



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

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΡΟΦΙΜΑ, ΔΙΑΤΡΟΦΗ & ΥΓΕΙΑ
(FOOD, NUTRITION & HEALTH)**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Επίδραση της προσθήκης άλατος και νερού κατά τη μάλαξη ελαιόπαστας
στη σύσταση των πτητικών συστατικών του ελαιολάδου

Δάφνη Γ. Αβραμάκη

Επιβλέπων Καθηγητής:

Μαλλούχος Αθανάσιος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΤΔΑ

ΑΘΗΝΑ 2024

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

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Επίδραση της προσθήκης άλατος και νερού κατά τη μάλαξη ελαιόπαστας
στη σύσταση των πτητικών συστατικών του ελαιολάδου

“Effect of the addition of salt and water during olive bean maceration
on the composition of the volatile components of olive oil”

Δάφνη Γ. Αβραμάκη

Εξεταστική επιτροπή:

Μαλλούχος Αθανάσιος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΤΔΑ (Επιβλέπων)

Χρυσανγή Γαρδέλη, Επίκουρη Καθηγήτρια ΕΤΔΑ

Πέτρος Ταραντίλης, Καθηγητής ΕΤΔΑ

Επίδραση της προσθήκης άλατος και νερού κατά τη μάλαξη ελαιόπαστας στη σύσταση των πτητικών συστατικών του ελαιολάδου

*ΠΜΣ Τρόφιμα, Διατροφή & Υγεία
Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου
Εργαστήριο Χημείας & Ανάλυσης Τροφίμων*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η καλλιέργεια της ελιάς, σημαντική για την οικονομία και την παράδοση της Μεσογείου, έχει μεγάλη ιστορική αξία και παράγει ελαιόλαδο υψηλής θρεπτικής και εμπορικής αξίας. Η Ελλάδα είναι ο τρίτος μεγαλύτερος παραγωγός ελαιολάδου, με την ποικιλία Κορωνέικη να καλύπτει το 60% της καλλιέργειας. Το ελαιόλαδο από την Κορωνέικη ελιά είναι εξαιρετικής ποιότητας, πλούσιο σε ελαϊκό οξύ και φαινολικά συστατικά που προάγουν την υγεία. Η μοναδική χημική σύσταση της ελιάς και το πλούσιο άρωμα του παρθένου ελαιολάδου, που οφείλεται σε πτητικές ενώσεις, το καθιστούν μοναδικό. Η ποιότητα του ελαιολάδου επηρεάζεται από το στάδιο ωρίμανσης του καρπού, τις περιβαλλοντικές συνθήκες καθώς και από τις τεχνικές χειρισμού του.

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής πορείας, διερευνήθηκε η σύσταση των πτητικών συστατικών του ελαιολάδου, που προέκυψαν ύστερα από την προσθήκη διαφορετικών ποσοτήτων χλωριούχου νατρίου και νερού κατά τη μάλαξη της ελαιόπαστας.

Τα πτητικά συστατικά απομονώθηκαν από το ελαιόλαδο με την τεχνική της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (SPME) και έπειτα προσδιορίστηκαν με αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μαζών (GC-MS). Συνολικά ανιχνεύθηκαν 84 πτητικές ενώσεις, από τις οποίες οι περισσότερες ανήκαν στην κατηγορία των υδρογονανθράκων, και ακολουθούν με φθίνουσα σειρά οι αλκοόλες, οι αλδεΐδες, τα οξέα, οι κετόνες, οι λοιπές ενώσεις και οι εστέρες.

Στη συνέχεια, τα δεδομένα επεξεργάστηκαν μέσω στατιστικής ανάλυσης με το πρόγραμμα Design-Expert 11, όπου διαπιστώθηκε να επηρεάζονται τόσο θετικά όσο και αρνητικά από την προσθήκη των πρόσθετων μέσων. Οι ενώσεις που έχουν άμεση συσχέτιση με την ποιότητα του ελαιολάδου, πιο συγκεκριμένα (E) -3-Εξενάλη, Εξενάλη, 2-Επτενάλη και Οκτάνιο που απέδωσαν τιμή σημαντικότητας p -value < 0.05.

Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση του μοντέλου χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση επιθυμητότητας. Τα κριτήρια που χρησιμοποιήθηκαν περιλάμβαναν την αύξηση της συγκέντρωσης των ενώσεων που βελτιώνουν το άρωμα του ελαιολάδου, όπως η Z-2-Εξενάλη, ο οξικός εξυλεστέρας, Z-3-Εξενυλεστέρας, 1-Εξανόλη, E-2-Εξεν-1-όλη, Z-3-Εξεν-1-όλη. Αντίθετα, για τις ενώσεις που προκαλούν αρνητικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, στόχος ήταν να μειωθεί η συγκέντρωσή τους.

Επιστημονική περιοχή: Χημική Ανάλυση Ελαιολάδου

Λέξεις – Κλειδιά: ελαιόλαδο, ελαιόπαστα, πτητικές ενώσεις, ποιότητα ελαιολάδου, μάλαξη, χλωριούχο νάτριο, νερό

Effect of the addition of salt and water during olive bean maceration on the composition of the volatile components of olive oil

MSc Food, Nutrition & Health

Department of Food Science & Human Nutrition

Laboratory of Food Chemistry & Analysis

ABSTRACT

The cultivation of the olive tree, important for the economy and tradition of the Mediterranean, has great historical value and produces olive oil of high nutritional and commercial value. Greece is the third largest producer of olive oil, with the Koroneiki variety accounting for 60% of the cultivation. The olive oil from the Koroneiki olive tree is of excellent quality, rich in oleic acid and health-promoting phenolic compounds. The unique chemical composition of the olive and the rich aroma of virgin olive oil, due to volatile compounds, make it unique. The quality of olive oil is influenced by the stage of ripening of the fruit, environmental conditions and handling techniques.

During the experimental course, the composition of the volatile components of olive oil, obtained after the addition of different amounts of sodium chloride and water during the malting of olive paste, was investigated.

The volatile compounds were isolated from the olive oil by the solid phase microextraction (SPME) technique and then determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). A total of 84 volatile compounds were detected, most of which belonged to the hydrocarbon category, followed in descending order by alcohols, aldehydes, acids, ketones, other compounds and esters.

Then, the data were processed through statistical analysis using the Design-Expert 11 program, where it was found to be both positively and negatively affected by the addition of the immunostimulants, the compounds that have a direct correlation with the quality of olive oil, more specifically (E)-3-hexenal, hexenal, 2-heptenal and octane yielded a significance value of p-value < 0.05.

Then, model optimization was performed using the desirability function. The criteria used included increasing the concentration of compounds that improve the aroma of olive oil, such as Z-2-Exenal, Hexyl acetate, Z-3-Exenyl ester, 1-Exanol, E-2-Exen-1-ol, Z-3-Exen-1-ol. On the contrary, for compounds causing negative organoleptic characteristics, the aim was to reduce their concentration.

Scientific Area: Chemical analysis of olive oil

Keywords: olive oil, olive paste, volatile compounds, olive oil quality, malting, sodium chloride, water

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Αθανάσιο Μαλλούχο για τη συνεχή βοήθεια που έλαβα καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας. Αλλά κυρίως θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για την υπομονή και την κατανόηση του.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για τη στήριξη που μου προσφέρουν σε κάθε επιλογή μου, καθώς και τον σκύλο μου που ήταν διαρκώς δίπλα μου κατά τη συγγραφή της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να αφιερώσω την παρούσα διπλωματική εργασία στον πατέρα μου.

*Αλλά τι σημασία έχει;
αφού μόνο το ανεξήγητο είναι που δίνει κάποτε στα λόγια μας
τη μαγεία ενός χαμένου δειλινού,
ώρες νοσταλγίας, που μας κάνετε να ζήσουμε τρεις ζωές
σ' ένα μοναχικό απόγευμα
και συχνά στο διάδρομο συνάντησα πρόσωπα άγνωστα
όπως όταν έχεις χάσει το δρόμο
ή μας συμβαίνουν γεγονότα που μας φαίνονται τόσο γνώριμα,
πότε τα ζαναζήσαμε; πού;
Ίσως για αυτό κλαίω σε ώρες ακατάλληλες.*

*Ω ανεκπλήρωτο, που ακόμα κι όταν όλα μας εγκαταλείπουν
εσύ αφήνεις έξω από την πόρτα μας ένα μικρό γιασεμί.*

Τάσος Λειβαδίτης

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΕΙΣΑΓΩΓΗ	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΓΚΟΜΙΔΗΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	11
2.1 Μέθοδοι συγκομιδής.....	11
2.2 Αποθήκευση καρπών ελιάς.....	11
2.3 Πλύσιμο καρπών.....	12
2.4 Σύνθλιψη.....	13
2.5 Μάλαξη.....	14
2.6 Σύστημα διαχωρισμού.....	15
2.7 Αποθήκευση ελαιολάδου.....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ	17
3.1 Αντίληψη οσμής.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	22
4.1 Σχηματισμός πτητικών ενώσεων.....	24
4.2 Οξειδωση πτητικών ενώσεων.....	27
4.3 Κρίσιμες παράμετροι μάλαξης για το πτητικό προφίλ του ελαιολάδου.....	29
4.4 Επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου μάλαξης σε πτητικές ενώσεις.....	29
4.5 Επίδραση της σύνθεσης της υπερκείμενης του ελαίου φάσης στις πτητικές ενώσεις ..	31
4.6 Υποβοήθηση της μάλαξης με φυσικά πρόσθετα και μη θερμικές τεχνολογίες.....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΠΡΟΣΘΕΤΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΜΑΛΑΞΗΣ	33
5.1 Προσθήκη ταλκ.....	33
5.2 Προσθήκη χλωριούχου νατρίου (NaCl).....	34
5.3 Προσθήκη νερού.....	34
ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΜΕΛΕΤΗΣ	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	37
6.1 Στάδια Ελαιοποίησης.....	37
6.1.1 Το πλύσιμο του καρπού.....	38
6.1.2 Άλεση καρπού.....	38
6.1.3 Μάλαξη του καρπού.....	39
6.1.4 Φυγοκέντριση της ελαιόπαστας.....	39
6.1.5 Κάθετη φυγοκέντριση δειγμάτων.....	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	41
ΡΥΘΜΟΣ ΑΝΟΔΟΥ (°C/min)	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	43
8.1. Απόδοση ελαίου.....	43
8.2. Πτητικά συστατικά ελαιόλαδου.....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	57
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ



Εικόνα 1. Κορωνέικη ποικιλία ελιάς (Πηγή <https://fitoriasavaidi.gr/el/products-2/koroneiki-elia.htm>)

Η καλλιέργεια της ελιάς είναι ευρέως διαδεδομένη σε όλη την περιοχή της Μεσογείου και είναι σημαντική για την αγροτική οικονομία, την τοπική κληρονομιά και το περιβάλλον. Από τους αρχαίους χρόνους η ελιά (*Olea europaea*), ένα αειθαλές δέντρο, καλλιεργείται για το λάδι και τους καρπούς της στη λεκάνη της

Μεσογείου. Η ελιά είναι μοναδική μεταξύ των σημαντικών εμπορικών ελαιοκαλλιεργειών για πολλούς λόγους. Σήμερα κατατάσσεται στην έκτη θέση στην παγκόσμια παραγωγή φυτικών ελαίων. Λόγω της θρεπτικής του ποιότητας, το ελαιόλαδο έχει υψηλή εμπορική αξία σε σύγκριση με τα περισσότερα άλλα φυτικά έλαια. Το παρθένο ελαιόλαδο είναι το μοναδικό βρώσιμο λάδι μεγάλης παραγωγής παγκοσμίως που λαμβάνεται με μηχανικές ή φυσικές μεθόδους από τον καρπό *Olea europaea* L. Τα μοναδικά αισθητηριακά χαρακτηριστικά, οι θρεπτικές και θεραπευτικές ιδιότητες είναι οι κύριοι λόγοι για την αύξηση της κατανάλωσής του τα τελευταία χρόνια. Με ετήσια παραγωγή 300.000 τόνων, η Ελλάδα είναι ο τρίτος μεγαλύτερος παραγωγός ελαιολάδου. Η ποικιλία Κορωνέικη (*O. europaea* var. *Microcarpa alba*) θεωρείται ίσως η πιο διάσημη και πιο δημοφιλής ποικιλία. Είναι πιο ανθεκτική από άλλες ποικιλίες ελιάς και ευδοκimeί σε υψόμετρα πάνω από 1500 πόδια (500 μέτρα). Οι καρποί της είναι μικροί, αλλά με ιδιαίτερο άρωμα. Καλύπτει σχεδόν το 60% της συνολικής έκτασης της ελληνικής ελαιοκαλλιέργειας (P. Kandyliis A. V., 2011).

Το ελαιόλαδο που παράγεται από την ποικιλία Κορωνέικη είναι εξαιρετικής ποιότητας και αρώματος, χαρακτηρίζεται ως πολύ φρουτώδες με μια ελαφριά πινελιά πράσινου-μήλου, με μέτριο άρωμα φύλλων και γρασιδιού, πικρό και πικάντικο. Αν και είναι καλά ισορροπημένο, είναι επίσης στυπτικό με νότες αμύγδαλου, σύκου και φλοιού. Το ελαιόλαδο έχει μια καλά ισορροπημένη σύνθεση λιπαρών οξέων, με μικρές ποσότητες παλμιτικού οξέος, και είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένο σε ελαϊκό οξύ. Αυτό το, το καθιστά αρκετά σταθερό έναντι της αυτοοξειδωσης και κατάλληλο για την ανθρώπινη υγεία. Επιπλέον, ως αποτέλεσμα του αποδεδειγμένου ρόλου τους στην πρόληψη του

καρκίνου και των καρδιαγγειακών νοσημάτων, τα φαινορικά συστατικά της ελιάς έχουν κερδίσει μεγάλη προσοχή κατά τη διάρκεια των παρελθοντικών χρόνων. Επίσης, μοναδικό στο παρθένο ελαιόλαδο είναι το χαρακτηριστικό του άρωμα. Αυτό προκύπτει από το σχηματισμό πτητικών ενώσεων, δηλαδή αλδεϋδών και αλκοολών έξι ατόμων άνθρακα, οι οποίες ενεργοποιούνται όταν οι ελιές συνθλίβονται κατά τη διαδικασία της ελαιοποίησης. Η βιοχημεία της ελιάς είναι επίσης μοναδική. Η *Olea europaea* είναι ένα από τα λίγα είδη που μπορούν να συνθέσουν τόσο πολυόλες (μαννιτόλη) όσο και ολιγοσακχαρίτες (ραφινόζη και σταχυόζη) ως τελικά προϊόντα της φωτοσύνθεσης. Αυτοί οι υδατάνθρακες, μαζί με τη σακχαρόζη, μπορούν να εξαχθούν από τα φύλλα στους καρπούς για να καλύψουν τις μεταβολικές ανάγκες των κυττάρων και να λειτουργήσουν ως πρόδρομες ουσίες για την παραγωγή ελαίου. Η συνολική ποιότητα των επιτραπέζιων ελιών και του ελαιολάδου επηρεάζεται από το στάδιο ωρίμανσης του καρπού. Η ωρίμανση του καρπού είναι ένας συνδυασμός φυσιολογικών και βιοχημικών αλλαγών που επηρεάζονται από διάφορες περιβαλλοντικές και καλλιεργητικές συνθήκες, ακόμη και αν τα περισσότερα γεγονότα είναι υπό αυστηρό γενετικό έλεγχο. Το άρωμα του παρθένου ελαιολάδου (VOO) χαρακτηρίζεται από διάφορες πτητικές ενώσεις που περιλαμβάνουν καρβονυλικές ενώσεις, αλκοόλες, εστέρες και υδρογονάνθρακες (Esposito Sonia, 2009).

Οι ουσίες C₆ και C₅, ειδικά οι C₆ γραμμικές ακόρεστες και κορεσμένες αλδεϋδες και αλκοόλες, αντιπροσωπεύουν το πιο σημαντικό κλάσμα των πτητικών ενώσεων. Επίσης, από ποσοτική άποψη, μεγάλες ποσότητες αυτών των ενώσεων βρίσκονται γενικά σε υψηλής ποιότητας VOO (Angerosa F. S., 2004).

Οι πτητικές αλδεϋδες και οι αλκοόλες C₆ και C₅ παράγονται κατά τη μηχανική εκχύλιση του ελαίου από το μονοπάτι της λιποξυγενάσης (LOX) χρησιμοποιώντας τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα ως υπόστρωμα. Σε αυτό το μονοπάτι οι τελικές τους συγκεντρώσεις οφείλονται στο επίπεδο δραστηριότητας κάθε εμπλεκόμενου ενζύμου (Angerosa F. S., 2004). Αυτές είναι οι υπεύθυνες ενώσεις για την «πράσινη γεύση» του παρθένου ελαιολάδου (VOO), ενώ οι εστέρες σχετίζονται κυρίως με την «λουλουδάτη» αισθητηριακή νότα (Esposito Sonia, 2009).

Τα κορυφαία ποιότητας παρθένα ελαιόλαδα (VOO) γενικά χαρακτηρίζονται από τις ιδιαίτερες οργανοληπτικές τους ιδιότητες, αλλά αυτό επηρεάζεται έντονα από τις συνθήκες λειτουργίας της διαδικασίας μηχανικής εξαγωγής του ελαίου (VOO) (Angerosa F. S., 2004). Αρκετές εργασίες δείχνουν την αυστηρή επίδραση ορισμένων τεχνολογικών παραμέτρων που υιοθετήθηκαν κατά τη σύνθλιψη της ελιάς, τη μάλαξη

της πάστας και τη δημιουργία των πτητικών κλασμάτων παρθένου ελαιολάδου (VOO). Η διάρκεια και ειδικότερα η θερμοκρασία της μάλαξης επηρεάζουν την πτητική σύνθεση του VOO ως προς τις απόλυτες τιμές κάθε ομάδας πτητικών ενώσεων που παράγονται από την οδό LOX (Esposito Sonia, 2009). Η πτητική σύνθεση του ελαιολάδου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως τα επίπεδα και η δραστηριότητα των ενζύμων που εμπλέκονται στα διάφορα μονοπάτια (Franca, 2002) τα οποία προσδιορίζονται γενετικά (A. Runcio, 2008), τον κύκλο ωρίμανσης του καρπού, τον εξοπλισμό επεξεργασίας (Luciano Di Giovacchino, 2001), τη μέθοδο εκχύλισης και τις συνθήκες αποθήκευσης (Βεκιάρη, Παπαδοπούλου, & Κιριτσάκης, 2007), το κλίμα και τον τύπο του εδάφους (A. Ranalli, 2000), κ.λπ. Ωστόσο, οι επιδράσεις αυτών των παραμέτρων στο προφίλ των ενώσεων που σχετίζονται με το άρωμα είναι ακόμα διαφορούμενες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΓΚΟΜΙΔΗΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η ποιότητα του ελαιολάδου μπορεί να οριστεί με διάφορους τρόπους, αλλά η αισθητηριακή αντίληψη των καταναλωτών για τη γεύση είναι ο απόλυτα καθοριστικός παράγοντας. Σε μεγάλο βαθμό, το εύρος των πτητικών ενώσεων που υπάρχουν στο έλαιο καθορίζει το άρωμα. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να κατανοήσουμε τον σχηματισμό αυτών των πτητικών ενώσεων και να προωθήσουμε ορισμένα ευνοϊκά γευστικά χαρακτηριστικά στο ελαιόλαδο (C.M. Kalua, 2007).

Η προσεκτική διαχείριση των τεχνολογικών παραμέτρων, όπως ο χρόνος, η θερμοκρασία, το οξυγόνο και τα πρόσθετα όπως το χλωριούχο νάτριο, ταλκ και νερό κατά τη διάρκεια της πιο σημαντικής φάσης της διαδικασίας, δηλαδή τα στάδια σύνθλιψης και μάλαξης, έχει σημαντικό αντίκτυπο στη βελτίωση των μεθόδων επεξεργασίας για την απόκτηση προτύπων υψηλής ποιότητας EVOO (Franca, 2002), (Antonia Tamborrino, 2023).

2.1 Μέθοδοι συγκομιδής

Στις μέρες μας η συγκομιδή της ελιάς γίνεται μηχανικά και σπανιότερα συλλέγονται οι ελιές με το χέρι από το δέντρο. Ωστόσο, σε ορισμένες ελαιοπαραγωγικές περιοχές οι ελιές συλλέγονται από το έδαφος με τη χρήση πινέλων και αναρροφητηρίων σε τακτά χρονικά διαστήματα μέχρι το τέλος της άνοιξης. Μια σημαντική αύξηση των πτητικών αλκοολών και των καρβονυλικών ενώσεων με δυσάρεστο άρωμα και εμφάνιση τυπικού ελαττώματος, που θυμίζει «μουχλιασμένες» και «γήινες» γεύσεις ταυτόχρονα, μπορεί να θεωρηθεί ως συνέπεια του παρατεταμένου χρόνου επαφής των καρπών με το έδαφος (Franca Angerosa, 2004).

2.2 Αποθήκευση καρπών ελιάς

Η αποθήκευση της ελιάς σε ακατάλληλες συνθήκες, σε σακιά ή σε σωρούς, έχει αρνητικές επιπτώσεις στην οργανοληπτική ποιότητα των ελαίων που προκύπτουν. Η παραγωγή διαφορετικών μεταβολιτών, ανάλογα με τον τύπο των μικροοργανισμών από το περιβάλλον των οποίων η ανάπτυξη προάγεται από τη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται στο σωρό και τον βαθμό υγρασίας, προκαλεί διαφορετικά αισθητηριακά ελαττώματα, που αποδεικνύονται καλύτερα από την εξασθένηση των θετικών

αντιλήψεων που σχετίζονται με τη μείωση των συγκεντρώσεων των ενώσεων από το μονοπάτι της LOX.

Τα πρώτα γένη *Clostridia* και *Pseudomonas* αναπτύσσονται παράγοντας διακλαδισμένες αλδεΐδες, διακλαδισμένες αλκοόλες και τα αντίστοιχα οξέα τους εκ των οποίων οι συγκεντρώσεις σε λίγες μέρες ξεπερνούν το κατώφλι για την αντίληψη του ελαττώματος. Ωστόσο, μερικές φορές, ειδικά εάν η θερμοκρασία είναι σχετικά υψηλή, μπορεί να επέλθει σημαντική ανάπτυξη ζυμομυκήτων με παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων αιθανόλης και οξικού αιθυλεστέρα και την εμφάνιση του ελαττώματος του «ξυδιού». Η πιθανή παρουσία του *Acetobacter* ευθύνεται για το ελάττωμα του «ξυδιού» λόγω της παραγωγής οξικού οξέος (Franca Angerosa, 2004). Από την άλλη πλευρά, εάν η αποθήκευση των καρπών διαρκέσει αρκετές ημέρες, μπορεί να αναπτυχθεί μούχλα, η οποία ανήκει στα γένη *Penicillium* και *Aspergillus*, των οποίων τα ένζυμα παρεμβαίνουν σε εκείνα του καρπού της ελιάς που εμπλέκεται στο μονοπάτι LOX προκαλώντας μείωση των C₆ ενώσεων της παραγωγής του καρπού της ελιάς και σχηματισμό ενώσεων C₈, κοινών μεταβολιτών της οδού LOX.

Οι θερμοκρασίες αποθήκευσης στους περίπου 5°C θα μπορούσαν να μειώσουν σημαντικά την ανάπτυξη μυκήτων, έτσι ώστε οι ελιές να μπορούν να αποθηκευτούν για τουλάχιστον 30 ημέρες χωρίς μεγάλες αλλαγές στην αισθητηριακή ποιότητα του προκύπτοντος λαδιού (Franca Angerosa).

2.3 Πλύσιμο καρπών

Το πλύσιμο των καρπών συνιστάται πάντα από τους τεχνολόγους και είναι ιδιαίτερα σημαντικό όταν οι ελιές, μετά από αρκετές βροχερές μέρες, μπορεί να ραντιστούν με λάσπη ή να κρατήσουν λίγο χώμα.

Μέχρι σήμερα, ωστόσο, το πλύσιμο με ζεστό νερό των καρπών της ελιάς, πριν από την άλεση, μεταβάλλει το πτητικό προφίλ αρώματος των παρθένων ελαιόλαδων. Γενικά οι κύριες αλλαγές αφορούν τη μείωση της περιεκτικότητας σε C₆ αλδεΐδες και C₅ ενώσεις, πιθανώς λόγω μερικής απενεργοποίησης του συστήματος ενζύμων λιποξυγενάσης/υδροϋπεροξειδίου λύασης, ενώ οι C₆ αλκοόλες και οι εστέρες διατηρούν σταθερή τη συγκέντρωσή τους υποδηλώνοντας ότι οι δραστηριότητες των ADH και AAT επηρεάζονται ελαφρά από τις θερμικές επεξεργασίες (Franca Angerosa, 2004).

2.4 Σύνθλιψη

Σχεδόν όλες οι πτητικές ενώσεις μίας καλής ποιότητας ελαιόλαδου δημιουργούνται τη στιγμή της διάσπασης του ελαιόκαρπου και κατά το στάδιο της μάλαξης, επομένως η αποτελεσματικότητα της σύνθλιψης παίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή τους. Η χρήση θραυστήρων σφυρόμυλου, που καθορίζει μια πιο «βίατη» άλεση της ελαιόπαστας προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας και μείωση της δραστηριότητας του υδροϋπεροξειδίου λυάσης, έχοντας ως συνέπεια την παραγωγή ελαίων που χαρακτηρίζονται από μικρότερη ποσότητα πτητικών ενώσεων, ιδιαίτερα τη *trans*-3-εξεν-1-όλη, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση των ίδιων ενώσεων σε έλαια που λαμβάνονται με το ίδιο διάγραμμα επεξεργασίας εκτός από τη σύνθλιψη που πραγματοποιείται μέσω ενός πετρόμυλου. Τα τελευταία χρόνια έχει κατασκευαστεί μια νέα γενιά συνεχών θραυστήρων. Σε αυτό το πλαίσιο, η χρήση νέων θραυστήρων, όπως ο σπαστήρας με λεπίδες, βελτιώνει τη συγκέντρωση πτητικών ενώσεων, ειδικά των εστέρων εξανάλης, *trans*-2-εξανάλης και άλλων C₆ ενώσεων, με επακόλουθη αύξηση της έντασης του γρασιδιού και των λουλουδιών (Franca Angerosa).

Προσφάτως, έχουν πραγματοποιηθεί πολλές τεχνολογικές ερευνητικές μελέτες, εισάγοντας νέες καινοτομίες στη διαδικασία μηχανικής εκχύλισης σε μια προσπάθεια να ελεγχθεί η κύρια ενζυματική δραστηριότητα ενδογενών ενζύμων (Marco Nardella) (Alessandro Leone, 2014). Όλα τα πειράματα αναπτύχθηκαν για τη βελτίωση της συνένωσης των σταγονιδίων ελαίου με σκοπό την αύξηση της απόδοσης του, για την πρόληψη της οξειδωσης των φαινολικών κλασμάτων κυρίως λόγω της πολυφαινολοξειδάσης (PPO) και της υπεροξειδάσης (POD) και για την επίτευξη του σχηματισμού υψηλού επιπέδου πτητικών ενώσεων που προκαλείται από τη λιποξυγενάση. Στη συνεχή εξέλιξη της βιομηχανίας ελαιολάδου, η προσθήκη τεχνολογιών παραγόντων έφερε περαιτέρω εξελίξεις και αποτέλεσε αντικείμενο αρκετών μελετών. Ορισμένες μελέτες επικεντρώθηκαν στη χρήση του ταλκ (Castro, 2015) (Martín, 2013), ένα φυσικό βοήθημα που επιτρέπεται επίσης από την Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ), καθώς δεν έχουν βρεθεί χημικές και βιοχημικές αλλοιώσεις στη διαδικασία μηχανικής εκχύλισης που προκαλούνται από την προσθήκη ταλκ, διατηρώντας έτσι τον ορισμό του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου (EVOO) ως φυσικού ελαίου που εξάγεται μόνο με φυσική και μηχανική τεχνολογία (Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, Κανονισμός του Συμβουλίου (ΕΚ) αριθ. 1513). Ωστόσο, άλλοι συγγραφείς έχουν διαφορετικές απόψεις σχετικά με την επίδραση αυτού του

συνεπικουρικού στη φυσικοχημική σύνθεση του VOO, δείχνοντας βελτίωση στις παραμέτρους ποιότητας (Marco Nardella). Ο ρόλος του ταλκ συνδέεται με την αύξηση της απόδοσης λαδιού, κυρίως όταν η διαδικασία εκχύλισης πραγματοποιείται με «δύσκολους καρπούς» όπως υπερποτισμένες ή/και υπερώριμες ελιές. Το ταλκ μπορεί να παρεμβαίνει στην περιεκτικότητα σε νερό της πάστας ελιάς κατά το στάδιο της μάλαξης και να προάγει τη διάσπαση των γαλακτωμάτων λαδιού σε νερό (Giacomo Squeo, 2020). Η χρήση εναλλακτικών παραγόντων έναντι του ταλκ δεν επιτρέπεται στην ΕΕ στη διαδικασία μηχανικής εκχύλισης ελαιολάδου, συμπεριλαμβανομένης επίσης της προσθήκης ενζύμων κατά τη ζύμωση της πάστας ελιάς που έρχεται σε αντίθεση με τον ορισμό της κατηγορίας έξτρα ή παρθένου ελαιολάδου (OJEC, 2001) Κατά τη διάρκεια μιας εργαστηριακής κλίμακας βελτιστοποίησης της εκχύλισης ελαιολάδου, τόσο η προσθήκη ταλκ όσο και ενζύμων βρέθηκε να έχουν θετικό αντίκτυπο στην απόδοση ελαίου (Fátima Peres, 2016).

2.5 Μάλαξη

Ο ρόλος του ταλκ συνδέεται με την απόδοση αυτής της φυσικής δραστηριότητας, η οποία βελτιώνει το τελικό στάδιο διαχωρισμού της ελαιώδους φάσης, σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με τη συγκέντρωση του παράγοντα, το στάδιο ωρίμανσης και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των πρώτων υλών και τις παραμέτρους μάλαξης όπως ο χρόνος και η θερμοκρασία (Castro, 2009). Ο χρόνος και η θερμοκρασία της μάλαξης επηρεάζουν το πτητικό προφίλ και συνεπώς τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των ελαίων που προκύπτουν.

Η αύξηση των αλκοολών και των ενώσεων C₆ και C₅ καρβονυλίου, ειδικά της εξανάλης, η οποία, λόγω του χαμηλού ορίου οσμής της αποτελεί σημαντικό παράγοντα του αρώματος του ελαιολάδου, είναι η κύρια απόδειξη της επίδρασης του χρόνου μάλαξης, ενώ οι υψηλές θερμοκρασίες μάλαξης προάγουν την μείωση της *trans*-2-εξεν-1-όλη, που θεωρείται από ορισμένους συγγραφείς ότι προκαλεί οσμή που δεν είναι απολύτως ευχάριστη. Επιπλέον, οι υψηλές θερμοκρασίες στο στάδιο της μάλαξης καθιστούν ενεργό το μονοπάτι μετατροπής αμινοξέων με την παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων 2-μεθυλοβουτανάλης και 3-μεθυλοβουτανάλης, αλλά χωρίς συσσώρευση αντίστοιχων αλκοολών, που συσχετίζεται με το ελάττωμα «φουσκωμένο» (Angerosa F. S., 2004).

Η αισθητηριακή ανάλυση υπογραμμίζει την αποδυνάμωση των τυπικών «πράσινων» χαρακτηριστικών με την παράταση του χρόνου μάλαξης και όλων των αισθητηριακών νοτών με υψηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της μάλαξης. Επιπλέον, και στις δύο συνθήκες παρατηρείται μείωση της αντίληψης του «πικρού» λόγω των απωλειών των φαινολών.

Η LOX δεν είναι η μόνη οξειδοαναγωγή που είναι ενεργή στις πάστες ελιάς κατά τη διάρκεια της μάλαξης. Στην πραγματικότητα, η υπεροξειδάση και η πολυφαινολοοξειδάση ενεργοποιούνται κατά τη σύνθλιψη και οξειδώνουν τις φαινολικές ενώσεις κατά τη μάλαξη μειώνοντας τις συγκεντρώσεις τους στις πάστες και στα έλαια. Για το λόγο αυτό τα τελευταία 10 χρόνια πραγματοποιήθηκαν αρκετές εργασίες για τον επιλεκτικό έλεγχο των ενδογενών οξειδοαναγωγών στις πάστες κατά τη διάρκεια αυτής της τεχνολογικής διαδικασίας. Η χρήση αδρανούς αερίου (N₂) για την απομάκρυνση του οξυγόνου κατά τη διάρκεια της μάλαξης όχι μόνο μειώνει την οξειδωτική αποικοδόμηση των φαινολικών αντιοξειδωτικών αλλά, ταυτόχρονα, ελάχιστα τροποποιεί την πτητική σύνθεση του ελαίου (Angerosa F. S., 2004).

2.6 Σύστημα διαχωρισμού

Το τελικό πτητικό προφίλ επηρεάζεται επίσης από το σύστημα που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του ελαίου. Τα πιο διαδεδομένα συστήματα για τον διαχωρισμό του ελαίου από τις πάστες ελιάς είναι οι μέθοδοι φυγοκέντρισης και συμπίεσης. Οι απώλειες σε πτητικές ενώσεις εξαρτώνται από τις αλληλεπιδράσεις αφενός, μεταξύ ελαίου και στερεών και, αφετέρου, ελαίου και απόνερων που μειώνονται στο ελάχιστο όταν υιοθετείται η παραδοσιακή μονάδα συμπίεσης. Πρέπει όμως να υπογραμμιστεί ότι για την παραγωγή ελαιόλαδων υψηλής ποιότητας, το ελαιουργείο πρέπει να δουλεύει καρπούς της ίδιας καλής ποιότητας και με συνεχή τρόπο ώστε να αποτρέπονται πιθανές ζυμώσεις ή/και φαινόμενα υποβάθμισης των υπολειμμάτων του πολτού και των νερών στα φίλτρα, που θα μπορούσαν να προκαλέσουν το ελάττωμα που ονομάζεται «πιεστικό ματ».

Η προσθήκη ζεστού νερού για την αραίωση των ελαιοπολτών που πρόκειται να εκχυλιστούν μέσω των τριφασικών διαχωριστήρων μπορεί να εξηγήσει τη μείωση των C₆ αλκοολών, εξαν-1-όλης και *trans*-2-εξεν-1-όλης σε σχέση με έλαια που διαχωρίζονται με πίεση. Η απώλεια σε πτητικές ενώσεις και, ειδικά σε φαινολικές ουσίες, έχει ξεπεραστεί με την υιοθέτηση αποχετεύσεων ικανών να διαχωρίζουν την

ελαιώδη φάση από τις μαλακές πάστες χωρίς να απαιτείται προσθήκη ζεστού νερού (Angerosa F. S., 2004).

2.7 Αποθήκευση ελαιολάδου

Το προφίλ του ελαιολάδου αλλάζει κατά την αποθήκευσή του λόγω της ταυτόχρονης δραστηκής μείωσης των ενώσεων από το μονοπάτι LOX και του νεοσχηματισμού ορισμένων πτητικών ενώσεων υπεύθυνων για ορισμένα κοινά ελαττώματα γνωστά ως «ταγγό», «αγγούρι» και «λασπώδες ιζήμα». Οι νεοσύστατες πτητικές ενώσεις προκύπτουν από τον κατακερματισμό άοσμων και άγευστων υδροϋπεροξειδίων. Παράγονται μέσω ελευθέρων ριζών από τη διαδικασία οξειδωσης των λιπιδίων, που προάγεται από διάφορους παράγοντες όπως το φως, η θερμοκρασία, τα μέταλλα, οι χρωστικές, η σύνθεση ακόρεστων λιπαρών οξέων, η ποσότητα και το είδος των φυσικών αντιοξειδωτικών και η ποσότητα στερολών.

Την πιο σημαντική συνεισφορά στο άρωμα έχουν, λόγω των χαμηλών ορίων οσμής τους, οι ακόρεστες αλδεΐδες των οποίων η συγκέντρωση αυξάνεται με την παράταση του χρόνου αποθήκευσης, αλλά και άλλες ενώσεις που συγκαταλέγονται στις κορεσμένες αλδεΐδες, κετόνες, οξέα, αλκοόλες, υδρογονάνθρακες, φουράνια και εστέρες συμβάλλουν στον πλήρη χαρακτηρισμό του ελαίου.

Μεταξύ των κορεσμένων αλδεϋδών, η συγκέντρωση της εξανάλης αυξάνεται παράλληλα με τη διαδικασία οξειδωσης, αλλά δεν μπορεί να θεωρηθεί χρήσιμος δείκτης οξειδωσης καθώς υπάρχει επίσης στο άρωμα των υψηλής ποιότητας παρθένων ελαιόλαδων.

Τέλος, η παρουσία του ιζήματος ως αποτέλεσμα της αφιλτράριστης απόχυσης ελαιολάδου κατά την αποθήκευσή του μπορεί να καθορίσει, υπό κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας, την παραγωγή δυσάρεστων ενώσεων που ευθύνονται για το τυπικό ελάττωμα του «λασπώδους ιζήματος» λόγω της ζύμωσης που παράγει ενώσεις, πιθανώς βουτυρικού οξέος (Angerosa F. S., 2004).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

Οι πτητικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά την επεξεργασία του καρπού της ελιάς συμβάλλουν σε μια συνδυασμένη αίσθηση οσμής και γεύσης. Η αξιολόγηση της αισθητηριακής ποιότητας των παρθένων ελαιόλαδων περιλαμβάνει την αντίληψη τόσο των θετικών όσο και των αρνητικών αισθητηριακών ιδιοτήτων, με την αξιολόγηση των αισθητηριακών ελαττωμάτων που χρησιμοποιείται για την ταξινόμηση των ελαίων σε διάφορες ποιότητες.

Το IOC παρέχει ορισμένα πρότυπα αναφοράς για την αξιολόγηση της αισθητικής ποιότητας του παρθένου ελαιολάδου. Ωστόσο, υπάρχουν ορισμένοι περιορισμοί στο εύρος και τη σταθερότητά τους (F Angerosa, 2000).

Ένα ειδικό λεξιλόγιο έχει αναπτυχθεί για τις αισθητηριακές περιγραφές του παρθένου ελαιολάδου (IOC, 1987). Τα θετικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του παρθένου ελαιολάδου εξηγούνται παρακάτω.

- *Φρουτώδεις*: η βασική θετική ιδιότητα του παρθένου ελαιολάδου, χαρακτηριστικό του ελαίου από υγιείς, φρέσκους καρπούς, ώριμους ή άγουρους. Το άρωμα του ελαίου από άγουρες ελιές χαρακτηρίζεται γενικά από φυλλώδεις ιδιότητες ενώ το παρθένο ελαιόλαδο από ώριμα φρούτα χαρακτηρίζεται από αρωματικές γεύσεις (IOC, 1987).
- *Πικρό*: η πρωταρχική γεύση που παράγεται από αραιά υδατικά διαλύματα διαφόρων ουσιών όπως η κινίνη, η καφεΐνη και πολλά αλκαλοειδή. Είναι η χαρακτηριστική γεύση του ελαιολάδου από ελιές που είναι πράσινες ή παίρνουν χρώμα (IOC, 1987). Αν και δεν συμβάλλει στην πικρή γεύση, η εμφάνιση της 1-πεντεν-3-όνης συσχετίζεται θετικά με την πικρή γεύση, ενώ η *cis*-3-εξεν-1-όλη και η εξανάλη συσχετίζονται αρνητικά (F Angerosa, 2000).
- *Πικάντικο*: η αίσθηση που χαρακτηρίζει τα έλαια που παράγονται στην αρχή του καλλιεργητικού έτους, κυρίως από ελιές που είναι άγουρες (IOC, 1987). Μια πτητική ένωση που συσχετίζεται θετικά με το πικάντικο είναι η 1-πεντεν-3-όνη ενώ η *trans*-2-εξενάλη και η εξανάλη συσχετίζονται αρνητικά (F Angerosa, 2000).

Η οργανοληπτική ποιότητα του ελαιολάδου τροποποιείται λόγω της παρουσίας ελαττωμάτων. Τα κοινά ελαττώματα περιγράφονται χρησιμοποιώντας το παρακάτω λεξιλόγιο.

- *Μπαγιάτικο*: χαρακτηριστική γεύση λαδιού από ελιές που αποθηκεύονται σε σωρούς αξιοσημείωτου πάχους ή σε σακιά για μεγάλες περιόδους πριν από την εκχύλιση και υποβάλλονται σε προχωρημένο στάδιο αναερόβιας ζύμωσης. Αυτό είναι ένα κοινό ελάττωμα, ειδικά με μικρές μονάδες επεξεργασίας που δεν διαθέτουν επαρκή χώρο αποθήκευσης καρπών (M.T. Morales, 2005).
- *Μουχλιασμένο*: χαρακτηριστική γεύση ελαίων από καρπούς επιμολυσμένους με μεγάλο αριθμό μυκήτων και ζυμών ως αποτέλεσμα αποθήκευσης σε χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή υγρασία. Οι μύκητες έχουν την ικανότητα να οξειδώνουν τα ελεύθερα λιπαρά οξέα σε πτητικές ενώσεις όπως η 2-επτανόνη και η 2-εννεανόνη. Από την άλλη πλευρά, οι ζύμες μειώνουν εύκολα τις καρβονυλικές ενώσεις (M.T. Morales, 2005). Το μουχλιασμένο λάδι έχει χαμηλή συγκέντρωση *trans*-2-εξενάλης και περιέχει πτητικές ενώσεις που δεν υπάρχουν στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, όπως πτητικές ενώσεις C₈ και λιπαρά οξέα βραχείας αλυσίδας ανθράκων (M.T. Morales, 2005).
- *Λασπώδες ίζημα*: χαρακτηριστική γεύση λαδιού που έχει μείνει σε επαφή με το ίζημα για μεγάλο χρονικό διάστημα (F Angerosa, 2000).
- *Οίνο/ξύδι*: μια γεύση που οφείλεται κυρίως στη διαδικασία ζύμωσης στις ελιές, που οδηγεί στο σχηματισμό οξικού οξέος, οξικού αιθυλεστέρα και αιθανόλης. Είναι μια γεύση που θυμίζει κρασί ή ξύδι (F Angerosa, 2000) (M.T. Morales, 2005).
- *Μεταλλικό*: μια γεύση που θυμίζει μέταλλο και εμφανίζεται σε λάδι που έχει παρατεταμένη επαφή με μεταλλικές επιφάνειες κατά τη σύνθλιψη, ανάμιξη, συμπίεση ή αποθήκευση (F Angerosa, 2000). Η 1-πεντεν-3-όνη έχει προταθεί ως χρήσιμος δείκτης μεταλλικής αλλοίωσης γεύσης (Venkateshwarlu et al., 2004).
- *Ταγγό*: μια γεύση ελαίων που έχουν υποστεί οξείδωση. Οι κύριοι συνεισφέροντες είναι οι ακόρεστες αλδεΐδες (F Angerosa, 2000).

Οι αντιληπτές αισθητηριακές ιδιότητες συνήθως προκύπτουν από την επίδραση και την αλληλεπίδραση πολλών πτητικών ενώσεων, παρά από τη δράση μιας μεμονωμένης ένωσης. Έχουν εντοπιστεί και ποσοτικοποιηθεί αρκετές πτητικές ενώσεις που συμβάλλουν στο άρωμα του παρθένου ελαιολάδου (F Angerosa, 2000). Αναφέρεται ο αισθητηριακός ρόλος για τη *cis*-4-επτενάλη, η οποία ενισχύει την επίδραση της 1-

πεντεν-3-όνης στην ανάπτυξη μεταλλικού ελαττώματος και επίσης ενισχύει την ανάπτυξη ελαττώματος ψαριού με *trans*, *cis*-2,6-εννεαδιενάλης. Ωστόσο, η παρουσία *cis*-4-επτενάλης, απουσία *trans*, *cis*-2, 6-εννεαδιενάλης, ελαχιστοποιεί την ένταση της οσμής ψαριού (Venkateshwarlu et al., 2004).

3.1 Αντίληψη οσμής

Η ελάχιστη συγκέντρωση μιας ένωσης που μπορεί να προκαλέσει μια οσφρητική απόκριση είναι η τιμή κατωφλίου οσμής της ένωσης. Οι τιμές κατωφλίου οσμής προσδιορίζονται με τη διάλυση της ουσίας σε μια επιλεγμένη μήτρα και, στη συνέχεια, τον εντοπισμό της ελάχιστης συγκέντρωσης που είναι αξιόπιστα ανιχνεύσιμη σε ένα οργανοληπτικό πάνελ. Έχουν εντοπιστεί περισσότερες από 120 πτητικές ενώσεις που συμβάλλουν τόσο θετικά όσο και αρνητικά στις αισθητηριακές ιδιότητες του ελαιολάδου (Ramón Aparicio, 2002).

Η σύγκριση των ορίων οσμής είναι δύσκολη, καθώς μπορεί να αναφέρονται διαφορετικές τιμές για την ίδια πτητική ένωση. Οι διακυμάνσεις στην τιμή του κατωφλίου οσμής μπορούν να αποδοθούν σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, ιδιαίτερα σε παραλλαγές της μήτρας του δείγματος. Οι τιμές κατωφλίου οσμής έχουν προσδιοριστεί σε αποσμημένο εξευγενισμένο ηλιέλαιο (Songul Kesen, 2013), εξευγενισμένο φυτικό έλαιο (Ramón Aparicio, 2002), παραφινέλαιο (C.M. Kalua, 2005) και σε εξευγενισμένο αποσμημένο ελαιόλαδο (M.T. Morales, 2005). Σε ορισμένες περιπτώσεις, οι πτητικές ενώσεις αραιώνονται σε νερό ή παραφινέλαιο, ανάλογα με τη διαλυτότητα, πριν από τον προσδιορισμό του ορίου οσμής (Pierre Hourant, 2000). Η παρουσία υδατανθράκων, πρωτεϊνών και άλλων δευτερευόντων συστατικών στο ελαιόλαδο μπορεί να μειώσει την ένταση του αρώματος μέσω της προσρόφησης, της δέσμευσης και του σχηματισμού διαμοριακών συμπλεγμάτων (D M Jung 1, 2000). Περαιτέρω περιπλοκή της σύγκρισης των ορίων οσμής είναι η δυσκολία, που σημειώθηκε από την (F Angerosa, 2000), στην εναρμόνιση των αισθητηριακών ορισμών στα πάνελ αισθητηριακής αξιολόγησης, ακόμη και όταν χρησιμοποιείται το ίδιο λεξιλόγιο. Για παράδειγμα, ο αισθητηριακός χαρακτηρισμός της εξάνολης καταδεικνύει ότι υπάρχουν διαφορετικές, και σε ορισμένες περιπτώσεις αντιφατικές, αισθητηριακές περιγραφές για την ίδια πτητική ένωση.

Παρά τις δυσκολίες που σχετίζονται με τη μέτρηση, μπορούν να εντοπιστούν αρκετοί παράγοντες που συμβάλλουν στην τιμή κατωφλίου οσμής. Το κατώφλι οσμής

εξαρτάται από παράγοντες που επηρεάζουν την ευκολία αλληλεπίδρασης του μορίου με τους οσφρητικούς υποδοχείς και αυτή η αλληλεπίδραση μπορεί να επηρεαστεί από παράγοντες όπως το μήκος της αλυσίδας και η στερεοχημεία της πτητικής ένωσης, καθώς και από εξωτερικούς παράγοντες, όπως τα αποτελέσματα της μήτρας (Franca, 2002). Τα *cis*-ισομερή των πτητικών ενώσεων στο ελαιόλαδο εμφανίζουν σημαντικά χαμηλότερα όρια οσμής, για παράδειγμα *cis*- και *trans*-2-εννεανάλης και *trans, cis*-2,4-δεκαδιενάλης και *trans, trans*-2,4-δεκαδιενάλης.

Στο ελαιόλαδο, οι σχέσεις μεταξύ αρώματος και πτητικών ενώσεων έχουν τονίσει τον ρόλο των ενώσεων C₅ έως C₉. Οι πιο άφθονες ενώσεις που συμβάλλουν ευνοϊκά στο άρωμα του παρθένου ελαιολάδου είναι οι C₆ αλδεΐδες και οι αλκοόλες, που σχετίζονται με τη γλυκύτητα. Οι αλδεΐδες και οι αλκοόλες C₅ συμβάλλουν επίσης στις θετικές ιδιότητες του ελαιολάδου, παρέχοντας πικάντικες αισθήσεις και συσχετίζονται με το πικρό. Μικρές ποσότητες C₅ κετονών, διμερών πεντενίων ή μονοτερπενίων επηρεάζουν το άρωμα (Jean-François Cavalli, 2004). Οι περισσότερες από τις μικρότερες κετόνες, με πέντε έως επτά άτομα άνθρακα, συνδέονται με θετικά αισθητήρια χαρακτηριστικά. Οι εστέρες συνδέονται κυρίως με το θετικό φρουτώδες άρωμα του ελαιολάδου, εκτός από τον βουτανοϊκό 2-μεθυλοπροπυλεστέρα, ο οποίος συνδέεται με τη δυσάρεστη μυρωδιά κρασιού. Ο τελευταίος μπορεί να προκύψει από την εστεροποίηση του βουτανοϊκού οξέος, από τη ζύμωση του καρπού της ελιάς, από μεθυλο-διακλαδισμένες αλκοόλες από λευκίνη και βαλίνη. Τα καρβοξυλικά οξέα συνδέονται με όξινες και πικάντικες αισθήσεις συνώνυμες με τα οργανοληπτικά ελαττώματα στο ελαιόλαδο. Τα καρβοξυλικά οξέα με δύο ή τρία άτομα άνθρακα σχετίζονται με μικροβιακή ζύμωση και άλλα ελαττώματα χειρισμού καρπών, ενώ τα μεγαλύτερης αλυσίδας καρβοξυλικά οξέα συνδέονται με οξειδωτική τάγγιση.

Το μήκος της αλυσίδας επηρεάζει επίσης την αντίληψη της γεύσης και οι πτητικές ενώσεις με 7-12 άτομα άνθρακα συμβάλλουν σημαντικά στο άρωμα καθώς το λάδι «ωριμάζει» (Franca, 2002). Οι αλδεΐδες και οι αλκοόλες μακράς αλυσίδας χαρακτηρίζουν τα αισθητηριακά ελαττώματα που σχετίζονται με την οξείδωση κατά την αποθήκευση του λαδιού. Τα αισθητηριακά ελαττώματα που προκύπτουν από την αποθήκευση καρπών σχετίζονται με την εμφάνιση κετονών μακράς αλυσίδας με τουλάχιστον οκτώ άτομα άνθρακα. Ενώσεις με λιγότερα από τέσσερα άτομα άνθρακα δεν έχουν αναφερθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία για το άρωμα ελαιολάδου. Οι αλκοόλες και οι αλδεΐδες μικρού αριθμού άνθρακα στην αλυσίδα τους συνδέονται με καρπούς που έχουν υποστεί ζύμωση, όπου μπορεί να προκύψουν από ακατάλληλο

χειρισμό. Ο ακατάλληλος χειρισμός των καρπών μπορεί επίσης να είναι η πηγή αισθητηριακών ελαττωμάτων που προκύπτουν από την εμφάνιση μεθυλοδιακλαδισμένων αλκοολών, που σχηματίζονται μέσω της μετατροπής της λευκίνης και της βαλίνης (C.M. Kalua, 2007).

Τα κατώφλια οσμής επηρεάζονται από τον βαθμό ακορεστότητας και τον αριθμό των ατόμων εκτός του άνθρακα στην πτητική ένωση. Η σύγκριση μονοακόρεστων και κορεσμένων πτητικών ενώσεων έχει ταυτοποιήσει ένα αυξημένο όριο οσμής για τις κορεσμένες αλδεΐδες C₇, C₈ και C₁₀ και τις κετόνες C₈. Αυτό αντιστοιχεί με παρατηρήσεις που έγιναν για C₆ αλδεΐδες σε συστήματα ελαίου/νερού (A.-M. Haahr, 2000) στις οποίες η απελευθέρωση πτητικών ενώσεων έχει επίσης αποδειχθεί ότι εξαρτάται από το μήκος της αλυσίδας και τον βαθμό ακορεστότητας. Η απελευθέρωση των αλδεϋδών C₆ μειώνεται με τον αριθμό των διπλών δεσμών, ενώ η ακορεστότητα των αλδεϋδών C₉ σχεδόν δεν επηρεάζει την απελευθέρωση οσμής (A.-M. Haahr, 2000). Η εμφάνιση συζευγμένων διπλών δεσμών στη μοριακή δομή αυξάνει σημαντικά το όριο οσμής για ορισμένες ενώσεις στο ελαιόλαδο, όπως παρατηρείται μεταξύ 2,4-επταδιενάλης και επτανάλης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Η απελευθέρωση ενώσεων που επηρεάζουν τη γεύση και το άρωμα κατά την κατανάλωση είναι βασική ποιοτική παράμετρος των τροφίμων και των ποτών. Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι η αντιληπτή γεύση ενός τροφίμου διαφέρει από την οσμή του πριν από την κατάποση (A.J. Taylor, 2000). Παράγοντες όπως οι φυσικοχημικές ιδιότητες των γευστικών ενώσεων και η μάσηση του τροφίμου επηρεάζουν το οργανοληπτικό προφίλ. Τα λιπίδια αποτελούν μέρος της μήτρας πολλών προϊόντων διατροφής και τροποποιούν τις φυσικές ιδιότητες των τροφίμων, επηρεάζοντας έτσι την αίσθηση του στόματος, την εμφάνιση και τη δομή. Τα λιπίδια μπορούν επίσης να δράσουν ως πρόδρομες ενώσεις αρώματος, διαλύτες για ενώσεις γεύσης και ρυθμιστές απελευθέρωσης γεύσης (Drewnowski, 1992). Τα λιπίδια των τροφίμων έχει αναφερθεί ότι επηρεάζουν την αντίληψη της γεύσης στα τρόφιμα όσον αφορά την απελευθέρωση γεύσης αλλά και τις αλλαγές υφής (A.-M. Haahr, 2000). Η μείωση του επιπέδου του λίπους των τροφίμων συνιστάται συνεχώς από τις υγειονομικές αρχές σε μια προσπάθεια να μειωθεί η συχνότητα εμφάνισης ασθενειών που σχετίζονται με την υψηλή κατανάλωση λιπαρών (Morrissey, 1997). Ωστόσο, μια μείωση της περιεκτικότητας σε λιπαρά θα επηρεάσει την αντιληπτή γεύση και μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερη απώλεια γεύσης κατά την επεξεργασία και αποθήκευση λόγω της αύξησης της πτητικότητας των ενώσεων (A.-M. Haahr, 2000). Ένας μεγάλος αριθμός ερευνών απέδειξε ότι ορισμένες πτητικές ενώσεις σχετίζονται με έμμεσο τρόπο με τις θετικές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία, ενώ τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά μπορούν να αποδοθούν άμεσα στην ισχυρή διέγερση των ανθρώπινων αισθητηριακών υποδοχέων τόσο από πτητικές όσο και από ορισμένες μη πτητικές ενώσεις που υπάρχουν στο παρθένο ελαιόλαδο.

Οι πτητικές και μη πτητικές ενώσεις διατηρούνται από τα παρθένα ελαιόλαδα κατά τη διαδικασία μηχανικής εκχύλισης τους από τους καρπούς της ελιάς (*Olea europaea* L.). Οι μη πτητικές ενώσεις όπως οι φαινολικές ενώσεις διεγείρουν τους γευστικούς υποδοχείς και επίσης τις ελεύθερες απολήξεις του τριδύμου νεύρου προκαλώντας στο πρώτο την αντίληψη της πικρίας, στο δεύτερο την πικάντικη, στυπτικότητα και μεταλλικές ιδιότητες στο τελευταίο. Αντίθετα, οι πτητικές ενώσεις, που διεγείρουν τους οσφρητικούς υποδοχείς, είναι υπεύθυνες για το άρωμα του παρθένου ελαιολάδου (Franca Angerosa, 2004).

Στο ελαιόλαδο, οι πτητικές ενώσεις υπάρχουν και απελευθερώνονται από μόνο μία φάση. Στα γαλακτώματα μπορούν να διανεμηθούν και να απελευθερωθούν από διάφορες φάσεις: την υδατική φάση, την ελαιώδη φάση και τη διεπιφάνεια (C. Druaux, 1997). Πολλές πτητικές ενώσεις έχουν χαμηλότερη τάση ατμών στο λάδι και, επομένως, υψηλότερο όριο οσμής από ότι στα υδατικά συστήματα (Ron G. Buttery, 1973). Ο συντελεστής κατανομής μεταξύ της φάσης προϊόντος και ατμού περιγράφει την πιθανή έκταση της απελευθέρωσης γευστικών ενώσεων και τα λιπίδια επηρεάζουν τον καταμερισμό των γευστικών ενώσεων μεταξύ προϊόντος και φάσης ατμού (C. Druaux, 1997). Εκτός από τον συντελεστή κατανομής, η αντίσταση στη μεταφορά μάζας είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τον προσδιορισμό του ρυθμού με τον οποίο επιτυγχάνεται η ισορροπία και του βαθμού απελευθέρωσης της (Ron G. Buttery, 1973). Η απελευθέρωση υδρόφοβων γευστικών ενώσεων από την ελαιώδη φάση ενός τροφίμου προχωρά με χαμηλότερο ρυθμό από την υδατική φάση. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην υψηλότερη αντίσταση στη μεταφορά μάζας στο λάδι παρά στο νερό. Επιπλέον, σε γαλακτώματα ελαίου σε νερό, οι αρωματικές ενώσεις πρέπει να διαχέονται από το λάδι στην υδατική φάση πριν μπορέσουν να απελευθερωθούν από την υδατική φάση του γαλακτώματος στη φάση ατμού (A.-M. Haahr, 2000).

Οι πτητικές ενώσεις είναι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (λιγότερο από 300 Da) που εξατμίζονται εύκολα σε θερμοκρασία δωματίου. Ορισμένες πτητικές ενώσεις φτάνουν στο οσφρητικό επιθήλιο, διαλύονται στη βλέννα και μπορεί να συνδεθούν με οσφρητικούς υποδοχείς για να δώσουν μια αίσθηση οσμής (Franca, 2002). Το άρωμα του ελαιολάδου αποδίδεται σε αλδεΐδες, αλκοόλες, εστέρες, υδρογονάνθρακες, κετόνες, φουράνια και, πιθανώς, σε άλλες πτητικές ενώσεις που δεν έχουν αναγνωριστεί ακόμη.

Οι αλκοόλες, οι κετόνες και οι εστέρες, αντιπροσωπεύουν τις γλυκές και φρουτώδεις νότες στο ελαιόλαδο. Οι αιθέρες, κορεσμένοι και ακόρεστοι υδρογονάνθρακες και τα καρβοξυλικά οξέα, καθώς και δευτερεύουσες ενώσεις όπως τα παράγωγα θειοφαινίου επηρεάζουν θετικά το άρωμα του παρθένου ελαιολάδου (VOO) ακόμη και σε χαμηλή συγκέντρωση (Marco Nardella, 2023). Οι περισσότερες από αυτές τις ενώσεις είναι ενδιάμεσα/προϊόντα του μονοπατιού της λιποξυγενάσης (LOX), μιας σύνθετης σειράς αντιδράσεων που καταλύονται από συγκεκριμένα ένζυμα που απελευθερώνονται κατά τη σύνθλιψη του καρπού της ελιάς και ενεργοποιούνται από το επόμενο στάδιο μάλαξης. Αναλυτικά, μετά την άλεση των καρπών, τα τριγλυκερίδια και τα φωσφολιπίδια υδρολύονται από την ακυλο-

υδρολάση, καθιστώντας τα λιπαρά οξέα διαθέσιμα για ενζυματικό μετασχηματισμό (Lilia Zago, 2019). Οι λιποξυγενάσες (LOX) μεσολαβούν στην οξυγόνωση του λινελαϊκού και του λινολενικού οξέος για να παράγουν τα 9- και 13-υδροϋπεροξειδία τους σε ποικίλες αναλογίες, ανάλογα με τη σύνθεση σε λιπαρά οξέα των καρπών και την ενζυμική συγγένεια με τα υποστρώματα, η οποία επίσης ποικίλλει ανάλογα με τον εντοπισμό του ενζύμου στους ιστούς (Serife Cevik, 2016).

Μόνο τα 13-υδροϋπεροξειδία μετασχηματίζονται περαιτέρω μέσω μιας σειράς ενζυματικών αντιδράσεων όπου οι λυάσες υδροϋπεροξειδίου (HPL) προάγουν τη διάσπασή τους, αποδίδοντας C₆ αλδεΐδες. Οι ακόρεστες αλδεΐδες μπορεί να υποστούν ισομερισμό στην πιο σταθερή μορφή *trans*-2 αλκοολικές αφυδρογονάσες (ADH) ανάγουν τις αλδεΐδες σε αλκοόλες και τελικά παράγονται C₆ εστέρες λόγω της δραστηριότητας των αλκοολικών ακετυλοτρανσφερασών (Angerosa F. S., 2004). Οι πιο σχετικές ενώσεις που παράγονται μέσω της οδού LOX είναι η εξανάλη, η οποία ενισχύει τις γλυκές νότες, η εξαν-1-όλη, που δίνει άρωμα φρούτων, η *trans*-2-εξανάλη που προάγει το άρωμα μήλου και γκαζόν και η *trans*-2-εξεν-1-όλη που είναι θετικά συνδεδεμένη με οσμές λουλουδιών (E. Stefanoudaki, 2011). Ο σχηματισμός των C₅ πτητικών ενώσεων αποδίδεται σε έναν επιπλέον κλάδο της οδού LOX: μετά το σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων, το LOX θα καταλύσει επίσης τη διάσπασή τους δίνοντας ρίζες 1,3-πεντενίου, οι οποίες θα υποβληθούν σε μη ενζυματική ομολυτική β-διάσπαση για να σχηματίσουν μια αλλυλική ρίζα 1,3-πεντενίου που είναι χημικά διμερισμένη αποδίδοντας C₁₀ υδρογονάνθρακες (γνωστά ως διμερή πεντενίου) ή αντιδρούν με μια ρίζα υδροξυλίου για να παράγουν C₅ αλκοόλες. Τα διμερή πεντενίου συσχετίζονται θετικά με την πικρία και την οξύτητα του VOO (Marco Nardella, 2023).

4.1 Σχηματισμός πτητικών ενώσεων

Οι πτητικές ενώσεις στο ελαιόλαδο παράγονται κυρίως από την οξειδωση των λιπαρών οξέων. Είναι γενικά αποδεκτό ότι τα ενδογενή φυτικά ένζυμα, μέσω της οδού λιποξυγενάσης, είναι υπεύθυνα για τις θετικές αντιλήψεις αρώματος στο ελαιόλαδο, ενώ η χημική οξειδωση και τα εξωγενή ένζυμα, συνήθως από μικροβιακή δραστηριότητα, σχετίζονται με αισθητηριακά ελαττώματα. Τόσο η επεξεργασία όσο και η αποθήκευση των καρπών ελιάς και του λαδιού συμβάλλουν σημαντικά στη γεύση και τη συνολική ποιότητα του ελαιολάδου (Franca, 2002).

Η κατανόηση των σταδίων στα οποία σχηματίζονται οι πτητικές ενώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της πτητικής σύνθεσης του ελαιολάδου, επιτρέποντας την παραγωγή και κατανάλωση ελαίων καλύτερης ποιότητας. Η επιλογή εξαιρετικής ποιότητας καρπού ελιάς, στο βέλτιστο στάδιο ωρίμανσης και οι βέλτιστες συνθήκες επεξεργασίας είναι παράγοντες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο της διαδικασίας σχηματισμού πτητικών ενώσεων (C.M. Kalua, 2007).

Οι πτητικές ενώσεις δεν παράγονται σε σημαντικές ποσότητες κατά την ανάπτυξη του καρπού, αλλά προκύπτουν κατά το στάδιο της ωρίμανσης. Κατά τη διάρκεια της κλιμακτηριακής περιόδου οι καρποί παράγουν αιθυλένιο, προκαλώντας βιοχημικές, φυσικές και χημικές αλλαγές και μια αύξηση σε ορισμένες πρωτεϊνικές και ενζυμικές δραστηριότητες. Στις ελιές, η κλιμακτηριακή φάση αντιστοιχεί σε μια περίοδο κατά την οποία το λάδι που εξάγεται από τις δρύπες δίνει μια αυξημένη ποιότητα ελαίου που είναι πλούσιο σε αρωματικές πτητικές ενώσεις (C.M. Kalua, 2007). Οι πτητικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά την επεξεργασία του καρπού της ελιάς συμβάλλουν σε μια συνδυαστική αίσθηση οσμής και γεύσης. Η αξιολόγηση της αισθητηριακής ποιότητας των παρθένων ελαιόλαδων περιλαμβάνει την αντίληψη τόσο των ευνοϊκών όσο και των δυσμενών αισθητηριακών ιδιοτήτων, με την αξιολόγηση των αισθητηριακών ελαττωμάτων που αξιολογούνται για την ταξινόμηση των ελαίων σε διάφορες ποιότητες. Το IOC παρέχει ορισμένα πρότυπα αναφοράς για την αξιολόγηση της αισθητικής ποιότητας του παρθένου ελαιολάδου. Ωστόσο, υπάρχουν ορισμένοι περιορισμοί στο εύρος τους.

Η οδός της λιποξυγενάσης ξεκινά με την απελευθέρωση ενζύμων όταν διαταράσσονται οι ιστοί του ελαιόκαρπου. Η οδός της αντίδρασης περιλαμβάνει μια σειρά από ένζυμα που οξειδώνουν (λιποξυγενάση) και διασπούν (υδροϋπεροξειδική λύση) πολυακόρεστα λιπαρά οξέα για να δώσουν αλδεΐδες. Αυτά στη συνέχεια ανάγονται σε αλκοόλες από αφυδρογονάση αλκοόλης και εστεροποιούνται για να παράγουν εστέρες από ακυλοτρανσφεράση αλκοόλης (C.M. Kalua, 2007).

Οι τεχνολογικές μεταβλητές που χρησιμοποιούνται κατά τη διαδικασία ελαιοτριβής μπορούν να καθορίσουν την περιεκτικότητα σε φαινολικές και πτητικές ενώσεις και το προφίλ του παρθένου ελαιολάδου (VOO). Επιπλέον, οι ελιές περιέχουν ένα πολύπλοκο σύστημα ενδογενών ενζύμων. Οι συνθήκες λειτουργίας σε ένα ελαιουργείο επηρεάζουν τη δραστηριότητα αυτών των ενζύμων, τροποποιώντας με τη σειρά τους την περιεκτικότητα σε φαινόλες και πτητικές ουσίες στο ελαιόλαδο που προκύπτει (Alfonso M. Vidal, 2018). Οι συνθήκες μάλαξης μπορούν να αλλάξουν την

περιεκτικότητα σε φαινολικές και πτητικές ενώσεις στο ελαιόλαδο VOO και κατά συνέπεια τις ιδιότητες του (Alfonso M. Vidal, 2018). Δηλαδή, οι συνθήκες μάλαξης επηρεάζουν όχι μόνο την απόδοση του λαδιού αλλά και τη σύνθεση και την ποιότητα του τελικού παρθένου ελαιολάδου (VOO).

Οι φαινολικές ενώσεις συμβάλλουν στην υψηλότερη οξειδωτική σταθερότητα του VOO σε σύγκριση με άλλα βρώσιμα φυτικά έλαια. Ορισμένοι ερευνητές έχουν προτείνει ότι συμβάλλουν επίσης στα οφέλη για την υγεία της μεσογειακής διατροφής (Alfonso M. Vidal, 2018). Οι αισθητηριακές ιδιότητες του ελαιολάδου σχετίζονται επίσης στενά με τις πτητικές ενώσεις που υπάρχουν. Οι πτητικές ενώσεις είναι υπεύθυνες για ευχάριστες ιδιότητες του ελαίου, όπως πράσινο και ποώδες ή φρουτώδες (Alfonso M. Vidal, 2018). Η κύρια πτητική ένωση είναι η *τρανς*-2-εξενάλη, η οποία δίνει στο λάδι πράσινες και φρουτώδεις νότες όπως πικραμύγδαλο και μήλο (Alfonso M. Vidal, 2018).

Και άλλα μονοπάτια εμπλέκονται στην ανάπτυξη δυσάρεστων πτητικών ενώσεων στο VOO, συγκεκριμένα: ο μεταβολισμός των λιπαρών οξέων, ο οποίος παράγει γραμμικές αλκοόλες, οξέα, εστέρες και κετόνες, μετατροπή αμινοξέων σε C₄ και C₅ διακλαδισμένες αλδεΐδες, αλκοόλες και οξέα (ελάττωμα φουσκωμένου) και ζύμωση σακχάρων σε οξικό οξύ, οξικό αιθυλεστέρα και αιθυλική αλκοόλη (ελάττωμα κρασιού-ξυδιού) (Franca, 2002). Η οδός μετατροπής αμινοξέων μπορεί επίσης να ενεργοποιηθεί λόγω της επιλογής ακατάλληλων παραμέτρων μάλαξης, π.χ. μεγαλύτερης διάρκειας διεργασία και/ή υψηλότερη θερμοκρασία από τη βέλτιστη, που οδηγεί σε αυξημένη 2- και 3-μεθυλοβουτανάλη, που ευθύνεται για τις τυπικές αισθητηριακές νότες θερμαινόμενου λαδιού (Franca, 2002). Τέτοιες παράμετροι μάλαξης μπορεί επίσης να προκαλέσουν οξείδωση λιπαρών οξέων. Κατά την πρωτογενή οξείδωση, παράγονται υδροϋπεροξειδία λιπιδίων: δεν επηρεάζουν τις αισθητηριακές ιδιότητες του VOO, αλλά αντιδρούν γρήγορα με άλλα μόρια χαμηλού μοριακού βάρους για να δημιουργήσουν δευτερεύοντα προϊόντα (αλδεΐδες, κετόνες, αλκάνια, αλκένια) που είναι υπεύθυνα για το ταγγισμένο ελάττωμα, το οποίο είναι το πιο κοινό στο VOO. Ορισμένες ακόρεστες C₇ - C₁₂ αλδεΐδες (2, 4-επταδιενάλη και *trans*-2-οκτενάλη) είναι κύριας σημασίας από αυτή την άποψη (Marco Nardella, 2023).

4.2 Οξείδωση πτητικών ενώσεων

Η οξείδωση των τριγλυκεριδίων και των παραγώγων τους στο παρθένο ελαιόλαδο προκαλεί αλλαγές στις χημικές, αισθητηριακές και θρεπτικές ιδιότητες του ελαίου που επηρεάζουν την ποιότητα του λαδιού (Mohamed El Yamani, 2022). Σύμφωνα με τους κανονισμούς EEC και IOC, οι τιμές του αριθμού υπεροξειδίων, K_{232} , K_{270} και η αισθητηριακή απόδοση αξιολογούν την οξειδωτική υποβάθμιση του ελαιολάδου. Η αισθητηριακή αξιολόγηση ανιχνεύει την οξειδωτική υποβάθμιση πριν παρατηρηθούν αλλαγές σε άλλες παραμέτρους και αυτό τονίζει τη σημασία των πτητικών ενώσεων στην ανίχνευση πρώιμων σταδίων φθοράς του ελαιολάδου (Alessandro Genovese, 2015). Η οξείδωση του ελαιολάδου επηρεάζεται από εξωτερικούς παράγοντες, όπως οι συνθήκες αποθήκευσης και από τη σύνθεση του ελαίου (Kaouther Ben-Hassine A. T.-k., 2013). Ορισμένα δευτερεύοντα συστατικά στο ελαιόλαδο συμβάλλουν περισσότερο στην οξειδωτική σταθερότητα από τα κύρια συστατικά, τα τριγλυκερίδια (Dobarganes, 2002). Τα δευτερεύοντα συστατικά στο παρθένο ελαιόλαδο μπορεί να δρουν είτε ως αντιοξειδωτικά είτε ως προοξειδωτικά, και η επεξεργασία και αποθήκευση του λαδιού επηρεάζει τη σύνθεση αυτών των δευτερευόντων συστατικών και ως εκ τούτου τη σταθερότητα του λαδιού. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο τα παρθένα ελαιόλαδα, με πανομοιότυπες συνθέσεις λιπαρών οξέων, μπορούν να παρουσιάσουν διαφορές στη σταθερότητα. Για τον έλεγχο της οξείδωσης στα ελαιόλαδα, η κατανόηση των επιδράσεων των εξωτερικών παραγόντων στην οξείδωση είναι πρωταρχικής σημασίας. Η πολυπλοκότητα της κατάστασης υποδεικνύεται από καροτενοειδείς χρωστικές. Είναι αντιοξειδωτικά που αναστέλλουν έντονα τη φωτοοξείδωση του παρθένου ελαιολάδου αλλά έχουν προοξειδωτική δράση απουσία τοκοφερολών και σε υψηλές θερμοκρασίες (Eleni Psomiadou, 2002).

Οι πιο σημαντικοί εξωτερικοί παράγοντες που επηρεάζουν την οξείδωση του ελαιολάδου είναι η θερμοκρασία, το φως και η συγκέντρωση οξυγόνου. Σε υψηλές θερμοκρασίες, υπάρχει αύξηση του ρυθμού οξείδωσης αλλά μείωση της διαλυτότητας του οξυγόνου. Η συγκέντρωση των αλκόξυ ριζών αυξάνεται, σε σχέση με τις αρχικά σχηματισθείσες υπεροξυ ρίζες και οι πολυμερείς ενώσεις σχηματίζονται από τις ρίζες αλκοξυ και αλκυλίου. Σε χαμηλές ή μέτριες θερμοκρασίες, ο ρυθμός οξείδωσης είναι αργός. Τα υδροϋπεροξειδία είναι οι κύριες ενώσεις που σχηματίζονται και η συγκέντρωσή τους αυξάνεται μέχρι τα προχωρημένα στάδια οξείδωσης όταν

αποσυντίθενται σε δευτερεύουσες πτητικές ενώσεις, ιδιαίτερα σε καρβονυλικές ενώσεις που μπορεί να τροποποιήσουν το άρωμα του ελαιολάδου (Dobarganes, 2002). Η μετριαστική επίδραση του φωτός ασκείται μέσω δευτερευόντων συστατικών στο ελαιόλαδο, όπως χρωστικές, οι οποίες μπορούν να διεγερθούν ηλεκτρονικά, μέσω της απορρόφησης του φωτός και στη συνέχεια να μεταφέρουν την περίσσεια ενέργειά τους στο μόριο οξυγόνου διεγείροντάς το στην απλή κατάσταση, η οποία μπορεί να αντιδράσει εύκολα με λιπαρά οξέα (Dobarganes, 2002). Μια υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου, από την αποθήκευση του ελαιολάδου σε επαφή με τον αέρα ή το συχνό άνοιγμα των δοχείων λαδιού, οδηγεί σε ρυθμό σχηματισμού υδροϋπεροξειδίων που είναι υψηλότερος από τον ρυθμό αποσύνθεσής τους. Αυτό οδηγεί στην παραγωγή καρβοξυλικών οξέων (Dobarganes, 2002).

Από τέτοιες εκτιμήσεις, μπορεί να συναχθεί ότι οι κετόνες και οι αλδεΐδες κυριαρχούν στις πτητικές ενώσεις στα έλαια που αποθηκεύονται σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ τα καρβοξυλικά οξέα κυριαρχούν ως πτητικές ενώσεις στα έλαια που αποθηκεύονται σε περιβάλλοντα πλούσια σε οξυγόνο και οι πολυμερείς ενώσεις παράγονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτές οι πτητικές ενώσεις, από την οξειδωση, τροποποιούν την αισθητηριακή ποιότητα των ελαιολάδων (Vichi et al., 2003), (Franca, 2002). Η εστίαση στον προσδιορισμό της έκτασης της οξειδωσης έχει δοθεί στις πτητικές ενώσεις που σχηματίζονται και όχι απαραίτητα στις ενώσεις που χάνονται καθώς παλαιώνει το λάδι. Μια μείωση της *trans*-2-εξενάλης και μια αύξηση στις C₆ αλκοόλες και τις C₅ κετόνες έχει παρατηρηθεί στο ελαιόλαδο που αποθηκεύεται στο σκοτάδι και αυτές οι ενώσεις προτάθηκαν ως δείκτες φρεσκάδας για την ποιότητας παρθένου ελαιολάδου (Jean-François Cavalli, 2004).

Υπάρχουν πτητικές ενώσεις που σχηματίζονται στο οξειδωμένο ελαιόλαδο ανεξάρτητα από τις εξωτερικές συνθήκες. Η πεντανάλη, η εξανάλη, η οκτανάλη και η εννεανάλη είναι οι κύριες ενώσεις (Kyritsakis, 1998) και το καρβοξυλικό οξύ, όπως το εξανοϊκό και το προπανοϊκό οξύ, έχουν επίσης ανιχνευθεί κατά τη διάρκεια της οξειδωσης (A.M. Inarejos-García, 2010). Άλλες πτητικές ενώσεις που ανιχνεύονται στα όψιμα στάδια οξειδωσης είναι το 2-πεντυλοφουράνιο και το 2-αιθυλοφουράνιο, οι οποίες μπορεί να είναι χρήσιμες στη διάκριση της οξειδωσης στα τελευταία στάδια (Stefania Vichi, 2003).

Οι προτεινόμενοι δείκτες οξειδωσης περιλαμβάνουν την εννεανάλη (Stefania Vichi, 2003) και την αναλογία εξανάλης/εννεανάλης (Kyritsakis, 1998). Ενώ οι περισσότερες μελέτες έχουν χρησιμοποιήσει την εννεανάλη ως κύριο δείκτη τάγγισης, οι Solinas,

Marsilio και Angerosa (1987) παρατήρησαν ότι η 2-πεντενάλη και η 2-επτενάλη ήταν οι κύριοι δείκτες τάγγισης. Η επιλογή των κύριων δεικτών για το οξειδωτικό τάγγισμα έχει επικεντρωθεί στην παρουσία της πτητικής ένωσης που προκαλεί το άρωμα του ταγγού και όχι απαραίτητα στη δραστηριότητα της οσμής. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ορισμένοι δείκτες οξείδωσης, όπως η εννεανάλη και η 2,4-επταδιενάλη, έχουν υψηλές τιμές κατωφλίου οσμής. Οι πτητικές ενώσεις με υψηλή τιμή κατωφλίου οσμής έχουν λιγότερο σημαντικό αντίκτυπο στη γεύση (Marco Nardella, 2023). Ο ρυθμός σχηματισμού πτητικών ενώσεων κατά την οξείδωση έχει επίσης ληφθεί υπόψη κατά την επιλογή δεικτών οξείδωσης. Υψηλά ποσοστά σχηματισμού πτητικών ενώσεων κατά την οξείδωση παρατηρούνται για την εννεανάλη, την εξανάλη και το οκτάνιο, ακολουθούμενα από τα ισομερή 2-πεντυλφουράνιο και *trans*-2-προπενάλη. Όλες αυτές οι ενώσεις μπορούν να θεωρηθούν ως δείκτες οξείδωσης εκτός από την εξανάλη. Η ποσότητα εξανάλης δεν διακρίνει τα οξειδωμένα έλαια από τα παρθένα έλαια καθώς αυτή η ένωση προέρχεται τόσο από την ενζυματική όσο και από τη χημική οδό οξείδωσης (Olfa Baccouri, 2008).

4.3 Κρίσιμες παράμετροι μάλαξης για το πτητικό προφίλ του ελαιολάδου

Όπως αναφέρθηκε ήδη, οι παράμετροι μάλαξης είναι ζωτικής σημασίας για τη θρεπτική και αισθητηριακή ποιότητα του VOO και ως εκ τούτου θα πρέπει να επιλέγονται σωστά μέσω προσαρμοσμένων διαγραμμάτων βελτιστοποίησης. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μετασχηματισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της μάλαξης εξαρτώνται από διάφορες μεταβλητές, συμπεριλαμβανομένων γενετικών και αγρονομικών πτυχών. Συνεπώς, είναι δύσκολο να συγκριθούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν σε διαφορετικές μελέτες, καθώς όχι μόνο οι παράμετροι που σχετίζονται αυστηρά με τις συνθήκες μάλαξης θα μπορούσαν να εξηγήσουν τις παρατηρούμενες αποκλίσεις στο περιεχόμενο και τη σύνθεση των φαινολικών και πτητικών ενώσεων στο VOO (Marco Nardella, 2023).

4.4 Επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου μάλαξης σε πτητικές ενώσεις

Ο σχηματισμός de novo των πτητικών ενώσεων που είναι υπεύθυνες τόσο για τις θετικές όσο και για τις αρνητικές αισθητηριακές νότες του VOO συνδέεται κυρίως με βιοχημικές και χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της μάλαξης. Δεδομένου ότι υπάρχουν πολλά ένζυμα που εμπλέκονται στην ανάπτυξη και

τον μετασχηματισμό των πτητικών ενώσεων, διαφορετικές βέλτιστες συνθήκες μάλαξης μπορεί να οριστούν ανάλογα με τις αισθητηριακές νότες που θέλουν να αναδείξουν οι παραγωγοί. Συγκεκριμένα, οι χαμηλές θερμοκρασίες μάλαξης ενισχύουν την ανάπτυξη αλδευδών, ενώ οι υψηλότερες θερμοκρασίες προάγουν τη μετατροπή τους στις αντίστοιχες αλκοόλες (Marco Nardella, 2023) οι οποίες μπορεί να μετατραπούν περαιτέρω σε εστέρες. Η εφαρμογή χαμηλής θερμοκρασίας μάλαξης (18°C) για ολόκληρο το στάδιο της μάλαξης είχε ως αποτέλεσμα αυξημένη περιεκτικότητα σε C₆ αλδεύδες μέσω της βελτιωμένης δραστηριότητας της υδροϋπεροξειδικής λυάσης (HPL) (G. Veneziani D. N., 2021), η οποία αποδείχθηκε ότι έχει μέγιστη δράση στους 15°C (M.L. Clodoveo, 2014). Συγκεκριμένα, η HPL εμπλέκεται μόνο στο τελικό στάδιο της διάσπασης των υδροϋπεροξειδίων. Στην πραγματικότητα, η οδός ξεκινά από το LOX, το οποίο χρησιμοποιεί ελεύθερα λιπαρά οξέα που απελευθερώνονται από τις λιπάσες ως υπόστρωμα. Το LOX και οι λιπάσες έχουν μια βέλτιστη θερμοκρασία κοντά στους 30°C (Serife Cevik, 2016). Αντίθετα, μια αύξηση της θερμοκρασίας στο τελευταίο μέρος της μάλαξης οδήγησε σε μείωση των αλδευδών και αύξηση των αλκοολών, λόγω της υψηλότερης δραστηριότητας της ADH που προώθησε την ανάπτυξη των πράσινων νοτών που συνδέονται με την (E)-2-εξενάλη, καθώς και τη μείωση των φρουτωδών και γλυκών νοτών (G. Veneziani D. N., 2021). Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάστηκαν από τους (I. Lukić M. Ž., 2017), με μέγιστη παραγωγή αλδεύδης (εξανάλη και (E)-2-εξενάλη) στους 22°C, ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας στους 30°C είχε ως αποτέλεσμα υψηλότερη παραγωγή αλκοολών. Σε αυτό το πλαίσιο, η γενετική είναι ένας κρίσιμος παράγοντας και η περιγραφόμενη συμπεριφορά ήταν πιο εμφανής σε ορισμένες από τις ποικιλίες που δοκιμάστηκαν από τους (G. Veneziani S. E., 2017). Διαφορετικά, οι (I. Lukić M. K., 2018) κατέγραψαν αντίθετη τάση με αύξηση των συνολικών αλδευδών σε αυξανόμενη θερμοκρασία, η οποία αποδόθηκε σε ένα ενζυματικό πρότυπο όπου η δραστηριότητα του LOX είναι διαδεδομένη από αυτή του HPL. Μια περαιτέρω μελέτη σχετικά με την ενζυματική δραστηριότητα της επιλεγμένης ποικιλίας θα ήταν χρήσιμη για να επιβεβαιώσει μια τέτοια θεωρία. Άλλες μελέτες τόνισαν ότι τόσο η ποικιλία όσο και το στάδιο ωρίμανσης επηρεάζουν τη δραστηριότητα των ενζύμων που ανήκουν στην οδό LOX, όπως η HPL και η ADH (C.M. Kalua, 2007). Επιπλέον, η συγκέντρωση των ανεπιθύμητων πτητικών ενώσεων μπορεί να αυξηθεί κατά τη διάρκεια της μάλαξης (Conte et al., 2020). Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι γενικά κατάλληλες από αυτή την άποψη, όπως προτείνεται ιδιαίτερα από τους Cevik et al. (2016): η θερμοκρασία

μάλαξης στους 28°C ορίστηκε ως ο καλύτερος συμβιβασμός λαμβάνοντας υπόψη τις οδούς που εμπλέκονται στην ανάπτυξη τόσο ευνοϊκών όσο και επιζήμιων πτητικών ενώσεων.

Αντίθετα, η συνάφεια του χρόνου μάλαξης με την παραγωγή πτητικών ενώσεων φαίνεται να είναι πολύ χαμηλότερη από την θερμοκρασία μάλαξης (Lukić et al., 2017, 2018 ; Yorulmaz et al., 2017). Σύμφωνα με τους Cevik et al. (2016) ο χρόνος μάλαξης δεν είχε στατιστικά σημαντικές επιπτώσεις στις περισσότερες αλδεΐδες, ενώ η αύξηση της διάρκειας μάλαξης έως και 60-80 λεπτά ήταν ευεργετική για την παραγωγή αλκοολών (κυρίως 1-εξανόλης), καθώς στην πραγματικότητα αυτή η μετατροπή είναι ένα επόμενο βήμα που πραγματοποιείται μία φορά δημιουργώντας αλδεΐδες C₅ και C₆. Σε μια άλλη μελέτη (Lukić et al., 2018) τα παρθένα ελαιόλαδα που ελήφθησαν μετά από μια περίοδο χαλάρωσης 30 λεπτών αναφέρθηκε ότι είχαν καλύτερο οργανοληπτικό προφίλ σε σύγκριση με εκείνα που έλαβαν μάλαξη για 60 λεπτά, παρά το γεγονός ότι μόνο λίγες πτητικές ενώσεις εμφάνισαν στατιστικά σημαντική διαφορά. Οι Cevik et al. (2016) διαπίστωσαν ότι οι δυσάρεστες πτητικές ενώσεις δεν παράγονται σημαντικά μέχρι τα 30 λεπτά μάλαξης και πρότειναν έναν χρόνο χαλάρωσης 40 λεπτών ως βέλτιστο συμβιβασμό για την ελαχιστοποίηση της παραγωγής ανεπιθύμητων πτητικών ενώσεων, διατηρώντας παράλληλα μια καλή παραγωγή των επιθυμητών (Marco Nardella, 2023).

4.5 Επίδραση της σύνθεσης της υπερκείμενης του ελαίου φάσης στις πτητικές ενώσεις

Δεδομένου ότι το οξυγόνο απαιτείται ως συν-υπόστρωμα στην οδό LOX (Antonio Raffo, 2015), θα πρέπει να αναμένεται μείωση της συγκέντρωσης των πτητικών ενώσεων στο παρθένοελαιόλαδο ως συνέπεια της μειωμένης μερικής πίεσης οξυγόνου στον μαλακτήρα. Η μείωση της συγκέντρωσης οξυγόνου μέσω της έκπλυσης αδρανούς αερίου μέσα στον θάλαμο προσδιόρισε μια σημαντική μείωση στη συγκέντρωση ορισμένων αλδευδών (εξανάλη και *cis*-2-εξενάλη) και αλκοολών (1-εξανόλη και *trans*-2-εξεν-1-όλη) (Raffo). Ως εναλλακτική λύση, ένας μαλακτήρας υψηλού κενού δοκιμάστηκε από (Agnese Taticchi, 2021) όπου η μείωση της συγκέντρωσης οξυγόνου εμπόδισε τον σχηματισμό πτητικών ενώσεων που προέρχεται από την οδό LOX με μια μείωση των αλδευδών (12-21%), των αλκοολών (15-17%) και των εστέρων (6-22%) που εξαρτιόταν από εξεζητημένη ποικιλία. Αυτό το εύρημα δικαιολογήθηκε από την εξάρτηση των ενζύμων της οδού LOX από το οξυγόνο και

την πιθανή απομόνωση των πτητικών ενώσεων . Είναι ενδιαφέρον ότι ορισμένες πτητικές ενώσεις που μπορεί να δημιουργήσουν αρνητικές αισθητικές νότες όπως η αιθανόλη, ο οξικός αιθυλεστέρας και το οξικό οξύ φάνηκε να μειώνονται ακόμη πιο γρήγορα καθώς η μάλαξη πραγματοποιήθηκε υπό συνθήκες κενού (Agnese Taticchi, 2021).

4.6 Υποβοήθηση της μάλαξης με φυσικά πρόσθετα και μη θερμικές τεχνολογίες

Όπως περιεγράφηκε προηγουμένως, η μάλαξη σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία μπορεί να αυξήσει τη διατροφική ποιότητα του VOO καθώς η ελαιασίνη και η ελαιοκανθάλη παράγονται σε υψηλότερες ποσότητες, αλλά γενικά καθορίζει μια μείωση της αισθητηριακής ποιότητας λόγω μειωμένης δραστηριότητας των ενζύμων της οδού LOX και της παραγωγής ανεπιθύμητων αισθητηριακών νοτών. Για το λόγο αυτό, ορισμένοι ερευνητές διερεύνησαν την προσθήκη συγκεκριμένων παραγόντων κατά τη μάλαξη, όπως ταλκ ή ένζυμα που βοηθούν τη μηχανική εξαγωγή με μη θερμικές τεχνολογίες όπως το παλμικό ηλεκτρικό πεδίο (PEF) και ο υπέρηχος (ΗΠΑ), που θα μπορούσαν να επιτρέψουν την επίτευξη ικανοποιητικών αποτελεσμάτων όσον αφορά την απόδοση και την ποιότητα VOO χωρίς υπερβολική αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου μάλαξης (Marco Nardella, 2023).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΠΡΟΣΘΕΤΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΜΑΛΑΞΗΣ

Τα πρόσθετα βοηθητικά μάλαξης χρησιμοποιούνται συχνά για τη βελτίωση της απόδοσης και της χημικής σύνθεσης παρθένου ελαιολάδου (VOO). Στη διαδικασία εκχύλισης ελαιολάδου, το 10-20% του ελαίου παραμένει μέσα στα κύτταρα ή αφήνεται στο κολλοειδές σύστημα της πάστας ελιάς – μικροτζέλες – και ένα μέρος δεσμεύεται σε ένα γαλακτώμα με το φυτικό νερό (Alfonso M. Vidal, 2018). Η δυσκολία εξαγωγής αυτού του «δεσμευμένου» ελαίου έγκειται κυρίως στο γεγονός ότι τα σταγονίδια του διασκορπισμένου ή γαλακτωματοποιημένου ελαίου περιβάλλονται από μια μεμβράνη λιποπρωτεϊνών (φωσφολιπίδια και πρωτεΐνες) που τα διατηρεί σε αυτή την κατάσταση. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σταγονιδίων, τόσο μεγαλύτερη είναι η σταθερότητά τους. Όταν αυτό το φαινόμενο είναι πιο έντονο, οι πάστες που λαμβάνονται ονομάζονται «δύσκολες πάστες» και τα θετικά αποτελέσματα από τη χρήση βοηθημάτων επεξεργασίας είναι ιδιαίτερα σημαντικά για αυτές τις πάστες (Pettrakis, 2006).

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες για τη βελτίωση της απόδοσης και της ποιότητας του ελαιολάδου με τη χρήση βοηθημάτων επεξεργασίας, όπως φυσικό μικροταλκ, χλωριούχο νάτριο, ένζυμα ή πρόσθετα ανθρακικού ασβεστίου (Castro, 2015). Για τα ανόργανα πρόσθετα τα αποτελέσματα που λαμβάνονται μπορεί να είναι αρκετά διαφορετικά και να εξαρτώνται πολύ από την ποικιλία, τον δείκτη ωρίμανσης και τις συνθήκες εκχύλισης (προσθήκη νερού κατά τη μάλαξη, θερμοκρασία, χρόνος).

Οι δοκιμασμένοι πρόσθετοι παράγοντες είναι το ταλκ (Giacomo Squeo, 2020), ανθρακικό ασβέστιο, χλωριούχο νάτριο (Giacomo Squeo, 2020) και ενζυμικά παρασκευάσματα (Moustakime et al., 2016 ; Polari & Wang, 2020). Η εφαρμογή των αναφερόμενων πρόσθετων παραγόντων επιτρέπεται σύμφωνα με τα πρότυπα ΕΕ 2568/1991 και 1989/2003, να προστεθούν κατά τη μάλαξη, στα γαλακτώματα, προκειμένου να προαχθεί η υψηλή απόδοση εξαγωγής ελαίου. (Marco Nardella, 2023).

5.1 Προσθήκη ταλκ

Όπως περιγράφεται από τους (Alfonso M. Vidal, 2018), η προσθήκη ταλκ δεν επέφερε σημαντικές βελτιώσεις της περιεκτικότητας και της σύνθεσης σε φαινολικό και πτητικό

προφίλ. Οι (Giacomo Squeo, 2020) διαπίστωσαν ότι η προσθήκη ταλκ μειώνει τη δραστηριότητα των οξειδασών καθώς και η δραστηριότητα LOX μειώθηκε από το ταλκ, οδηγώντας σε μείωση των πτητικών ενώσεων.

Η σύνθεση πτητικών ενώσεων επηρεάστηκε ελαφρώς από την προσθήκη ταλκ, μειώνοντας ορισμένες αλκοόλες C₆, αλλά οι διαφορές δεν ήταν σημαντικές (A. Tamborino, 2017). Μια αρνητική συσχέτιση μεταξύ της προσθήκης ταλκ και του περιεχομένου φαινολικών και πτητικών ενώσεων επισημάνθηκε από τους (G. Squeo, 2020), που σχετίζεται με αυξημένη δραστηριότητα οξειδασών (Marco Nardella, 2023).

5.2 Προσθήκη χλωριούχου νατρίου (NaCl)

Το χλωριούχο νάτριο αυξάνει την ιοντική ισχύ της υδατικής φάσης, η οποία θα μπορούσε να καθορίσει μια διακύμανση στη διαλυτότητα των μικροσυστατικών του παρθένου ελαιολάδου και στη δραστηριότητα των ενζύμων (Marco Nardella, 2023). Επίσης, η χρήση ενός υδατικού εκχυλίσματος φύλλου ελιάς (20%, w/w) μελετήθηκε από τους (A. Kiritsakis, 1998), ο οποίος παρατήρησε σημαντική αύξηση στη συνολική περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες και στις θετικές αισθητηριακές νότες, δηλαδή, φρουτώδεις, πικρές και πικάντικες ως αποτέλεσμα της προσθήκης εκχυλίσματος.

Επιπλέον, οι φυσικοχημικές ποιοτικές παράμετροι των παρθένων ελαιολάδων (VOOs) δεν επηρεάστηκαν σημαντικά από τη χρήση αυτού του παράγοντα. Η προσθήκη NaCl κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εκχύλισης συσχετίστηκε θετικά με την παρουσία ενώσεων ο-διφαινόλης και τη σταθερότητα των ελαίων που ελήφθησαν. Επιπλέον, η χρήση NaCl οδήγησε σε σημαντική αύξηση της περιεκτικότητας των ελαίων σε β-καροτένιο, λουτεΐνη και χλωροφύλλες a και b. Η ένταση του πικρού ήταν ελαφρώς αυξημένη (Sergio Cruz, 2007).

5.3 Προσθήκη νερού

Η προσθήκη νερού κατά τη φάση της μάλαξης στην παραγωγή ελαιολάδου είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για να βελτιώσει την απόδοση εξαγωγής και να επηρεάσει το τελικό προφίλ του ελαίου. Μια τέτοια προσθήκη μπορεί να διευκολύνει την απελευθέρωση πτητικών ενώσεων από την ελαιόπαστα, καθώς το νερό μειώνει το ιξώδες της πάστας και διευκολύνει τη διασπορά των πτητικών ενώσεων. Έρευνες, όπως αυτή των (Giuseppe Gambacorta, 2007), έχουν δείξει ότι η θερμοκρασία και η

ποσότητα του προστιθέμενου νερού κατά τη μάλαξη μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τη σύνθεση των πτητικών ενώσεων. Για παράδειγμα, η αύξηση της θερμοκρασίας του νερού μπορεί να επιταχύνει την απελευθέρωση αλδευδών και κετονών, που συμβάλλουν στο φρέσκο και φρουτώδες άρωμα του ελαιολάδου.

Το αρωματικό προφίλ του ελαιολάδου μπορεί να επηρεαστεί από την προσθήκη νερού, καθώς η διαλυτότητα και η διασπορά των πτητικών ενώσεων μεταβάλλονται. Μία από τις βασικές πτητικές ενώσεις που επηρεάζονται είναι η 3-βουτανόνη, η οποία είναι υπεύθυνη για τις γλυκές και φρουτώδεις νότες του ελαίου. Μελέτες, όπως αυτή των (Taticchi, 2015) έχουν δείξει ότι η προσθήκη νερού μπορεί να βελτιώσει την εξαγωγή πολικών φαινολικών ενώσεων, που είναι σημαντικές για τη γεύση και το άρωμα του ελαιολάδου. Αυτές οι ενώσεις συμβάλλουν επίσης στην πικρή και πικάντικη γεύση, που είναι χαρακτηριστική των υψηλής ποιότητας ελαιολάδων.

Βέβαια, η προσθήκη νερού κατά τη μάλαξη μπορεί επίσης να επηρεάσει την οξύτητα του ελαιολάδου. Η παρουσία νερού μπορεί να προάγει την υδρόλυση των τριγλυκεριδίων, οδηγώντας σε αύξηση της ελεύθερης οξύτητας, που είναι ένας δείκτης υποβάθμισης της ποιότητας. Ωστόσο, αν γίνει σωστά, η προσθήκη νερού μπορεί να βοηθήσει στη διατήρηση της ισορροπίας μεταξύ της πικρής και της πικάντικης γεύσης.

ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΜΕΛΕΤΗΣ

Είναι ευρέως γνωστό ότι οι συνθήκες μάλαξης της ελαιόπαστας επηρεάζουν σημαντικά διάφορες παραμέτρους ποιότητας του παραγόμενου ελαιολάδου, μία εκ των οποίων είναι το περιεχόμενο σε πτητικά συστατικά. Τα τελευταία διαμορφώνουν το άρωμα του ελαιολάδου και την τελική αποδοχή του από τον καταναλωτή. Ως εκ τούτου, η προτεινόμενη διπλωματική εργασία αποσκοπεί στη διερεύνηση της προσθήκης άλατος (χλωριούχο νάτριο) και νερού κατά τη διάρκεια της μάλαξης και την επίδραση αυτών των παραγόντων στο περιεχόμενο των πτητικών συστατικών του παραγόμενου ελαιολάδου. Ο κύριος στόχος της μελέτης είναι η εύρεση των βέλτιστων τιμών των προαναφερθέντων παραμέτρων, κατά τις οποίες παράγεται η μέγιστη ποσότητα πτητικών συστατικών που συνεισφέρουν θετικά στο άρωμα του ελαιολάδου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1 Στάδια Ελαιοποίησης

Για την ελαιοποίηση, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 18 kg ελαιόκαρπου της ποικιλίας Κορωνέικη, ο οποίος παραχωρήθηκε από παραγωγό της Μεσσηνίας (Καλαμάτα). Η προαναφερθείσα ποσότητα ελαιόκαρπου διαχωρίστηκε (με σταυροειδή χάραξη) σε 3 δείγματα ελαιόκαρπου των 6 kg. Το 3^ο δείγμα υποβλήθηκε άμεσα (την επόμενη ημέρα από τη συλλογή) σε ελαιοποίηση, ενώ τα υπόλοιπα δύο δείγματα αποθηκεύτηκαν υπό στους -20 °C και ελαιοποιήθηκαν σε μεταγενέστερο χρόνο. Η ελαιοποίηση πραγματοποιήθηκε στο σύστημα Abencor της εταιρείας MC2 S.L. (Ισπανία) το οποίο αποτελείται από σφυρόμυλο, θερμομαλακτήρα και φυγόκεντρο. Οι παράγοντες της ελαιοποίησης που μελετήθηκαν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Τα επίπεδα των παραγόντων προέκυψαν από σχεδιασμό D-Optimal που αναπτύχθηκε στο λογισμικό Design-Expert 11 (Stat-Ease, Inc., MN, USA). Πιο αναλυτικά, το κάθε δείγμα ελαιόκαρπου υποβλήθηκε σε επτά ελαιοποιήσεις όπου διέφερε η ποσότητα χλωριούχου νατρίου (g NaCl) και νερού (mL H₂O) που προστέθηκαν κατά το στάδιο της μάλαξης.

Πίνακας 1. Παράγοντες ελαιοποίησης 1ου τμήματος

Τμήμα	Αλληλουχία	Παράγοντας	
		A: NaCl (%)	B: Νερό (mL)
1	1	10	200
1	2	0	200
1	3	5	100
1	4	10	200
1	5	5	100
1	6	1.8	200
1	7	5	200

Πίνακας 2. Παράγοντες ελαιοποίησης 2ου τμήματος

Τμήμα	Αλληλουχία	Παράγοντας	
		A: NaCl (%)	B: Νερό (mL)
2	8	0	100
2	9	10	100
2	10	0	100
2	11	5.2	200
2	12	10	0
2	13	3.5	200
2	14	10	200

Πίνακας 3. Παράγοντες ελαιοποίησης 3ου τμήματος

Τμήμα	Παράγοντας		
	Αλληλουχία	A: NaCl (%)	B: Νερό (mL)
3	15	0	200
3	16	7.7	200
3	17	7.5	100
3	18	0	200
3	19	2.5	100
3	20	5	100
3	21	5	200

6.1.1 Το πλύσιμο του καρπού

Το πλύσιμο του καρπού ολοκληρώθηκε την ίδια ημέρα που ξεκίνησε η διαδικασία της ελαιοποίησης, λίγο πριν το στάδιο της άλεσης. Το δείγμα εκπλύθηκε τρεις φορές με νερό βρύσης και απομακρύνθηκαν τα φύλλα και άλλες προσμίξεις. Έπειτα, οι καρποί αφέθηκαν προς αποστράγγιση για λίγα λεπτά στο σουρωτήρι.

6.1.2 Άλεση καρπού

Η άλεση του κάθε δείγματος ελαιόκαρπου (6 kg) πραγματοποιήθηκε κατά παρτίδες (ανά 2 kg) σε σφυρόμυλο Abencor. Η πάστα συλλέχθηκε σε πλαστικό δοχείο και αναμίχθηκε με σπάτουλα. Κατόπιν, ζυγίστηκαν από 500 g ελαιόπαστας (με ακρίβεια 2 δεκαδικών ψηφίων) και μεταφέρθηκαν σε δοχεία μάλαξης, όπου έλαβε χώρα η προσθήκη της αντίστοιχης ποσότητας χλωριούχου νατρίου και νερού (Πίνακας 1) καθώς και 5 g talc (1% m/m).



Εικόνα 2. Άλεση ελαιόκαρπου

6.1.3 Μάλαξη του καρπού

Η μάλαξη πραγματοποιήθηκε στους 30°C για 30 min. Όταν ολοκληρωθεί ο χρόνος μάλαξης, σταματάει η περιστροφή των λεπίδων και καθαρίζονται με μία σπάτουλα από τυχόν υπολείμματα πάστας. Απομακρύνεται το δοχείο μάλαξης με την πάστα, προσεκτικά, για να μην πέσει μέσα στο υδατόλουτρο και ταυτόχρονα τοποθετείται ένα δοχείο μάλαξης με καυτό νερό για να καθαρισμό των λεπίδων.



Εικόνα 3. Μάλαξη ελαιόπαστας

6.1.4 Φυγοκέντριση της ελαιόπαστας

Μετά τη μάλαξη του ελαιοκάρπου, πραγματοποιήθηκε φυγοκέντριση σε φυγόκεντρο Abecor και ολοκληρώθηκε σε δύο στάδια:

- Αρχικά τοποθετήθηκε ένας κύλινδρος των 1000 mL και ένα πλαστικό ένθετο κάτω από την έξοδο του λαδιού.
- Τοποθετήθηκε το πώμα στον πυθμένα - εντός της φυγοκέντρου.
- Μεταφέρθηκε η πάστα από το δοχείο μάλαξης εντός του τυμπάνου της φυγοκέντρου και φυγοκεντρίθηκε στις 3500 rpm για 2 min.
- Μετά την έναρξη την φυγοκέντρισης, αφαιρέθηκε το πώμα από τον πυθμένα του τυμπάνου με προσοχή χωρίς να αγγιχθούν τα τοιχώματα της φυγοκέντρου.
- Όταν ολοκληρώθηκε ο χρόνος φυγοκέντρισης παρατηρήθηκε να ρέει λάδι εντός του κυλίνδρου.
- Η διαδικασία φυγοκέντρισης επαναλήφθηκε στις ίδιες συνθήκες αφού πρώτα είχαν προστεθεί 100 mL ζέοντος νερού στο τύμπανο φυγοκέντρου που περιείχε το στερεό κλάσμα.
- Μετά την ολοκλήρωση της 2ης φυγοκέντρισης, το ελαιόλαδο συλλέχθηκε στον ίδιο ογκομετρικό κύλινδρο που περιείχε το ελαιόλαδο της 1ης φυγοκέντρισης.

- Κατόπιν, αφαιρέθηκε το στερεό κλάσμα από την φυγόκεντρο και εκπλύθηκε η συσκευή με ζεστό νερό προκειμένου να είναι έτοιμη προς χρήση.

Μετά την ολοκλήρωση της φυγοκέντρισης, πωματίστηκε ο κύλινδρος που περιείχε το ελαιόλαδο με αλουμινόχαρτο και παραφίλμ και αφέθηκε σε ηρεμία στο σκοτάδι για 1 ώρα. Μετά το πέρας της ώρας, σημειώθηκε ο όγκος του κάθε ελαίου με ανάγνωση από τις διαβαθμίσεις του ογκομετρικού κυλίνδρου.



Εικόνα 4. Φυγοκέντριση ελαιόπαστας

6.1.5 Κάθετη φυγοκέντριση δειγμάτων

Το ελαιόλαδο που παραλήφθηκε όπως περιεγράφηκε προηγουμένως, υποβλήθηκε εκ νέου σε φυγοκέντριση σε εργαστηριακή επιτραπέζια φυγόκεντρο Z326K (Hermle Labor Technik, Germany) στις 3000 rpm για 15 min. Το στάδιο αυτό ήταν απαραίτητο προκειμένου να διαχωριστεί πλήρως το ελαιόλαδο από την υδατική φάση και τα στερεά σωματίδια. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας, τα δείγματα ελαιολάδου αποθηκεύτηκαν σε σκουρόχρωμα γυάλινα φιαλίδια τα οποία έφεραν σήμανση και πραγματοποιήθηκε εκδίωξη του οξυγόνου με διαβίβαση αερίου αζώτου για 2 min στον υπερκείμενο χώρο. Στη συνέχεια, τα φιαλίδια πωματίστηκαν ερμητικά και αποθηκεύτηκαν στην κατάψυξη οικιακού ψυγείου.



Εικόνα 5. Κάθετη φυγοκέντριση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Η απομόνωση και ο προσδιορισμός των πτητικών συστατικών πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (Solid Phase MicroExtraction, SPME) σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μαζών (GC-MS), όπως περιγράφεται ακολούθως.

Υλικά – Σκεύη:

- Μηχανικές πιπέτες (100 μ L, 1000 μ L)
- Φιαλίδια 20 mL με πόμα με οπή και ελαστικό παρέμβυσμα από τεφλόν
- Πλαστικές πιπέτες Pasteur
- Ίνα SPME Carboxen/DVB/PDMS (50/30 μ m, length 2 cm, Sigma Aldrich)

Συσκευές:

- Αναλυτικός ζυγός, METTLER AE200
- Υδατόλουτρο
- Κυκλοαναδευτήρας

Αντιδραστήρια:

- Μίγμα κ-αλκανίων C8-C24 (Supelco).

Χρησιμοποιήθηκε για τον εμβολιασμό δείγματος ελαιολάδου (100 mg/L) το οποίο αναλύθηκε όπως τα υπόλοιπα δείγματα προκειμένου να υπολογιστούν οι δείκτες κατακράτησης των ουσιών.

Για την απομόνωση των πτητικών συστατικών μέσω μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (SPME), ζυγίστηκαν με ακρίβεια 2 g δείγματος ελαιολάδου ($\pm 0,1$ mg) και τοποθετήθηκαν σε φιαλίδιο των 20 mL με ελαστικό παρέμβυσμα από τεφλόν. Το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε υδατόλουτρο στους 40°C για 5 λεπτά υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια, η ίνα SPME εκτέθηκε στον υπερκείμενο χώρο του φιαλιδίου και αφέθηκε στις ίδιες συνθήκες για 40 λεπτά ώστε να προσροφήσει τα πτητικά συστατικά. Η εκρόφιση των πτητικών ουσιών από την ίνα πραγματοποιήθηκε στον εισαγωγέα του αερίου χρωματογράφου στους 250°C για 5 λεπτά σε λειτουργία διαμοιρασμού (split ratio 1/5).

Ο προσδιορισμός των πτητικών συστατικών πραγματοποιήθηκε με σύστημα αέριας χρωματογραφίας - φασματομετρίας μαζών (GC-MS) Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra. Η θερμοκρασία του εισαγωγέα διατηρήθηκε στους 250°C και η αναλογία διαμοιρασμού (split ratio) ήταν 1:5. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο με σταθερή γραμμική ταχύτητα 36 cm/s. Ο διαχωρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε τριχοειδή στήλη DB-WAX (30 m × 0,25 mm, d.f. 0,25 μm, Agilent). Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε αναφέρεται στον Πίνακα 4:

Πίνακας 4. Θερμοκρασιακό πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε κατά τον αεριοχρωματογραφικό διαχωρισμό των πτητικών ενώσεων

	ΡΥΘΜΟΣ ΑΝΟΔΟΥ (°C/min)	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ (min)
0	-	40.00	5.00
1	5.00	180.00	0.00
2	30.00	240.00	5.00

Η θερμοκρασία της πηγής ιόντων και του συστήματος σύζευξης (interface) ήταν 230 °C και 240°C αντίστοιχα. Ο τρόπος λειτουργίας του φασματόμετρου μαζών ήταν ιοντισμός πρόσκρουσης ηλεκτρονίων, με την ενέργεια ορισμένη στα 70eV και εύρος σάρωσης μαζών 40-300m/z. Το λογισμικό καταγραφής και επεξεργασίας των δεδομένων ήταν το GCMS Solution Version 4.30 (Shimadzu). Η αποσυνέλιξη των φασμάτων και η ταυτοποίηση των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό AMDIS (ver. 2.72, NIST) συγκρίνοντας τους δείκτες κατακράτησης και δεδομένα φασματομετρίας μαζών από τις βιβλιοθήκες NIST14 και FFNSC2 (Shimadzu). Για τη σύγκριση των ποσοτήτων των ουσιών χρησιμοποιήθηκε το εμβαδό των κορυφών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

8.1. Απόδοση ελαίου

Η μέτρηση της απόδοσης του ελαιολάδου ξεκίνησε με τη σταδιακή απόψυξη των δειγμάτων ελαιοκάρπου που είχαν καταψυχθεί σε οικιακή κατάψυξη. Τα αποτελέσματα που αποδόθηκαν αναγράφονται στους παρακάτω Πίνακες 5, 6 & 7.

Πίνακας 5. Απόδοση σε mL πρώτου δείγματος

Ελαιοποίηση	Αλάτι (%)	Νερό (mL)	Ελαιόπαστα (g)	Ελαιόλαδο (mL)	Απόδοση ελαίου (% v/m)
1	10	200	500.21	75	15,0
2	0	200	501.42	45	9,0
3	5	100	501.34	95	18,9
4	10	200	501.41	60	12,0
5	5	100	501.26	95	19,0
6	1.8	200	500.59	18	3,6
7	5	200	500.65	60	12,0

Πίνακας 6. Απόδοση σε mL δεύτερου δείγματος

Ελαιοποίηση	Αλάτι (%)	Νερό (mL)	Ελαιόπαστα (g)	Ελαιόλαδο (mL)	Απόδοση ελαίου (% v/m)
8	0	100	500.60	65	13,0
9	10	100	500.72	95	19,0
10	0	100	500.19	85	17,0
11	5.2	200	500.28	75	15,0
12	10	100	500.82	95	19,0
13	3.5	200	500.24	65	13,0
14	10	200	500.43	75	15,0

Πίνακας 7. Απόδοση σε mL τρίτου δείγματος

Ελαιοποίηση	Αλάτι (%)	Νερό (mL)	Ελαιόπαστα (g)	Ελαιόλαδο (mL)	Απόδοση ελαίου (% v/m)
15	0	200	500.98	30	6,0
16	7.7	200	501.01	80	16,0
17	7.5	100	500.39	95	19,0
18	0	200	500.05	20	4,0
19	2.5	100	500.18	65	13,0
20	5	100	500.27	85	17,0
21	5	200	500.68	45	9,0

Ο Πίνακας 5 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της πρώτης πειραματικής δοκιμής για την απόδοση ελαιολάδου, όπου οι παράγοντες αλάτι (%) και νερό (mL) ποικίλλουν. Η απόδοση ελαίου, που εκφράζεται ως ποσοστό όγκου προς μάζα (% v/m), δείχνει πόσο αποδοτική είναι η διαδικασία εξαγωγής ελαιολάδου. Οι δοκιμές 3 και 5 παρουσίασαν την υψηλότερη απόδοση (18,9% και 19,0% αντίστοιχα) με 5% αλάτι και 100 mL νερό, ενώ η ελαιοποίηση 6 είχε την χαμηλότερη απόδοση (3,6%) με 1,8% αλάτι και 200 mL νερό. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε αλάτι μέχρι 5% και η μείωση της ποσότητας νερού σε 100 mL βελτιώνουν την απόδοση εξαγωγής ελαιολάδου.

Στον Πίνακα 6, όπου αφορά την απόδοση ελαίου του δεύτερου δείγματος, τα ποσοστά ελαίου κυμαίνεται από 13,0% έως 19,0% (% v/m). Η ελαιοποίηση 9 και 12 είχαν την υψηλότερη απόδοση (19,0%) με 10% αλάτι και 100 mL νερό, ενώ οι δοκιμές 8 και 13 παρουσίασαν την χαμηλότερη απόδοση (13%) με 0% και 3,5% αλάτι και 100 mL και 200 mL νερό αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η υψηλή περιεκτικότητα σε αλάτι (10%) και η χρήση λιγότερης ποσότητας νερού (100 mL) συνεισφέρουν στην υψηλότερη απόδοση ελαιολάδου, υποδεικνύοντας ότι ο σωστός συνδυασμός αυτών των παραγόντων μπορεί να βελτιώσει την αποτελεσματικότητα της εξαγωγής.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7, η απόδοση ελαίου κυμαίνεται από 4% έως 19,0 % (% v/m). Η ελαιοποίηση 17, με 7,5% αλάτι και 100 mL νερό, παρουσίασε την υψηλότερη απόδοση (19,0 %), ενώ οι ελαιοποιήσεις 15 και 18, με 0 % αλάτι και 200 mL νερό, είχαν τις χαμηλότερες αποδόσεις (6,0 % και 4,0 % αντίστοιχα). Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η παρουσία αλατιού σε ποσοστό 7,5% και η χρήση μικρότερης ποσότητας νερού (100 mL) αυξάνουν σημαντικά την αποδοτικότητα της εξαγωγής ελαιολάδου. Συνεπώς, η σωστή ισορροπία αυτών των παραγόντων είναι κρίσιμη για την μεγιστοποίηση της απόδοσης.

Η απόδοση του ελαίου εισάχθηκε ως απόκριση στο μοντέλο τύπου D-Optimal και έπειτα από ανάλυση διακύμανσης (ANOVA) προέκυψε ότι το μοντέλο ήταν στατιστικώς σημαντικό. Η σημαντικότητα των παραγόντων του μοντέλου παρουσιάζεται στον Πίνακα 8. Επίσης, η δοκιμή μη προσαρμογής (lack of fit) βρέθηκε στατιστικώς μη σημαντική, γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι το μοντέλο προσαρμόζεται καλά στα πειραματικά δεδομένα. Ο έλεγχος των υπολοίπων του μοντέλου (residuals) έδειξε την απουσία έκτροπων τιμών.

Πίνακας 8. Ανάλυση διακύμανσης (ANOVA) για το μοντέλο D-Optimal με απόκριση την απόδοση ελαίου

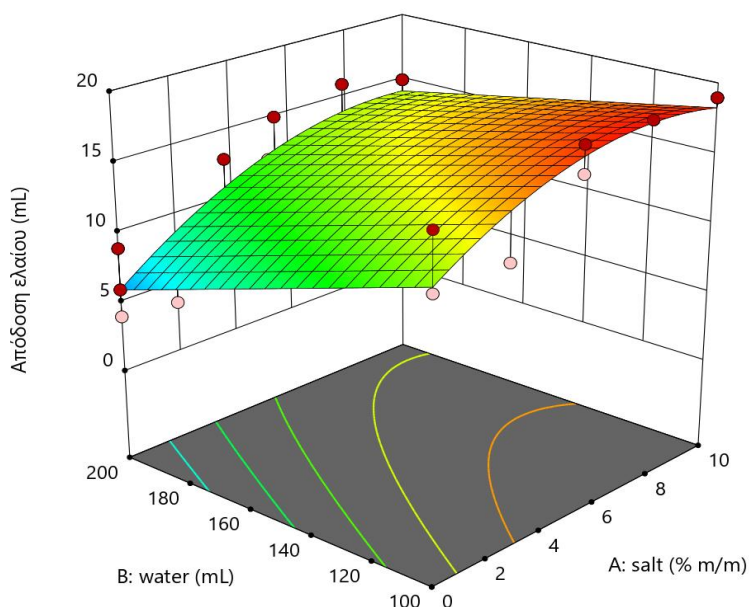
Source	F-value	p-value
Block		
Model	15.52	< 0.0001
A-salt	20.23	0.0005
B-water	29.12	< 0.0001
AB	1.28	0.2775
A ²	3.74	0.0737
Lack of Fit	2.38	0.1759

Στο Γράφημα 1 παρουσιάζεται η τρισδιάστατη αποκριτική επιφάνεια (response surface) για την απόδοση του ελαίου. Είναι φανερό ότι η αύξηση της ποσότητας άλατος σε συνδυασμό με τη μείωση της ποσότητας του νερού που προστίθεται στο στάδιο της μάλαξης οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης ελαίου. Η μέγιστη προβλεπόμενη απόδοση ελαίου (18,8%) παρατηρείται όταν προστεθούν στην ελαιόπαστα 100 mL νερού και 7,62% αλάτι.

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual

Απόδοση ελαίου (mL)
● Design points above predicted value
○ Design points below predicted value
3.59576 18.9852

X1 = A: salt
X2 = B: water



Γράφημα 1. Τρισδιάστατη αποκριτική επιφάνεια της απόδοσης ελαίου συναρτήσει της ποσότητας άλατος (% m/m) και του όγκου του νερού (mL) που προστίθενται κατά τη διάρκεια της μάλαξης.

8.2. Πτητικά συστατικά ελαιόλαδου

Κατά την επεξεργασία των χρωματογραφημάτων παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των επαναληπτικών μετρήσεων των δειγμάτων ελαιολάδου που ανήκαν σε διαφορετική παρτίδα (ημέρα ελαιοποίησης). Αυτό εξακριβώθηκε με μελέτη των αντίστοιχων μοντέλων που αναπτύχθηκαν ξεχωριστά για κάθε πτητική ένωση στο λογισμικό Design-Expert, τα οποία ήταν στατιστικώς μη σημαντικά. Η διαφοροποίηση του πτητικού προφίλ των τριών παρτίδων ελαιολάδου αποδόθηκε στο γεγονός ότι οι δύο εκ των τριών παρτίδων ελαιοκάρπου είχαν αποθηκευτεί στην κατάψυξη για λίγες ημέρες πριν την ελαιοποίηση. Ως εκ τούτου, κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθούν οι πτητικές ενώσεις στα δείγματα ελαιολάδου που προέκυψαν μόνο από την 3^η παρτίδα ελαιοκάρπου, η οποία ελαιοποιήθηκε άμεσα (χωρίς προηγουμένως να καταψυχθεί).

Η επεξεργασία των δεδομένων οδήγησε στην ταυτοποίηση ενός μεγάλου αριθμού πτητικών ενώσεων, οι οποίες παρουσιάζονται στον επακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 9. Πτητικά συστατικά (% κανονικοποιημένο εμβαδό κορυφής) που ανιχνεύθηκαν στα ελαιόλαδα που προέκυψαν από την 3ης παρτίδα ελαιοκάρπου

ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	RI¹	AT²	% ποσοστό	SD³
<i>ΑΛΚΟΟΛΕΣ</i>				
Αιθανόλη	930.3	A	7.03	2.65
2-Μεθυλο-1-προπανόλη	1101.5		0.07	0.03
1- Βουτανόλη	1146.4	A	0.01	0.02
1-Πεντεν-3-όλη	1158.5	A	0.16	0.10
1-Πεντανόλη	1254.7	A	0.13	0.05
(Z)-2-Πεντεν-1-όλη	1322.2	B	0.36	0.09
1-Εξανόλη	1354.6	A	5.47	1.24
(E)-3-Εξεν-1-όλη	1364.2	B	0.09	0.02
(Z)-3-Εξεν-1-όλη	1385.3	B	12.71	2.77
(E)-2-Εξεν-1-όλη	1408.6	B	0.24	0.08
1- Οκτεν-3-όλη	1454.1	A	0.01	0.01
1- Επτανόλη	1460	B	0.12	0.03
2-Αιθυλο-1-εξανόλη	1495	A	0.10	0.10
1- Οκτανόλη	1562.9	A	0.20	0.05
1-Εννεανόλη	1659.6		0.12	0.03
3-Μεθυλο-1- βουτανόλη	1121.4	A	0.15	0.05
2,3-Βουτανοδιόλη	1314.5	B	0,21	0.01
<i>ΕΣΤΕΡΕΣ</i>				
Οξικός μεθυλεστέρας	819	A	0.16	0.07
Οξικός αιθυλεστέρας	884	A	0.84	0.65
Οξικός εξυλεστέρας	1271.6	A	8.51	1.25
Βενζοϊκός μεθυλεστέρας	1614.6	B	0.00	0.00
Σαλικυλικός μεθυλεστέρας	1769.2	C	0.16	0.03

Οξικός (Z)-2-πεντενυλεστέρας	1220.6	B	0,19	0,04
Οξικός (Z)-3-εξενυλεστέρας	1314.5	B	18,22	2,7
<i>ΟΞΕΑ</i>				
Οξικό οξύ	1448.4	A	0.62	0.39
Μυρμηκικό οξύ	1499.9	B	0.11	0.20
2-Μεθυλο-προπανοϊκό οξύ	1567.5	B	0.00	0.00
Βουτανοϊκό οξύ	1624.4	A	0.00	0.00
3-Μεθυλοβουτανοϊκό οξύ	1664	B	0.05	0.05
Πεντανοϊκό οξύ	1736.2	B	0.02	0.02
Εξανοϊκό οξύ	1845.9	A	0.17	0.13
Επτανοϊκό οξύ	1949.7	B	0.05	0.05
Οκτανοϊκό οξύ	2059.5	A	0.06	0.04
Εννεανοϊκό οξύ	2170.8	B	0.15	0.14
Δεκανοϊκό οξύ	2275.5	B	0.07	0.10

ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Οκτάνιο	791.7	A	4.34	1.47
Εννεάνιο	897.1	A	0.02	0.01
Αλκαδιένιο_3	1024	C	0.10	0.02
Τολουόλιο	1033.5	A	2.01	0.50
Αλκαδιένιο_5	1078.8	-	0.02	0.01
Αλκαδιένιο_6	1086.7	-	0.04	0.04
Αλκαδιένιο_7	1086.7	-	0.02	0.03
Ενδεκάνιο	1098.5	A	0.00	0.00
Αιθυλοβενζόλιο	1118	B	0.22	0.05
p-Ξυλόλιο	1130.2	B	0.54	0.13
m-Ξυλόλιο	1169.1	B	0.12	0.15
o-Ξυλόλιο	1169.2	B	0.11	0.14
Πεντάνιο	452.4	A	0.16	0.12
Κοπαένιο	1486.8	B	0.00	0.00
1-Δωδεκένιο	1240.2	C	5.18	0.88
1-Οκτένιο	831.1	C	0.09	0.04
(E)-2-Οκτένιο	849.9	C	0.02	0.01
(E)-3,7-Διμεθυλο-1,3,6-οκτατριένιο	1247	C	0.01	0.01
(E)-2-Πεντένιο	549.7	B	0.01	0.01
Εξάνιο	600	A	13.01	16.49
1,4-Πενταδιένιο	657.8	C	0.02	0.05
2-Μεθυλο-1-πεντένιο	664.8	C	0.01	0.03
Επτάνιο	700	A	0.3	0.28
Στυρένιο	1248.1	B	0.01	0.01
(E)-4,8-Διμεθυλοεννεα-1,3,7-τριένιο	1303.4	C	0.83	0.15
<i>ΑΛΔΕΥΔΕΣ</i>				
Ακεταλδεΐδη	682	A	0.33	0.37
2-Μεθυλοβουτανάλη	907.3	B	0.15	0.08
3-Μεθυλοβουτανάλη	910.5	B	0.16	0.09
Εξανάλη	1082.2	A	4.34	1.18
(E)-3-Εξενάλη	1137.2	B	0.55	0.34
Επτανάλη	1176.8	B	0.05	0.04

(E)- 2-Πεντενάλη	1189.6	B	0.01	0.00
(Z)-2-Εξενάλη	1210		4.21	1.93
(E)-2-Εξενάλη	1210.4	B	0.48	1.22
Οκτανάλη	1285.4	B	0.01	0.01
2-Επτενάλη -	1317.8	B	0.18	0.08
Εννεανάλη	1389.8	B	0.43	0.10
2,4- Εξαδιενάλη	1397	B	0.01	0.02
2-Δεκενάλη	1638.7	B	0.12	0.05
<i>KETONES</i>				
Ακετόνη	808.9	A	1.13	1.32
3-Πεντανόνη	968.3	B	0.41	0.16
1-Πεντεν-3-όνη	1017.4	B	0.11	0.09
2- Επτανόνη	1174.6	B	0.10	0.03
2-Υδροξυ-2-προπανόνη	1293.2	B	0.00	0.01
6-Μεθυλο-5-επτεν-2-όνη	1333	B	0.11	0.07
Ακετοΐνη	1279.8	A	0.21	0.15
2-Οκτανόνη	1282.3	B	0.06	0.03
2-Αιθυλο-φουράνιο	941.5	C	0.00	0.01
<i>ΑΛΛΕΣ ΟΥΣΙΕΣ</i>				
Βενζυλική αλκοόλη	1873.2	A	0.45	0.11
2-Φαινυλοαιθανόλη	1905.6	B	1.63	0.40
Λιμονένιο	1185.7	A	0.16	0.16
Διμεθυλοσουλφοξείδιο	1581.8	B	0.16	0.04
Λιναλοόλη	1552.1	A	0.00	0.00
α-Μουρολένιο	1703.2	B	0.03	0.01
α-Φαρνεσένιο	1745.8	B	0.12	0.03
Διμεθυλοσουλφίδιο	732.4	B	0.14	0.07

¹RI: πειραματικός δείκτης κατακράτησης βασισμένος στην ομολόγη σειρά κ-αλκανίων.

²AT: αξιοπιστία ταυτοποίησης, A: σε συμφωνία με το φάσμα μαζών και το RI της αυθεντικής ουσίας, B: διαφορά RI αγνώστου-RI βιβλιογραφίας < 20 και βαθμός ομοιότητας φάσματος μαζών αγνώστου με το φάσμα της βιβλιοθήκης > 900, C: φάσμα μαζών με βαθμό ομοιότητας < 900 ή/και ΔRI > 20.

³ SD: τυπική απόκλιση

Οι πτητικές ενώσεις, είτε κύριες είτε δευτερεύουσες, είναι ζωτικής σημασίας για την ποιότητα του ελαιόλαδου. Οι πτητικές ενώσεις που εμφανίζονται στο ελαιόλαδο κάτω από το οσφρητικό τους όριο και δεν συνεισφέρουν άμεσα στο άρωμα, θα μπορούσαν να είναι σημαντικές για την κατανόηση του σχηματισμού και της αποικοδόμησης των πτητικών συστατικών με σημαντική συμβολή στο άρωμα και μπορεί να παρέχουν χρήσιμους δείκτες ποιότητας. Αυτό το κλάσμα περιλαμβάνει ενώσεις καρβονυλίου C₅, πεντενόλες, υδρογονάνθρακες και δευτερεύουσες ενώσεις που δεν προέρχονται από μετασχηματισμούς λιπαρών οξέων (C.M. Kalua, 2007).

Σύμφωνα με μελέτη του Α. Κυριτσάκη (Kyritsakis, 1998), η παρουσία αρωματικών ενώσεων στο ελαιόλαδο συνδέεται στενά με την οργανοληπτική του ποιότητα. Η

εξανάλη, η (E)-2-εξενάλη, η 1-εξανόλη και η 3-μεθυλοβουταν-1-όλη είναι οι κύριες πτητικές ενώσεις του ελαιολάδου.

Επιπλέον, κατά την αποθήκευση του ελαιοκάρπου, τα πτητικά συστατικά της γεύσης, όπως οι αλδεΐδες και οι εστέρες, μειώνονται. Η πεντανάλη, η εξανάλη, η οκτανάλη και η εννεανάλη είναι οι κύριες ενώσεις που σχηματίζονται στο οξειδωμένο ελαιόλαδο (A. Kiritsakis, 1998).

Το αρωματικό προφίλ των ελαιόλαδων καθορίζεται από μια ποικιλία πτητικών ενώσεων, οι οποίες συμβάλλουν στις χαρακτηριστικές νότες που αναγνωρίζουμε σε αυτά. Οι κύριες κατηγορίες ενώσεων που επηρεάζουν το άρωμα των ελαιόλαδων περιλαμβάνουν αλδεΐδες, αλκοόλες, εστέρες, κετόνες και υδρογονάνθρακες.

Αλδεΐδες

Οι αλδεΐδες, όπως η εξανανάλη (hexanal), η E-2-εξενάλη (E-2-hexenal), και η εννεανάλη (nonanal), είναι υπεύθυνες για τις πράσινες και φρουτώδεις νότες των ελαιόλαδων. Η E-2-εξενάλη συχνά υπερβαίνει το 50% των συνολικών πτητικών ενώσεων σε υψηλής ποιότητας λάδια. Η εξανανάλη και η E-2-εξενάλη κυμαίνονται συνήθως από 4-75% και 0.01-4% αντίστοιχα (Francesca Blasi, 2019).

Αλκοόλες

Η 1-εξανόλη (1-hexanol) και η (Z)-3-εξεν-1-όλη ((Z)-3-hexen-1-ol) είναι αλκοόλες που συμβάλλουν στις φρέσκες και πράσινες νότες. Η 1-εξανόλη βρίσκεται σε συγκεντρώσεις περίπου 0.2-5.47%, ενώ η (Z)-3-εξεν-1-όλη μπορεί να φτάσει από 0.09-12.71% στα υψηλής ποιότητας ελαιόλαδα.

Εστέρες

Οι εστέρες, όπως ο οξικός αιθυλεστέρας (ethyl acetate) και ο εξανοϊκός μεθυλεστέρας (hexyl acetate), προσδίδουν φρουτώδεις νότες. Ο οξικός αιθυλεστέρας κυμαίνεται γενικά από 0.01-0.84%, ενώ ο εξανοϊκός οξέος μεθυλεστέρας μπορεί να φτάσει έως και 8.51%.

Κετόνες

Οι κετόνες, όπως η 2-επτανόνη (2-heptanone) και η ακετόνη (acetone), συμβάλλουν στις βουτυρώδεις και κρεμώδεις αρωματικές νότες. Η ακετόνη βρίσκεται συνήθως σε συγκεντρώσεις έως 1.13%, ενώ η 2-επτανόνη κυμαίνεται περίπου από 0.10-0.41%.

Υδρογονάνθρακες

Οι υδρογονάνθρακες, όπως το οκτάνιο (octane) και το εννεάνιο (nonane), υπάρχουν σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, γενικά γύρω στο 0.02-4.34% για το οκτάνιο και 0.01-0.02% για το εννεάνιο.

Αυτές οι ενώσεις συνδυάζονται για να δημιουργήσουν το μοναδικό αρωματικό προφίλ κάθε ελαιόλαδου, με κάθε κατηγορία να προσθέτει τις δικές της νότες και χαρακτηριστικά (Cristina Campestre, 2017) (Vassilis Athanasiadis, 2022).

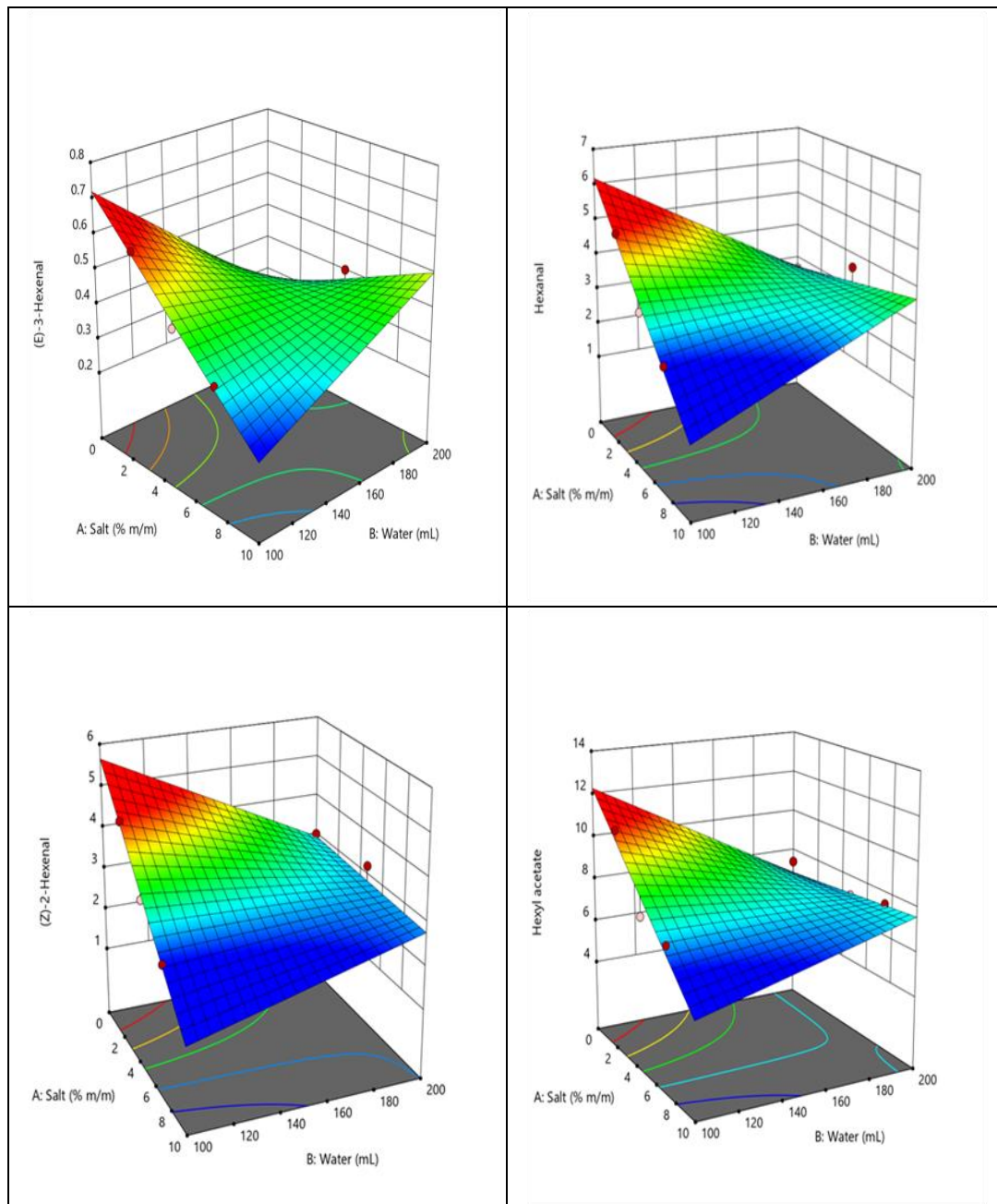
Από το σύνολο των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν, επιλέχθηκαν για περαιτέρω μελέτη 13 ενώσεις, οι οποίες έχουν βρεθεί ότι συνεισφέρουν είτε θετικά είτε αρνητικά το άρωμα του ελαιόλαδου και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες της ποιότητας του αρώματος. (Ramón Aparicio-Ruiz, 2023). Ως εκ τούτου, τα ποσοστά των συγκεκριμένων ενώσεων εισήχθησαν ως αποκρίσεις του μοντέλου στο λογισμικό Design-Expert προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της προσθήκης άλατος και νερού στη συγκέντρωσή τους.

Για όλες τις υπό μελέτη ενώσεις (εκτός από την 6-μεθυλο-5-επτεν-2-όνη), βρέθηκε ότι το γραμμικό μοντέλο που περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση των δύο παραγόντων (2FI) ήταν στατιστικώς σημαντικό. Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται οι τιμές p για κάθε όρο του μοντέλου καθώς και η δοκιμή μη προσαρμογής (lack of fit) του μοντέλου. Η τελευταία βρέθηκε στατιστικώς μη σημαντική σε όλες τις περιπτώσεις, γεγονός που υποδεικνύει ότι το μοντέλο προσαρμόζεται καλά στα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 10. Στατιστική σημαντικότητα (p-value) των παραγόντων του μοντέλου όπως προέκυψε από ανάλυση διακύμανσης (ANOVA)

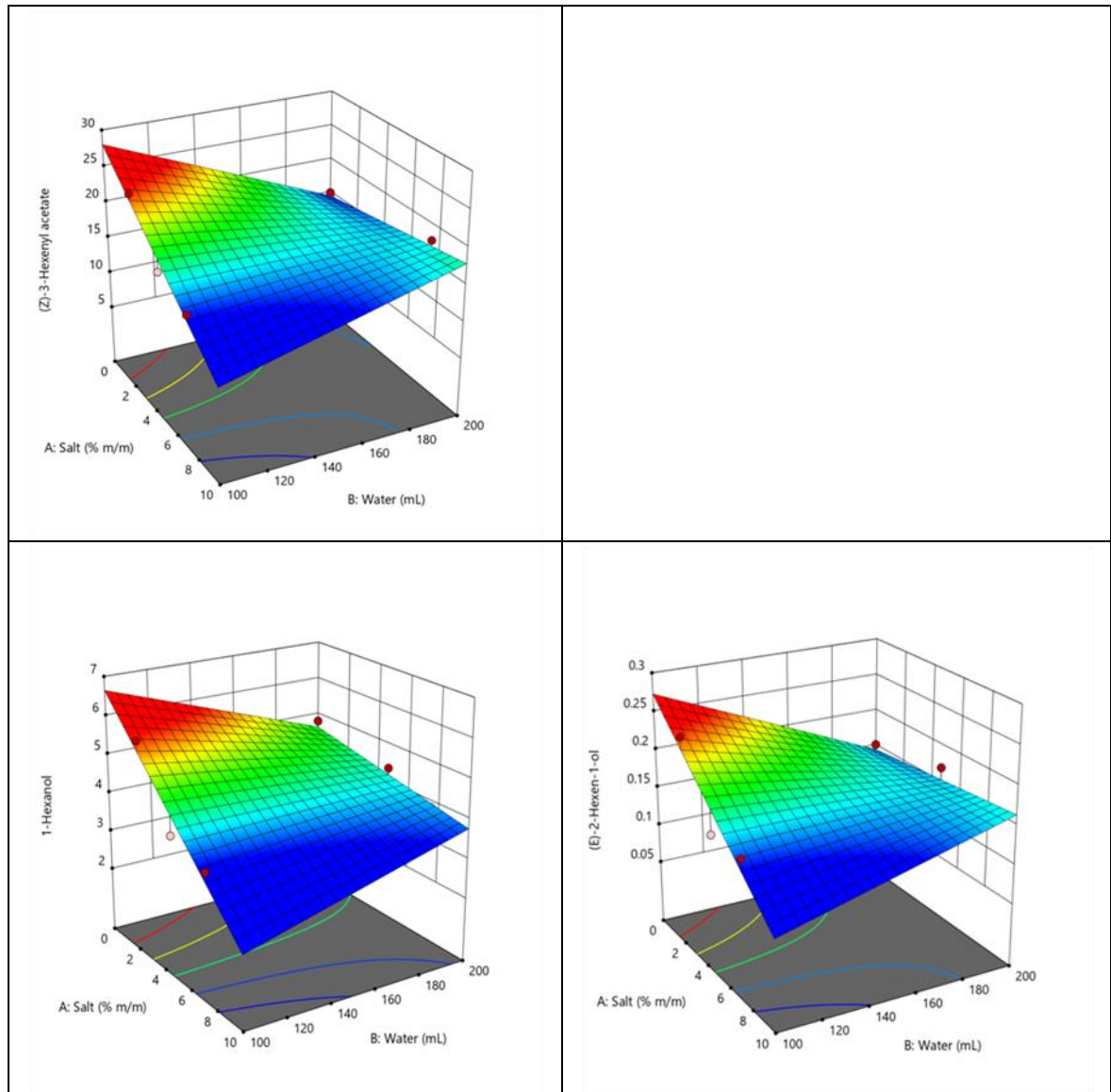
ΕΝΩΣΕΙΣ	ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ Α (NaCl)	ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ Β (Water)	ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ AB	LACK OF FIT
E-3- Εξανάλη	0.0512	0.0179	0.0024	0.0691
Εξανάλη	0.0335	0.2601	0.0118	0.0704
2-Εξανάλη	0.0167	0.0758	0.0208	0.3472
Οξικός εξυλεστέρας	0.0792	0.116	0.0492	0.5652
(Z)-3- εξενυλεστέρας	0.0526	0.1212	0.0202	0.1489
1-Εξανόλη	0.0274	0.5652	0.0734	0.3926
Z-3-Εξεν-1-όλη	0.0345	0.1154	0.0434	0.7893
E-2-Εξεν-1-όλη	0.1394	0.3554	0.0922	0.2999
2-Επτανάλη	0.0086	0.7425	0.043	0.079
6-Μεθυλο-5- επτεν-2-όνη	0.027	0.0072		
E-2-Δεκανάλη	0.0076	0.2048	0.0765	0.1119
Οκτάνιο	0.0372	0.7786	0.029	0.1531
2-Πεντεν-1-όλη	0.6659	0.0714	0.0754	0.3802

Ο πίνακας 10 καθιστά σαφές ότι ο παράγοντας Α (χλωριούχο νάτριο) έχει στατιστικά σημαντική επίδραση (P-value <0.05) στις περισσότερες χημικές ενώσεις, όπως οι εξανάλη, (Z)-2-εξανάλη, 1-εξανόλη, (Z)-3-εξεν-1-όλη, 2-επτενάλη, 6-μεθυλο-5-επτεν-2-όνη, (E)-2-δεκενάλη και οκτάνιο, υποδηλώνοντας τον κρίσιμο ρόλο του στις μεταβολές αυτών των πτητικών ενώσεων. Ο παράγοντας Β (νερό) έχει σημαντική επίδραση στην 6-μεθυλο-5-επτεν-2-όνη και (E)-3-εξενάλη, ενώ η αλληλεπίδραση των παραγόντων Α και Β είναι σημαντική για αρκετές ενώσεις, όπως οι (E)-3-εξενάλη, εξανάλη, (Z)-2-εξενάλη, οξικός εξυλεστέρας, οξικός (Z)-3-εξενυλεστέρας, (Z)-3-εξεν-1-όλη, 2-επτενάλη και οκτάνιο. Συνολικά, τα δεδομένα δείχνουν ότι ο παράγοντας Α και η αλληλεπίδρασή του με τον παράγοντα Β παίζουν καθοριστικό ρόλο στις πτητικές ενώσεις που μελετήθηκαν.



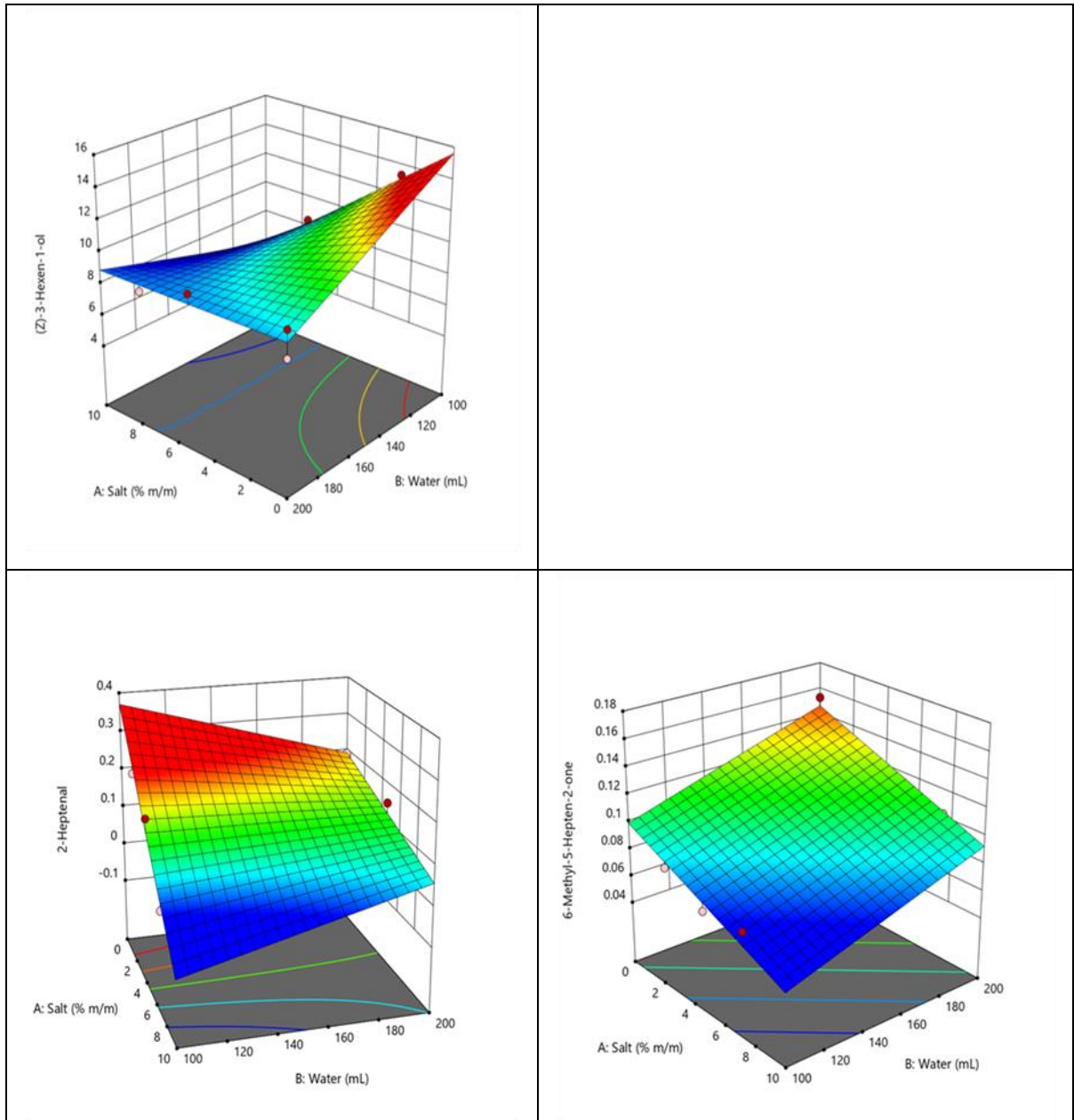
Γράφημα 2. Τρισδιάστατη αποκριτική επιφάνεια των συγκεντρώσεων της E-2-Εξενάλης, Z-2-εξενάλης, Εξενάλης και του Οξικού εξυλεστέρα συναρτήσει της ποσότητας άλατος (%m/m) και του όγκου νερού(mL) που προστίθενται κατά τη διάρκεια της μάλαξης

Στα παραπάνω γραφήματα της E-3-εξενάλης, της Z-2 Εξενάλης, της Εξενάλης και του οξικού εξυλεστέρα παρατηρείται μια κλίση που υποδηλώνει πως οι συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών αυξάνονται καθώς μειώνεται η περιεκτικότητα του χλωριούχου νατρίου και η ποσότητα νερού (κόκκινη περιοχή). Αύξηση της συγκέντρωσης των ουσιών, επίσης παρατηρείται σε χαμηλή περιεκτικότητα (>2 %) χλωριούχου νατρίου και αύξηση της ποσότητας νερού. Οι ενώσεις αυτές έχουν θετική επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου ενισχύοντας το φρουτώδες.



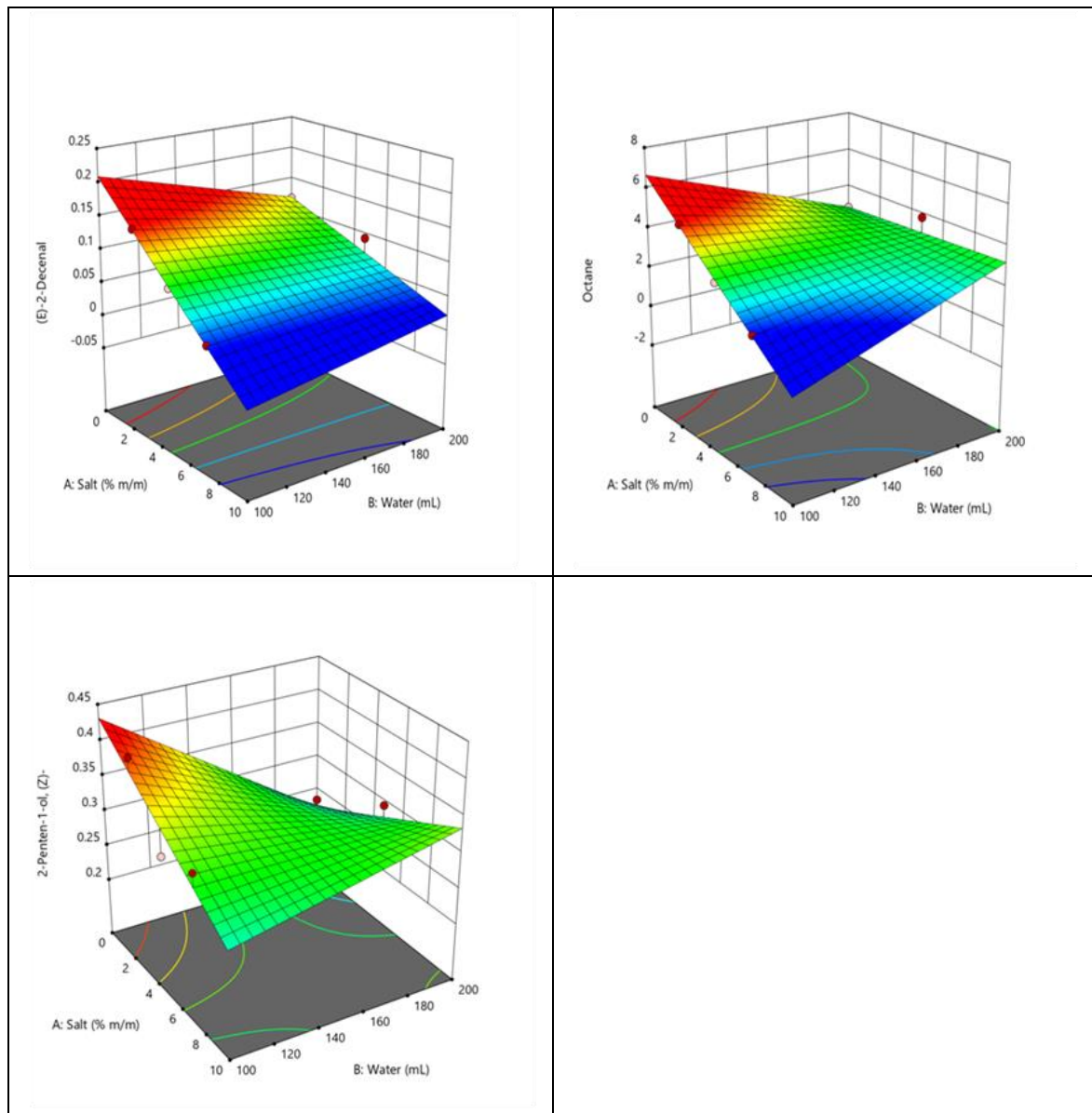
Γράφημα 3. Τριδιάστατη αποκριτική επιφάνεια των συγκεντρώσεων του Z-3-εξενυλεστέρα, της 1-Εξανόλης και της E-2-εξεν-1-όλης συναρτήσει της ποσότητας άλατος (%m/m) και του όγκου νερού(mL) που προστίθενται κατά τη διάρκεια της μάλαξης

Τα παραπάνω γραφήματα του Z-3-εξενυλεστέρα, της 1-Εξανόλης και της E-2-εξεν-1-όλης υποδηλώνουν πως η μέγιστη συγκέντρωση κάθε ένωσης (κόκκινη περιοχή) αντιστοιχεί στην ελάχιστη περιεκτικότητα χλωριούχου νατρίου και στη χαμηλότερη ποσότητα νερού (100 mL). Όμως, διαπιστώνεται επίσης πως διατηρώντας υψηλή περιεκτικότητα χλωριούχου νατρίου και αυξημένη την ποσότητα νερού οι συγκεντρώσεις των ουσιών ακολουθούν αυξητική τάση. Οι προαναφερθείσες πτητικές ενώσεις συμβάλλουν στο φρουτώδες του ελαιολάδου, επομένως είναι επιθυμητές σε υψηλές συγκεντρώσεις.



Γράφημα 4. Τριδιάστατη αποκριτική επιφάνεια των συγκεντρώσεων της Z- 3- Εξεν-1 όλης, 2-Επτανάλης και της 6-Μεθυλο-5-επτεν-2-όνης συναρτήσει της ποσότητας άλατος (%m/m) και του όγκου νερού(mL) που προστίθενται κατά τη διάρκεια της μάλαξης

Από τις κλίσεις των γραφήματων της Z- 3- Εξεν-1-όλης και της 2-Επτανάλης προκύπτει πως οι συγκεντρώσεις των ουσιών εμφανίζουν μέγιστη τιμή όταν η περιεκτικότητα του χλωριούχου νατρίου είναι χαμηλή καθώς και η ποσότητα του νερού. Αντιθέτως, η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης της 6-Μεθυλο-5-επτεν-2-όνης είναι σε χαμηλή περιεκτικότητα χλωριούχου νατρίου και στην υψηλότερη ποσότητα νερού. Η Z-3-Εξεν-1-όλη ευνοεί το φρουτώδες άρωμα στο ελαιόλαδο ενώ οι άλλες δύο ουσίες προσδίδουν αρνητικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, θολωμένο/ λασπώδες ίζημα η 6-Μεθυλο-5-επτεν-2-όνη και άρωμα μούχλας η 2-Επτανάλη.



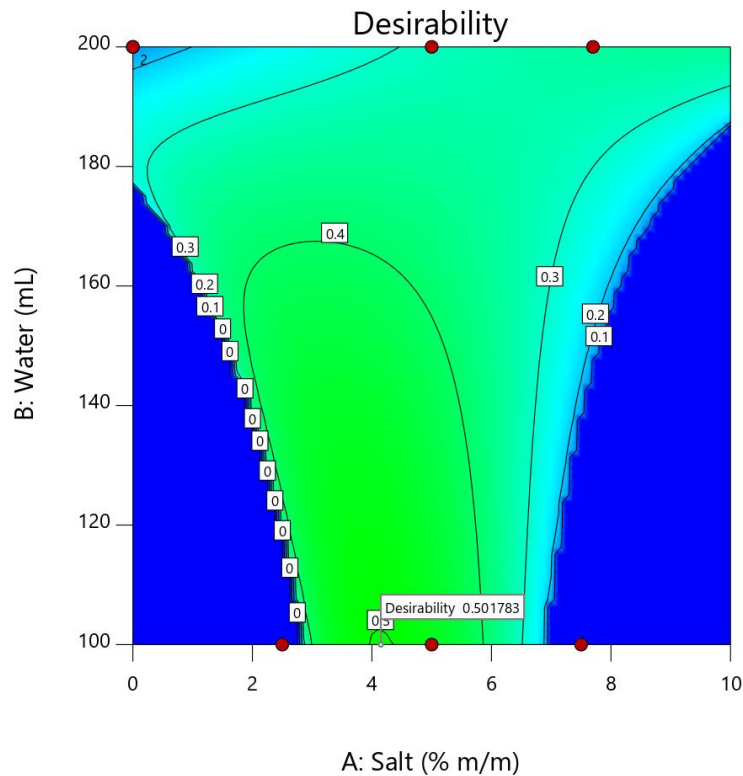
Γράφημα 5. Τριδιάστατη αποκριτική επιφάνεια των συγκεντρώσεων της E-2-Δεκανάλης, Οκτανίου και της Z-2-πεντεν-1-όλης συναρτήσει της ποσότητας άλατος (%m/m) και του όγκου νερού(mL) που προστίθεται κατά τη διάρκεια της μάλαξης

Από τις κλίσεις των παραπάνω γραφημάτων συμπεραίνουμε πως η μέγιστη συγκέντρωση των πτητικών ουσιών προκύπτει σε χαμηλή περιεκτικότητα χλωριούχου νατρίου και σε χαμηλή ποσότητα νερού. Η E-2-Δεκανάλη ενισχύει το ελάττωμα ταγγό, ενώ το Οκτάνιο το θολωμένο/ λασπώδες ίζημα, οπότε δέν είναι επιθυμητή η υψηλή συγκέντρωσή τους.

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual

Desirability
● Design Points
0 1

X1 = A: Salt
X2 = B: Water



Γράφημα 6. Τιμές επιθυμότητας (desirability) συναρτήσει των δύο παραγόντων (αλάτι, νερό)

Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση του μοντέλου με βάση τη συνάρτηση επιθυμότητας (desirability). Συγκεκριμένα, τα κριτήρια που τέθηκαν ήταν τα εξής: για τις ενώσεις που παρουσιάζουν θετική συνεισφορά στο άρωμα του ελαιολάδου (-3 Εξενάλη, Z-2-Εξενάλη, Εξενάλη, οξικός εξυλεστέρας, Z-3-Εξενυλεστέρας, 1-Εξανόλη, E-2-Εξεν-1-όλη, Z-3-Εξεν-1-όλη) ο στόχος ήταν να μεγιστοποιείται η συγκεντρώσή τους. Ο ακριβώς αντίθετος στόχος τέθηκε για τις ενώσεις που οδηγούν σε οργανοληπτικά ελαττώματα. Βάσει του μοντέλου, η μέγιστη τιμή επιθυμότητας (0,5) λαμβάνεται όταν ο όγκος του προστιθέμενου νερού ισούται με 100 mL και η ποσότητα άλατος είναι ίση 4,15%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας, η προσθήκη φυσικών παραγόντων κατά τη μάλαξη μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα του ελαιολάδου, αλλά η επίδρασή της δεν είναι πάντα δεδομένη.

Η προσθήκη χλωριούχου νατρίου κατά τη μάλαξη ελαιόπαστας μπορεί να έχει θετικές επιπτώσεις στην ποιότητα του ελαιολάδου, παρέχοντας προσιτή λύση για βελτιωμένη ποιότητα και αύξηση της απόδοσης. Ωστόσο, αυτό πρέπει να γίνεται με προσοχή και έλεγχο της ποσότητας, για να αποφευχθούν αρνητικές επιπτώσεις.

Η προσθήκη νερού κατά τη μάλαξη επίσης μπορεί να επηρεάσει την ποιότητα του ελαιολάδου, με πιθανές θετικές ή αρνητικές επιπτώσεις, ανάλογα με τη διαχείριση και τις συνθήκες που χρησιμοποιούνται. Είναι σημαντικό να λαμβάνονται υπόψη οι ειδικές συνθήκες επεξεργασίας και ποικιλίες ελιών για να επιτευχθεί βέλτιστη ποιότητα στο τελικό προϊόν.

Συνολικά, από τα προαναφερθέντα δεδομένα προκύπτει ότι η απόδοση εξαγωγής ελαιολάδου βελτιώνεται σημαντικά όταν η περιεκτικότητα σε αλάτι κυμαίνεται από 5% έως 10% και η ποσότητα νερού διατηρείται στα 100 mL. Η υψηλότερη απόδοση επιτεύχθηκε σταθερά υπό αυτές τις συνθήκες, υποδηλώνοντας ότι η προσθήκη αλατιού και η μείωση του νερού είναι κρίσιμες για τη βελτιστοποίηση της εξαγωγής ελαιολάδου.

Από το γράφημα επιθυμητότητας, προκύπτει ότι η βέλτιστη περιοχή για την επίτευξη υψηλής επιθυμητότητας βρίσκεται κυρίως μεταξύ 2% και 6% χλωριούχου νατρίου και 150 mL έως 200 mL νερού. Η επιθυμητότητα μειώνεται σημαντικά όταν η ποσότητα του αλατιού είναι πολύ χαμηλή (κάτω από 2%) ή πολύ υψηλή (πάνω από 6%), όπως και όταν η ποσότητα του νερού είναι μικρότερη από 150 mL. Τα σημεία σχεδίασης (κόκκινες κουκκίδες) βρίσκονται κυρίως στις περιοχές με χαμηλότερη επιθυμητότητα, υποδεικνύοντας ότι τα πειράματα διεξήχθησαν σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών για να προσδιοριστούν οι βέλτιστες παράμετροι.

Εν κατακλείδι, η προσθήκη φυσικών παραγόντων αποτελεί ένα καινοτόμο πεδίο της επιστήμης και τεχνολογίας τροφίμων, με τη βιβλιογραφία να αναφέρει ότι αυτά τα μέσα είναι πολλά υποσχόμενα. Οι νέες αυτές προσθήκες φαίνεται ότι μπορούν να κάνουν την εξαγωγή ελαιολάδου πιο γρήγορη, πιο εύκολη και πιο αποδοτική τα επόμενα χρόνια. Ωστόσο, η σωστή λειτουργία των ελαιουργείων και η τήρηση των ορίων για τα νέα μέσα είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας για την επίτευξη αυτών των στόχων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- A. Kiritsakis, G. D. (1998, June). Effect of fruit storage conditions on olive oil quality. *Journal of the American Oil Chemists' Society*.
- A. Ranalli a, G. M. (2000, April). The compositional quality and sensory properties of virgin olive oil from a new olive cultivar — I-77. *Food Chemistry*.
- A. Runcio, L. S. (2008, January 15). Volatile compounds of virgin olive oil obtained from Italian cultivars grown in Calabria.: Effect of processing methods, cultivar, stone removal, and antracnose attack. *Food Chemistry*.
- A. Tamborrino, G. S. (2017). Industrial trials on coadjuvants in olive oil extraction process: Effect on rheological properties, energy consumption, oil yield and olive oil characteristics. *Journal of Food Engineering*.
- A.J. Taylor, R. L. (2000, November 15). Atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry for in vivo analysis of volatile flavour release. *Food Chemistry*.
- A.-M. Haahr, W. B. (2000, November 15). Flavour release of aldehydes and diacetyl in oil/water systems. *Food Chemistry*.
- A.M. Inarejos-García, M. S.-A. (2010, October). PDO virgin olive oil quality—Minor components and organoleptic evaluation. *Food Research International*.
- Agnese Taticchi, S. E. (2021, April 16). High vacuum-assisted extraction affects virgin olive oil quality: Impact on phenolic and volatile compounds. *Food Chemistry*.
- Alessandro Genovese, N. C. (2015, November). Temporal changes of virgin olive oil volatile compounds in a model system simulating domestic consumption: The role of biophenols. *Food Research International*.
- Alessandro Leone a, R. R. (2014, February). Development of a prototype malaxer to investigate the influence of oxygen on extra-virgin olive oil quality and yield, to define a new design of machine. *Biosystems Engineering*.
- Alfonso M. Vidal, S. A. (2018, December). Use of talc in oil mills: Influence on the quality and content of minor compounds in olive oils. *LWT*.
- Angerosa, F. (2002, October 08). Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality evaluated by analytical approaches and sensor panels. *European Journal of Lipid Science and Technology*.
- Angerosa, F. S. (2004). Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality. *Journal of Chromatography A*.
- Antonia Tamborrino, R. S. (2023, June). Effect of enzymatic and talc treatment on olive oil extraction process at the industrial scale. *Food Bioscience*.
- Antonio Raffo, R. B. (2015, September). Combined effects of reduced malaxation oxygen levels and storage time on extra-virgin olive oil volatiles investigated by a novel chemometric approach. *Food Chemistry*.
- C. Druaux, A. V. (1997, November). Effect of food composition and microstructure on volatile flavour release. *Trends in Food Science & Technology*.
- C.M. Kalua, M. A. (2007). Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: A critical review. *Food Chemistry*.

- Castro, F. E. (2009, May). Improved extraction of virgin olive oil using calcium carbonate as coadjuvant extractant. *Journal of Food Engineering*.
- Castro, F. E. (2015, July). Improved extraction of virgin olive oil using calcium carbonate as coadjuvant extractant. *Journal of Food Engineering*.
- Cristina Campestre, . A. (2017, October 27). The Compounds Responsible for the Sensory Profile in Monovarietal Virgin Olive Oils. *MDPI*.
- D M Jung 1, J. S. (2000, February). Study of interactions between food phenolics and aromatic flavors using one- and two-dimensional (1)H NMR spectroscopy. *J Agric Food Chem*.
- Dobarganes, J. V. (2002, October). Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*.
- E. Stefanoudaki, A. K. (2011, August 15). Influence of malaxation conditions on characteristic qualities of olive oil. *Food Chemistry*.
- Eleni Psomiadou, M. T. (2002, February). Stability of virgin olive oil. 2. Photo-oxidation studies. *Journal Agric Food Chemistry*.
- Esposito Sonia, M. G. (2009, march 1). Monitoring of virgin olive oil volatile compounds evolution during olive malaxation by an array of metal oxide sensors. *Food Chemistry*.
- F Angerosa, R. M. (2000, October 06). Virgin olive oil differentiation in relation to extraction methodologies. *Journal of the Science of Food and Agriculture*.
- Fátima Peres, L. L.-D. (2016, November 15). Phenolic compounds of ‘Galega Vulgar’ and ‘Cobrançosa’ olive oils along early ripening stages. *Food Chemistry*.
- Franca Angerosa, M. S. (2004, October 29). Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality. *Journal of Chromatography A*.
- Francesca Blasi, L. P. (2019). Varietal Authentication of Extra Virgin Olive Oils by Triacylglycerols and Volatiles Analysis. *Foods* .
- G. Squeo, G. D. (2020). Study of the influence of technological coadjuvants on enzyme activities and phenolic and volatile compounds in virgin olive oil by a response surface methodology approach. *LWT*.
- G. Veneziani, D. N. (2021). Application of low temperature during the malaxation phase of virgin olive oil mechanical extraction processes of three different Italian cultivars, *Foods*.
- G. Veneziani, S. E. (2017). Cooling treatment of olive paste during the oil processing: Impact on the yield and extra virgin olive oil quality. *Food Chemistry*.
- Giacomo Squeo, G. D. (2020, November). Study of the influence of technological coadjuvants on enzyme activities and phenolic and volatile compounds in virgin olive oil by a response surface methodology approach. *LWT*.
- Giuseppe Gambacorta, S. P. (2007, June). Changes in chemical and sensorial profile of extra virgin olive oils flavored with herbs and spices during storage. *Journal of Food Lipids*.
- I. Lukić, M. K. (2018). Three-factor approach for balancing the concentrations of phenols and volatiles in virgin olive oil from a late-ripening olive cultivar. *LWT*.

- I. Lukić, M. Ž. (2017). Complex interactive effects of ripening degree, malaxation duration and temperature on Oblica cv. virgin olive oil phenols, volatiles and sensory quality. *Food Chemistry*.
- Jean-François Cavalli, X. F.-C.-M. (2004, November). Characterization of volatile compounds of French and Spanish virgin olive oils by HS-SPME: Identification of quality-freshness markers. *Food Chemistry*.
- Kaouther Ben-Hassine, A. T.-k. (2013, December). Physicochemical and sensory characteristics of virgin olive oils in relation to cultivar, extraction system and storage conditions. *Food Research International*.
- Kyritsakis, A. (1998, June 1). Flavor components of olive oil—A review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*.
- Lilia Zago, G. S. (2019, December). Chemical and sensory characterization of Brazilian virgin olive oils. *Food Research International*.
- Luciano Di Giovacchino, N. C. (2001, May 25). Natural antioxidants and volatile compounds of virgin olive oils obtained by two or three-phases centrifugal decanters. *European Journal of Lipid Science and Technology*.
- M.L. Clodoveo, R. H. (2014). Mechanical strategies to increase nutritional and sensory quality of virgin olive oil by modulating the endogenous enzyme activities. *Food Science and Food Safety*.
- M.T. Morales a, G. L. (2005, June). Comparative study of virgin olive oil sensory defects. *Food Chemistry*.
- Marco Nardella, R. M. (2023, October). Impact of traditional and innovative malaxation techniques and technologies on nutritional and sensory quality of virgin olive oil. *Food Chemistry Advances*.
- Martín, A. I. (2013, May). Effect of talc and water addition on olive oil quality and antioxidants. *European Journal of Lipid Science and Technology*.
- Mohamed El Yamani, E. H. (2022, January). Effect of storage time and conditions on the quality characteristics of 'Moroccan Picholine' olive oil. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*.
- Olfa Baccouri, A. B. (2008, November 15). Comparative study on volatile compounds from Tunisian and Sicilian monovarietal virgin olive oils. *Food Chemistry*.
- P. Kandyliis, A. V. (2011, June). Comparative study of extra virgin olive oil flavor profile of Koroneiki variety (*Olea europaea* var. *Microcarpa alba*) cultivated in Greece and Tunisia during one period of harvesting. *LWT - Food Science and Technology*.
- Petrakis, C. (2006). Olive Oil (Second Edition). *Chemistry and Technology*.
- Pierre Hourant, V. B. (2000, August). Oil and Fat Classification by Selected Bands of Near-Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*.
- Raffo, A. D. (2015). Influence of headspace composition on the volatile compounds of virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.
- Ramón Aparicio, G. L. (2002, October 8). Characterisation of monovarietal virgin olive oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*.

- Ramón Aparicio-Ruiz, E. C.-R.-G.-C.-A. (2023). Method for the analysis of volatile compounds in virgin olive oil by SPME-GC-MS or SPME-GC-FID. *MethodsX*.
- Ron G. Buttery, D. G. (1973, March 1). Flavor compounds. Volatilities in vegetable oil and oil-water mixtures. Estimation of odor thresholds. *Journal agricultural and food chemistry*.
- Sergio Cruz, K. Y. (2007, July). Salt improves physical extraction of olive oil. *European Food Research and Technology*.
- Serife Cevik, G. O. (2016, November). Optimization of malaxation process of virgin olive oil using desired and undesired volatile contents. *LWT*.
- Songul Kesen a, H. K. (2013, December). GC–MS–olfactometric characterization of the key aroma compounds in Turkish olive oils by application of the aroma extract dilution analysis. *Food Research International*.
- Stefania Vichi, A. I.-T. (2003, January). Analysis of virgin olive oil volatile compounds by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*.
- Taticchi, M. S. (2015, September). New approaches to Virgin Olive Oil Quality, Technology and by-Products valorization. *European Journal of Lipid Science and Technology*.
- Vassilis Athanasiadis, T. C. (2022). Olive Oil Produced from Olives Stored under CO₂ Atmosphere: Volatile and Physicochemical Characterization. *MDPI*.

