Κονσερβολιά, αυτά που καλλιεργήθηκαν στη Μαγνησία διαχωρίστηκαν σαφώς από τις άλλες περιοχές (Φθιώτιδα και Β. Εύβοια) λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε βουτανοϊκό οξύ, βουτανόλη, βουτανοϊκούς εστέρες και πτητικές

φαινόλες. Μεταξύ των δειγμάτων της ποικιλίας Χαλκιδικής, αυτά που καλλιεργήθηκαν στην Καβάλα ήταν πλουσιότερα σε πτητικές φαινόλες, προπανοϊκούς εστέρες και προπανοϊκό οξύ, ενώ τα δείγματα από την Χαλκιδική συνδέθηκαν κυρίως με την υψηλή συγκέντρωση οξικών εστέρων, αιθυλεστέρων και μεθυλεστέρων. Παρόλο που παρατηρήθηκαν λιγότερες διαφορές μεταξύ των δειγμάτων της ποικιλίας Καλαμών από την Αιτωλοακαρνανία και τη Νότια Πελοπόννησο, υπήρξε σαφής διαχωρισμός σύμφωνα με την γεωγραφική τους προέλευσης λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητας σε οξικό 3-μεθυλοβουτυλεστέρα, οξικό ισοβουτυλεστέρα, 3-μεθυλο-1-βουτανόλη και 2-μεθυλο-1-βουτανόλη στα δείγματα από την Ν. Πελοπόννησο, καθώς και σε γαλακτικό αιθυλεστέρα και εξανοϊκό προπυλεστέρα στα δείγματα από την Αιτωλοακαρνανία.

Η παρούσα διατριβή, είναι η πρώτη συστηματική μελέτη της σύστασης των πτητικών συστατικών επιτραπέζιων ελιών από ελληνικές ποικιλίες που έχουν υποστεί βιομηχανική ζύμωση, υπογραμμίζοντας την επίδραση της γεωγραφικής τους προέλευσης. Ωστόσο, για να επιβεβαιωθούν τα αποτελέσματα, θα πρέπει να διεξαχθεί περαιτέρω έρευνα χρησιμοποιώντας μεγαλύτερο αριθμό δειγμάτων, όπως προαναφέρθηκε.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΙΝΑΚΕΣ

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ - ΣΧΗΜΑΤΑ

9. Πίνακες

Πίνακας 9.1: Αναλυτικός πίνακας πληροφοριών των δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου που αναλύθηκαν

A/A	Κωδικός δείγματος	Ποικιλία	Περιοχή	Υπο-περιοχή	Έτος συγκομιδής	Ελαιοπαραγωγός*
1	KOL_LES_50	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2020	Δ/Α
2	KOL_LES_51	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2020	Δ/Α
3	KOL_LES_52	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2020	Δ/Α
4	KOL_LES_53	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2020	Δ/Α
5	KOL_LES_54	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2020	Δ/Α
6	KOL_LES_55	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2020	Δ/Α
7	KOR_ACH_01	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Αχαΐα	2020	Ψηλοπαναγιώτη
8	KOR_ACH_02	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Αχαΐα	2020	Καραγιαννίδου
9	KOR_ACH_03	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Αχαΐα	2020	Δημητρίου
10	KOR_ACH_04	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Αχαΐα	2020	Λαλιώτης
11	KOR_ACH_05	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Αχαΐα	2020	Ράπτης
12	KOR_ACH_06	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Αχαΐα	2020	Κωστούλιας
13	KOR_ACH_07	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Αχαΐα	2020	Καλασπώδης
14	KOR_ACH_08	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Αχαΐα	2020	Κλαμπάνας
15	KOR_ACH_09	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Αχαΐα	2020	Γκουντάνης
16	KOR_ACH_10	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Αχαΐα	2020	Κανελλόπουλος
17	KOR_CHA_14	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2020	Δ/Α
18	KOR_CHA_15	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2020	Δ/Α
19	KOR_CHA_16	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2020	Δ/Α
20	KOR_CHA_17	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2020	Δ/Α
21	KOR_CHA_18	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2020	Δ/Α
22	KOR_CHA_19	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2020	Δ/Α
23	KOR_CHA_20	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2020	Δ/Α
24	KOR_EL_01	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Ηλεία	2020	Πλασουργός
25	KOR_EL_02	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Ηλεία	2020	Πλασουργός
26	KOR_EL_03	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Ηλεία	2020	Βασιλόπουλος
27	KOR_EL_04	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Ηλεία	2020	Κυριαζή
28	KOR_EL_05	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Ηλεία	2020	Αδαμόπουλος
29	KOR_EL_06	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Ηλεία	2020	Ζαγαρέλος
30	KOR_EL_07	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Ηλεία	2020	Ντολαμάρας
31	KOR_EL_08	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Ηλεία	2020	Αδαμόπουλος
32	KOR_EL_09	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Ηλεία	2020	Σαμπάλος
33	KOR_EL_10	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Ηλεία	2020	Παπαδόπουλος
34	KOR_EL_11	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Ηλεία	2020	Σπηλιάδης
35	KOR_HER_13	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2020	Δ/Α
36	KOR_HER_14	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2020	Δ/Α
37	KOR_HER_15	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2020	Δ/Α
38	KOR_HER_16	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2020	Δ/Α
39	KOR_HER_17	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2020	Δ/Α
40	KOR_HER_18	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2020	Δ/Α
41	KOR_HER_19	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2020	Σταματάκη
42	KOR_HER_20	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2020	Δ/Α
43	KOR_HER_21	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2020	Δ/Α
44	KOR_HER_22	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2020	Δ/Α

Πίνακες

A/A	Κωδικός δείγματος	Ποικιλία	Περιοχή	Υπο-περιοχή	Έτος συγκομιδής	Ελαιοπαραγωγός*
45	KOR_HER_23	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2020	Δ/Α
46	KOR_HER_24	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2020	ΕΛΜΕΠΙΑ
47	KOR_LAS_08	Κορωνέικη	Κρήτη	Λασιίθι	2020	Ευαγγελινάκης
48	KOR_LAS_09	Κορωνέικη	Κρήτη	Λασιίθι	2020	Πάγκαλος
49	KOR_LAS_10	Κορωνέικη	Κρήτη	Λασιίθι	2020	Πασπαλιάρης
50	KOR_LAS_11	Κορωνέικη	Κρήτη	Λασιίθι	2020	Αίμαλάκης
51	KOR_LAS_12	Κορωνέικη	Κρήτη	Λασιίθι	2020	Αντωνιάδης
52	KOR_LAS_13	Κορωνέικη	Κρήτη	Λασιίθι	2020	Αγλαδιανάκης
53	KOR_LAS_14	Κορωνέικη	Κρήτη	Λασιίθι	2020	Λαντζανάκη
54	KOR_LAS_15	Κορωνέικη	Κρήτη	Λασιίθι	2020	Κτενιαδάκης
55	KOR_MES_13_MAIX	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2020	Δ/Α
56	KOR_MES_5_MAIX	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2020	Δ/Α
57	KOR_MES_7_MAIX	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2020	Δ/Α
58	KOR_MES_9_MAIX	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2020	Δ/Α
59	KOR_RET_09	Κορωνέικη	Κρήτη	Ρέθυμνο	2020	Τσουδερού
60	KOR_RET_10	Κορωνέικη	Κρήτη	Ρέθυμνο	2020	Καλιούρης
61	KOR_RET_11	Κορωνέικη	Κρήτη	Ρέθυμνο	2020	Ζαχαριουδάκης
62	KOR_RET_12	Κορωνέικη	Κρήτη	Ρέθυμνο	2020	Σαριδάκη
63	KOR_RET_13	Κορωνέικη	Κρήτη	Ρέθυμνο	2020	Καλιγιάννης
64	KOR_RET_14	Κορωνέικη	Κρήτη	Ρέθυμνο	2020	Καλιγιάννης
65	KOR_RET_15	Κορωνέικη	Κρήτη	Ρέθυμνο	2020	Καλιγιάννης
66	ADR_LES_19	Αδραμυτινή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
67	ADR_LES_27	Αδραμυτινή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
68	ADR_LES_28	Αδραμυτινή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
69	ADR_LES_29	Αδραμυτινή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
70	ADR_LES_30	Αδραμυτινή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
71	ADR_LES_31	Αδραμυτινή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
72	ADR_LES_32	Αδραμυτινή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
73	KOL_LES_17	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
74	KOL_LES_18	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
75	KOL_LES_20	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
76	KOL_LES_21	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
77	KOL_LES_22	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
78	KOL_LES_23	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
79	KOL_LES_24	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
80	KOL_LES_25	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
81	KOL_LES_26	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
82	KOL_LES_33	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
83	KOL_LES_34	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
84	KOL_LES_35	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
85	KOL_LES_36	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
86	KOL_LES_37	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
87	KOL_LES_38	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
88	KOL_LES_39	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
89	KOL_LES_40	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
90	KOL_LES_41	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α

A/A	Κωδικός δείγματος	Ποικιλία	Περιοχή	Υπο-περιοχή	Έτος συγκομιδής	Ελαιοπαραγωγός*
91	KOL_LES_42	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
92	KOL_LES_43	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
93	KOL_LES_44	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
94	KOL_LES_45	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
95	KOL_LES_46	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
96	KOL_LES_47	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
97	KOL_LES_48	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
98	KOL_LES_49	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2019	Δ/Α
99	KOR_CHA_10	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2019	Δ/Α
100	KOR_CHA_11	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2019	Δ/Α
101	KOR_CHA_12	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2019	Δ/Α
102	KOR_CHA_13	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2019	Δ/Α
103	KOR_KOR_01	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Κόρινθος	2019	Ρεικλείτη
104	KOR_KOR_02	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Κόρινθος	2019	Σχοιναχωρίτης
105	KOR_KOR_03	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Κόρινθος	2019	Μάρκελος
106	KOR_KOR_04	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Κόρινθος	2019	Γκρούπτης
107	KOR_KOR_05	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Κόρινθος	2019	Διδασκάλου
108	KOR_MES_13	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Κωτσόβολος
109	KOR_MES_14	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Κοροβέσης
110	KOR_MES_15	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Κοτρώπτης
111	KOR_MES_16	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Μαλέσης
112	KOR_MES_17	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Μπούσουλας
113	KOR_MES_18	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Τσολονδρές
114	KOR_MES_19	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Παπαγιαννόπουλος
115	KOR_MES_20	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Κότσιρας
116	KOR_MES_21	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Λαμπρινάτου
117	KOR_MES_22	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Από 8 παραγωγούς
118	KOR_MES_23	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Μιχαλαϊάκος
119	KOR_MES_24	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Τσαγκλής
120	KOR_MES_25	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Νικολάου
121	KOR_MES_26	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Δημητρακόπουλος
122	KOR_MES_27	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Αναγνωστόπουλος
123	KOR_MES_28	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Κουμουνδούρος
124	KOR_MES_29	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Μητσέας
125	KOR_MES_30	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Δούνια
126	KOR_MES_31	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Μουρδουκούτας
127	KOR_MES_32	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2019	Τομαράς
128	KOR_MES_1	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2018	Παρασκευόπουλος
129	KOR_MES_2	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2018	Αλερτάς
130	KOR_MES_3	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2018	Βαρβατσούλη
131	KOR_MES_4	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2018	Κόκκινος
132	KOR_MES_5	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2018	Κανναβός
133	KOR_MES_6	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2018	Αναγνωστοπούλου
134	KOR_MES_7	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2018	Βεντήρης
135	KOR_MES_8	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2018	Ρεκούτη
136	KOR_MES_9	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2018	Γεωργιόπουλος

Πίνακες

A/A	Κωδικός δείγματος	Ποικιλία	Περιοχή	Υπο-περιοχή	Έτος συγκομιδής	Ελαιοπαραγωγός*
137	KOR_MES_10	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2018	Γεωργόπουλος
138	KOR_MES_11	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2018	Γεωργίκος
139	KOR_MES_12	Κορωνέικη	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	2018	Αναγνωστόπουλος
140	KOR_HER_01	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2018	Μποτζάκης
141	KOR_HER_02	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2018	Μποτζάκης
142	KOR_HER_03	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2018	Παπαδρουλιδάκης
143	KOR_HER_04	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2018	Δανδουλάκης
144	KOR_HER_05	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2018	Νικητάκης
145	KOR_HER_06	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2018	Σταματάκης
146	KOR_HER_07	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2018	Σταματάκης
147	KOR_HER_08	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2018	Επταμηνιτάκης
148	KOR_HER_09	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2018	Σηφάκης
149	KOR_HER_10	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2018	Παυλίδης
150	KOR_HER_11	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2018	Βογιατζάκης
151	KOR_HER_12	Κορωνέικη	Κρήτη	Ηράκλειο	2018	Μαρούλης
152	KOR_RET_1	Κορωνέικη	Κρήτη	Ρέθυμνο	2018	Σταυγιανουδάκης
153	KOR_RET_2	Κορωνέικη	Κρήτη	Ρέθυμνο	2018	Καλατζουδάκης
154	KOR_RET_3	Κορωνέικη	Κρήτη	Ρέθυμνο	2018	Κατάκης
155	KOR_RET_4	Κορωνέικη	Κρήτη	Ρέθυμνο	2018	Δουλγεράκης
156	KOR_RET_5	Κορωνέικη	Κρήτη	Ρέθυμνο	2018	Σπυριδάκης
157	KOR_RET_6	Κορωνέικη	Κρήτη	Ρέθυμνο	2018	Σπυριδάκης
158	KOR_RET_7	Κορωνέικη	Κρήτη	Ρέθυμνο	2018	Πετρομανωλάκης
159	KOR_RET_8	Κορωνέικη	Κρήτη	Ρέθυμνο	2018	Πενθερουδάκης
160	KOR_LAS_1	Κορωνέικη	Κρήτη	Λασιθί	2018	Μουσουράκης
161	KOR_LAS_2	Κορωνέικη	Κρήτη	Λασιθί	2018	Πετασάκης
162	KOR_LAS_3	Κορωνέικη	Κρήτη	Λασιθί	2018	Αλέξης
163	KOR_LAS_4	Κορωνέικη	Κρήτη	Λασιθί	2018	Βάρδας
164	KOR_LAS_5	Κορωνέικη	Κρήτη	Λασιθί	2018	Παπαδούλη
165	KOR_LAS_6	Κορωνέικη	Κρήτη	Λασιθί	2018	Μαθιουδάκη
166	KOR_LAS_7	Κορωνέικη	Κρήτη	Λασιθί	2018	Βασιλάκης
167	KOR_LES_1	Κορωνέικη	Λέσβος	Λέσβος	2018	Δ/Α
168	KOL_LES_2	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2018	Δ/Α
169	KOL_LES_3	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2018	Δ/Α
170	KOL_LES_4	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2018	Δ/Α
171	KOL_LES_5	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2018	Δ/Α
172	KOR_LES_6	Κορωνέικη	Λέσβος	Λέσβος	2018	Δ/Α
173	KOL_LES_7	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2018	Δ/Α
174	KOR_LES_8	Κορωνέικη	Λέσβος	Λέσβος	2018	Δ/Α
175	KOR_LES_9	Κορωνέικη	Λέσβος	Λέσβος	2018	Δ/Α
176	KOL_LES_11	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2018	Δ/Α
177	KOL_LES_12	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2018	Δ/Α
178	KOL_LES_13	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2018	Δ/Α
179	KOR_LES_14	Κορωνέικη	Λέσβος	Λέσβος	2018	Δ/Α
180	KOL_LES_15	Κολοβή	Λέσβος	Λέσβος	2018	Δ/Α
181	KOR_LES_16	Κορωνέικη	Λέσβος	Λέσβος	2018	Δ/Α
182	KOR_CHA_1	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2018	Δ/Α

A/A	Κωδικός δείγματος	Ποικιλία	Περιοχή	Υπο-περιοχή	Έτος συγκομιδής	Ελαιοπαραγωγός*
183	KOR_CHA_2	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2018	Δ/Α
184	KOR_CHA_3	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2018	Δ/Α
185	KOR_CHA_4	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2018	Δ/Α
186	KOR_CHA_5	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2018	Δ/Α
187	KOR_CHA_6	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2018	Κουτουλάκης
188	KOR_CHA_7	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2018	Δαράκης
189	KOR_CHA_8	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2018	Παρασκάκης
190	KOR_CHA_9	Κορωνέικη	Κρήτη	Χανιά	2018	Κουκουβιτάκη

* Δ/Α: δεν αναφέρεται

Πίνακας 9.2: Σύσταση λιπαρών οξέων του συνόλου των δειγμάτων ελαιολάδου που αναλύθηκαν. Η συγκέντρωση είναι εκφρασμένη ως % ποσοστό (m/m) του συνόλου των μεθυλεστέρων

Κωδικός δείγματος	14:0	16:0	16:1	17:0	17:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	22:0	24:0
KOL_LES_50	0.02	12.52	0.65	0.06	0.11	2.22	71.94	10.49	1.01	0.41	0.33	0.15	0.09
KOL_LES_51	0.02	11.00	0.55	0.07	0.12	2.46	74.26	9.49	0.99	0.43	0.37	0.16	0.09
KOL_LES_52	0.02	10.65	0.49	0.06	0.10	2.68	72.93	10.84	1.13	0.45	0.41	0.15	0.09
KOL_LES_53	0.02	12.76	0.82	0.09	0.17	2.49	68.75	13.05	0.86	0.42	0.32	0.12	0.12
KOL_LES_54	0.02	13.46	0.74	0.12	0.2	2.44	67.76	13.51	0.74	0.44	0.32	0.14	0.10
KOL_LES_55	0.02	14.08	0.86	0.14	0.22	2.64	64.09	16.05	0.84	0.46	0.33	0.16	0.11
KOR_ACH_01	0.01	11.09	0.72	0.04	0.07	2.53	78.17	5.69	0.7	0.45	0.30	0.16	0.06
KOR_ACH_02	0.01	10.96	0.69	0.04	0.08	2.54	78.56	5.61	0.66	0.44	0.30	0.05	0.07
KOR_ACH_03	0.01	10.95	0.72	0.04	0.07	2.38	79.05	5.29	0.64	0.42	0.30	0.05	0.08
KOR_ACH_04	0.01	11.18	0.85	0.04	0.07	2.43	78.39	5.47	0.69	0.44	0.30	0.06	0.08
KOR_ACH_05	0.01	11.51	0.87	0.04	0.08	2.48	78.41	5.04	0.72	0.42	0.30	0.04	0.08
KOR_ACH_06	0.01	10.85	0.71	0.04	0.08	2.62	78.14	6.03	0.66	0.44	0.30	0.05	0.07
KOR_ACH_07	0.01	11.11	0.74	0.04	0.08	2.49	78.39	5.53	0.69	0.44	0.29	0.09	0.09
KOR_ACH_08	0.01	10.56	0.74	0.03	0.07	2.40	79.24	5.41	0.63	0.42	0.29	0.10	0.09
KOR_ACH_09	0.01	11.26	0.73	0.04	0.07	2.52	78.22	5.57	0.69	0.44	0.30	0.07	0.08
KOR_ACH_10	0.01	10.83	0.69	0.03	0.07	2.58	78.34	5.84	0.67	0.45	0.30	0.09	0.09
KOR_CHA_14	0.01	12.47	0.69	0.04	0.06	2.96	75.52	6.41	0.69	0.50	0.30	0.28	0.08
KOR_CHA_15	0.01	11.74	0.78	0.03	0.08	2.52	77.38	5.52	0.73	0.46	0.31	0.38	0.06
KOR_CHA_16	0.01	11.77	0.62	0.04	0.07	2.60	77.35	5.81	0.66	0.47	0.31	0.24	0.06
KOR_CHA_17	0.01	13.25	0.77	0.04	0.06	2.70	76.16	5.38	0.66	0.46	0.29	0.16	0.06
KOR_CHA_18	0.02	12.00	0.7	0.04	0.07	2.90	74.98	7.33	0.80	0.52	0.31	0.27	0.07
KOR_CHA_19	0.01	12.57	0.72	0.04	0.07	2.77	76.44	6.01	0.63	0.47	0.01	0.18	0.07
KOR_CHA_20	0.01	12.04	0.74	0.04	0.08	3.02	74.31	7.91	0.79	0.51	0.30	0.18	0.06
KOR_EL_01	0.01	11.22	0.69	0.04	0.07	2.51	78.13	5.7	0.64	0.45	0.3	0.16	0.07
KOR_EL_02	0.01	11.13	0.67	0.03	0.07	2.49	78.35	5.64	0.63	0.45	0.3	0.16	0.07
KOR_EL_03	0.01	10.82	0.67	0.04	0.07	2.51	78.48	5.61	0.74	0.46	0.31	0.19	0.08
KOR_EL_04	0.01	12.31	0.86	0.03	0.06	2.35	78.78	4.12	0.54	0.43	0.29	0.16	0.07
KOR_EL_05	0.01	12.96	0.82	0.04	0.07	2.38	77.81	4.31	0.62	0.44	0.31	0.15	0.07
KOR_EL_06	0.01	11.27	0.7	0.03	0.07	2.52	78	5.82	0.65	0.43	0.28	0.14	0.07
KOR_EL_07	0.01	11.16	0.7	0.03	0.07	2.23	79.26	4.83	0.71	0.44	0.32	0.16	0.07
KOR_EL_08	0.01	10.82	0.7	0.04	0.08	2.79	76.43	7.47	0.66	0.46	0.29	0.18	0.06
KOR_EL_09	0.01	13.94	0.94	0.04	0.07	2.34	76.08	4.9	0.74	0.43	0.29	0.15	0.07
KOR_EL_10	0.01	15.03	1.05	0.03	0.06	2.42	75.56	4.25	0.68	0.43	0.27	0.15	0.06
KOR_EL_11	0.01	14.22	0.89	0.04	0.07	2.16	76.45	4.41	0.76	0.43	0.32	0.16	0.08
KOR_HER_13	0.01	11.31	0.57	0.04	0.07	2.52	78.12	5.67	0.72	0.48	0.32	0.08	0.1
KOR_HER_14	0.01	12.09	0.6	0.04	0.07	2.8	75.74	7.03	0.67	0.49	0.3	0.07	0.1
KOR_HER_15	0.02	12.63	0.75	0.04	0.07	3.05	74.57	7.06	0.86	0.49	0.29	0.07	0.10

KOR_HER_16	0.01	11.57	0.66	0.04	0.07	2.53	78.2	5.31	0.71	0.45	0.29	0.09	0.09
KOR_HER_17	0.01	11.43	0.68	0.04	0.07	2.59	75.98	7.66	0.65	0.45	0.3	0.05	0.07
KOR_HER_18	0.01	10.46	0.58	0.04	0.07	2.41	79.07	5.8	0.65	0.43	0.3	0.09	0.08
KOR_HER_19	0.01	11.02	0.63	0.04	0.07	2.68	76.18	7.73	0.74	0.46	0.31	0.05	0.07
KOR_HER_20	0.01	10.15	0.5	0.04	0.08	2.42	78.86	6.27	0.71	0.46	0.33	0.09	0.09
KOR_HER_21	0.01	11.52	0.63	0.04	0.08	2.54	84.90	5.54	0.81	0.50	0.35	0.07	0.10
KOR_HER_22	0.01	10.81	0.59	0.04	0.07	2.54	76.45	7.76	0.75	0.46	0.32	0.10	0.09
KOR_HER_23	0.01	11.09	0.76	0.03	0.07	2.25	79.43	4.87	0.61	0.42	0.28	0.09	0.08
KOR_HER_24	0.01	13.38	0.74	0.04	0.07	2.86	75.26	5.99	0.66	0.48	0.27	0.11	0.11
KOR_LAS_08	0.01	13.4	0.71	0.04	0.07	2.73	75.23	6.12	0.68	0.46	0.28	0.19	0.08
KOR_LAS_09	0.01	11.99	0.69	0.04	0.07	2.65	76.6	6.30	0.67	0.46	0.29	0.11	0.10
KOR_LAS_10	0.01	13.54	0.92	0.04	0.06	3.14	71.47	9.17	0.65	0.5	0.26	0.14	0.09
KOR_LAS_11	0.01	13.43	0.79	0.04	0.06	3.04	74.68	6.28	0.69	0.49	0.28	0.10	0.11
KOR_LAS_12	0.01	12.08	0.82	0.04	0.07	3.08	74.89	7.27	0.77	0.49	0.28	0.10	0.08
KOR_LAS_13	0.01	12.68	0.8	0.04	0.07	3.05	75.76	5.88	0.72	0.50	0.29	0.10	0.09
KOR_LAS_14	0.01	11.68	0.79	0.03	0.06	2.55	77.12	6.44	0.50	0.41	0.26	0.07	0.07
KOR_LAS_15	0.02	14.33	0.91	0.04	0.06	2.81	74.61	5.5	0.81	0.48	0.29	0.06	0.09
KOR_MES_5_	0.01	11.65	0.75	0.04	0.08	2.39	77.75	5.68	0.69	0.43	0.30	0.15	0.07
MAIX													
KOR_MES_7_	0.01	12.7	0.93	0.04	0.08	2.48	76.56	5.39	0.78	0.44	0.3	0.2	0.07
MAIX													
KOR_MES_9_	0.01	12.01	0.85	0.03	0.07	2.48	77.87	4.97	0.68	0.44	0.3	0.22	0.06
MAIX													
KOR_MES_13	0.01	13.46	1.1	0.03	0.06	2.28	77.71	3.82	0.66	0.4	0.27	0.14	0.06
MAIX													
KOR_RET_09	0.01	12.92	0.83	0.04	0.07	2.65	75.12	6.59	0.72	0.48	0.3	0.18	0.09
KOR_RET_10	0.01	12.47	0.77	0.04	0.06	2.84	76.11	6.18	0.64	0.48	0.28	0.04	0.08
KOR_RET_11	0.01	13.02	0.79	0.04	0.07	2.54	77.04	5.03	0.62	0.44	0.3	0.04	0.07
KOR_RET_12	0.02	13.75	0.88	0.04	0.06	2.99	74.43	6.18	0.75	0.5	0.28	0.03	0.08
KOR_RET_13	0.01	13.35	0.77	0.04	0.07	2.43	77.18	4.48	0.7	0.44	0.31	0.12	0.11
KOR_RET_14	0.01	13.61	0.78	0.04	0.08	2.39	77.11	4.38	0.58	0.42	0.29	0.19	0.12
KOR_RET_15	0.01	12.95	0.79	0.04	0.08	2.4	77.35	4.89	0.63	0.44	0.3	0.04	0.08
ADR_LES_19	0.01	12.92	0.76	0.14	0.22	2.35	70.54	11.39	0.61	0.42	0.33	0.21	0.09
ADR_LES_27	0.02	11.11	0.6	0.1	0.14	2.85	71.25	12.13	0.79	0.44	0.36	0.13	0.06
ADR_LES_28	0.02	12.56	0.67	0.17	0.23	3.03	69.15	12.34	0.77	0.49	0.35	0.14	0.07
ADR_LES_29	0.02	12.71	0.68	0.16	0.22	3.02	68.55	12.82	0.75	0.49	0.35	0.14	0.09
ADR_LES_30	0.02	12.08	0.67	0.13	0.19	3.00	68.37	13.51	0.89	0.5	0.38	0.18	0.08
ADR_LES_31	0.02	14.73	0.74	0.10	0.15	2.71	68.01	11.86	0.69	0.45	0.31	0.16	0.08
ADR_LES_32	0.02	12.77	0.7	0.16	0.23	2.81	69.00	12.5	0.76	0.47	0.34	0.17	0.07
KOL_LES_17	0.01	9.00	0.42	0.03	0.06	2.56	76.31	9.94	0.69	0.40	0.39	0.14	0.06
KOL_LES_18	0.01	11.84	0.52	0.04	0.07	2.3	72.99	10.41	0.91	0.37	0.34	0.12	0.07
KOL_LES_20	0.01	9.47	0.44	0.04	0.07	2.16	77.89	8.20	0.75	0.37	0.37	0.14	0.09
KOL_LES_21	0.01	10.49	0.64	0.05	0.10	2.36	75.25	9.20	0.93	0.41	0.34	0.14	0.07
KOL_LES_22	0.01	11.35	0.46	0.04	0.06	2.66	75.79	7.84	0.78	0.41	0.36	0.15	0.08
KOL_LES_23	0.01	10.54	0.42	0.04	0.07	2.24	76.98	8.05	0.69	0.37	0.37	0.16	0.06
KOL_LES_24	0.01	10.02	0.45	0.04	0.07	2.31	77.45	8.03	0.69	0.37	0.36	0.14	0.07
KOL_LES_25	0.01	13.35	0.44	0.04	0.07	2.38	73.86	8.33	0.67	0.36	0.32	0.11	0.06
KOL_LES_26	0.01	11.77	0.46	0.05	0.08	2.41	75.07	8.56	0.67	0.38	0.35	0.14	0.06
KOL_LES_33	0.01	9.78	0.5	0.04	0.07	2.34	75.54	9.99	0.76	0.39	0.37	0.14	0.08
KOL_LES_34	0.01	13.53	0.4	0.04	0.07	2.41	75.45	6.59	0.63	0.35	0.34	0.13	0.06
KOL_LES_35	0.01	11.7	0.41	0.04	0.07	2.28	75.74	8.22	0.64	0.34	0.36	0.13	0.06
KOL_LES_36	0.01	9.62	0.43	0.04	0.06	2.37	75.2	10.59	0.73	0.38	0.39	0.12	0.06
KOL_LES_37	0.01	9.08	0.43	0.04	0.07	2.37	76.07	10.26	0.69	0.38	0.39	0.13	0.07

KOL_LES_38	0.01	10.75	0.48	0.06	0.09	2.57	72.3	12.06	0.71	0.4	0.36	0.12	0.08
KOL_LES_39	0.01	9.63	0.48	0.05	0.08	2.91	74.67	10.07	0.95	0.46	0.41	0.2	0.07
KOL_LES_40	0.01	9.31	0.52	0.05	0.09	2.33	74.59	11.41	0.75	0.37	0.38	0.13	0.06
KOL_LES_41	0.01	10.14	0.57	0.04	0.08	2.22	74.94	10.11	0.87	0.38	0.38	0.18	0.07
KOL_LES_42	0.01	9.02	0.41	0.04	0.06	2.57	75.86	10.17	0.85	0.4	0.4	0.14	0.06
KOL_LES_43	0.01	8.32	0.39	0.03	0.06	2.37	78.5	8.86	0.53	0.37	0.37	0.14	0.06
KOL_LES_44	0.01	10.59	0.44	0.04	0.07	2.43	76.28	8.43	0.73	0.39	0.37	0.13	0.06
KOL_LES_45	0.01	8.62	0.41	0.04	0.06	2.45	77.72	8.99	0.67	0.39	0.39	0.14	0.1
KOL_LES_46	0.01	9.18	0.45	0.04	0.08	2.4	76.76	9.44	0.68	0.38	0.38	0.15	0.06
KOL_LES_47	0.01	9.27	0.45	0.04	0.07	2.42	76.77	9.29	0.69	0.39	0.38	0.14	0.07
KOL_LES_48	0.01	9.47	0.45	0.04	0.07	2.45	77.2	8.58	0.72	0.4	0.38	0.16	0.07
KOL_LES_49	0.01	8.67	0.42	0.04	0.06	2.36	77.61	9.28	0.64	0.37	0.39	0.14	0.06
KOR_CHA_10	0.01	9.59	0.9	0.03	0.07	2.5	79.13	6.19	0.64	0.43	0.3	0.13	0.07
KOR_CHA_11	0.01	12.41	0.79	0.05	0.08	3.01	75.62	6.36	0.69	0.48	0.29	0.15	0.07
KOR_CHA_12	0.01	10.38	0.85	0.04	0.08	2.58	78.7	5.78	0.65	0.44	0.3	0.13	0.07
KOR_CHA_13	0.01	13.44	0.71	0.04	0.07	2.88	74.66	6.49	0.66	0.49	0.3	0.18	0.07
KOR_KOR_01	0.01	12.73	0.8	0.04	0.07	2.4	76.11	6.35	0.6	0.41	0.29	0.14	0.06
KOR_KOR_02	0.01	11.68	0.7	0.04	0.06	2.45	78.92	4.64	0.58	0.43	0.27	0.15	0.07
KOR_KOR_03	0.01	13.34	0.88	0.04	0.07	2.31	75.17	6.66	0.66	0.44	0.32	0.04	0.07
KOR_KOR_04	0.01	11.95	0.65	0.04	0.07	2.34	75.29	8.12	0.54	0.43	0.32	0.17	0.07
KOR_KOR_05	0.01	14.88	1.06	0.04	0.08	2.09	74.63	5.38	0.84	0.43	0.31	0.16	0.08
KOR_MES_13	0.01	13.2	0.85	0.04	0.07	2.55	77.11	4.78	0.51	0.42	0.27	0.14	0.05
KOR_MES_14	0.01	12.99	0.84	0.04	0.07	2.45	76.7	5.27	0.64	0.45	0.31	0.16	0.08
KOR_MES_15	0.01	15.1	0.82	0.04	0.06	2.57	74.66	5.26	0.58	0.43	0.28	0.14	0.06
KOR_MES_16	0.01	12.34	0.82	0.04	0.07	2.38	77.89	4.82	0.65	0.44	0.31	0.16	0.07
KOR_MES_17	0.01	13.3	0.79	0.04	0.07	2.51	76.7	4.88	0.67	0.46	0.32	0.17	0.07
KOR_MES_18	0.01	12.13	0.83	0.04	0.08	2.48	77.44	5.23	0.71	0.47	0.32	0.17	0.08
KOR_MES_19	0.01	11.68	0.84	0.04	0.08	2.22	79.02	4.37	0.72	0.44	0.33	0.19	0.07
KOR_MES_20	0.01	12.54	0.84	0.04	0.07	2.82	76.25	5.78	0.62	0.47	0.29	0.21	0.06
KOR_MES_21	0.01	13.4	0.89	0.04	0.07	2.99	74.82	6.11	0.71	0.48	0.25	0.16	0.06
KOR_MES_22	0.01	13.23	0.88	0.04	0.07	2.27	76.87	5.04	0.64	0.41	0.3	0.16	0.06
KOR_MES_24	0.01	12.08	0.9	0.04	0.08	2.72	76.13	6.38	0.67	0.45	0.29	0.17	0.07
KOR_MES_25	0.01	12.35	0.88	0.04	0.08	2.66	76.12	6.12	0.71	0.46	0.31	0.17	0.08
KOR_MES_26	0.01	14.11	0.81	0.05	0.08	2.68	75.63	5.03	0.63	0.46	0.28	0.18	0.06
KOR_MES_27	0.01	14.18	0.79	0.04	0.07	2.85	75.31	5.18	0.61	0.46	0.26	0.17	0.07
KOR_MES_28	0.01	13.67	0.85	0.04	0.07	2.99	74.4	6.32	0.68	0.47	0.27	0.18	0.06
KOR_MES_29	0.01	10.71	0.85	0.04	0.08	2.5	78.24	5.78	0.76	0.46	0.31	0.19	0.07
KOR_MES_30	0.01	12.34	0.91	0.04	0.07	2.52	76.53	5.96	0.66	0.45	0.29	0.16	0.06
KOR_MES_31	0.01	12.59	0.88	0.04	0.07	3.21	74.13	7.21	0.79	0.51	0.31	0.17	0.07
KOR_MES_32	0.01	13.43	0.96	0.05	0.07	2.96	73.17	7.63	0.72	0.48	0.29	0.15	0.08
KOR_MES_1	0.01	12.26	0.92	0.04	0.07	2.73	75.31	7.05	0.66	0.46	0.28	0.15	0.06
KOR_MES_2	0.01	12.16	0.83	0.04	0.07	2.39	77.16	5.79	0.61	0.44	0.3	0.15	0.06
KOR_MES_3	0.01	11.6	0.8	0.04	0.07	2.48	76.88	6.49	0.66	0.45	0.31	0.15	0.06
KOR_MES_4	0.01	12.47	0.89	0.04	0.07	2.48	75.8	6.5	0.75	0.47	0.3	0.16	0.06
KOR_MES_5	0.01	10.78	0.74	0.04	0.07	2.24	79.43	5.2	0.6	0.4	0.3	0.14	0.05
KOR_MES_6	0.01	11.82	0.8	0.04	0.07	2.38	77.16	6.09	0.67	0.44	0.3	0.15	0.06
KOR_MES_7	0.01	12.23	0.82	0.04	0.07	2.44	77.33	5.34	0.74	0.46	0.31	0.15	0.06
KOR_MES_8	0.01	11.69	0.88	0.04	0.07	2.68	76.84	6.04	0.76	0.47	0.31	0.16	0.06
KOR_MES_9	0.01	11.72	0.81	0.04	0.07	2.44	77	6.34	0.64	0.44	0.28	0.15	0.05
KOR_MES_10	0.01	11.69	0.83	0.04	0.07	2.36	77.72	5.61	0.7	0.44	0.31	0.15	0.06
KOR_MES_11	0.01	12.59	0.86	0.04	0.07	2.84	73.3	8.58	0.75	0.47	0.28	0.15	0.06
KOR_MES_12	0.01	12.54	0.83	0.04	0.06	2.89	73.72	8.31	0.68	0.46	0.27	0.15	0.05
KOR_HER_01	0.01	11.9	0.81	0.04	0.07	2.54	75.75	7.25	0.68	0.45	0.29	0.15	0.06

KOR_HER_02	0.01	11.62	0.75	0.04	0.07	2.42	78.19	5.24	0.69	0.45	0.3	0.15	0.06
KOR_HER_03	0.01	12.34	0.89	0.04	0.07	2.79	74.49	7.61	0.76	0.48	0.29	0.16	0.06
KOR_HER_04	0.01	12.25	0.86	0.04	0.07	2.54	76.02	6.51	0.74	0.45	0.29	0.15	0.06
KOR_HER_05	0.01	12.03	0.8	0.04	0.07	2.58	75.61	7.25	0.66	0.46	0.28	0.15	0.06
KOR_HER_06	0.01	11.99	0.81	0.04	0.07	2.73	73.92	8.75	0.72	0.47	0.28	0.16	0.06
KOR_HER_07	0.01	11.77	0.67	0.04	0.07	2.63	76.19	7.03	0.66	0.45	0.28	0.15	0.05
KOR_HER_08	0.01	11.56	0.81	0.04	0.07	2.64	76.62	6.68	0.66	0.44	0.26	0.15	0.05
KOR_HER_09	0.01	10.86	0.75	0.04	0.06	2.72	76.21	7.91	0.58	0.43	0.26	0.14	0.04
KOR_HER_10	0.01	11.48	0.76	0.04	0.07	2.53	75.78	7.88	0.59	0.42	0.27	0.13	0.05
KOR_HER_11	0.01	11.85	0.71	0.04	0.06	3.13	74.55	8	0.67	0.5	0.28	0.15	0.05
KOR_HER_12	0.01	12.75	0.96	0.04	0.07	2.3	75.8	6.38	0.72	0.45	0.31	0.15	0.06
KOR_RET_1	0.01	11.07	0.76	0.04	0.07	2.61	76.79	7.11	0.64	0.42	0.28	0.14	0.05
KOR_RET_2	0.01	11.62	0.76	0.04	0.08	2.3	78.72	4.87	0.67	0.42	0.31	0.14	0.06
KOR_RET_3	0.01	11.99	0.78	0.04	0.07	2.58	76.03	6.88	0.67	0.45	0.29	0.15	0.06
KOR_RET_4	0.01	12.13	0.8	0.04	0.07	2.58	75.79	6.98	0.66	0.45	0.29	0.14	0.06
KOR_RET_5	0.01	12.14	0.74	0.04	0.07	2.34	77.13	5.84	0.68	0.45	0.32	0.16	0.06
KOR_RET_6	0.01	12.17	0.74	0.04	0.07	2.35	77.56	5.37	0.69	0.45	0.32	0.16	0.07
KOR_RET_7	0.01	11.51	0.72	0.04	0.06	2.93	75.19	7.97	0.66	0.45	0.27	0.15	0.05
KOR_RET_8	0.01	11.55	0.73	0.04	0.06	2.9	75.39	7.74	0.66	0.45	0.27	0.15	0.05
KOR_IAS_1	0.01	12.17	0.88	0.04	0.07	2.62	74.2	8.38	0.72	0.44	0.27	0.14	0.05
KOR_IAS_2	0.01	11.89	0.81	0.04	0.07	2.7	74.84	8.11	0.65	0.43	0.27	0.14	0.05
KOR_IAS_3	0.01	12.81	0.87	0.04	0.07	2.82	73.22	8.51	0.72	0.46	0.28	0.15	0.05
KOR_IAS_4	0.01	12.84	0.85	0.04	0.07	2.84	73.54	8.18	0.7	0.46	0.28	0.15	0.05
KOR_IAS_5	0.01	12.57	0.83	0.04	0.07	2.89	73.69	8.3	0.68	0.46	0.27	0.14	0.05
KOR_IAS_6	0.01	12.54	0.89	0.07	0.13	2.65	76.36	5.83	0.61	0.43	0.29	0.13	0.06
KOR_IAS_7	0.01	12.92	0.87	0.04	0.07	2.53	76.3	5.66	0.66	0.44	0.29	0.14	0.06
KOR_LES_1	0.01	11.8	0.82	0.04	0.08	2.31	76.91	6.38	0.72	0.41	0.3	0.14	0.06
KOL_LES_2	0.02	9.89	0.59	0.04	0.08	2.13	72.68	12.72	0.92	0.37	0.38	0.12	0.06
KOL_LES_3	0.02	11.51	0.7	0.06	0.1	2.17	71.92	11.74	0.87	0.38	0.35	0.12	0.07
KOL_LES_4	0.01	9.9	0.55	0.04	0.07	2.02	74.17	11.42	0.9	0.36	0.38	0.12	0.06
KOL_LES_5	0.01	10.04	0.56	0.05	0.08	2.16	73.68	11.64	0.86	0.37	0.37	0.12	0.06
KOL_LES_6	0.01	10.3	0.67	0.04	0.08	2.17	76.92	8.15	0.74	0.39	0.34	0.13	0.06
KOL_LES_7	0.01	9.71	0.51	0.04	0.07	2.64	72.45	12.67	0.89	0.42	0.39	0.13	0.06
KOR_LES_8	0.01	11.49	0.77	0.04	0.08	2.26	78.57	5.3	0.57	0.41	0.29	0.14	0.05
KOR_LES_9	0.01	11.72	0.82	0.05	0.09	2.44	76.9	6.38	0.65	0.43	0.29	0.15	0.06
KOL_LES_11	0.01	9.52	0.54	0.04	0.07	2.1	75	10.97	0.81	0.36	0.38	0.12	0.06
KOL_LES_12	0.01	9.04	0.51	0.04	0.07	2.05	77.34	9.23	0.78	0.36	0.38	0.12	0.06
KOL_LES_13	0.01	8.63	0.48	0.05	0.07	2.27	74.65	12.13	0.77	0.37	0.39	0.12	0.05
KOR_LES_14	0.02	9.9	0.67	0.04	0.07	2.37	74.71	10.4	0.85	0.41	0.37	0.14	0.06
KOL_LES_15	0.01	8.63	0.48	0.05	0.07	2.27	74.65	12.13	0.77	0.37	0.39	0.12	0.05
KOR_LES_16	0.02	12.42	0.95	0.05	0.08	2.23	75.56	6.69	0.88	0.47	0.36	0.24	0.07
KOR_CHA_1	0.01	16.56	0.65	0.04	0.06	2.9	73.43	4.94	0.61	0.46	0.26	0.17	0.06
KOR_CHA_2	0.01	12.47	0.65	0.04	0.07	2.83	76.37	5.86	0.72	0.48	0.29	0.16	0.06
KOR_CHA_3	0.01	14.07	0.84	0.04	0.06	2.94	73.2	7.17	0.71	0.48	0.27	0.14	0.06
KOR_CHA_4	0.01	13.26	0.79	0.04	0.07	2.69	76.47	5.1	0.66	0.45	0.27	0.14	0.05
KOR_CHA_5	0.01	12.65	0.79	0.04	0.07	2.72	76.43	5.65	0.69	0.47	0.28	0.14	0.06
KOR_CHA_6	0.01	10.6	0.7	0.04	0.08	2.58	78.03	6.22	0.74	0.47	0.31	0.16	0.06
KOR_CHA_7	0.01	13.19	0.75	0.04	0.07	2.68	76	5.7	0.64	0.45	0.27	0.15	0.06
KOR_CHA_8	0.01	14.6	0.64	0.04	0.06	2.82	74.75	5.5	0.61	0.48	0.27	0.15	0.06
KOR_CHA_9	0.01	15.07	0.76	0.04	0.06	2.71	74.45	5.29	0.67	0.45	0.27	0.14	0.06

Πίνακας 9.3: Σύσταση πτητικών συστατικών των εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων σύμφωνα με την ποικιλία των ελαιόκαρπων. Οι τιμές αντιπροσωπεύουν τον μέσο όρο (%) των δειγμάτων για κάθε περιοχή. Τα δεδομένα στην ίδια σειρά με διαφορετικά πεζά γράμματα, διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά ($p < 0.05$)

Πτητική ένωση	Συγκέντρωση (% των ταυτοποιημένων ενώσεων)			
	ADR	KOL	KOR	AT ¹
<i>Καρβοξυλικά οξέα</i>				
Οξικό οξύ	10.98 ^a	4.22 ^b	3.75 ^b	A
Προπιονικό οξύ	0.18 ^a	0.11 ^a	0.18 ^a	A
Βουτανικό οξύ	0.08 ^a	0.17 ^a	0.18 ^a	A
3-Μεθυλοβουτανικό οξύ	0.07 ^a	0.04 ^b	0.03 ^b	B
Εξανοϊκό οξύ	0.23 ^a	0.22 ^a	0.27 ^a	A
2-Αιθυλεξανοϊκό οξύ	0.11 ^a	0.08 ^a	0.07 ^a	B
Επτανοϊκό οξύ	0.05 ^{ab}	0.04 ^a	0.06 ^b	B
Οκτανοϊκό οξύ	0.13 ^a	0.07 ^b	0.08 ^b	A
Εννεανοϊκό οξύ	0.56 ^a	0.22 ^b	0.38 ^a	B
<i>Αλκοόλες</i>				
Αιθανόλη	4.82 ^a	3.80 ^a	4.63 ^a	A
1-Προπανόλη	0.06 ^a	0.03 ^b	0.02 ^c	A
Ισοβουτανόλη	0.60 ^a	0.22 ^b	0.10 ^c	A
3-Πεντανόλη	0.83 ^a	0.55 ^a	0.42 ^a	A
1-Βουτανόλη	0.07 ^a	0.15 ^a	0.09 ^a	A
1-Πεντεν-3-όλη	9.57 ^{ab}	7.45 ^a	10.78 ^b	A
3-Μέθυλ-1-βουτανόλη	1.55 ^a	0.39 ^b	0.17 ^c	A
1-Πεντανόλη	0.71 ^a	0.55 ^a	0.34 ^b	A
(Z)-2-Πεντεν-1-όλη	2.41 ^a	3.34 ^a	4.16 ^b	B
1-Εξανόλη	8.15 ^a	7.94 ^a	4.46 ^b	A
(E)-3-Εξεν-1-όλη	0.38 ^a	0.26 ^a	0.28 ^a	B
(Z)-3-Εξεν-1-όλη	7.94 ^{ab}	10.96 ^a	7.83 ^b	B
(E)-2-Εξεν-1-όλη	10.15 ^a	5.83 ^a	6.09 ^a	B
2-Αιθυλο-1-εξανόλη	1.05 ^a	0.56 ^b	0.23 ^c	B
1-Οκτανόλη	0.08 ^{ab}	0.09 ^a	0.12 ^b	A
1-Νονανόλη	0.05 ^{ab}	0.04 ^a	0.09 ^b	B
Βενζυλική αλκοόλη	0.08 ^a	0.09 ^a	0.15 ^b	A
2-Φαινυλοαιθανόλη	0.26 ^a	0.25 ^a	0.46 ^b	A
<i>Αλδεΐδες</i>				
2-Μεθυλοβουτανάλη	1.29 ^a	0.64 ^b	0.43 ^b	B
3-Μέθυλοβουτανάλη	0.42 ^a	0.27 ^a	0.21 ^a	B
Πεντανάλη	0.63 ^a	0.62 ^a	0.83 ^a	B
Εξανάλη	0.67 ^a	0.93 ^a	1.46 ^b	A
(E)-Πεντανάλη	0.06 ^a	0.21 ^a	0.37 ^b	B
(Z)-3-Εξανάλη	0.07 ^a	0.45 ^b	0.54 ^b	B
(E)-3-Εξανάλη	0.24 ^a	2.96 ^{ab}	3.17 ^b	B
Επτανάλη	0.03 ^a	0.05 ^a	0.12 ^b	B
(E)-2-Εξενάλη	0.30 ^a	0.98 ^a	2.01 ^b	B
Οκτανάλη	0.03 ^a	0.05 ^a	0.11 ^b	B
Νονανάλη	0.23 ^a	0.33 ^a	0.79 ^b	B
(E,E)-2,4-Εξαδιενάλη	0.21 ^a	0.62 ^a	0.44 ^b	B
Βενζαλδεΐδη	0.09 ^{ab}	0.08 ^a	0.10 ^b	A
(E)-4-Οξο-2-εξανάλη	0.18 ^a	1.19 ^a	1.41 ^a	B

Πτητική ένωση	Συγκέντρωση (% των ταυτοποιημένων ενώσεων)			AT ¹
	ADR	KOL	KOR	
<i>Εστέρες</i>				
Οξικός μεθυλεστέρας	1.23 ^a	0.61 ^b	0.34 ^c	A
Οξικός αιθυλεστέρας	9.35 ^a	4.15 ^b	3.08 ^b	A
Οξικός εξυλεστέρας	0.20 ^a	1.36 ^b	2.74 ^c	A
Οξικός (E)-3-εξανυλεστέρας	0.58 ^a	4.46 ^b	10.49 ^c	B
Βενζοϊκός μεθυλεστέρας	0.01 ^a	0.01 ^a	0.05 ^b	B
Σαλικυλικός μεθυλεστέρας	0.16 ^a	0.14 ^a	0.10 ^b	B
2-Οξο-εξανοϊκός μεθυλεστέρας	0.23 ^a	1.22 ^a	0.98 ^{ab}	C
<i>Υδρογονάνθρακες</i>				
Βενζόλιο	0.07 ^a	0.13 ^a	0.21 ^a	B
n-Οκτάνιο	0.16 ^a	0.22 ^a	0.29 ^a	A
3-Αιθυλο-1,5-οκταδιένιο (isomer 1)	1.05 ^a	1.40 ^a	2.21 ^b	B
3-Αιθυλο-1,5-οκταδιένιο (isomer 2)	0.34 ^a	0.49 ^a	0.83 ^b	B
4-Μεθυλο-2,6-οκταδιένιο	2.45 ^a	4.21 ^a	3.64 ^a	C
3-Αιθυλο-1,4-εξαδιένιο	0.05 ^a	0.07 ^a	0.19 ^b	C
<i>Κετόνες</i>				
2-Βουτανόνη	0.07 ^a	0.06 ^a	0.10 ^a	B
3-Πεντανόνη	15.62 ^a	15.77 ^a	10.38 ^b	B
1-Πεντεν-3-όνη	1.03 ^a	7.16 ^b	3.40 ^a	B
2-Επτανόνη	0.04 ^a	0.09 ^a	0.09 ^a	B
Ακετοΐνη (3-υδροξυ-2-βουτανόνη)	0.34 ^a	0.26 ^a	0.21 ^a	A
2-Οκτανόνη	0.04 ^a	0.08 ^a	0.10 ^a	B
6-Μέθυλο-5-επτεν-2-όνη	0.12 ^a	0.09 ^b	0.12 ^a	B
<i>Τερπενοειδή</i>				
α-Πινένιο	0.11 ^a	0.09 ^a	0.10 ^a	A
D-Λιμονένιο	0.03 ^a	0.07 ^a	0.05 ^a	A
β-Οκιμένιο	0.25 ^a	0.17 ^a	0.18 ^a	B
p-Κυμένιο	0.02 ^a	0.02 ^a	0.03 ^a	A
(E)-4,8-Διμεθυλοεννεα-1,3,7-τριένιο	0.25 ^a	0.23 ^a	2.34 ^b	C
α-Φαρνεσένιο	0.40 ^a	0.15 ^b	0.04 ^c	B
<i>Διάφορα πτητικά συστατικά</i>				
2-Μεθυλοφουράνιο	0.02 ^a	0.03 ^a	0.06 ^b	B
2-Αιθυλοφουράνιο	0.07 ^a	0.12 ^a	0.11 ^a	B
Γουαϊακόλη (2-μεθόξυφαινόλη)	0.02 ^a	0.02 ^a	0.02 ^a	B
Φαινόλη	0.06 ^a	0.06 ^a	0.06 ^a	A
Διμέθυλοσουλφίδιο	0.01 ^a	0.06 ^a	0.04 ^a	B

¹ Αξιοπιστία ταυτοποίησης (βλ. κεφάλαιο B.2.1.3)

Πίνακας 9.4: Ολικό φαινολικό περιεχόμενο (ΟΦΠ) των δειγμάτων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου που εξετάστηκαν

Κωδικός δείγματος	ΟΦΠ (mg/kg)	Κωδικός δείγματος	ΟΦΠ (mg/kg)
KOR_MES_00_16	547	KOL_LES_00_54	296
KOR_KOR_00_2	424	KOL_LES_00_55	183
KOR_KOR_00_3	403	KOR_ACH_00_01	482
KOR_KOR_00_4	351	KOR_ACH_00_02	408
KOR_KOR_00_5	372	KOR_ACH_00_03	460
KOL_LES_00_17	408	KOR_ACH_00_04	547
KOL_LES_00_18	342	KOR_ACH_00_06	448
ADR_LES_00_19	302	KOR_ACH_00_07	468
KOL_LES_00_20	426	KOR_ACH_00_05	476
KOL_LES_00_21	294	KOR_LAS_00_09	519
KOL_LES_00_22	398	KOR_HER_00_24	354
KOL_LES_00_23	390	KOR_ACH_00_08	405
KOL_LES_00_24	399	KOR_ACH_00_09	454
KOL_LES_00_26	421	KOR_ACH_00_10	446
ADR_LES_00_27	221	KOR_HER_00_13	402
ADR_LES_00_28	185	KOR_HER_00_14	598
ADR_LES_00_29	202	KOR_HER_00_15	759
ADR_LES_00_30	257	KOR_HER_00_16	567
ADR_LES_00_31	317	KOR_HER_00_17	372
ADR_LES_00_32	237	KOR_HER_00_18	371
KOR_MES_00_13	496	KOR_HER_00_19	371
KOR_MES_00_14	319	KOR_HER_00_20	483
KOR_MES_00_15	430	KOR_HER_00_21	593
KOR_MES_00_17	453	KOR_HER_00_22	459
KOR_MES_00_18	491	KOR_HER_00_23	378
KOR_MES_00_19	382	KOR_LAS_00_10	337
KOR_MES_00_20	429	KOR_LAS_00_11	373
KOR_RET_00_09	313	KOR_LAS_00_12	345
KOR_EL_00_06	459	KOR_LAS_00_13	376
KOR_LAS_00_08	401	KOR_LAS_00_14	403
KOR_EL_00_01	355	KOR_LAS_00_15	473
KOR_EL_00_02	417	KOR_RET_00_10	430
KOR_EL_00_03	291	KOR_RET_00_11	362
KOR_EL_00_04	531	KOR_RET_00_12	243
KOR_EL_00_05	410	KOR_RET_00_13	302
KOR_EL_00_07	571	KOR_RET_00_14	473
KOR_EL_00_08	434	KOR_RET_00_15	364
KOR_EL_00_09	670	KOR_CHA_00_14	467
KOR_EL_00_10	882	KOR_CHA_00_15	454
KOR_EL_00_11	461	KOR_CHA_00_16	480
KOL_LES_00_50	410	KOR_CHA_00_17	325
KOL_LES_00_51	378	KOR_CHA_00_18	360
KOL_LES_00_52	271	KOR_CHA_00_19	438

Πίνακας 9.5: Πτητικά συστατικά που ανιχνεύθηκαν στις επιτραπέζιες ελιές της ποικιλίας Καλαμών, Κονσερβολιά και Χαλκιδιάς

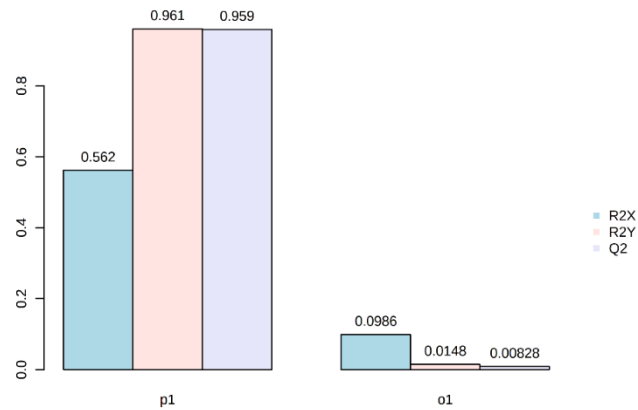
A/A	Ένωση	RI ¹	TI (m/z) ²	RID ³
<i>Καρβοξυλικά οξέα</i>				
1	Οξικό οξύ	1448	60	A
2	Φορμικό οξύ	1503	46	A
3	Προπανοϊκό οξύ	1538	74	A
4	2-Μεθυλοπροπανικό οξύ	1570	43	B
5	Βουτανοϊκό οξύ	1630	60	B
6	3-Μέθυλοβουτανοϊκό οξύ	1672	60	B
7	2-Μέθυλοβουτανοϊκό οξύ	1673	74	B
8	Πεντανοϊκό οξύ	1739	60	B
9	Εξανοϊκό οξύ	1846	60	A
10	Οκτανοϊκό οξύ	2065	60	A
11	Εννεανοϊκό οξύ	2175	60	B
<i>Αλκοόλες</i>				
12	Αιθανόλη	932	46	A
13	2-Βουτανόλη	1031	45	B
14	1-Προπανόλη	1043	59	A
15	2-Μεθυλ-1-προπανόλη	1098	74	A
16	3-Πεντανόλη	1114	59	A
17	2-Πεντανόλη	1128	45	A
18	1-Βουτανόλη	1150	56	A
19	1-Πεντεν-3-όλη	1166	57	B
20	2-Μεθυλ-1-βουτανόλη	1212	57	A
21	3-Μεθυλ-1-βουτανόλη	1213	55	A
22	3-Μεθυλ-3-βουτεν-1-όλη	1253	56	B
23	1-Πεντανόλη	1256	55	A
24	3-Μεθυλ-2-βουτεν-1-όλη	1326	71	B
25	2-Επτανόλη	1327	45	B
26	1-Εξανόλη	1359	56	A
27	(Z)-3-Εξενόλη	1388	67	B
28	3-Οκτανόλη	1400	59	B
29	(E)-2-Εξεν-1-όλη	1408	57	B
30	(Z)-2-Εξεν-1-όλη	1413	57	B
31	1-Οκτεν-3-όλη	1456	57	A
32	1-Επτανόλη	1462	56	B
33	2-Αιθυλ-1-εξανόλη	1495	57	B
34	(E)-2-Επτεν-1-όλη	1516	57	B
35	2,3-Βουτανεδιόλη	1546	45	A
36	1-Οκτανόλη	1564	56	A
37	(E)-2-Οκτεν-1-όλη	1619	57	B
38	1-Εννεανόλη	1667	56	B
39	1,3-Προπανεδιολη	1785	57	B
40	Βενζυλική αλκοόλη	1878	108	A
41	Φανυλοαιθανόλη	1915	91	A

A/A	Ένωση	RI ¹	TI (m/z) ²	RID ³
<i>Καρβονυλικές ενώσεις</i>				
42	2-Βουτανόνη	900	72	A
43	2-Μεθυλοβουτανάλη	909	58	B
44	3-Μεθυλοβουτανάλη	912	44	B
45	Εξανάλη	1078	44	A
46	Ακεοΐνη	1282	45	B
47	6-Μέθυλ-5-επτεν-2-όνη	1337	108	B
48	Εννεανάλη	1392	98	B
49	Βενζαλδεΐδη	1519	106	A
50	Φαινυλαλδεΐδη	1641	91	B
51	(E)-2-Δεκενάλη	1645	55	B
<i>Εστέρες</i>				
52	Οξικός μεθυλεστέρας	821	74	A
53	Οξικός αιθυλεστέρας	883	61	A
54	Προπανικός μεθυλεστέρας	905	88	A
55	Προπανικός αιθυλεστέρας	949	57	A
56	2-Μεθυλοπροπανικός αιθυλεστέρας	958	71	A
57	Οξικός προπυλεστέρας	968	43	A
58	Βουτανοϊκός μεθυλεστέρας	982	74	A
59	Οξικός 1-μεθυλοπροπυλεστέρας	984	87	B
60	Οξικός ισοβουτυλεστέρας	1013	43	A
61	3-Μεθυλοβουτανοϊκός μεθυλεστέρας	1018	74	B
62	Βουτανοϊκός αιθυλεστέρας	1035	71	A
63	Προπανικός προπυλεστέρας	1044	57	B
64	Προπανικός 1-μεθυλοπροπυλεστέρας	1051	101	B
65	2-Μεθυλοβουτανοϊκός αιθυλεστέρας	1051	102	B
66	2-Μεθυλοπροπανικός προπυλεστέρας	1053	71	B
67	3-Μεθυλοβουτανοϊκός αιθυλεστέρας	1067	85	B
68	Οξικός βουτυλεστέρας	1071	56	A
69	2-Προπανικός μεθυλοπροπυλεστέρας	1079	57	B
70	3-Οξικός μεθυλοβουτυλεστέρας	1122	43	A
71	Βουτανοϊκός προπυλεστέρας	1123	89	B
72	Πεντανοϊκός αιθυλεστέρας	1136	88	A
73	Προπανικός βουτυλεστέρας	1141	57	B
74	Οξικός πεντυλεστέρας	1173	43	B
75	Εξανοϊκός μεθυλεστέρας	1186	74	A
76	Προπανικός 3-μεθυλοβουτυλεστέρας	1189	57	B
77	Οξικός 3-μέθυλο-3-βουτενυλεστέρας	1194	68	C
78	Βουτανοϊκός βουτυλεστέρας	1219	71	B
79	3-Μεθυλ-2-βουτενοϊκός αιθυλεστέρας	1224	83	C
80	Εξανοϊκός αιθυλεστέρας	1234	88	A
81	3-Βουτανοϊκός μεθυλοβουτυλεστέρας	1267	71	B
82	Οξικός εξυλεστέρας	1273	43	A
83	(E)-3-Εξενοϊκός αιθυλεστέρας	1301	69	B
84	Οξικός (Z)-3-εξενυλεστέρας	1317	67	B
85	Γαλακτικός μεθυλεστέρας	1319	45	B
86	Εξανοϊκός προπυλεστέρας	1320	117	B

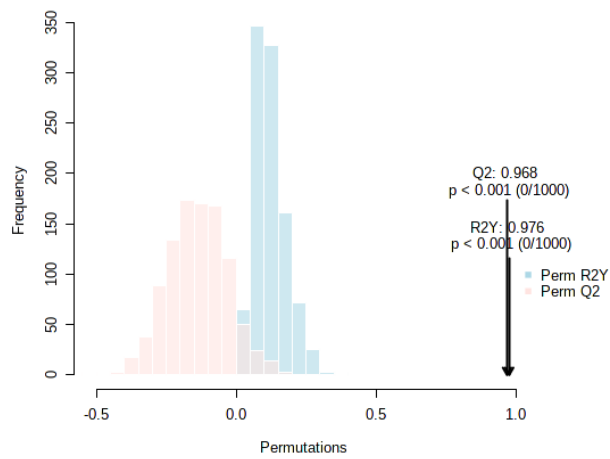
A/A	Ένωση	RI ¹	TI (m/z) ²	RID ³
87	Επτανοϊκός αιθυλεστέρας	1334	88	A
88	Προπανικός εξυλεστέρας	1341	57	B
89	Γαλακτικός αιθυλεστέρας	1345	45	A
90	Προπανικός (Z)-3-εξενυλεστέρας	1385	57	B
91	Οκτανοϊκός μεθυλεστέρας	1390	74	A
92	Γαλακτικός ισοπροπυλεστέρας	1429	45	C
93	Οκτανοϊκός αιθυλεστέρας	1437	88	A
94	2-Υδροξυ-4-μεθυλοπεντανοϊκός αιθυλεστέρας	1547	69	B
95	Βενζοϊκός μεθυλεστέρας	1621	105	B
96	Οξικός βενζυλεστέρας	1728	108	B
97	Σαλικυλικός μεθυλεστέρας	1771	120	B
98	Προπανικός βενζυλεστέρας	1791	108	B
99	Σαλικυλικός αιθυλεστέρας	1805	120	B
100	2-Οξικός φαινυλαιθυλεστέρας	1813	104	A
101	2-Προπανικός φαινυλαιθυλεστέρας	1886	104	C
<i>Υδρογονάνθρακες</i>				
102	Οκτάνιο	797	85	A
103	Δεκάνιο	1000	57	A
104	1-Δωδεκάνιο	1242	55	B
105	(E)-4,8-Διμεθυλνونا-1,3,7-τριένιο	1306	69	C
<i>Διάφορα πτητικά συστατικά</i>				
106	Διμεθυλο σουλφίδιο	739	62	A
107	2,5-Διμέθυλο φουράνιο	944	96	B
108	2-Πεντυλοφουράνιο	1230	81	B
109	Βουτυρολακτόνη	1624	86	B
110	γ-Εξοαλακτόνη	1701	85	B
111	δ-Οκταλακτόνη	1974	99	B
112	γ-Νοναλακτόνη	2032	85	C
<i>Φαινόλες</i>				
113	Γουαϊακόλη	1859	109	A
114	4-Μεθυλογουαϊακόλη	1957	123	B
115	Φαινόλη	2006	94	A
116	4-Αιθυλογουαϊακόλη	2032	137	C
117	4-Μεθυλοφαινόλη	2085	107	B
118	4-Αιθυλοφαινόλη	2182	107	B
<i>Τερπενοειδή</i>				
119	Λιμονένιο	1191	93	A
120	trans-β-Οκιμένιο	1250	93	B
121	Ροδοξείδιο	1352	139	B
122	Κοπαένιο	1489	119	B
123	Λιναλόλη	1553	93	A
124	α-Τερπινεόλη	1702	93	A
125	α-Μουρολένιο	1724	105	B
126	α-Φαρνεσένιο	1748	93	B

¹ Πειραματικός Δείκτης κατακράτησης (RI) σε στήλη DB-Wax² Ιόν στόχος (target ion) που χρησιμοποιήθηκε για να υπολογιστεί το εμβαδό κορυφής κάθε ένωσης³ Αξιοπιστία ταυτοποίησης, όπως περιγράφεται στο πεδίο B2.1.3

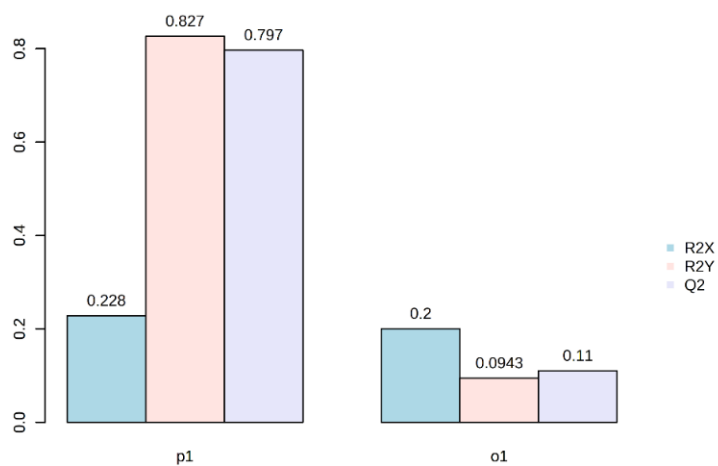
10. Διαγράμματα – Σχήματα



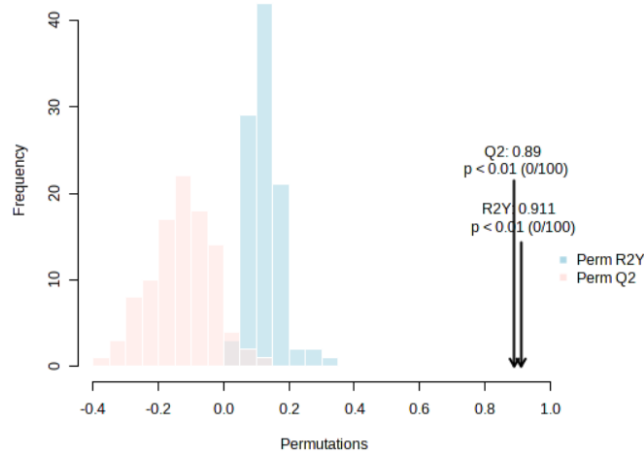
Σχήμα 10.1: Επισκόπηση του μοντέλου OPLS-DA



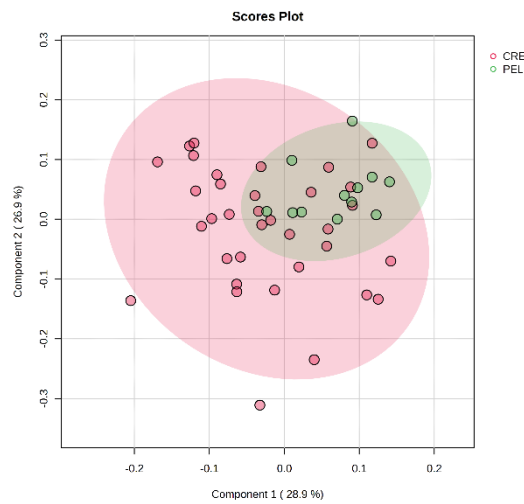
Σχήμα 10.2: Δοκιμή μεταστοιχείωσης (permutation test) για το μοντέλο OPLS-DA



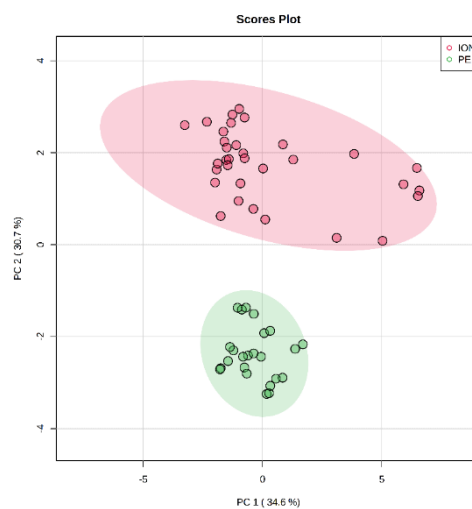
Σχήμα 10.3: Επισκόπηση του μοντέλου OPLS-DA



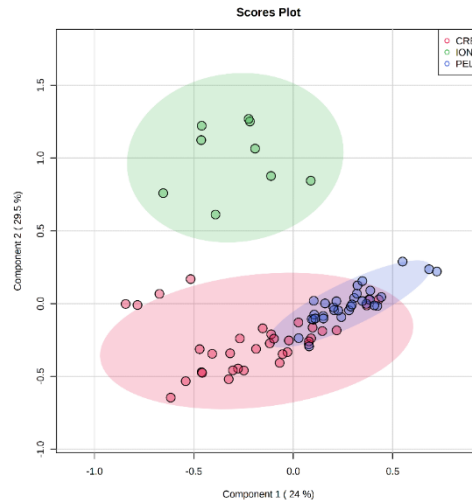
Σχήμα 10.4: Δοκιμή μεταστοιχείωσης (permutation test) για το μοντέλο OPLS-DA



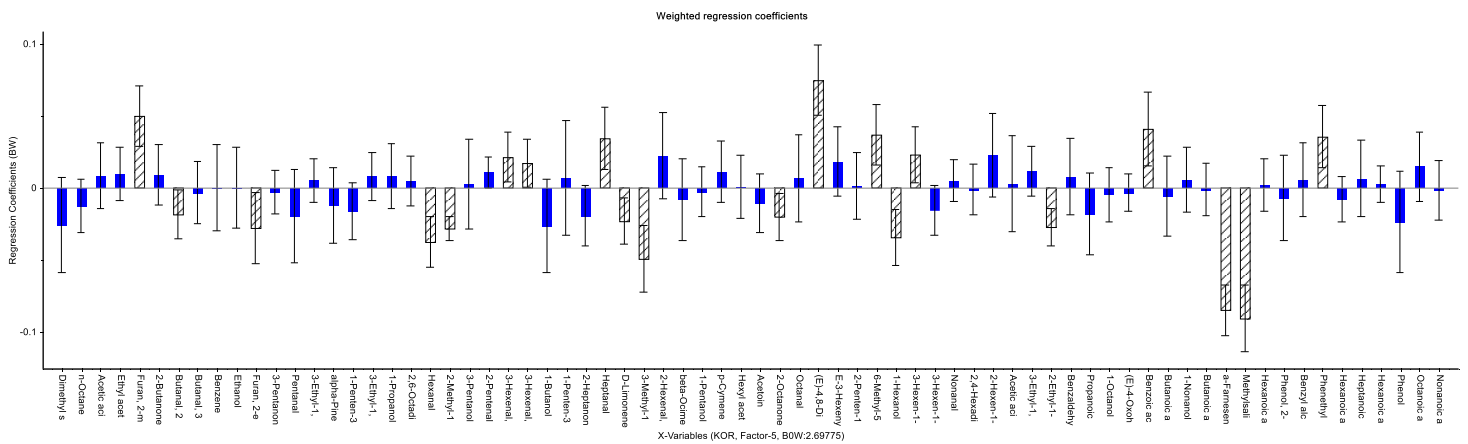
Σχήμα 10.5: Γράφημα των τιμών (scores plot) των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών της ανάλυσης PLS-DA, για τα δείγματα της ποικιλίας Κορωνέικης που προέρχονταν από την Κρήτη (CRE) και την Πελοπόννησο (PEL) και παράχθηκαν το έτος 2018



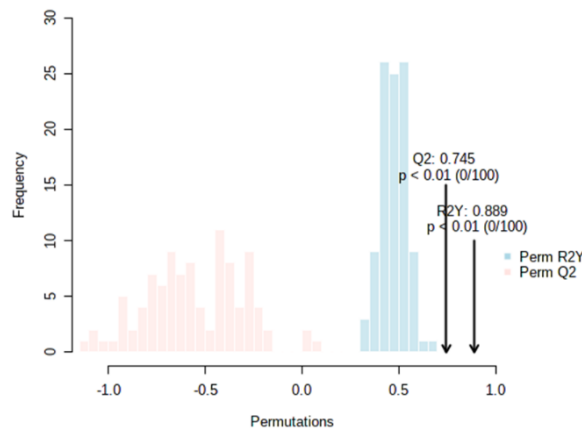
Σχήμα 10.6: Γράφημα των τιμών (scores plot) των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών της ανάλυσης PCA, για τα δείγματα που προέρχονταν από την Λέσβο (ION) και την Πελοπόννησο (PEL) και παράχθηκαν το έτος 2019. Από το διάγραμμα αυτό δεν μπορούν να διεξαχθούν ξεκάθαρα συμπεράσματα για την γεωγραφική προέλευση των δειγμάτων, καθώς σε κάθε κλάση ανήκουν ελαιόλαδα από διαφορετική ποικιλία



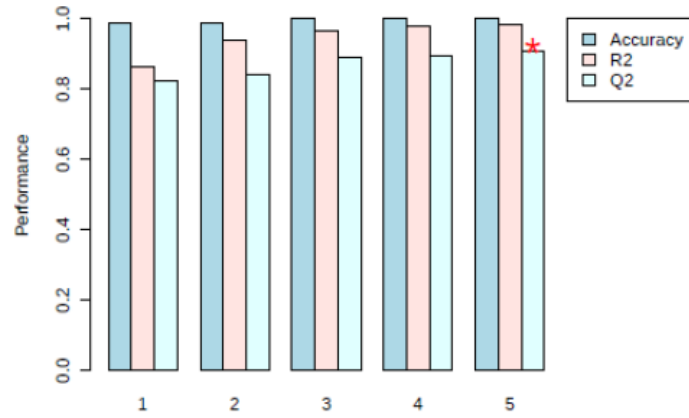
Σχήμα 10.7: Γράφημα των τιμών (scores plot) των δύο πρώτων κύριων συνιστωσών της ανάλυσης PLS-DA, για τα δείγματα που προέρχονται από την Λέσβο (ION), την Πελοπόννησο (PEL) και την Κρήτη (CRE) και παράχθηκαν το έτος 2020. Και στο διάγραμμα αυτό, φαίνεται πιο έντονα η επίδραση της ποικιλίας καθώς τα δείγματα από την Λέσβο ανήκουν στην ποικιλία Κολοβή



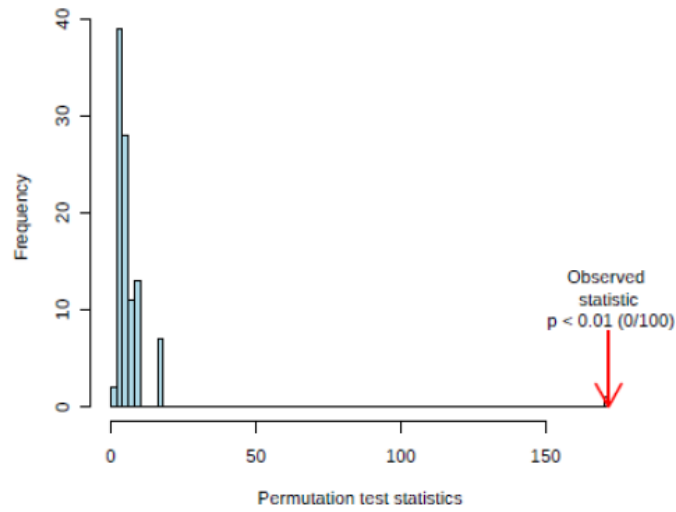
Σχήμα 10.8: Διάγραμμα συντελεστών παλινδρόμησης (Bw) των πετηκίων συστατικών που ανιχνεύθηκαν στα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα από την Κορωνέικη και την Κολοβή ποικιλία. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν τα όρια αβεβαιότητας που αντιστοιχούν σε δύο τυπικές αποκλίσεις. Οι μεταβλητές των οποίων οι γραμμές σφάλματος δεν τέμνουν τον άξονα x (γραμμιοσκιασμένες μπάρες) είναι σημαντικές για τον διαχωρισμό των δειγμάτων σύμφωνα με την ποικιλία τους



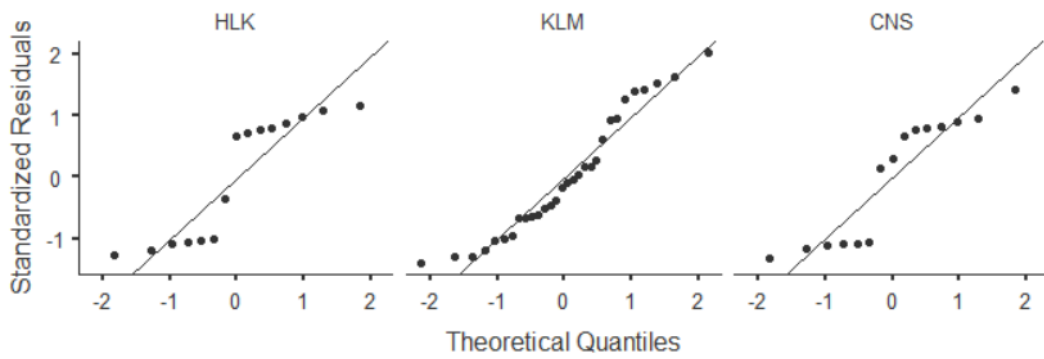
Σχήμα 10.9: Δοκιμή μεταστοιχείωσης (permutation test) για το μοντέλο OPLS-DA



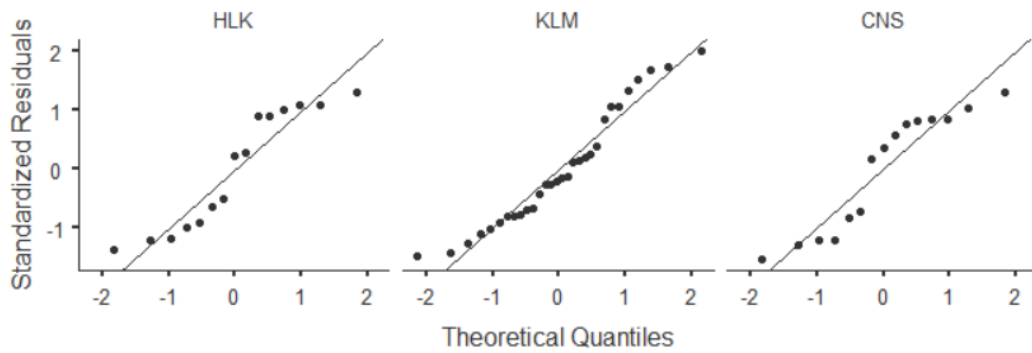
Σχήμα 10.10: Διασταυρούμενη επικύρωση του μοντέλου PLS-DA



Σχήμα 10.11: Δοκιμή μεταστοιχείωσης (permutation test) του μοντέλου PLS-DA

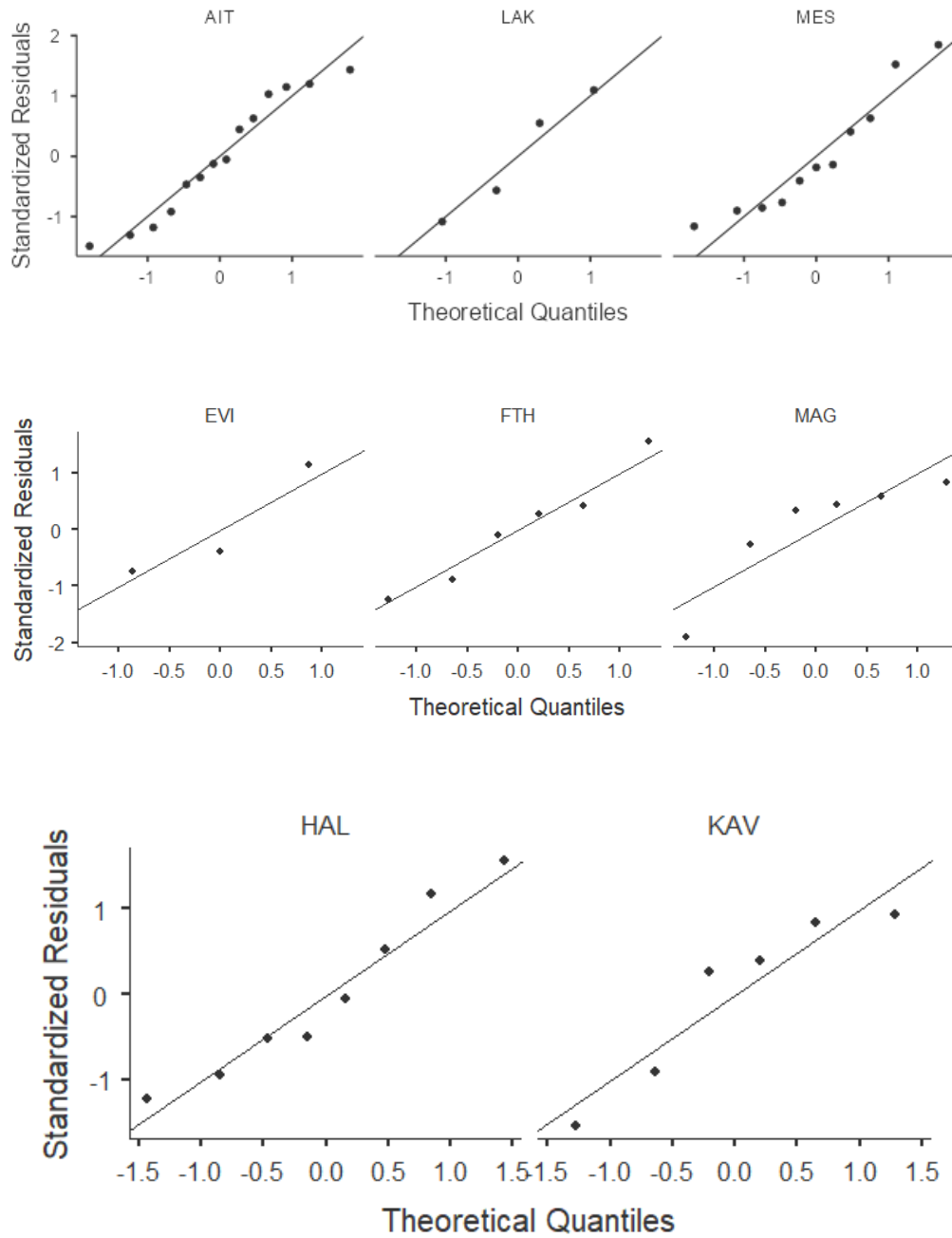


(α)

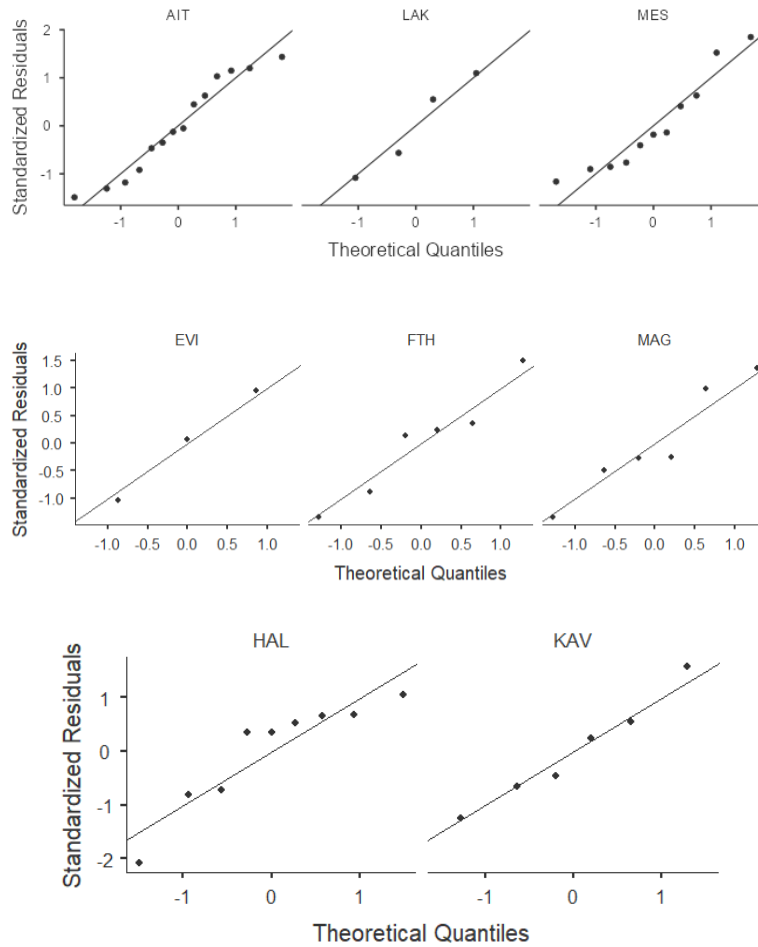


(β)

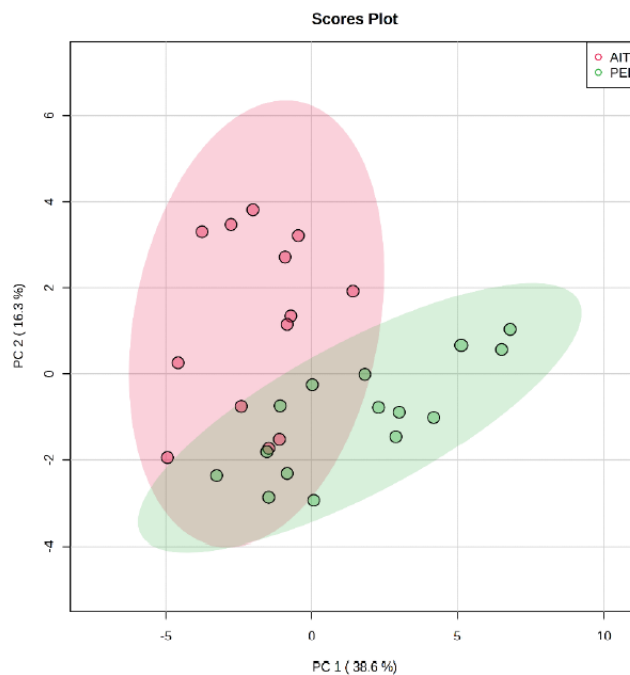
Σχήμα 10.12: Διάγραμμα Q-Q για τον έλεγχο κανονικής κατανομής του περιεχομένου δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς σε (α) φαινοτικά συστατικά και (β) της αντιοξειδωτικής τους ικανότητας, χωρισμένα ανάλογα με την ποικιλία τους: Χαλκιδικής (HLK), Καλαμών (KLM) και Κονσερβολιά (CNS)



Σχήμα 10.13: Διάγραμμα Q-Q για τον έλεγχο κανονικής κατανομής του περιεχομένου δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς σε φαιολικά συστατικά, χωρισμένα ανάλογα με την γεωγραφική τους προέλευση: Αιτωλοακαρνανία (AIT), Λακωνία (LAK), Μεσσηνία (MES), Εύβοια (EVI), Φθιώτιδα (FTH), Μαγνησία (MAG), Χαλκιδική (HAL), Καβάλα (KAV)



Σχήμα 10.14: Διάγραμμα Q-Q για τον έλεγχο κανονικής κατανομής της αντιοξειδωτικής ικανότητας δειγμάτων επιτραπέζιας ελιάς, χωρισμένα ανάλογα με την γεωγραφική τους προέλευση



Σχήμα 10.15: Διάγραμμα τιμών των δύο πρώτων κύριων συστατικών της Ανάλυσης Κύριων Συστατικών των πτητικών συστατικών που ανιχνεύθηκαν σε μαύρες επιτραπέζιες ελιές της ποικιλίας Καλαμών που προέρχονται από την Αιτωλοακαρνανία (AIT) και την Νότια Πελοπόννησο (PEL). Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν το 95% διάστημα εμπιστοσύνης

ΜΕΡΟΣ Δ': ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Boskou, D.: Characteristics of the Olive Tree and Olive Fruit. In: *Olive Oil Chemistry and Technology*. pp. 13–19. AOCS Press, Champaign, Illinois (2006)
2. Kiritsakis, A., Markakis, P.: Olive Oil: A Review. In: *Advances in Food Research*. pp. 453–482. Elsevier (1988)
3. Kiritsakis, A.: Deterioration of Olive Oil. In: *Olive Oil*. pp. 13–15, 104–127. AOCS Press, Champaign, Illinois (1990)
4. International Olive Council: <https://www.internationaloliveoil.org/wp-content/uploads/2020/12/IOC-Table-Olive-Dashboard-December-2020.html#production-2>
5. Kalogeropoulos, N., Tsimidou, M.: Antioxidants in Greek Virgin Olive Oils. *Antioxidants*. 3, 387–413 (2014). <https://doi.org/10.3390/antiox3020387>
6. Mikrou, T., Kasimati, K., Doufexi, I., Kapsokefalou, M., Gardeli, C., Mallouchos, A.: Volatile Composition of Industrially Fermented Table Olives from Greece. *Foods*. 10, 1000 (2021). <https://doi.org/10.3390/foods10051000>
7. Mikrou, T., Pantelidou, E., Parasyri, N., Papaioannou, A., Kapsokefalou, M., Gardeli, C., Mallouchos, A.: Varietal and Geographical Discrimination of Greek Monovarietal Extra Virgin Olive Oils Based on Squalene, Tocopherol, and Fatty Acid Composition. *Molecules*. 25, 3818 (2020). <https://doi.org/10.3390/molecules25173818>
8. López-López, A., Montaña, A., Garrido-Fernández, A.: Nutrient Profiles of Commercial Table Olives: Fatty Acids, Sterols, and Fatty Alcohols. In: *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*. pp. 715–724. Elsevier/Academic Press (2010)
9. Kazou, M., Tzamourani, A., Panagou, E.Z., Tsakalidou, E.: Unraveling the Microbiota of Natural Black cv. Kalamata Fermented Olives through 16S and ITS Metataxonomic Analysis. *Microorganisms*. 8, 672 (2020). <https://doi.org/10.3390/microorganisms8050672>
10. Theodosi, S., Kosma, I.S., Badeka, A.V.: Quality characteristics of Koroneiki olive oil from Zakynthos island (Greece) and differentiation depending on the altitude level. *Eur. Food Res. Technol.* 247, 1235–1248 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00217-021-03705-1>
11. Boskou, D.: Olive Fruit, Table Olives, and Olive Oil Bioactive Constituents. In: *Olive and Olive Oil Bioactive Constituents*. pp. 1–30. Elsevier (2015)
12. Angerosa, F.: Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality evaluated by analytical approaches and sensor panels. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104, 639–660 (2002). [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200210\)104:9/10<639::AID-EJLT639>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200210)104:9/10<639::AID-EJLT639>3.0.CO;2-U)
13. Beltrán, G., Ruano, M.T., Jiménez, A., Uceda, M., Aguilera, M.P.: Evaluation of virgin olive oil bitterness by total phenol content analysis. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 109, 193–197 (2007). <https://doi.org/10.1002/ejlt.200600231>
14. International Olive Council: The world of olive oil, <https://www.internationaloliveoil.org/the-world-of-olive-oil/>, (2022)
15. Kosma, I., Badeka, A., Vatavali, K., Kontakos, S., Kontominas, M.: Differentiation of Greek extra virgin olive oils according to cultivar based on volatile compound analysis and fatty acid

- composition: Differentiation of Greek extra virgin olive oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 118, 849–861 (2016). <https://doi.org/10.1002/ejlt.201500293>
16. Garcia, B., Magalhães, J., Fregapane, G., Salvador, M.D., Paiva-Martins, F.: Potential of selected Portuguese cultivars for the production of high quality monovarietal virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 114, 1070–1082 (2012). <https://doi.org/10.1002/ejlt.201200046>
 17. Paiva-Martins, F., Kiritsakis, A.: Olive fruit and olive oil composition and their functional compounds. In: Shahidi, F. and Kiritsakis, A. (eds.) *Olives and Olive Oil as Functional Foods*. pp. 81–115. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK (2017)
 18. Montañó, A., Sanchez, A.H., López-López, A., de Castro, A., Rejano, L.: Chemical Composition of Fermented Green Olives: Acidity, Salt, Moisture, Fat, Protein, Ash, Fiber, Sugar, and Polyphenol. In: *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*. pp. 291–297. Elsevier/Academic Press (2010)
 19. Manoukas, A.G., Mazomenos, B., Patrinoú, M.A.: Amino acid compositions of three varieties of olive fruit. *J. Agric. Food Chem.* 21, 215–217 (1973). <https://doi.org/10.1021/jf60186a023>
 20. Aparicio, R., Harwood, J. eds: *Handbook of Olive Oil*. Springer US, Boston, MA (2013)
 21. Boskou, D., Blekas, G., Tsimidou, M.: Olive Oil Composition. In: *Olive Oil Chemistry and Technology*. AOCS Press, Champaign, Illinois (2006)
 22. Boskou, D.: Olive Oil: Properties and processing for use in food. In: *Specialty Oils and Fats in Food and Nutrition*. pp. 1–38. Elsevier/ Woodhead Publishing, Amsterdam (2015)
 23. International Olive Council: Trade standard applying to olive oils and olive: pomace oils. (2019)
 24. Longobardi, F., Ventrella, A., Casiello, G., Sacco, D., Tasioula-Margari, M., Kiritsakis, A.K., Kontominas, M.G.: Characterisation of the geographical origin of Western Greek virgin olive oils based on instrumental and multivariate statistical analysis. *Food Chem.* 133, 169–175 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.09.130>
 25. Preedy, V.R., Watson, R.R.: *Olives and olive oil in health and disease prevention*. Elsevier/Academic Press, Amsterdam; Boston (2010)
 26. Mariani, C., Fedeli, E., Grob, K.: Evaluation of free and esterified minor components in fatty material. *Riv. Ital. Delle Sostanze Grasse*. 233–242 (1991)
 27. Weselake, R.J., Taylor, D.C., Rahman, M.H., Shah, S., Laroche, A., McVetty, P.B.E., Harwood, J.L.: Increasing the flow of carbon into seed oil. *Biotechnol. Adv.* 27, 866–878 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.07.001>
 28. Salas, J.J., Harwood, J.L., Martínez-Force, E.: Lipid Metabolism in Olive: Biosynthesis of Triacylglycerols and Aroma Components. In: Aparicio, R. and Harwood, J. (eds.) *Handbook of Olive Oil: Analysis and Properties*. pp. 97–127. Springer US, Boston, MA (2013)
 29. Gnoni, G.V., Natali, F., Geelen, M.J.H., Siculella, L.: Oleic Acid as an Inhibitor of Fatty Acid and Cholesterol Synthesis. In: *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*. pp. 1365–1373. Elsevier/Academic Press (2010)
 30. Koidis, A., Boskou, D.: The contents of proteins and phospholipids in cloudy (veiled) virgin olive oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 108, 323–328 (2006). <https://doi.org/10.1002/ejlt.200500319>

31. Pokorny, J., Korczak, J.: Preparation of natural antioxidants. In: Antioxidants in food. pp. 311–330. CRC Press (2001)
32. Kiritsakis, A.K.: Flavor components of olive oil-A review. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75, 673–681 (1998). <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0205-6>
33. Mateos, R., Espartero, J.L., Trujillo, M., Ríos, J.J., León-Camacho, M., Alcudia, F., Cert, A.: Determination of Phenols, Flavones, and Lignans in Virgin Olive Oils by Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Ultraviolet Detection. *J. Agric. Food Chem.* 49, 2185–2192 (2001). <https://doi.org/10.1021/jf0013205>
34. Romero-Segura, C., García-Rodríguez, R., Sánchez-Ortiz, A., Sanz, C., Pérez, A.G.: The role of olive β -glucosidase in shaping the phenolic profile of virgin olive oil. *Food Res. Int.* 45, 191–196 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.10.024>
35. del Monaco, G., Officioso, A., D'Angelo, S., La Cara, F., Ionata, E., Marcolongo, L., Squillaci, G., Maurelli, L., Morana, A.: Characterization of extra virgin olive oils produced with typical Italian varieties by their phenolic profile. *Food Chem.* 184, 220–228 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.071>
36. Gutierrez-Rosales, F., Romero, M.P., Casanovas, M., Motilva, M.J., Mínguez-Mosquera, M.I.: Metabolites Involved in Oleuropein Accumulation and Degradation in Fruits of *Olea europaea* L.: Hojiblanca and Arbequina Varieties. *J. Agric. Food Chem.* 58, 12924–12933 (2010). <https://doi.org/10.1021/jf103083u>
37. Silva, L., Pinto, J., Carrola, J., Paiva-Martins, F.: Oxidative stability of olive oil after food processing and comparison with other vegetable oils. *Food Chem.* 121, 1177–1187 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.02.001>
38. Polyphenols in Olive Oil: The Importance of Phenolic Compounds in the Chemical Composition of Olive Oil. In: *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*. pp. 167–175. Elsevier/Academic Press (2010)
39. Ozturk, A.: Understanding the Characteristics of Oleuropein for Table Olive Processing. *J. Food Process. Technol.* 05, (2014). <https://doi.org/10.4172/2157-7110.1000328>
40. Angerosa, F.: Virgin olive oil odour notes: their relationships with volatile compounds from the lipoxygenase pathway and secoiridoid compounds. *Food Chem.* 68, 283–287 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(99\)00189-2](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(99)00189-2)
41. Silva, L., Garcia, B., Paiva-Martins, F.: Oxidative stability of olive oil and its polyphenolic compounds after boiling vegetable process. *LWT - Food Sci. Technol.* 43, 1336–1344 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.05.013>
42. Cicero, A.F.G., Nascetti, S., López-Sabater, M.C., Elosua, R., Salonen, J.T., Nyssönen, K., Poulsen, H.E., Zunft, H.-J.F., Kiesewetter, H., de la Torre, K., Covas, M.-I., Kaikkonen, J., Mursu, J., Koenbick, C., Bäumlér, H., Gaddi, A.V., for the EUROLIVE Study Group: Changes in LDL Fatty Acid Composition as a Response to Olive Oil Treatment Are Inversely Related to Lipid Oxidative Damage: The EUROLIVE Study. *J. Am. Coll. Nutr.* 27, 314–320 (2008). <https://doi.org/10.1080/07315724.2008.10719705>
43. Covas, M.: Olive oil and the cardiovascular system. *Pharmacol. Res.* 55, 175–186 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.phrs.2007.01.010>

44. Motilva, M.J., Romero, M.P.: The Effect of the Ripening Process of the Olive Fruit on the Chlorophyll and Carotenoid Fractions of Drupes and Virgin Oils. In: *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*. pp. 59–68. Elsevier/Academic Press (2010)
45. Morales, M.T., Przybylski: Olive Oil Oxidation. In: *Handbook of Olive Oil: Analysis and Properties*. pp. 479–522. Springer (2013)
46. Βασιλακάκης, Μ.: Φυσιολογία - Βιοχημεία Ωρίμανσης Καρπών. In: *Μετασυλλεκτική Φυσιολογία, Μεταχείριση Οπωροκηπευτικών και Τεχνολογία*. pp. 27–111. Άγις-Σάββας Δ. Γαρταγάνης, Θεσσαλονίκη (2006)
47. Kerrihard, A.L., Pegg, R.B.: Utilizing the bioactive contents of specialty oils and fats. In: *Specialty Oils and Fats in Food and Nutrition*. pp. 317–348. Elsevier/ Woodhead Publishing (2015)
48. Schwartz, H., Ollilainen, V., Piironen, V., Lampi, A.-M.: Tocopherol, tocotrienol and plant sterol contents of vegetable oils and industrial fats. *J. Food Compos. Anal.* 21, 152–161 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2007.07.012>
49. Tsimidou, M.Z.: Squalene and Tocopherols in Olive Oil: Importance and Methods of Analysis. In: *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*. pp. 561–567. Elsevier/Academic Press (2010)
50. Grigoriadou, D., Androulaki, A., Psomiadou, E., Tsimidou, M.: Solid phase extraction in the analysis of squalene and tocopherols in olive oil. *Food Chem.* 105, 675–680 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.12.065>
51. Psomiadou, E., Tsimidou, M., Boskou, D.: α -Tocopherol Content of Greek Virgin Olive Oils. *J. Agric. Food Chem.* 48, 1770–1775 (2000). <https://doi.org/10.1021/jf9909930>
52. Aparicio, R., Luna, G.: Characterisation of monovarietal virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104, 614–627 (2002). [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200210\)104:9/10<614::AID-EJLT614>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200210)104:9/10<614::AID-EJLT614>3.0.CO;2-L)
53. Grob, K., Lanfranchi, M., Mariani, C.: Evaluation of olive oils through the fatty alcohols, the sterols and their esters by coupled LC-GC. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 67, 626–634 (1990). <https://doi.org/10.1007/BF02540412>
54. Angerosa, F., Campestre, C., Giansante, L.: Analysis and authentication. In: *Olive Oil: Chemistry and Technology*. pp. 113–154. AOCS Publishing, Champaign, Illinois (2006)
55. León-Camacho, M., Morales, M.T., Aparicio, R.: Chromatographic Methodologies: Compounds for Olive Oil Traceability Issues. In: *Handbook of Olive Oil, Analysis and Properties*. pp. 163–217. Springer, New York (2013)
56. Chan, Y.-M., Varady, K.A., Lin, Y., Trautwein, E., Mensink, R.P., Plat, J., Jones, P.J.H.: Plasma Concentrations of Plant Sterols: Physiology and Relationship with Coronary Heart Disease. *Nutr. Rev.* 64, 385–402 (2006). <https://doi.org/10.1111/j.1753-4887.2006.tb00224.x>
57. Rodríguez-Rodríguez, R., Ruiz-Gutiérrez, V.: Vasorelaxant Effects of Oleanolic acid and Erythrodiol in Pomace Olive Oil. In: *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*. pp. 813–820. Elsevier/Academic Press (2010)

58. Romero, C., García, A., Medina, E., Ruíz-Méndez, M.V., Castro, A. de, Brenes, M.: Triterpenic acids in table olives. *Food Chem.* 118, 670–674 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.037>
59. Cecchi, T., Alfei, B.: Volatile profiles of Italian monovarietal extra virgin olive oils via HS-SPME–GC–MS: Newly identified compounds, flavors molecular markers, and terpenic profile. *Food Chem.* 141, 2025–2035 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.090>
60. Koprivnjak, O., Conte, L., Totis, N.: Influence of Olive Fruit Storage in Bags on Oil Quality and Composition of Volatile Compounds. (2002)
61. Sabatini, N., Marsilio, V.: Volatile compounds in table olives (*Olea Europaea* L., Nocellara del Belice cultivar). *Food Chem.* 107, 1522–1528 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.10.008>
62. Kalua, C.M., Allen, M.S., Bedgood, D.R., Bishop, A.G., Prenzler, P.D., Robards, K.: Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: A critical review. *Food Chem.* 100, 273–286 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.09.059>
63. Sabatini, N.: A Comparison of the Volatile Compounds, in Spanish-style, Greek-style and Castelvetro-style Green Olives of the Nocellara del Belice Cultivar: In: *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*. pp. 219–231. Elsevier (2010)
64. Panagou, E.Z., Tassou, C.C.: Changes in volatile compounds and related biochemical profile during controlled fermentation of cv. Conservolea green olives. *Food Microbiol.* 23, 738–746 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.fm.2006.02.005>
65. Panagou, E.Z., Sahgal, N., Magan, N., Nychas, G.-J.E.: Table olives volatile fingerprints: Potential of an electronic nose for quality discrimination. *Sens. Actuators B Chem.* 134, 902–907 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.06.038>
66. Papagianni, M.: Metabolic engineering of lactic acid bacteria for the production of industrially important compounds. *Comput. Struct. Biotechnol. J.* 3, e201210003 (2012). <https://doi.org/10.5936/csbj.201210003>
67. Mora-Villalobos, J.A., Montero-Zamora, J., Barboza, N., Rojas-Garbanzo, C., Usaga, J., Redondo-Solano, M., Schroedter, L., Olszewska-Widrat, A., López-Gómez, J.P.: Multi-Product Lactic Acid Bacteria Fermentations: A Review. *Fermentation.* 6, 23 (2020). <https://doi.org/10.3390/fermentation6010023>
68. Bianchi, G.: Lipids and phenols in table olives. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105, 229–242 (2003). <https://doi.org/10.1002/ejlt.200390046>
69. Herrero, M., García, L.A., Díaz, M.: Volatile Compounds in Cider: Inoculation Time and Fermentation Temperature Effects. *J. Inst. Brew.* 112, 210–214 (2006). <https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.2006.tb00715.x>
70. Salas, J.J.: Characterization of Alcohol Acyltransferase from Olive Fruit. *J. Agric. Food Chem.* 52, 3155–3158 (2004). <https://doi.org/10.1021/jf035433a>
71. Sabatini, N., Mucciarella, M.R., Marsilio, V.: Volatile compounds in uninoculated and inoculated table olives with *Lactobacillus plantarum* (*Olea europaea* L., cv. Moresca and Kalamata). *LWT - Food Sci. Technol.* 41, 2017–2022 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.12.002>

72. Campestre, C., Angelini, G., Gasbarri, C., Angerosa, F.: The Compounds Responsible for the Sensory Profile in Monovarietal Virgin Olive Oils. *Molecules*. 22, 1833 (2017). <https://doi.org/10.3390/molecules22111833>
73. Angerosa, F., Servili, M., Selvaggini, R., Taticchi, A., Esposto, S., Montedoro, G.: Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality. *J. Chromatogr. A*. 1054, 17–31 (2004). [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(04\)01298-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(04)01298-1)
74. Morales, M.T., Aparicio-Ruiz, R., Aparicio, R.: Chromatographic methodologies: Compounds for Olive Oil Odor Issues. In: *Handbook of Olive Oil, Analysis and Properties*. pp. 261–309. Springer (2013)
75. Angerosa, F., Basti, C.: The volatile composition of samples from the blend of monovarietal olive oils and from the processing of mixtures of olive fruits. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105, 327–332 (2003). <https://doi.org/10.1002/ejlt.200390069>
76. Di Giovacchino, L., Sestili, S., Di Vincenzo, D.: Influence of olive processing on virgin olive oil quality. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104, 587–601 (2002). [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200210\)104:9/10<587::AID-EJLT587>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200210)104:9/10<587::AID-EJLT587>3.0.CO;2-M)
77. Morales, M.T., Aparicio, R.: Effect of extraction conditions on sensory quality of virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76, 295–300 (1999). <https://doi.org/10.1007/s11746-999-0234-9>
78. Frankel, E.N.: *Lipid oxidation*, Second edition. Woodhead Publishing, California, USA (2005)
79. International Olive Council: Trade standard applying to table olives. (2004)
80. Conte, P., Fadda, C., Del Caro, A., Urgeghe, P.P., Piga, A.: Table Olives: An Overview on Effects of Processing on Nutritional and Sensory Quality. *Foods*. 9, 514 (2020). <https://doi.org/10.3390/foods9040514>
81. Rejano, L., Montaña, A., Casado, F.J., Sanchez, A.H., de Castro, A.: Table Olives: Varieties and Variations. In: *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*. pp. 5–14. Elsevier/Academic Press (2010)
82. Charoenprasert, S., Mitchell, A.: Factors Influencing Phenolic Compounds in Table Olives (*Olea europaea*). *J. Agric. Food Chem.* 60, 7081–7095 (2012). <https://doi.org/10.1021/jf3017699>
83. de Castro, A., Montaña, A., Casado, F.J., Sanchez, A.H., Rejano, L.: Utilization of *Enterococcus casseliflavus* and *Lactobacillus pentosus* as starter cultures for Spanish-style green olive fermentation. *Food Microbiol.* 19, 637–644 (2002)
84. Sakouhi, F., Harrabi, S., Absalon, C., Sbei, K., Boukhchina, S., Kallel, H.: α -Tocopherol and fatty acids contents of some Tunisian table olives (*Olea europea* L.): Changes in their composition during ripening and processing. *Food Chem.* 108, 833–839 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.11.043>
85. Mastralexi, A., Mantzouridou, F.Th., Tsimidou, M.Z.: Evolution of Safety and Other Quality Parameters of the Greek PDO Table Olives “Prasines Elies Chalkidikis” During Industrial Scale Processing and Storage. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 121, 1800171 (2019). <https://doi.org/10.1002/ejlt.201800171>

86. Boskou, G., Salta, F.N., Chrysostomou, S., Mylona, A., Chiou, A., Andrikopoulos, N.K.: Antioxidant capacity and phenolic profile of table olives from the Greek market. *Food Chem.* 94, 558–564 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.12.005>
87. Pires-Cabral, P., Barros, T., Nunes, P., Quintas, C.: Physicochemical, nutritional and microbiological characteristics of traditional table olives from Southern Portugal. *Emir. J. Food Agric.* 611 (2018). <https://doi.org/10.9755/ejfa.2018.v30.i7.1747>
88. Mantzouridou, F., Tsimidou, M.Z.: Microbiological quality and biophenol content of hot air-dried Thassos cv. table olives upon storage. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 113, 786–795 (2011). <https://doi.org/10.1002/ejlt.201000453>
89. Petrakis, C.: Olive Oil Extraction. In: *Olive Oil Chemistry and Technology*. pp. 191–223. AOCS Press, Champaign, Illinois (2006)
90. Di Giovacchino, L.: Technological Aspects. In: *Handbook of Olive Oil: Analysis and Properties*. pp. 57–96. Springer (2013)
91. Amirante, P., Clodoveo, M.L., Tamborrino, A., Leone, A., Paice, A.G.: Influence of the Crushing System: Phenol Content in Virgin Olive Oil Produced from Whole and De-stoned Pastes. In: *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*. pp. 69–76. Elsevier Academic Press (2010)
92. Catalano, P., Caponio, F.: Machines for olive paste preparation producing quality virgin olive oil. *Lipid Fett.* 98, 408–412 (1996). <https://doi.org/10.1002/lipi.19960981207>
93. Caponio, F., Catalano, P.: Hammer crushers vs disk crushers: the influence of working temperature on the quality and preservation of virgin olive oil. *Eur. Food Res. Technol.* 213, 219–224 (2001). <https://doi.org/10.1007/s002170100364>
94. Clodoveo, M.L., Hbaieb, R.H., Kotti, F., Mugnozza, G.S., Gargouri, M.: Mechanical Strategies to Increase Nutritional and Sensory Quality of Virgin Olive Oil by Modulating the Endogenous Enzyme Activities: VOO equipment and endogenous enzymes... *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 13, 135–154 (2014). <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12054>
95. Tamborrino, A., Clodoveo, M.L., Leone, A., Amirante, P., Paice, A.G.: The Malaxation Process: Influence on Olive Oil Quality and the Effect of the Control of Oxygen Concentration in Virgin Olive Oil. In: *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*. pp. 77–83. Elsevier Academic Press (2010)
96. Angerosa, F., Mostallino, R., Basti, C.: Influence of malaxation temperature and time on the quality of virgin olive oils. *Food Chem.* (2001)
97. Amirante, P., Clodoveo, M.L., Leone, A., Tamborrino, A., Patel, V.B.: Influence of Different Centrifugal Extraction Systems on Antioxidant Content and Stability of Virgin Olive Oil. In: *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention*. pp. 85–93. Elsevier Academic Press (2010)
98. Ranalli, A., Angerosa, F.: Integral centrifuges for olive oil extraction. The qualitative characteristics of products. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73, 417–422 (1996). <https://doi.org/10.1007/BF02523912>
99. Cecchi, L., Migliorini, M., Mulinacci, N.: Virgin Olive Oil Volatile Compounds: Composition, Sensory Characteristics, Analytical Approaches, Quality Control, and Authentication. *J. Agric. Food Chem.* 69, 2013–2040 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c07744>

100. Servili, M., Montedoro, G.: Contribution of phenolic compounds to virgin olive oil quality. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104, 602–613 (2002). [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200210\)104:9/10<602::AID-EJLT602>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200210)104:9/10<602::AID-EJLT602>3.0.CO;2-X)
101. Bellumori, M., Cecchi, L., Innocenti, M., Clodoveo, M.L., Corbo, F., Mulinacci, N.: The EFSA Health Claim on Olive Oil Polyphenols: Acid Hydrolysis Validation and Total Hydroxytyrosol and Tyrosol Determination in Italian Virgin Olive Oils. *Molecules.* 24, 2179 (2019). <https://doi.org/10.3390/molecules24112179>
102. Christopoulou, E., Lazaraki, M., Komaitis, M., Kaselimis, K.: Effectiveness of determinations of fatty acids and triglycerides for the detection of adulteration of olive oils with vegetable oils. *Food Chem.* 84, 463–474 (2004). [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(03\)00273-5](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(03)00273-5)
103. Arrebola, F.J., González-Rodríguez, M.J., Garrido Frenich, A., Marín-Juan, A., Martínez Vidal, J.L.: Determination of halogenated solvents content in olive oil by two completely automated headspace techniques coupled to gas chromatography–mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 552, 60–66 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.07.054>
104. Boskou, D.: Storage and Packing. In: *Olive Oil Chemistry and Technology*. pp. 233–241. AOCS Press, Champaign, Illinois (2006)
105. Lees, M.: Food authenticity: issues and methodologies. In: *Eurofins Scientific*. pp. 11–17. , Nantes, France (1998)
106. Aparicio, R., Conte, L.S., Fiebig, H.-J.: Olive Oil Authentication. In: *Handbook of Olive Oil: Analysis and Properties*. pp. 589–653. Springer (2013)
107. Aparicio, R., Morales, M.T., Aparicio-Ruiz, R., Tena, N., García-González, D.L.: Authenticity of olive oil: Mapping and comparing official methods and promising alternatives. *Food Res. Int.* 54, 2025–2038 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.07.039>
108. Bajoub, A., Medina-Rodríguez, S., Gómez-Romero, M., Ajal, E.A., Bagur-González, M.G., Fernández-Gutiérrez, A., Carrasco-Pancorbo, A.: Assessing the varietal origin of extra-virgin olive oil using liquid chromatography fingerprints of phenolic compound, data fusion and chemometrics. *Food Chem.* 215, 245–255 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.140>
109. Palagano, R., Valli, E., Cevoli, C., Bendini, A., Toschi, T.G.: Discrimination of virgin olive oils with different geographical origin: a rapid untargeted chromatographic approach based on volatile compounds. (2020). <https://doi.org/10.48550/ARXIV.2011.09273>
110. Bajoub, A., Bendini, A., Fernández-Gutiérrez, A., Carrasco-Pancorbo, A.: Olive oil authentication: A comparative analysis of regulatory frameworks with especial emphasis on quality and authenticity indices, and recent analytical techniques developed for their assessment. A review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 58, 832–857 (2018). <https://doi.org/10.1080/10408398.2016.1225666>
111. Messai, H., Farman, M., Sarraj-Laabidi, A., Hammami-Semmar, A., Semmar, N.: Chemometrics Methods for Specificity, Authenticity and Traceability Analysis of Olive Oils: Principles, Classifications and Applications. *Foods.* 5, 77 (2016). <https://doi.org/10.3390/foods5040077>
112. Chong, J., Xia, J.J., Wishart, D.S.: Using MetaboAnalyst 4.0 for Comprehensive and Integrative Metabolomics Data Analysis. 68, (2019)

113. Tsimidou, M., Karakostas, K.: Geographical classification of Greek virgin olive oil by non-parametric multivariate evaluation of fatty acid composition. *J. Sci. Food Agric.* 62, 253–257 (1993). <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740620308>
114. Stefanoudaki, E., Kotsifaki, F., Koutsaftakis, A.: Classification of virgin olive oils of the two major cretan cultivars based on their fatty acid composition. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76, 623–626 (1999). <https://doi.org/10.1007/s11746-999-0013-7>
115. Diraman, H., Saygi, H., Hisil, Y.: Relationship Between Geographical Origin and Fatty Acid Composition of Turkish Virgin Olive Oils for Two Harvest Years. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 87, 781–789 (2010). <https://doi.org/10.1007/s11746-010-1557-2>
116. Vera, D.N., Jiménez-Carvelo, A.M., Cuadros-Rodríguez, L., Ruisánchez, I., Callao, M.P.: Authentication of the geographical origin of extra-virgin olive oil of the Arbequina cultivar by chromatographic fingerprinting and chemometrics. *Talanta* 203, 194–202 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.05.064>
117. Anastasopoulos, E., Kalogeropoulos, N., Kaliora, A.C., Kountouri, A., Andrikopoulos, N.K.: The influence of ripening and crop year on quality indices, polyphenols, terpenic acids, squalene, fatty acid profile, and sterols in virgin olive oil (Koroneiki cv.) produced by organic versus non-organic cultivation method: Quality and bioactive microconstituents of organic and non-organic olive oil. *Int. J. Food Sci. Technol.* 46, 170–178 (2011). <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2010.02485.x>
118. Ambra, R., Natella, F., Lucchetti, S., Forte, V., Pastore, G.: α -Tocopherol, β -carotene, lutein, squalene and secoiridoids in seven monocultivar Italian extra-virgin olive oils. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 68, 538–545 (2017). <https://doi.org/10.1080/09637486.2016.1265099>
119. Beltrán, G., Bucheli, M.E., Aguilera, M.P., Belaj, A., Jimenez, A.: Squalene in virgin olive oil: Screening of variability in olive cultivars: Squalene in monovarietal virgin olive oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 118, 1250–1253 (2016). <https://doi.org/10.1002/ejlt.201500295>
120. Beltrán, G., Jiménez, A., del Rio, C., Sánchez, S., Martínez, L., Uceda, M., Aguilera, M.P.: Variability of vitamin E in virgin olive oil by agronomical and genetic factors. *J. Food Compos. Anal.* 23, 633–639 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2010.03.003>
121. Borges, T.H., López, L.C., Pereira, J.A., Cabrera-Vique, C., Seiquer, I.: Comparative analysis of minor bioactive constituents (CoQ10, tocopherols and phenolic compounds) in Arbequina extra virgin olive oils from Brazil and Spain. *J. Food Compos. Anal.* 63, 47–54 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2017.07.036>
122. Lerma-García, M.J., Simó-Alfonso, E.F., Méndez, A., Lliberia, J.L., Herrero-Martínez, J.M.: Classification of extra virgin olive oils according to their genetic variety using linear discriminant analysis of sterol profiles established by ultra-performance liquid chromatography with mass spectrometry detection. *Food Res. Int.* 44, 103–108 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.11.004>
123. Riccio, M.F., Sawaya, A.C.H.F., Abdelnur, P.V., Saraiva, S.A., Haddad, R., Eberlin, M.N., Catharino, R.R.: Easy Ambient Sonic-Spray Ionization Mass Spectrometric of Olive Oils: Quality Control and Certification of Geographical Origin. *Anal. Lett.* 44, 1489–1497 (2011). <https://doi.org/10.1080/00032719.2010.512688>

124. Hennessy, S., Downey, G., O'Donnell, C.P.: Confirmation of Food Origin Claims by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Chemometrics: Extra Virgin Olive Oil from Liguria. *J. Agric. Food Chem.* 57, 1735–1741 (2009). <https://doi.org/10.1021/jf803714g>
125. Lin, P., Chen, Y., He, Y.: Identification of Geographical Origin of Olive Oil Using Visible and Near-Infrared Spectroscopy Technique Combined with Chemometrics. *Food Bioprocess Technol.* 5, 235–242 (2012). <https://doi.org/10.1007/s11947-009-0302-z>
126. Agiomyrgianaki, A., Petrakis, P.V., Dais, P.: Influence of harvest year, cultivar and geographical origin on Greek extra virgin olive oils composition: A study by NMR spectroscopy and biometric analysis. *Food Chem.* 135, 2561–2568 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.07.050>
127. Longobardi, F., Ventrella, A., Napoli, C., Humpfer, E., Schütz, B., Schäfer, H., Kontominas, M.G., Sacco, A.: Classification of olive oils according to geographical origin by using ^1H NMR fingerprinting combined with multivariate analysis. *Food Chem.* 130, 177–183 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.06.045>
128. Martins-Lopes, P., Gomes, S., Santos, E., Guedes-Pinto, H.: DNA Markers for Portuguese Olive Oil Fingerprinting. *J. Agric. Food Chem.* 56, 11786–11791 (2008). <https://doi.org/10.1021/jf801146z>
129. Dias, L.G., Fernandes, A., Veloso, A.C.A., Machado, A.A.S.C., Pereira, J.A., Peres, A.M.: Single-cultivar extra virgin olive oil classification using a potentiometric electronic tongue. *Food Chem.* 160, 321–329 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.072>
130. Melucci, D., Bendini, A., Tesini, F., Barbieri, S., Zappi, A., Vichi, S., Conte, L., Gallina Toschi, T.: Rapid direct analysis to discriminate geographic origin of extra virgin olive oils by flash gas chromatography electronic nose and chemometrics. *Food Chem.* 204, 263–273 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.131>
131. Kalogiouri, N.P., Aalizadeh, R., Thomaidis, N.S.: Application of an advanced and wide scope non-target screening workflow with LC-ESI-QTOF-MS and chemometrics for the classification of the Greek olive oil varieties. *Food Chem.* 256, 53–61 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.101>
132. Kalogiouri, N.P., Aalizadeh, R., Thomaidis, N.S.: Investigating the organic and conventional production type of olive oil with target and suspect screening by LC-QTOF-MS, a novel semi-quantification method using chemical similarity and advanced chemometrics. *Anal. Bioanal. Chem.* 409, 5413–5426 (2017). <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0395-6>
133. Kalogiouri, N.P., Aalizadeh, R., Dasenaki, M.E., Thomaidis, N.S.: Application of High Resolution Mass Spectrometric methods coupled with chemometric techniques in olive oil authenticity studies - A review. *Anal. Chim. Acta.* 1134, 150–173 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.029>
134. Lioupi, A., Nenadis, N., Theodoridis, G.: Virgin olive oil metabolomics: A review. *J. Chromatogr. B.* 1150, 122161 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2020.122161>
135. Pouliarekou, E., Badeka, A., Tasioula-Margari, M., Kontakos, S., Longobardi, F., Kontominas, M.G.: Characterization and classification of Western Greek olive oils according to cultivar and geographical origin based on volatile compounds. *J. Chromatogr. A.* 1218, 7534–7542 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.07.081>

136. Lukić, I., Carlin, S., Horvat, I., Vrhovsek, U.: Combined targeted and untargeted profiling of volatile aroma compounds with comprehensive two-dimensional gas chromatography for differentiation of virgin olive oils according to variety and geographical origin. *Food Chem.* 270, 403–414 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.133>
137. Cajka, T., Riddellova, K., Klimankova, E., Cerna, M., Pudil, F., Hajslova, J.: Traceability of olive oil based on volatiles pattern and multivariate analysis. *Food Chem.* 121, 282–289 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.12.011>
138. Quintanilla-Casas, B., Bustamante, J., Guardiola, F., García-González, D.L., Barbieri, S., Bendini, A., Toschi, T.G., Vichi, S., Tres, A.: Virgin olive oil volatile fingerprint and chemometrics: Towards an instrumental screening tool to grade the sensory quality. *LWT.* 121, 108936 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108936>
139. Wiklund, S., Johansson, E., Sjöström, L., Mellerowicz, E.J., Edlund, U., Shockcor, J.P., Gottfries, J., Moritz, T., Trygg, J.: Visualization of GC/TOF-MS-Based Metabolomics Data for Identification of Biochemically Interesting Compounds Using OPLS Class Models. *Anal. Chem.* 80, 115–122 (2008). <https://doi.org/10.1021/ac0713510>
140. Pérez, A.G., de la Rosa, R., Pascual, M., Sánchez-Ortiz, A., Romero-Segura, C., León, L., Sanz, C.: Assessment of volatile compound profiles and the deduced sensory significance of virgin olive oils from the progeny of Picual×Arbequina cultivars. *J. Chromatogr. A.* 1428, 305–315 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.07.055>
141. Romero, I., García-González, D.L., Aparicio-Ruiz, R., Morales, M.T.: Validation of SPME–GCMS method for the analysis of virgin olive oil volatiles responsible for sensory defects. *Talanta.* 134, 394–401 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.11.032>
142. Tomé-Rodríguez, S., Ledesma-Escobar, C.A., Penco-Valenzuela, J.M., Priego-Capote, F.: Cultivar influence on the volatile components of olive oil formed in the lipoxygenase pathway. *LWT.* 147, 111485 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111485>
143. Youssef, O., Guido, F., Manel, I., Youssef, N.B., Luigi, C.P., Mohamed, H., Daoud, D., Mokhtar, Z.: Volatile compounds and compositional quality of virgin olive oil from Oueslati variety: Influence of geographical origin. *Food Chem.* 124, 1770–1776 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.08.023>
144. Kosma, I., Vatavali, K., Kontakos, S., Kontominas, M., Kiritsakis, A., Badeka, A.: Geographical Differentiation of Greek Extra Virgin Olive Oil from Late-Harvested Koroneiki Cultivar Fruits. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 94, 1373–1384 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11746-017-3036-5>
145. Quintanilla-Casas, B., Marin, M., Guardiola, F., García-González, D.L., Barbieri, S., Bendini, A., Gallina Toschi, T., Vichi, S., Tres, A.: Supporting the Sensory Panel to Grade Virgin Olive Oils: An In-House-Validated Screening Tool by Volatile Fingerprinting and Chemometrics. *Foods.* 9, 1509 (2020). <https://doi.org/10.3390/foods9101509>
146. Ruisánchez, I., Jiménez-Carvelo, A.M., Callao, M.P.: ROC curves for the optimization of one-class model parameters. A case study: Authenticating extra virgin olive oil from a Catalan protected designation of origin. *Talanta.* 222, 121564 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121564>
147. Stilo, F., Jiménez-Carvelo, A.M., Liberto, E., Bicchi, C., Reichenbach, S.E., Cuadros-Rodríguez, L., Cordero, C.: Chromatographic Fingerprinting Enables Effective Discrimination and

- Identification of High-Quality Italian Extra-Virgin Olive Oils. *J. Agric. Food Chem.* 69, 8874–8889 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.1c02981>
148. Xia, J., Broadhurst, D.I., Wilson, M., Wishart, D.S.: Translational biomarker discovery in clinical metabolomics: an introductory tutorial. *Metabolomics.* 9, 280–299 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11306-012-0482-9>
149. Pasqualone, A., Montemurro, C., Di Rienzo, V., Summo, C., Paradiso, V.M., Caponio, F.: Evolution and perspectives of cultivar identification and traceability from tree to oil and table olives by means of DNA markers. *J. Sci. Food Agric.* 96, 3642–3657 (2016). <https://doi.org/10.1002/jsfa.7711>
150. Consonni, R., Cagliani, L.R.: NMR Studies on Italian PDO Olive Oils and their Potential in Olive-Tree-Derived Products Characterization. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 121, 1800174 (2019). <https://doi.org/10.1002/ejlt.201800174>
151. Dağdelen, A., Tümen, G., Özcan, M.M., Dündar, E.: Phenolics profiles of olive fruits (*Olea europaea* L.) and oils from Ayvalık, Domat and Gemlik varieties at different ripening stages. *Food Chem.* 136, 41–45 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.07.046>
152. Selli, S., Kelebek, H., Kesen, S., Sonmezdag, A.S.: GC-MS olfactometric and LC-DAD-ESI-MS/MS characterization of key odorants and phenolic compounds in black dry-salted olives. *J. Sci. Food Agric.* 98, 4104–4111 (2018). <https://doi.org/10.1002/jsfa.8927>
153. Sánchez, A.H., López-López, A., Cortés-Delgado, A., de Castro, A., Montaña, A.: Aroma profile and volatile composition of black ripe olives (Manzanilla and Hojiblanca cultivars). *Food Res. Int.* 127, 108733 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108733>
154. Ben Othman, N., Roblain, D., Thonart, P., Hamdi, M.: Tunisian Table Olive Phenolic Compounds and Their Antioxidant Capacity. *J. Food Sci.* 73, (2008). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2008.00711.x>
155. Mitsopoulos, G., Papageorgiou, V., Komaitis, M., Hagidimitriou, M.: Total Phenolic Content and Antioxidant Activity in Leaves and Drupes of Ten Olive Varieties. *Not. Bot. Horti Agrobot. Cluj-Napoca.* 44, 155–161 (2016). <https://doi.org/10.15835/nbha44110381>
156. Tsantili, E.: Quality attributes and their relations in fresh black ripe ‘K alamon’ olives (*Olea europaea* L.) for table use – phenolic compounds and total antioxidant capacity. *Int. J. Food Sci. Technol.* 49, 657–665 (2014). <https://doi.org/10.1111/ijfs.12356>
157. Kalogiouri, N.P., Aalizadeh, R., Dasenaki, M.E., Thomaidis, N.S.: Authentication of Greek PDO Kalamata Table Olives: A Novel Non-Target High Resolution Mass Spectrometric Approach. *Molecules.* 25, 2919 (2020). <https://doi.org/10.3390/molecules25122919>
158. Ibáñez, C., Simó, C., García-Cañas, V., Acunha, T., Cifuentes, A.: The role of direct high-resolution mass spectrometry in foodomics. *Anal. Bioanal. Chem.* 407, 6275–6287 (2015). <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8812-1>
159. Montaña, A., Sánchez, A.H., Casado, F.J., De Castro, A., Rejano, L.: Chemical profile of industrially fermented green olives of different varieties. *Food Chem.* 82, 297–302 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00593-9](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00593-9)

160. Iraqi, R., Vermeulen, C., Benzekri, A., Bouseta, A., Collin, S.: Screening for Key Odorants in Moroccan Green Olives by Gas Chromatography–Olfactometry/Aroma Extract Dilution Analysis. *J. Agric. Food Chem.* 53, 1179–1184 (2005). <https://doi.org/10.1021/jf040349w>
161. Panagou, E.Z., Schillinger, U., Franz, C.M.A.P., Nychas, G.-J.E.: Microbiological and biochemical profile of cv. Conservolea naturally black olives during controlled fermentation with selected strains of lactic acid bacteria. *Food Microbiol.* 25, 348–358 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.fm.2007.10.005>
162. Blana, V.A., Grounta, A., Tassou, C.C., Nychas, G.-J.E., Panagou, E.Z.: Inoculated fermentation of green olives with potential probiotic *Lactobacillus pentosus* and *Lactobacillus plantarum* starter cultures isolated from industrially fermented olives. *Food Microbiol.* 38, 208–218 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.fm.2013.09.007>
163. Malheiro, R., de Pinho, P.G., Casal, S., Bento, A., Pereira, J.A.: Determination of the volatile profile of stoned table olives from different varieties by using HS-SPME and GC/IT-MS. *J. Sci. Food Agric.* 91, 1693–1701 (2011). <https://doi.org/10.1002/jsfa.4372>
164. Aponte, M., Ventorino, V., Blaiotta, G., Volpe, G., Farina, V., Avellone, G., Lanza, C.M., Moschetti, G.: Study of green Sicilian table olive fermentations through microbiological, chemical and sensory analyses. *Food Microbiol.* 27, 162–170 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.fm.2009.09.010>
165. López-López, A., Cortés-Delgado, A., de Castro, A., Sánchez, A.H., Montaña, A.: Changes in volatile composition during the processing and storage of black ripe olives. *Food Res. Int.* 125, 108568 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108568>
166. Sansone-Land, A., Takeoka, G.R., Shoemaker, C.F.: Volatile constituents of commercial imported and domestic black-ripe table olives (*Olea europaea*). *Food Chem.* 149, 285–295 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.090>
167. Garrido-Fernández, A., Montaña, A., Sánchez-Gómez, A.H., Cortés-Delgado, A., López-López, A.: Volatile profiles of green Spanish-style table olives: Application of compositional data analysis for the segregation of their cultivars and production areas. *Talanta.* 169, 77–84 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.03.066>
168. de Castro, A., Sánchez, A.H., Cortés-Delgado, A., López-López, A., Montaña, A.: Effect of Spanish-style processing steps and inoculation with *Lactobacillus pentosus* starter culture on the volatile composition of cv. Manzanilla green olives. *Food Chem.* 271, 543–549 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.166>
169. Benítez-Cabello, A., Rodríguez-Gómez, F., Morales, M.L., Garrido-Fernández, A., Jiménez-Díaz, R., Arroyo-López, F.N.: Lactic Acid Bacteria and Yeast Inocula Modulate the Volatile Profile of Spanish-Style Green Table Olive Fermentations. *Foods.* 8, 280 (2019). <https://doi.org/10.3390/foods8080280>
170. Sánchez, A.H., López-López, A., Cortés-Delgado, A., Beato, V.M., Medina, E., de Castro, A., Montaña, A.: Effect of post-fermentation and packing stages on the volatile composition of Spanish-style green table olives. *Food Chem.* 239, 343–353 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.125>
171. López-López, A., Sánchez, A.H., Cortés-Delgado, A., de Castro, A., Montaña, A.: Relating sensory analysis with SPME-GC-MS data for Spanish-style green table olive aroma profiling. *LWT.* 89, 725–734 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.11.058>

172. de Castro, A., Sánchez, A., López-López, A., Cortés-Delgado, A., Medina, E., Montañó, A.: Microbiota and Metabolite Profiling of Spoiled Spanish-Style Green Table Olives. *Metabolites*. 8, 73 (2018). <https://doi.org/10.3390/metabo8040073>
173. Cortés-Delgado, A., Sánchez, A.H., de Castro, A., López-López, A., Beato, V.M., Montañó, A.: Volatile profile of Spanish-style green table olives prepared from different cultivars grown at different locations. *Food Res. Int.* 83, 131–142 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.03.005>
174. Bleve, G., Tufariello, M., Durante, M., Perbellini, E., Ramires, F.A., Grieco, F., Cappello, M.S., De Domenico, S., Mita, G., Tasioula-Margari, M., Logrieco, A.F.: Physico-chemical and microbiological characterization of spontaneous fermentation of Cellina di Nard² and Leccino table olives. *Front. Microbiol.* 5, (2014). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2014.00570>
175. Chytiri, A., Tasioula-Margari, M., Bleve, G., Kontogianni, V.G., Kallimanis, A., Kontominas, M.G.: Effect of different inoculation strategies of selected yeast and LAB cultures on Conservolea and Kalamata table olives considering phenol content, texture, and sensory attributes. *J. Sci. Food Agric.* 100, 926–935 (2020). <https://doi.org/10.1002/jsfa.10019>
176. Argyri, K., Doulgeraki, A.I., Manthou, E., Grounta, A., Argyri, A.A., Nychas, G.-J.E., Tassou, C.C.: Microbial Diversity of Fermented Greek Table Olives of Halkidiki and Konservolia Varieties from Different Regions as Revealed by Metagenomic Analysis. *Microorganisms*. 8, 1241 (2020). <https://doi.org/10.3390/microorganisms8081241>
177. Pang, Z., Chong, J., Zhou, G., de Lima Morais, D.A., Chang, L., Barrette, M., Gauthier, C., Jacques, P.-É., Li, S., Xia, J.: MetaboAnalyst 5.0: narrowing the gap between raw spectra and functional insights. *Nucleic Acids Res.* 49, W388–W396 (2021). <https://doi.org/10.1093/nar/gkab382>
178. ISO: ISO 9936 Animal and vegetable fats and oils - Determination of tocopherol and tocotrienol contents by High Performance Liquid Chromatography, (2006)
179. Gutfinger, T.: Polyphenols in olive oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 58, 966–968 (1981). <https://doi.org/10.1007/BF02659771>
180. Prior, R.L., Wu, X., Schaich, K.: Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements. *J. Agric. Food Chem.* 53, 4290–4302 (2005). <https://doi.org/10.1021/jf0502698>
181. Brand-Williams, W., Cuvelier, M.E., Berset, C.: Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Sci. Technol.* 28, 25–30 (1995). [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5)
182. The jamovi project, <https://www.jamovi.org>, (2023)
183. Anniva, C., Tsimidou, M.Z.: On the quality control of ‘olive paste’, a specialty based on olives and olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 111, 328–336 (2009). <https://doi.org/10.1002/ejlt.200800156>
184. Samaniego-Sánchez, C., Quesada-Granados, J.J., de la Serrana, H.L.-G., López-Martínez, M.C.: β -Carotene, squalene and waxes determined by chromatographic method in picual extra virgin olive oil obtained by a new cold extraction system. *J. Food Compos. Anal.* 23, 671–676 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2010.03.010>

185. Rastrelli, L., Passi, S., Ippolito, F., Vacca, G., De Simone, F.: Rate of Degradation of α -Tocopherol, Squalene, Phenolics, and Polyunsaturated Fatty Acids in Olive Oil during Different Storage Conditions. *J. Agric. Food Chem.* 50, 5566–5570 (2002). <https://doi.org/10.1021/jfo11063j>
186. Giacometti, J., Milin, C.: Composition and qualitative characteristics of virgin olive oils produced in northern Adriatic region, Republic of Croatia. *Grasas Aceites.* 52, 397–402 (2001). <https://doi.org/10.3989/gya.2001.v52.i6.350>
187. Baccouri, O., Guerfel, M., Baccouri, B., Cerretani, L., Bendini, A., Lercker, G., Zarrouk, M., Daoud Ben Miled, D.: Chemical composition and oxidative stability of Tunisian monovarietal virgin olive oils with regard to fruit ripening. *Food Chem.* 109, 743–754 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.01.034>
188. Georgiadou, E.C., Ntourou, T., Goulas, V., Manganaris, G.A., Kalaitzis, P., Fotopoulos, V.: Temporal analysis reveals a key role for VTE5 in vitamin E biosynthesis in olive fruit during on-tree development. *Front. Plant Sci.* 6, (2015). <https://doi.org/10.3389/fpls.2015.00871>
189. Mansouri, F., Ben Moumen, A., Aazza, S., Belhaj, K., Fauconnier, M.L., Sindic, M., Caid, H.S., Elamrani, A.: Quality and chemical profiles of virgin olive oils of three European cultivars suitable for super-high-density planting conditions in eastern Morocco. *Mater. Today Proc.* 13, 998–1007 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.065>
190. Bijlsma, S., Bobeldijk, I., Verheij, E.R., Ramaker, R., Kochhar, S., Macdonald, I.A., van Ommen, B., Smilde, A.K.: Large-Scale Human Metabolomics Studies: A Strategy for Data (Pre-) Processing and Validation. *Anal. Chem.* 78, 567–574 (2006). <https://doi.org/10.1021/ac051495j>
191. Fernández-Cuesta, A., León, L., Velasco, L., De la Rosa, R.: Changes in squalene and sterols associated with olive maturation. *Food Res. Int.* 54, 1885–1889 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.07.049>
192. Psomiadou, E., Tsimidou, M.: Stability of Virgin Olive Oil. 1. Autoxidation Studies. *J. Agric. Food Chem.* 50, 716–721 (2002). <https://doi.org/10.1021/jfo108462>
193. Mansour, A.B., Gargouri, B., Flamini, G., Bouaziz, M.: Effect of Agricultural Sites on Differentiation between Chemlali and Neb Jmel Olive Oils. *J. Oleo Sci.* 64, 381–392 (2015). <https://doi.org/10.5650/jos.ess14204>
194. Salvo, A., La Torre, G.L., Rotondo, A., Mangano, V., Casale, K.E., Pellizzeri, V., Clodoveo, M.L., Corbo, F., Cicero, N., Dugo, G.: Determination of Squalene in Organic Extra Virgin Olive Oils (EVOOs) by UPLC/PDA Using a Single-Step SPE Sample Preparation. *Food Anal. Methods.* 10, 1377–1385 (2017). <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0697-x>
195. Franco, M.N., Galeano-Díaz, T., Sánchez Casas, J., De Miguel, C., Martín-Vertedor, D.: Total Phenolic Compounds and Tocopherols Profiles of Seven Olive Oil Varieties Grown in the South-West of Spain. *J. Oleo Sci.* 63, 115–125 (2014). <https://doi.org/10.5650/jos.ess13098>
196. Aguilera, M.P., Beltrán, G., Ortega, D., Fernández, A., Jiménez, A., Uceda, M.: Characterisation of virgin olive oil of Italian olive cultivars: ‘Frantoio’ and ‘Leccino’, grown in Andalusia. *Food Chem.* 89, 387–391 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.02.046>
197. Dabbou, S., Issaoui, M., Esposto, S., Sifi, S., Taticchi, A., Servili, M., Montedoro, G.F., Hammami, M.: Cultivar and growing area effects on minor compounds of olive oil from

autochthonous and European introduced cultivars in Tunisia. *J. Sci. Food Agric.* 89, 1314–1325 (2009). <https://doi.org/10.1002/jsfa.3588>

198. Cecchi, L., Migliorini, M., Giambanelli, E., Rossetti, A., Cane, A., Mulinacci, N., Melani, F.: Authentication of the geographical origin of virgin olive oils from the main worldwide producing countries: A new combination of HS-SPME-GC-MS analysis of volatile compounds and chemometrics applied to 1217 samples. *Food Control.* 112, 107156 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107156>

199. Cavalli, J.-F., Fernandez, X., Lizzani-Cuvelier, L., Loiseau, A.-M.: Characterization of volatile compounds of French and Spanish virgin olive oils by HS-SPME: Identification of quality-freshness markers. *Food Chem.* 88, 151–157 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.04.003>

200. Vichi, S., Castellote, A.I., Pizzale, L., Conte, L.S., Buxaderas, S., López-Tamames, E.: Analysis of virgin olive oil volatile compounds by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection. *J. Chromatogr. A.* 983, 19–33 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01691-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01691-6)

201. Gilbert-López, B., Valencia-Reyes, Z.L., Yufra-Picardo, V.M., García-Reyes, J.F., Ramos-Martos, N., Molina-Díaz, A.: Determination of Polyphenols in Commercial Extra Virgin Olive Oils from Different Origins (Mediterranean and South American Countries) by Liquid Chromatography–Electrospray Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Food Anal. Methods.* 7, 1824–1833 (2014). <https://doi.org/10.1007/s12161-014-9825-7>

202. Vekiari, S.A., Oreopoulou, V., Kourkoutas, Y., Kamoun, N., Msallem, M., Psimouli, V., Arapoglou, D.: Characterization and seasonal variation of the quality of virgin olive oil of the Throumbolia and Koroneiki varieties from southern Greece. *Grasas Aceites.* 61, 221–231 (2010). <https://doi.org/10.3989/gya.108709>

203. Loubiri, A., Taamalli, A., Talhaoui, N., Mohamed, S.N., Carretero, A.S., Zarrouk, M.: Usefulness of phenolic profile in the classification of extra virgin olive oils from autochthonous and introduced cultivars in Tunisia. *Eur. Food Res. Technol.* 243, 467–479 (2017). <https://doi.org/10.1007/s00217-016-2760-7>

204. Miho, H., Moral, J., Barranco, D., Ledesma-Escobar, C.A., Priego-Capote, F., Díez, C.M.: Influence of genetic and interannual factors on the phenolic profiles of virgin olive oils. *Food Chem.* 342, 128357 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128357>

205. Ouni, Y., Taamalli, A., Gómez-Caravaca, A.M., Segura-Carretero, A., Fernández-Gutiérrez, A., Zarrouk, M.: Characterisation and quantification of phenolic compounds of extra-virgin olive oils according to their geographical origin by a rapid and resolute LC–ESI–TOF MS method. *Food Chem.* 127, 1263–1267 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.01.068>

206. Navajas-Porras, B., Pérez-Burillo, S., Morales-Pérez, J., Rufián-Henares, J.A., Pastoriza, S.: Relationship of quality parameters, antioxidant capacity and total phenolic content of EVOO with ripening state and olive variety. *Food Chem.* 325, 126926 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126926>

207. El Riachy, M., Priego-Capote, F., León, L., Luque de Castro, M.D., Rallo, L.: Virgin olive oil phenolic profile and variability in progenies from olive crosses. *J. Sci. Food Agric.* 92, 2524–2533 (2012). <https://doi.org/10.1002/jsfa.5662>

208. Sahan, Y., Cansev, A., Gulen, H.: Effect of processing techniques on antioxidative enzyme activities, antioxidant capacity, phenolic compounds, and fatty acids of table olives. *Food Sci. Biotechnol.* 22, 613–620 (2013). <https://doi.org/10.1007/s10068-013-0122-9>
209. Drakou, M., Birmpa, A., Koutelidakis, A.E., Komaitis, M., Panagou, E.Z., Kapsokefalou, M.: Total antioxidant capacity, total phenolic content and iron and zinc dialyzability in selected Greek varieties of table olives, tomatoes and legumes from conventional and organic farming. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 66, 197–202 (2015). <https://doi.org/10.3109/09637486.2014.979320>
210. Fernandez-Orozco, R., Roca, M., Gandul-Rojas, B., Gallardo-Guerrero, L.: DPPH-scavenging capacity of chloroplastic pigments and phenolic compounds of olive fruits (cv. Arbequina) during ripening. *J. Food Compos. Anal.* 24, 858–864 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2011.05.003>
211. Blekas, G., Vassilakis, C., Harizanis, C., Tsimidou, M., Boskou, D.G.: Biophenols in Table Olives. *J. Agric. Food Chem.* 50, 3688–3692 (2002). <https://doi.org/10.1021/jf0115138>
212. Jarwan, B., Tawalbeh, J., Malkawi, R.: Assessment of Phenol and Antioxidant Content of Olive Varieties and Their Potential Health Benefits for Colon Health. *Sci. World J.* 2023, 1–8 (2023). <https://doi.org/10.1155/2023/9165902>
213. Garrido-Fernández, A., Benítez-Cabello, A., Rodríguez-Gómez, F., Jiménez-Díaz, R., Arroyo-López, F.N., Morales, M.L.: Relating starter cultures to volatile profile and potential markers in green Spanish-style table olives by compositional data analysis. *Food Microbiol.* 94, 103659 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.fm.2020.103659>
214. De Angelis, M., Campanella, D., Cosmai, L., Summo, C., Rizzello, C.G., Caponio, F.: Microbiota and metabolome of un-started and started Greek-type fermentation of Bella di Cerignola table olives. *Food Microbiol.* 52, 18–30 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.fm.2015.06.002>
215. Martorana, A., Alfonzo, A., Settanni, L., Corona, O., La Croce, F., Caruso, T., Moschetti, G., Francesca, N.: An innovative method to produce green table olives based on “*ped de cuve*” technology. *Food Microbiol.* 50, 126–140 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.fm.2015.03.008>
216. Randazzo, C.L., Todaro, A., Pino, A., Pitino, I., Corona, O., Mazzaglia, A., Caggia, C.: Giarraffa and Grossa di Spagna naturally fermented table olives: Effect of starter and probiotic cultures on chemical, microbiological and sensory traits. *Food Res. Int.* 62, 1154–1164 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.05.056>
217. Randazzo, C.L., Todaro, A., Pino, A., Pitino, I., Corona, O., Caggia, C.: Microbiota and metabolome during controlled and spontaneous fermentation of Nocellara Etnea table olives. *Food Microbiol.* 65, 136–148 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.fm.2017.01.022>
218. Dabbou, S., Issaoui, M., Brahmi, F., Nakbi, A., Chehab, H., Mechri, B., Hammami, M.: Changes in Volatile Compounds During Processing of Tunisian-Style Table Olives. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 89, 347–354 (2012). <https://doi.org/10.1007/s11746-011-1907-8>
219. Bleve, G., Tufariello, M., Durante, M., Grieco, F., Ramires, F.A., Mita, G., Tasioula-Margari, M., Logrieco, A.F.: Physico-chemical characterization of natural fermentation process of Conservolea and Kalamata table olives and development of a protocol for the pre-selection of fermentation starters. *Food Microbiol.* 46, 368–382 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.fm.2014.08.021>
220. Maarse, H. ed: *Volatile Compounds in Foods and Beverages*. Marcel Dekker, Inc., New York

221. Critiani, G., Monnet, V.: Food micro-organisms and aromatic ester synthesis. *Sci. Aliments*. 21, 211–230 (2001). <https://doi.org/10.3166/sda.21.211-230>
222. Sabatini, N., Marsilio, V.: Volatile compounds in table olives (*Olea Europaea* L., Nocellara del Belice cultivar). *Food Chem.* 107, 1522–1528 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.10.008>
223. Rodríguez, H., Curiel, J.A., Landete, J.M., de las Rivas, B., de Felipe, F.L., Gómez-Cordovés, C., Mancheño, J.M., Muñoz, R.: Food phenolics and lactic acid bacteria. *Int. J. Food Microbiol.* 132, 79–90 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2009.03.025>
224. Damascelli, A., Palmisano, F.: Sesquiterpene Fingerprinting by Headspace SPME–GC–MS: Preliminary Study for a Simple and Powerful Analytical Tool for Traceability of Olive Oils. *Food Anal. Methods*. 6, 900–905 (2013). <https://doi.org/10.1007/s12161-012-9500-9>