

**ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ
ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ**

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

**«ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΓΙΑ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΜΕ ΒΑΣΗ ΧΗΜΙΚΗ
ΚΑΙ ΓΕΥΣΙΓΝΩΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ»**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

ΜΗΤΡΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΓΑΡΙΤΑ

A.M. : 2011042



ΚΑΛΑΜΑΤΑ

2016

**ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ
ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ**

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

**«ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΤΑ ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ
ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΟΠΩΣ ΑΥΤΑ ΠΡΟΕΚΥΨΑΝ ΑΠΟ ΤΗ
ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΤΟΝ ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΟ
ΕΛΕΓΧΟ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΓΕΥΣΙΓΝΩΣΙΑΣ»**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

ΜΗΤΡΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΓΑΡΙΤΑ

A.M. : 2011042

**Εξεταστική Επιτροπή: Καπόλος Ιωάννης, Σπηλιόπουλος Ιωακείμ,
Ζακυνθινός Γεώργιος**

ΚΑΛΑΜΑΤΑ

2016

*«Κι είν' οι ελιές, Πατρίδα μου
δέντρα ευλογημένα
που στέκονται στον άνεμο
με τα κλαδιά απλωμένα.»*

Ι. Πολέμης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την εκπόνηση της παρούσας πτυχιακής εργασίας αξίζει να δοθούν ευχαριστίες στον καθηγητή κ. Καπόλο Ιωάννη για την αμέριστη βοήθειά του μέσω των συμβουλών, των υποδείξεων μα και της πνευματικής υποστήριξης του, χωρίς να εξαιρείται η συμβολή του εκπαιδευτικού προσωπικού στην προπτυχιακή μου εκπαίδευση. Επιπροσθέτως να δοθούν θερμές ευχαριστίες στην κα Ιωάννα Μηλιώνη και τον κ. Βασίλη Δημόπουλο για την συνεισφορά τους στην ολοκλήρωση του πειράματος, παρέχοντάς μας τα δείγματα ελαιολάδου και τα πρότυπα εκχυλίσματα.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
ABSTRACT	8
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1.1. Ιστορική αναδρομή	9
1.2. Βοτανικά χαρακτηριστικά	10
1.3. Δομή και χημική σύσταση ελαιοκάρπου	11
1.4. Διατροφική αξία ελαιοκάρπου	12
1.5. Σχηματισμός ελαιολάδου στον ελαιοκάρπο.....	14
2. ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ.....	16
2.1. Εισαγωγικά.....	16
2.2. Σημεία υπεροχής.....	16
2.3. Κατηγορίες ελαιολάδου	17
2.3.1. Παρθένα ελαιόλαδα.....	17
2.3.2. Ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξευγενισμένα και παρθένα ελαιόλαδα	18
2.3.3 Πυρηνέλαιο	18
2.4. Εξαγωγή και ελαιοποίηση.....	19
2.5. Χημική σύσταση ελαιολάδου	21
2.5.1. Σαπωνοποιημένο κλάσμα.....	21
2.5.2. Ασαπωνοποίητο κλάσμα.....	22
3. ΤΑ ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ.....	25
3.1. Γενικά	25
3.2. Σύνθεση και βιοσύνθεση του πτητικού κλάσματος	26
3.3. Ο ρόλος των πτητικών ενώσεων στην ποιότητα του ελαιολάδου	26
4. ΓΕΥΣΙΓΝΩΣΙΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΗΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ.....	28
4.1. Γενικά	28
4.2. Διαδικασία γευσιγνωσίας	29

4.3. Η επίδραση των αγρονομικών και τεχνολογικών πρακτικών στα αρωματικά του ελαιολάδου	34
4.3.1. Ποικιλία	35
4.3.2. Περιβαλλοντικοί παράγοντες	36
4.3.3. Αγρονομικοί παράγοντες	37
4.3.4. Τεχνολογικοί παράγοντες	37
5. ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	39
5.1. Γενικά	39
5.2. Διαδικασία εκχύλισης με SPME	40
5.3. Ανάλυση πτητικών σε χρωματογράφο GC-MS	42
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	47
6.1. Σκοπός.....	47
6.2. Υλικά και μέθοδοι	47
6.3. Πειραματική διαδικασία.....	48
Προετοιμάστηκε το παρακάτω πρόγραμμα στον GC-MS:.....	49
6.4. Αποτελέσματα.....	51
6.5. Συζήτηση – Συμπεράσματα.....	60
6.6. Πρόταση για μελλοντική μελέτη.....	63
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	64

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ως ένα από τα βασικότερα στοιχεία της διατροφής, πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά και με μεγάλη θρεπτική αξία, το ελαιόλαδο, αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης στη παρούσα εργασία. Συγκεκριμένα έγινε συγκριτική μελέτη των αρωματικών συστατικών του όπως αυτά προέκυψαν από την χημική ανάλυσή του και τον οργανοληπτικό του έλεγχο. Η αντικειμενικότητα του γευσιγνώστη έγκειται στην εμπειρία του να γεύεται και να κρίνει βάσει διαδικασιών που παρουσιάζονται στο 4^ο κεφάλαιο της εργασίας. Από την άλλη μεριά η ανάλυση σε εργαστήριο βασίζεται σε πραγματικούς αριθμούς χωρίς περιθώρια αμφισβήτησης και μπορεί να αποδείξει την ύπαρξη ή μη των πτητικών ουσιών που ένας γευσιγνώστης διακρίνει. Πειραματικά αρκεί να στηθεί μία μέθοδος κατά την οποία οι πτητικές ουσίες συλλέγονται και μεταφέρονται προς ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο-φασματομέτρο μάζας. Θεωρητικά, κατά την ανάπτυξή του ένα δένδρο μπορεί μέσω του χόματος να αποκτήσει χαρακτηριστικά όπως διαφορετικά αρώματα. Πρακτικά, η ανίχνευση αυτών έχει να αντιμετωπίσει ποικίλα προβλήματα. Κάποια από αυτά, όπως ο τρόπος απορρόφησης των πτητικών ουσιών, λύνονται με μεθόδους όπως η άμεση εκχύλιση τους σε προσροφητικές ίνες (ίνες SPME) ενώ δρα θερμότητα στο δείγμα, κάποια άλλα, όπως η επαρκής ποσότητα των πτητικών ουσιών για εμφανή αποτελέσματα κατά την ανάλυση στον GC-MS, δεν κατάφεραν να αντιμετωπιστούν. Για την ενίσχυση των αποτελεσμάτων έγινε ανάλυση πρότυπων αρωματικών εκχυλισμάτων, που λειτούργησαν και ως μέτρο σύγκρισης, καθώς επίσης και απόπειρα πρόσμιξης των δειγμάτων με κάποια από αυτά. Η θερμοκρασία στην οποία θερμάνθηκαν τα δείγματα και η μέθοδος εκχύλισης είναι αυτά που συμπερασματικά θα αμφισβητηθούν για τα μη αρκετά αποτελέσματα, ενώ η μέθοδος του οργανοληπτικού ελέγχου μέσω της γευσιγνωσίας, θα συνεχίσει να φέρει αποτελέσματα, που στη παρούσα μελέτη δεν μπορούν να είναι εμπεριστατωμένα από πλευράς χημικής αναλύσεως.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: πτητικές ενώσεις, αρωματικά χαρακτηριστικά, οργανοληπτικός έλεγχος, αέριος χρωματογράφος, φασματοσκοπόμετρο μάζας, ίνες SPME

ABSTRACT

As one of the basic elements of nutrition, rich in nutrients and with high nutritional value, olive oil, was studied in the present work. Specifically became a comparative study of aroma compounds such as those obtained by chemical and sensory analysis. The objectivity of a test panel is about the experience of tasting and judging according to procedures outlined in the work in the 4th chapter. On the other hand, the laboratory analysis, based on real numbers, without questioning margins, can prove the existence or not of volatile substances that are distinguished from a test panel. Experimentally it is sufficient to set up a process in which volatiles are collected and transported for analysis in the gas chromatographer- mass spectrometer. Theoretically, in the development of an olive, different flavours and aromas can be obtained through the soil. In practice, the detection of those aromas has to deal with various problems. Some of them, such as the way of absorption of volatile compounds can be solved by methods such as the direct extraction by sorbent fibers (SPME fibers) and heat acting on the sample at the same time, some others such as adequate quantity of volatile substances for visible results when analyzing in the GC - MS failed to be faced. To enhance the results, standard aromatic extracts analyzed, which helped for the later comparison. Also an attempt to blend the samples with some of the extracts helped us to understand in a better way how they function . in the conclusion, the temperature at which the samples were heated and the extraction method are the main points in that work which will be challenged for not giving enough results. On the other hand the sensory analysis will continue to bring results that in this study can not be supported from the chemical analysis.

KEY WORDS: aroma compounds, volatile substances, sensory analysis, chemical analysis, gas chromatographer, mass spectrometer, fibers SPME

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Ιστορική αναδρομή

Η ελιά θεωρείται ένα από τα αρχαιότερα καλλιεργούμενα δένδρα στον κόσμο. Η ιστορία της, η καλλιέργεια της, οι καρποί της και ο χυμός της, το ελαιόλαδο, συνδέθηκαν άρρηκτα με τους λαούς της Μεσογείου. Μέχρι και σήμερα δεν έχει προσδιοριστεί με ακρίβεια το αρχικό είδος από το οποίο έχει προέλθει το δένδρο της ελιάς. Ανεξάρτητα από την προέλευσή της, η ελιά είναι γεγονός ότι εξαπλώθηκε σε πάρα πολύ μεγάλη έκταση στην ευρωπαϊκή ήπειρο και πιθανολογείται ότι αυτός είναι ο λόγος της ονομασίας *Olea europaea* (ελιά η ευρωπαϊκή) (Κυριτσάκης, 1993). Οι καρποί της ελιάς, το λάδι της, αλλά και τα κλαδιά της, χρησιμοποιήθηκαν για ανθρωπό εμπόριο, έθρεψαν υγιεινά γενιές και γενιές, προσέφεραν μακροζωία, έγιναν γιατρικό για διάφορες αρρώστιες, φώτισαν, καλλώπισαν, στεφάνωσαν νικητές ολυμπιακών αγώνων και συνδέθηκαν με θρύλους και μύθους όπως αυτός που λέει πως την έφερε στον ελληνικό χώρο ο Ηρακλής από τις παραποτάμιες περιοχές της μαύρης θάλασσας. Μεγάλοι συγγραφείς είχαν ασχοληθεί με την παραγωγή της ελιάς και την σημαντικότητά της για τον άνθρωπο. Σύμφωνα όμως, με την αρχαία ελληνική παράδοση, πατρίδα της ελιάς είναι η Αθήνα και η πρώτη ελιά φυτεύτηκε από τη θεά Αθηνά στην Ακρόπολη. Ακόμη συνδεόταν με τη διατροφή τους, τη θρησκεία, τη διακόσμηση των αγγείων, των τοίχων και των χρυσών κομψοτεχνημάτων. Η ελιά αποτελούσε και αποτελεί και στη σημερινή Ελλάδα ένα σύμβολο ειρήνης και φιλίας ανάμεσα στους λαούς (Κυριτσάκης, 1993).

Η ελαιοκαλλιέργεια υπήρξε η κυριότερη καλλιέργεια σε όλη τη λεκάνη της Μεσογείου, καθώς η ελιά υπήρξε η βασικότερη τροφή για τον άνθρωπο και σημαντικό εμπορεύσιμο προϊόν. Οι Έλληνες ήταν ο πρώτος λαός που καλλιεργήσε την ελιά στον ευρωπαϊκό μεσογειακό χώρο. Η Ελλάδα είναι μια από τις σημαντικότερες χώρες στον τομέα της ελαιοκαλλιέργειας και κατατάσσεται σε παγκόσμια κλίμακα στην τρίτη θέση σε παραγωγή λαδιού και στη δεύτερη θέση σε παραγωγή βρώσιμης ελιάς (Κυριτσάκης, 1993). Η ελαιοκαλλιέργεια στη χώρα μας είναι μια από τις πιο διαδεδομένες γεωργικές καλλιέργειες καθώς επικρατούν κατάλληλες περιβαλλοντολογικές και γεωλογικές συνθήκες για την παραγωγή άριστης ποιότητας καρπού. Η οικονομική σημασία της παραγωγής ελιάς στην Ελλάδα είναι μεγάλη, καθώς προσφέρει οφέλη όπως την

εξασφάλιση απασχόλησης εργατικού δυναμικού στις αγροτικές περιοχές και τη διατήρηση της γεωργικής δραστηριότητας σε άγονα εδάφη που δεν είναι δυνατή άλλου είδους καλλιέργεια (Κυριτσάκης, 2007).

1.2. Βοτανικά χαρακτηριστικά

Η ελιά ανήκει στην οικογένεια των *Oleaceae* και η βοτανική λατινική ονομασία της είναι *Olea europaea*. Ένα από τα χαρακτηριστικά των ειδών του γένους *Olea sp.* είναι η μακροζωία τους, που μπορεί να ξεπεράσει και τα 100 χρόνια, χωρίς μάλιστα να σταματήσει ή να μειωθεί η παραγωγικότητα αυτών των δένδρων. Η ελιά είναι ένα δένδρο που αντέχει σε ξηρές και θερμές περιοχές καθώς και σε άγονα εδάφη. Επίσης έχει την ικανότητα να βλαστάνει ξανά μετά από τραυματισμό ή καταστροφές του υπέργειου τμήματός της (Κυριτσάκης, 1993). Το είδος *Olea europaea* περιλαμβάνει τουλάχιστον 5 υποείδη: *Olea europaea* subsp. *europaea* (Ευρώπη), *Olea europaea* subsp. *cuspidata* (Αφρική, Ιράν, Κίνα), *Olea europaea* subsp. *guanchica* (Κανάρια), *Olea europaea* subsp. *maroccana* (Μαρόκο), *Olea europaea* subsp. *laperrinei* (Αλγερία, Σουδάν, Νιγηρία, Ινδία). Υπάρχουν δεκάδες καλλιεργούμενες ποικιλίες ελιάς οι οποίες χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την χρήση τους:

- ποικιλίες που παράγουν καρπό μόνο για βρώση (επιτραπέζιες ελιές)
- ποικιλίες που παράγουν καρπό μόνο για την παραγωγή ελαιολάδου
- ποικιλίες που παράγουν καρπό για διπλή χρήση, δηλαδή για ελαιοποίηση και για βρώση ως επιτραπέζιες ελιές (Μπαλατσούρας, 1995).

Η *Olea europaea* είναι ένα μεσαίου μεγέθους δένδρο αειθαλές που αναπτύσσεται σε μεσογειακό κλίμα, στη νότια Αυστραλία, σε μερικά μέρη στη Νέα Ζηλανδία, στην Αμερική, στη νότια Αφρική και σε μικρότερη έκταση σε άλλες χώρες. Τα δένδρα της ελιάς, ανάλογα με την ποικιλία και τις συνθήκες ανάπτυξης μπορούν να φτάσουν στο ύψος των 15-20 m, ωστόσο για καλύτερο χειρισμό κατά την διαδικασία συγκομιδής προτιμάται ύψος δένδρου 3-6 m. Το δένδρο της ελιάς δίνει καρπούς οι οποίοι είναι πικροί λόγω της παρουσίας του γλυκοσιδίου ελεουρωπαΐνη. Τα δένδρα της ελιάς, χρειάζονται αρκετά κρύο

χειμώνα για την καρπόδεση και μεγάλο διάστημα ζεστής περιόδου για την ανάπτυξη και την ωρίμανση των καρπών. Η παγωνιά κατά την διάρκεια της ανοιξιάτικης άνθησης και οι ζεστοί άνεμοι είναι επιβλαβείς για την παραγωγή των ελιών. Τα δένδρα της ελιάς έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής και μπορούν να επιζήσουν κάτω από δυσμενείς συνθήκες. Οι ελιές μεγαλώνουν κάτω από τροπικές συνθήκες αλλά αντέχουν και σε ώρες παγετώνα κατά την άνθηση και την παραγωγή καρπού (Kailis et al., 2007). Τα δένδρο της ελιάς πολλαπλασιάζεται αγενώς με σταυρογονιμοποίηση και με αερογονιμοποίηση με γύρη. Προσαρμόζεται εύκολα στα μικροκλίματα και στο μικροπεριβάλλον της κάθε χώρας ανάπτυξής της. Η αναλογία του λαδιού και η σύσταση του ελαιοπολτού είναι ασταθής και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το έδαφος, το κλίμα, τα καλλιεργητικά συστήματα, το κλάδεμα, το λίπασμα και τις μεθόδους συλλογής (Garrido Fernández et al., 1997).

1.3. Δομή και χημική σύσταση ελαιοκάρπου

Ο ελαιοκάρπος είναι μία δρύπη με ωοειδές σχήμα που διαχωρίζεται από τις άλλες δρύπες (αμύγδαλα, κεράσι κ.λπ.) μόνο ως προς τη χημική σύστασή του. Χωρίζεται σε τρία μέρη. Το επικάρπιο ή επιδερμίδα ή μεμβράνη, που καλύπτει το 1,5-3,5% του βάρους του, το μεσοκάρπιο ή σάρκα, που καλύπτει το 70-90% του βάρους του και τέλος το ενδοκάρπιο ή πυρήνα που αποτελείται από το σκληρό ξυλώδες τμήμα.

Στο μεσοκάρπιο ή αλλιώς σάρκα βρίσκονται και τα κύρια συστατικά της ελιάς. Αυτά είναι:

- **Το νερό** που καλύπτει και σχεδόν το 50% του νωπού βάρους της και η ποσότητα αυτού δίνει στον καρπό το τελικό σχήμα καθώς επίσης σε κανονική αναλογία νερού η ελιά προστατεύεται από το να συρρικνωθεί. Η ποσότητα του νερού εξαρτάται από το στάδιο ωρίμανσης.
- **Το ελαιόλαδο** με συγκέντρωση 22% το οποίο είναι από τα πιο σημαντικά θρεπτικά συστατικά για τον άνθρωπο και επηρεάζει τη συνεκτικότητα της σάρκας.

- **Τα σάκχαρα** με βασικότερα τη γλυκόζη, τη φρουκτόζη και τη σακχαρόζη που είναι διαλυμένα στο νερό και έχουν ιδιαίτερη σημασία για τη ζύμωση της από τα οξυγαλακτικά βακτήρια και για τη συντήρησή της στη συνέχεια.
- **Οι πρωτεΐνες** 1,6% στις οποίες απαντώνται τα αμινοξέα αργινίνη, ασπαραγινικό οξύ και γλουταμινικό οξύ.
- **Τα κόμμεα-ρητίνες**
- **Τα οργανικά οξέα** με κυριότερα το κιτρικό, το μηλικό και το οξαλικό που συναντώνται με μορφή αλάτων είτε σαν ελεύθερα οξέα.
- **Τις τανίνες**
- **Την ελευρωπαΐνη** που προσδίδει και την πικρή γεύση. Ουσιαστικά είναι μια πολυφαινόλη και συναντάται σε μεγάλο ποσοστό στις άγουρες ελιές και λιγότερο στις ώριμες. Είναι υδατοδιαλυτή εξού και κατά την ελαιοποίηση απομακρύνεται με τα φυτικά υγρά και έτσι δεν φέρει την ίδια γεύση στο ελαιόλαδο.
- **Άλλα ανόργανα συστατικά** όπως ασβέστιο, μαγνήσιο, σίδηρος, ψευδάργυρος, χλώριο και φώσφορος.

Η σύνθεση των συστατικών διαφέρει ανάλογα με την ποικιλία, την περιοχή καλλιέργειας της ελιάς, τη χρονιά καθώς και το στάδιο ωρίμανσης του καρπού. Επίσης ο καρπός των μεγαλόκαρπων ποικιλιών που περιέχουν μικρό ποσοστό σακχάρων χρησιμοποιείται συνήθως για την παρασκευή της βρώσιμης ελιάς εν αντιθέσει των ποικιλιών με μεγάλο ποσοστό ελαιολάδου που χρησιμοποιούνται κατά βάση για την ελαιοποίηση (Κυριτσάκης, 1993).

1.4. Διατροφική αξία ελαιοκάρπου

Οι ανάγκες του ανθρώπινου οργανισμού σε τροφή καλύπτονται από διάφορες τροφές πλούσιες σε πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, σάκχαρα και λιπαρές ουσίες. Οι ελιές με μεγάλη περιεκτικότητα λιπαρών ουσιών (20-30% του βάρους της σάρκας τους), αποτέλεσαν και αποτελούν κύρια τροφή για τους λαούς της Μεσογείου και όχι μόνο όπου και καλλιεργήθηκαν (Μπαλατσούρας, 1995). Η βιολογική αξία της ελιάς προσδιορίζεται από ορισμένα συστατικά της που συγχρόνως έχουν και μηδενική θερμιδική αξία.

Αρχικά στη σάρκα της περιέχονται χαμηλά μα σημαντικά επίπεδα φυτικής, διαλυτής και αδιάλυτης πρωτεΐνης σε συγκέντρωση 1,5% w/w. Έπειτα οι λιπαρές ουσίες που εμπεριέχονται και που ταυτόχρονα την κατηγοριοποιούν και τη διαχωρίζουν από άλλα φυτά με την ποιότητα τους και τον μέτριο βαθμό κορεσμού τους. Στη σάρκα της επίσης όπως έχει προαναφερθεί βρίσκεται το ελαιόλαδο, η βασική λιπαρή της ουσία που είναι αυτή που την προστατεύει από την οξείδωση. Από την άλλη η ίδια της η επιδερμίδα δρα προστατευτικά έναντι της οξείδωσης εμποδίζοντας το οξυγόνο να έρθει σε άμεση επαφή με το ελαιόλαδο της σάρκας της.

Όσο αναφορά το ελαιόλαδο της σάρκας, αυτό περιέχει το ελαϊκό οξύ το οποίο είναι υπεύθυνο της αντοχής της στο τάγγισμα. Άλλα λιπαρά οξέα όπως το λινελαϊκό, έχουν βιταμινική αξία για τον άνθρωπο. Τα δε κορεσμένα λιπαρά οξέα αυξάνουν την χοληστερίνη έπειτα τα πολυακόρεστα την μειώνουν και τέλος τα μονοακόρεστα δρουν κατά ουδέτερο τρόπο σε αυτή (Μπαλατσούρας, 1995).

Οι ελιές ανεξαρτήτου ποικιλίας είναι βασική πηγή βιταμινών. Από αυτές, οι λιποδιαλυτές επιβιώνουν μέχρι και την κατανάλωση δίχως να χάνονται στην επεξεργασία όπως οι υδατοδιαλυτές. Για παράδειγμα οι καροτενοειδείς και οι τοκοφερόλες που αποτελούν και βασικά αντιοξειδωτικά (Kailis *et al.*, 2007).

Άλλα ανόργανα συστατικά που απαντώνται στις ελιές είναι μακροστοιχεία όπως ο φώσφορος, το νάτριο, το κάλιο και το μαγνήσιο όλα πολύτιμα για τη σωστή διατροφή του ανθρώπου αλλά και ιχνοστοιχεία όπως το βόρειο, ο χαλκός, ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος και το μαγγάνιο που επηρεάζονται κυρίως από τις συνθήκες καλλιέργειας, την ποιότητα του εδάφους, το διαθέσιμο νερό και λίπασμα καθώς φυσικά και την ποικιλία της ίδιας της ελιάς, την ωρίμανση και τη μέθοδο επεξεργασίας (Kailis *et al.*, 2007).

Η ελιά είναι η μοναδική που εμπεριέχει την ουσία ελεουρωπαΐνη. Αυτή είναι μια πολυφαινόλη που ανήκει σε μια ομάδα παραγώγων τα οποία ονομάζονται ιριδοειδή γλυκοσΐδια και βρίσκονται στο μεσοκάρπιό της. Είναι υδατοδιαλυτή ουσία και πολική ένωση που απομακρύνεται μερικώς κατά την ελαιοποίηση καθώς ότι απομένει προσδίδει την πικρή γεύση στο ελαιόλαδο. Αν η ίδια η ελιά προχωρήσει σε κατανάλωση αυτούσια τότε πρέπει η ελαιουρωπαΐνη να υδρολυθεί με τη β-γλυκοσιδάση σε γλυκόζη και ένα άγλυκο μόριο το οποίο στη συνέχεια θα υδρολυθεί σε άλλα μη πικρά μόρια

(Ciafardini *et al.*, 1994). Εκτός από την ελαιουρωπαϊνή, πικρή γεύση στα τρόφιμα προσδίδουν και τα φλαβονοειδή που βρίσκονται στα εσπεριδοειδή, τα τριτερπενικά και αλκαλλοειδή σώματα. Η ελαιουρωπαϊνή και τα φλαβονοειδή των εσπεριδοειδών είναι τα μόνα που επιζητούνται σε μικροποσότητες από το καταναλωτικό κοινό γιατί προσδίδουν ποιότητα σε αντίθεση με άλλα που ζημιώνουν τον οργανοληπτικό χαρακτήρα των τροφών και προξενούν στομαχικές διαταραχές. Ειδικά οι υπόπικρες ελληνικές ελιές όχι μόνο δεν βλάπτουν, αλλά δρουν και ευνοϊκά σε περιπτώσεις παθήσεων του στομάχου που οδηγούν σε μειωμένες εκκρίσεις, αλλά και καρδιακές παθήσεις (Μπαλατσούρας, 1995).

1.5. Σχηματισμός ελαιολάδου στον ελαιόκαρπο

Η επικρατέστερη θεωρία για τον σχηματισμό του ελαιολάδου στον καρπό της ελιάς διατυπώθηκε από τον Hess (1975) ο οποίος στηρίζει το σχηματισμό σε τρία στάδια:

ΣΤΑΔΙΟ 1^ο: Σχηματισμός λιπαρών οξέων με επανειλημμένες προσθήκες μηλονικού συνενζύμου A CoA σε μόριο ακετυλίου CoA έτσι ώστε να γίνει αποκαρβοξυλίωση και το μόριο να επιμηκυνθεί.

ΣΤΑΔΙΟ 2^ο: Σχηματισμός του γλυκερινου- φωσφορικού άλατος από το δι- υδροξυ φωσφορικό άλας ακετόνης.

ΣΤΑΔΙΟ 3^ο : Τα λιπαρά οξέα ως παράγωγα CoA, μεταφέρονται στις υδροξυλικές ομάδες του φωσφορικού άλατος γλυκερίνης αποφωσφορυλιώνονται και εστεροποιείται η γλυκερίνη.

Γενικά διακρίνονται τέσσερις περίοδοι σχηματισμού του ελαιολάδου. Αυτές είναι:

- Αρχική περίοδος, η οποία συνδέεται με την περίοδο ανάπτυξης του καρπού που συνοδεύεται από σχηματισμό μικρής ποσότητας ελαιολάδου,
- Περίοδος μεγάλης συγκέντρωσης, κατά την οποία σχηματίζεται σχεδόν όλη η ποσότητα του ελαιολάδου,
- Στατική περίοδος, κατά την οποία παρατηρείται μια σταθερή περιεκτικότητα σε ελαιόλαδο και συμπίπτει με την περίοδο ωρίμανσης της ελιάς,
- Περίοδος ελάττωσης, κατά την οποία παρατηρείται μείωση της ελαιοπεριεκτικότητας κυρίως λόγω οπών που προήλθαν από εντομολογικές

παθήσεις, χτυπήματα ή αν η ελιά έχει μπει στο στάδιο της υπερωρίμανσης (Κυριτσάκης, 2007).

2. ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

2.1. Εισαγωγικά

Στην Ελλάδα όταν μιλάμε για λάδι εννοούμε κυρίως το ελαιόλαδο, ένα από τα μεγαλύτερα δώρα της ελληνικής γης και όχι μόνο, «το υγρό χρυσάφι» όπως το χαρακτήρισε ο Όμηρος που ίσως αποτελεί και ένα από τα μυστικά της μακροζωίας.

Ουσιαστικά είναι μια λιπαρή ύλη, με πολύ μεγάλη περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα, η οποία έχει την ιδιότητα να μένει υγρή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Υπερτερεί ως προς άλλες λιπαρές τροφές, φυτικές ή ζωικές, λόγω κυρίως των ιδανικών αντιοξειδωτικών του, που εξουδετερώνουν τις ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται κατά την οξείδωση και είναι υπαίτιες για πολλές ασθένειες (Κυριτσακης, 1988).

Θερμιδικά χαρακτηρίζεται ίσο με τις άλλες λιπαρές ουσίες (9Θ/γραμμάριο, όπου Θ η θερμίδα σαν μονάδα μέτρησης της ενέργειας), διαφέρει όμως στα υπόλοιπα θρεπτικά συστατικά του δίνοντας του προτεραιότητα σε ό,τι αφορά τη θρεπτική, βιολογική και υγεινολογική του αξία (Μπαλατσούρας, 1997).

2.2. Σημεία υπεροχής

Όπως προαναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο το ελαιόλαδο υπερέχει έναντι άλλων φυτικών ελαίων για τους παρακάτω λόγους.

Αρχικά προέρχεται από τη μεσοκάρπια περιοχή και όχι από ελαιούχους σπόρους και το ίδιο το λάδι κατά τον διαχωρισμό του δρα ως άπολος διαλύτης που εκχυλίζει τις αρωματικές και όχι μόνο ουσίες από το μεσοκάρπιο. Ο διαχωρισμός του στη συνέχεια από την ελαιοζύμη γίνεται αποκλειστικά με φυσικές μεθόδους και όχι με διαδικασίες εξευγενισμού. Έτσι προκύπτει και ποιοτικός διαχωρισμός του παρθένου ελαιολάδου με τα lampante που θεωρούνται και υποβαθμισμένα ποιοτικά όπως επίσης και τα πυρηνέλαια. Τριακόσια (300) περίπου συστατικά δημιουργούν τον ελαιούχο μούστο που δεν είναι μια απλή λιπαρή ουσία. Έχει άρωμα και γεύση. Έχει το πλεονέκτημα της ωμής βρώσης και όπως θα αναφερθεί στη συνέχεια διαθέτει μια αρμονική χημική σύσταση.

Το μονοακόρεστο ελαϊκό οξύ που διαθέτει σε πολύ υψηλό ποσοστό καθώς επίσης και τα ουσιώδη λιπαρά οξέα το καθιστούν επαρκώς εφοδιασμένο για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Σε σύγκριση με άλλα έλαια ταγγίζει δύσκολα. Η τάγγιση φέρει δύσοσμα και κακόγευστα παράγωγα πολλές φορές επιβλαβή για τον ανθρώπινο οργανισμό. Αυτή του η ιδιότητα βασίζεται στην ακορεστότητα των τριγλυκεριδίων του, την αυξημένη περιεκτικότητα του σε τοκοφερόλες που έχουν παράλληλα βιταμινική και αντιοξειδωτική αξία, στις αυξημένες φαινολικές ουσίες που προέρχονται πολλές φορές και από τα φύλλα του φυτού και τέλος από την περιεκτικότητά του σε ελαϊκό οξύ (Μπαλατσούρας, 1997).

2.3. Κατηγορίες ελαιολάδου

Η ποιοτική κατάταξη του ελαιολάδου δεν είναι ευρέως γνωστή στον καταναλωτή. Παρόλαυτα είναι υπαρκτός ο διαχωρισμός του βάσει φυσικών χαρακτηριστικών όπως η οξύτητα που αποτελεί παράμετρο, καθώς επίσης και βάσει της επεξεργασίας που δέχεται. Έτσι προκύπτουν οι παρακάτω κατηγορίες οι οποίες είναι και οι μόνες αποδεκτές για ελαιόλαδα προς πώληση και διακίνηση ενδοκοινοτικά σε επίπεδο λιανικού εμπορίου.

2.3.1. Παρθένο ελαιόλαδο

Έλαια λαμβανόμενα από τον ελαιοκαρπό μόνο με μηχανικές μεθόδους ή άλλες φυσικές επεξεργασίες με συνθήκες που δεν προκαλούν αλλοίωση του ελαίου, και τα οποία δεν έχουν υποστεί καμία άλλη επεξεργασία πλην της πλύσης, της μετάγγισης, της φυγοκέντρωσης και της διήθησης. Αυτά κατατάσσονται στις εξής υποκατηγορίες:

- Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο

Είναι το παρθένο ελαιόλαδο του οποίου η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει τα 2g ανα 100g και του οποίου τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα με τη κατηγορία αυτή.

- Παρθένο ελαιόλαδο

Παρθένο ελαιόλαδο του οποίου η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει τα 2g ανά 100g και του οποίου τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα για την κατηγορία αυτή.

2.3.2. Ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξευγενισμένα και παρθένα ελαιόλαδα

Έλαιο που αποτελείται από ανάμειξη εξευγενισμένου και παρθένου εκτός από ελαιόλαδο lampante, του οποίου η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει το 1g ανά 100g και του οποίου τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα για την κατηγορία αυτή.

2.3.3 Πυρηνέλαιο

Έλαιο που αποτελείται από μείγμα εξευγενισμένου πυρηνελαίου και παρθένου ελαιολάδου, εκτός από το ελαιόλαδο lampante, και του οποίου η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει το 1g ανά 100g και του οποίου τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα για την κατηγορία αυτή.

*Το ελαιόλαδο lampante θεωρείται ακατάλληλο για βρώση ως έχει αφού η οξύτητα του είναι >2%. Έτσι για τη χρήση του απαιτείται ραφινάρισμα ώστε να προκύψει το ραφιναρισμένο.

** Υπάρχουν και άλλα είδη ελαιολάδου όπως τα αρωματικά ελαιόλαδα τα οποία προκύπτουν με την εισαγωγή σε αυτά βοτάνων, μπαχαρικών, φυτών ή λαχανικών.

2.4. Εξαγωγή και ελαιοποίηση

Το λάδι που αποτελεί το 15-26% του ελαιοκαρπού βρίσκεται στο μεσοκάρπιο των κυττάρων. Η εξαγωγή του περιλαμβάνει αρχικά το διαχωρισμό του από τα στερεά συστατικά και τα φυτικά υγρά και έπειτα την άλεση της ελαιοζύμης. Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας όπου πραγματοποιείται αυτή η διαδικασία καλούνται "Almazara" στην Ισπανία, "Moulin" στη Γαλλία, "Olificio" στην Ιταλία και φυσικά ελαιοτριβεία στην Ελλάδα (Κυριτσάκης, 1988).

Σήμερα οι βασικές διαδικασίες εξαγωγής ελαιολάδου είναι δύο οι οποίες βασίζονται στη φυγοκέντριση. Τα φυγοκεντρικά συστήματα ανάλογα με τα προϊόντα που δίνουν στο τέλος χωρίζονται σε δυο ήτριών φάσεων. Και στα δύο εφαρμόζεται όμως η παραδοσιακή διαδικασία κατά την οποία το ελαιόλαδο εξάγεται με πίεση σε υδραυλικό πιεστήριο (Κυριτσάκης, 1988).

Τα πρώτα στάδια είναι τα ίδια και στην παραδοσιακή επεξεργασία και στον δύο και στον τριών φάσεων.

Οι ελιές μέσω της χοάνης υποδοχής περνάνε στο αναβατήριο που τις μετακινεί με σειρά στο αποφυλλωτήριο. Εκεί απομακρύνονται τα φύλλα με ρεύματα αέρα. Έπειτα προχωρούν στο πλυντήριο το οποίο ουσιαστικά είναι ένα τύμπανο στο οποίο κυκλοφορεί νερό. Εκεί απομακρύνονται τα λοιπά ξένα υλικά όπως σκόνη και χώμα. Μετά και το πλύσιμο ακολουθεί ζύγιση ώστε να γίνει σαφής η ποσότητα του καθαρού καρπού ελαιοποίησης.

Επόμενο στάδιο είναι η άλεση του καρπού. Κατά την παραδοσιακή επεξεργασία η διαδικασία αυτή γίνεται σε ελαιόμυλους χωρίς υπερβολική μηχανική πίεση, με δραστικό περιορισμό των γαλακτωμάτων, αποφυγή θέρμανσης της ελαιοζύμης και χωρίς κίνδυνο επιμόλυνσης από ίχνη μετάλλων. Ουσιαστικά πρόκειται για δυο ή τρεις πέτρες γρανίτη που περιστρέφονται γύρω από έναν άξονα με ταχύτητα 12-15 στροφές το λεπτό (Κυριτσάκης, 1988). Από την άλλη μεριά στα δυο και τριών φάσεων συστήματα η άλεση γίνεται με μεταλλικούς σπαστήρες οι οποίοι είναι ρυθμιζόμενοι ως προς το μέγεθος της λειοτριβήσεως του ελαιοκαρπού και πλεονεκτούν στη συνεχή μηχανική λειτουργία. Στόχος

της άλεσης είναι η διευκόλυνση της εξαγωγής του ελαίου από τα χυμοτόπια και ο σχηματισμός μεγαλύτερων σταγόνων που θα χωριστούν σε επόμενες φάσεις επεξεργασίας.

Ακολουθεί η μάλαξη με στόχο τη διάσπαση των γαλακτωμάτων ελαίου/ύδατος και η συνένωση των μικρών σταγονιδίων σε μεγάλες σταγόνες λαδιού. Γίνεται σε ειδικές δεξαμενές ανοξείδωτου χάλυβα, τους μαλακτήρες, με διπλά τοιχώματα που ρέει ζεστό νερό, θερμοκρασίας 30-35°C.

Στα παραδοσιακής επεξεργασίας ελαιουργεία μετά τη μάλαξη επέρχεται υδραυλική πίεση στην ελαιοζύμη η οποία διαχωρίζει την υγρή φάση (έλαιο και φυτικά υγρά) από τη στερεή (ελαιοπυρήνα). Από την άλλη μεριά στην τριών φάσεων επεξεργασία προτού γίνει ο τελικός διαχωρισμός, εφαρμόζεται φυγοκεντρική τεχνική βασισμένη στη διαφορά ειδικού βάρους που παρουσιάζουν τα συστατικά της ελαιοζύμης. Αυτή η διαδικασία γίνεται σε φυγοκεντρικά μηχανήματα τα decanter με τη βοήθεια προσθήκης νερού κατά τη μάλαξη. Η διαφορά με τα διφασικά συστήματα που επίσης χρησιμοποιούν τη φυγοκεντρική τεχνική είναι ο συντελεστής φυγόκεντρου δυνάμεως που είναι μεγαλύτερος στα διφασικά.

Ο τελικός διαχωρισμός του ελαιολάδου από τα φυτικά υγρά κατά την παραδοσιακή τεχνική γίνεται με την πίεση της ελαιοζύμης και ως αποτέλεσμα λαμβάνεται η χυμώδης φάση που περιλαμβάνει και μια μικρή ποσότητα στερεών που όμως διαφεύγουν από τα ελαιοδιαφράγματα. Αντίθετα στα τριών φάσεων συστήματα γίνεται σε φυγοκεντρικό διαχωριστήρα που ξεχωρίζει το νερό από το λάδι ξανά βάσει του ειδικού βάρους. Στων δύο φάσεων υπάρχει και προσθήκη νερού, γίνεται ο διαχωρισμός και έπειτα απομακρύνεται η υγρασία (Κυριτσάκης, 1988).

Η ποιότητα του ελαιολάδου είναι καλύτερη από το σύστημα των τριών φάσεων. Το ελαιολάδο έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση πολυφαινολών και ορθοδιφαινολών, με αποτέλεσμα να είναι σταθερότερο κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης (Ματσατσίνης, 2004).

2.5. Χημική σύσταση ελαιολάδου

Το ελαιόλαδο δεν είναι απλά μια λιπαρή ουσία, αλλά ένα μίγμα τουλάχιστον 300 συστατικών. Για το λόγο αυτό έχει και αυτό το ιδιαίτερο άρωμα και τη γεύση που του αποδίδουν τα μικροσυστατικά του και όχι τα τριγλυκερίδια που διαθέτει τα οποία είναι άγευστα και άοσμα.

Όπως όλα τα φυτικά έλαια διαθέτει ένα ασαπωνοποίητο και ένα σαπωνοποιημένο κλάσμα.

2.5.1. Σαπωνοποιήσιμο κλάσμα

Το 99% του ελαιολάδου αντιστοιχεί στο σαπωνοποιήσιμο του κλάσμα που συμπεριλαμβάνει:

- Ακυλογλυκερίνες
- Λιπαρά οξέα
- Τριτερπενικά οξέα
- Υδροξυοξέα
- Χλωροφύλλες
- Ανθοκυάνες
- Ελευρωπαΐνη
- Ταννίνες και φαινολικές ουσίες

Τα λιπαρά οξέα βοηθούν τη δόμηση των τριγλυκεριδίων και διαφέρουν ανάλογα την περιοχή απ' όπου προέρχεται το ελαιόλαδο. Τα όρια που έχει θέσει το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου για τη σύνθεση των λιπαρών οξέων, είναι τα εξής:

- Παλμιτικό οξύ – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ – (7,5-20%)
- Παλμιτελαϊκόοξύ – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
- Στεατικό οξύ – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ – (0,5-5%)
- Λινελαϊκόοξύ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ – (3,5-21%)
- Λινολενικόοξύ $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH})_3 (\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (0,1-1,5%) (Kiritsakis et al, 1998)

Επικρατεί το μονοακόρεστο ελαϊκό οξύ υπάρχει όμως και ένα ποσοστό κορεσμένων λιπαρών οξέων (παλμιτικού και στεατικού) και ένα άλλο πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (λινελαϊκού και λινολενικού). Τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα έχουν μεγάλη σημασία γιατί ο οργανισμός δεν τα συνθέτει μόνος του και η πρόσληψή τους από τροφές όπως το ελαιόλαδο είναι απαραίτητη.

Τα ελαιόλαδα που περιέχουν παλμιτικό και λινελαϊκό σε μεγάλες συγκεντρώσεις χαρακτηρίζονται υψηλού τίτλου εν αντιθέσει με τα χαμηλού τίτλου που είναι εκείνα με χαμηλές συγκεντρώσεις. (Kiritsakis *et al*, 1998)

Οι ακόρεστοι δεσμοί των λιπαρών οξέων του προσδίδουν βιολογικές ιδιότητες αλλά το καθιστούν και ευαίσθητο στο οξυγόνο προκαλώντας του και αυτοξειδωση που είναι ένα από τα βασικά ελαττώματα του. Η αντίδραση αυτή συνήθως παρεμποδίζεται από τα αντιοξειδωτικά που περιέχει και το καθιστούν έτσι πιο σταθερό προϊόν.

Οι χλωροφύλλες, που του δίνουν το πράσινο χρώμα, προέρχονται είτε από τον ίδιο τον καρπό είτε από τα φύλλα που θα αλεσθούν μαζί του.

Οι ανθοκυάνες δεν έχουν μεγάλη σημασία αφού απομακρύνονται με τα φυτικά υγρά όντας υδατοδιαλυτές,

Η ελευρωπαΐνη είναι άνευ σημασίας στην ελαιοποίηση, γιατί είναι υδατοδιαλυτή επίσης και απομακρύνεται και αυτή με τα φυτικά υγρά.

2.5.2. Ασαπωνοποίητο κλάσμα

Εδώ ανήκουν κατά βάση οι αντιοξειδωτικές ουσίες μαζί με κάποια δευτερεύοντα συστατικά τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω :

- Υδρογονάνθρακες
- Στερόλες
- Ανώτερες λιπαρές αλκοόλες
- Τριτερπενικές αλκοόλες
- Τοκοφερόλες

- Καροτίνια
- Φαινολικές ουσίες
- Αρωματικά συστατικά

Τα ασαπωνοποίητα συστατικά επηρεάζονται στη ποσότητα και τη σύσταση από:

- Το στάδιο ωρίμανσης του καρπού
- Την ποικιλία
- Την καλλιεργητική τεχνική
- Τις κλιματολογικές συνθήκες

ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Είναι παραπροϊόντα της σύνθεσης των λιπαρών οξέων. Είναι άλλοτε κορεσμένοι και άλλοτε ακόρεστοι. Μεγαλύτερης σημασίας στο ελαιόλαδο είναι το σκουαλένιο (1,5 mg/kg), ένας τριτερπενικός υδρογονάνθρακας πρόδρομος της βιοσύνθεσης των στερολών και το Β-καροτένιο (0,3-3,7 mg/kg) που περιέχει και βιταμίνη Α που φημίζεται για τις αντιοξειδωτικές ιδιότητές της. (The Natural Chemistry of A.E.V.O.O., 2007).

ΣΤΕΡΟΛΕΣ

Με ιδιαίτερα μεγάλη συγκέντρωση σε Β-σιτοστερόλη το ελαιόλαδο, χαρακτηρίζεται ικανό να εμποδίζει την απορρόφηση της χοληστερίνης από το έντερο. Επιπροσθέτως διαθέτει άλλες φυτοστερόλες όπως στιγμαστερόλη, καμπεστερόλη κλπ. Στο σύνολό του το στερολικό κλάσμα μπορεί να προσδιοριστεί με σκοπό τον έλεγχο νοθείας του ελαιολάδου με άλλα φυτικά έλαια αλλά όχι με πυρηνέλαιο (Itoh *et al*, 1981). Για παράδειγμα μεγάλη ποσότητα της στιγμαστερόλης αποδεικνύει την ύπαρξη σογιελαίου.

ΑΝΩΤΕΡΕΣ ΛΙΠΑΡΕΣ ΑΛΚΟΟΛΕΣ

Είναι κορεσμένες αλκοόλες από C₂₄, C₂₆, C₂₈ μέχρι και C₃₂ με κυριότερο εκπρόσωπο την κητυλική αλκοόλη C₂₆H₅₃OH. (Kiritsakis *et al*, 1998)

ΤΡΙΤΕΡΠΕΝΙΚΕΣ ΑΛΚΟΟΛΕΣ

Είτε σε ελεύθερη είτε σε εστεροποιημένη με τα λιπαρά οξέα μορφή, απαντώνται στο ελαιόλαδο και παρουσιάζουν μεγάλη σημασία. Βοηθούν στην ανίχνευση νοθείας του παρθένου ελαιολάδου από το πυρηνέλαιο αφού στο δεύτερο η ερυθροδιόλη και η ουβαόλη προσδιορίζονται σε μεγαλύτερα ποσά. Ο προσδιορισμός αυτός γίνεται κυρίως με αέρια χρωματογραφία. (Itoh *et al*, 1981)

ΤΟΚΟΦΕΡΟΛΕΣ

Οι τοκοφερόλες στο ελαιόλαδο βρίσκονται κυρίως με τη μορφή της α-τοκοφερόλης, η οποία έχει μεγάλη βιταμινική αξία και αντιοξειδωτική δράση. Αξίζει να επισημανθεί πως ο προσδιορισμός των τοκοφερολών στο ελαιόλαδο είναι επίσης ένας χρήσιμος οδηγός ανίχνευσης νοθείας με άλλα φυτικά έλαια. Για παράδειγμα η ύπαρξη γ-τοκοφερόλης πιστοποιεί τη μίξη του ελαιολάδου με καλαμποκέλαιο στο οποίο και απαντάται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση. (The Natural Chemistry of A.E.V.O.O., 2007)

ΚΑΡΟΤΙΝΙΑ

Αυτά με τη χλωροφύλλη δίνουν το χρώμα στο ελαιόλαδο. Συγκεκριμένα είναι τρεις ισομερείς ακόρεστοι υδρογονάνθρακες (α, β και γ-καροτίνη). Η β-καροτίνη που βρίσκεται σε ποσοστό 85% στο ελαιόλαδο, είναι μεγάλης σημασίας εφόσον βοηθά στην απόσβεση που προκαλεί το οξυγόνο (Kiritsakis *et al*, 1998).

ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

Σημαντικά αντιοξειδωτικά για το ελαιόλαδο, το καθιστούν μάλιστα και πιο σταθερό. Ουσιαστικά δημιουργούν μεταλλικά σύμπλοκα τα οποία το μετατρέπουν σε ανθεκτικό απέναντι στην οξείδωση και στη θέρμανση.

ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Σύμφωνα με μελέτες όπου χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος σε συνδυασμό με άλλες φασματοφωτομετρικές τεχνικές, ανιχνεύονται στο ελαιόλαδο περισσότερα από 70 αρωματικά συστατικά, στα οποία αποδίδονται το ιδιαίτερο άρωμα και η γεύση του (Fedeli, 1997).

3. ΤΑ ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

3.1. Γενικά

Τα αρωματικά συστατικά του ελαιολάδου είναι ζωτικής σημασίας για το ίδιο το ελαιόλαδο και εμφανίζονται με τη μορφή πολλών ενώσεων συνεισφέροντας στο γενικό οργανοληπτικό χαρακτήρα του καθώς και αναβαθμίζοντάς το ποιοτικά και διαχωρίζοντάς το από άλλα φυτικά έλαια. Σε γενικές γραμμές το ελαιόλαδο ορίζεται βάσει των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του. Η Ευρωπαϊκή Ένωση καθορίζει την ποιότητα του ελαιολάδου με τη βοήθεια ενός τεστ πάνελ που αξιολογεί τα θετικά και αρνητικά χαρακτηριστικά του βάσει των πτητικών ενώσεων. Αυτό συμβαίνει γιατί οι πτητικές ενώσεις είναι οι κύρια αιτία για το όποιο ελάττωμα φέρει το ελαιόλαδο.

Η πτητική σύνθεση του ελαιολάδου μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες. Αυτοί είναι γεωπονικής ή κλιματολογικής φύσης αλλά και η ωριμότητα, η ποικιλία, η γεωγραφική περιοχή, η συγκομιδή και η επεξεργασία του ίδιου του καρπού. Για την αξιολόγηση του πτητικού προφίλ, αναπτύχθηκαν ευαίσθητες αναλυτικές τεχνικές, καθώς και διαδικασίες εκχύλισης. Πρόβλημα αποτελεί η απώλεια πτητικών κατά την παρασκευή των δειγμάτων (Marco D.R. Gomes da Silva *et al.*, 2012).

Τέλος, τα αρωματικά χαρακτηριστικά επηρεάζουν θετικά την πέψη και αυτό γιατί, ευχάριστης γεύσης και οσμής τρόφιμα εκτός του ότι είναι πιο ελκυστικά για τον καταναλωτή, τροποποιούν και τη σύνθεση του γαστρικού υγρού, λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας τους σε πεψίνη που διευκολύνει την πέψη (Kiritsakis *et al.*, 1998).

Οι κυριότερες κατηγορίες ενώσεων που προσδίδουν τα αρωματικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου είναι:

- Κεκορεσμένοι υδρογονάνθρακες
- Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες
- Αρωματικοί υδρογονάνθρακες
- Αλκοόλες
- Αλδεΐδες
- Κετόνες

- Εστέρες (Fedeli, 1997).

3.2.Σύνθεση και βιοσύνθεση του πτητικού κλάσματος

Η μεγάλη ποικιλία των πτητικών ενώσεων που βρίσκονται στα υψηλής ποιότητας παρθένα ελαιόλαδα παράγονται μέσω βιολογικών οδών κατά την επεξεργασία του καρπού της ελιάς. Εκτός όμως από τις πτητικές ενώσεις που παράγονται βιολογικά, και άλλες όπως οι αλδεΐδες συμβάλλουν σημαντικά στο τελικό άρωμα παρότι προέρχονται από διεργασίες αυτοξειδωσης. Επίσης άλλα μεταβολικά προϊόντα που έχουν προέρθει από ζυμώσεις, μετατροπή αμινοξέων, ενζυμικές δραστηριότητες ή οξειδωτικές διαδικασίες, συνδέονται άμεσα με το τελικό άρωμα του ελαιολάδου (Angerosa *et al.*, 2004).

Τα πτητικά συστατικά που είναι υπεύθυνα για το άρωμα του ελαιολάδου είναι συνήθως χαμηλού μοριακού βάρους (<300 Da), υψηλής πτητικότητας, με επαρκή υδατοδιαλυτότητα, και υψηλή λιποδιαλυτότητα και διαθέτουν χημικά χαρακτηριστικά για να συνδέονται με ειδικές πρωτεΐνες (Angerosa, 2002). Το πιο σημαντικό αρωματικό κλάσμα παρθένου ελαιολάδου περιλαμβάνει ενώσεις C5 και C6, ειδικά τον γραμμικό ακόρεστο C6 και κορεσμένες αλδεΐδες. Άλλες πτητικές ενώσεις όπως μονοακόρεστες αλδεΐδες, διακλαδισμένες αλδεΐδες, αλκοόλες και μερικές κετόνες, όταν βρεθούν σε υψηλές συγκεντρώσεις επιφέρουν δυσάρεστες οσμές στο ελαιόλαδο. Γενικά η παρουσία ή η απουσία ελαττωμάτων εμπλέκονται με τη διαδικασία σχηματισμού των πτητικών ουσιών (Marco D. R. Gomez da Silva *et al.*, 2012).

3.3. Ο ρόλος των πτητικών ενώσεων στην ποιότητα του ελαιολάδου

Το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου της Ευρωπαϊκής Επιτροπής έχει καθορίσει την ποιότητα του ελαιολάδου βάσει διαφόρων παραμέτρων όπως η περιεκτικότητα του σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, η τιμή του υπεροξειδίου, η φασματοφωτομετρική απορρόφηση στην υπεριώδη περιοχή και άλλα αισθητά χαρακτηριστικά. Επίσης για την αξιολόγησή του προσδιορίζονται και οι όποιες ακαθαρσίες περιλαμβάνονται σε αυτό όπως επιπλέον μέταλλα (Boskou, 2006).

Η θρεπτική αξία του ελαιολάδου προκύπτει από τα υψηλά επίπεδα του ελαϊκού οξέος και δευτερευόντως από τις φαινολικές ενώσεις. Είναι γνωστό πως οι φαινολικές ενώσεις κάνουν ιδιαίτερα καλό στην ανθρώπινη υγεία λειτουργώντας σαν φυσικά αντιοξειδωτικά έναντι των ελεύθερων ριζών. Εκτός από την βιοδραστικότητα τους οι φαινόλες παίζουν σημαντικό ρόλο στην τελική πικρή γεύση του ελαιολάδου.

Η οργανοληπτική ποιότητα συμβάλλει σημαντικά στην αποδοχή των τροφίμων. Ορισμένα μάλιστα χαρακτηριστικά όπως το χρώμα και η γεύση είναι τα κύρια μέσα επικοινωνίας προϊόντος-καταναλωτή. Ως εκ τούτου, η αξιολόγηση της οργανοληπτικής ποιότητας του ελαιολάδου αφορά τη γνώση και των θετικών και των αρνητικών χαρακτηριστικών του.

Το ελαιόλαδο έχει ένα ευδιάκριτο άρωμα και μια ιδιαίτερη γεύση λόγω των διαφορετικών κατηγοριών χημικών ουσιών του (Kiritsakis A.K. *et al.*,1998). Οι ενώσεις αυτές διατηρούνται κατά τη διαδικασία εξαγωγής δίνοντας ένα ισορροπημένο σε γεύση προϊόν με φρέσκα και φρουτώδη χαρακτηριστικά.

4. ΓΕΥΣΙΓΝΩΣΙΑ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ

4.1. Γενικά

Κατά τη διάρκεια της γευσιγνωσίας του ελαιολάδου, προκύπτει η διέγερση του οσφρητικού επιθηλίου πρώτα και έτσι ενεργοποιούνται και οι υπόλοιπες αισθήσεις (Angerosa, 2002). Οι θετικές ιδιότητες του ελαιολάδου είναι:

- Φρουτώδες
- Πικάντικο
- Πικρό

Αυτές οφείλονται σε καθορισμένες πτητικές ενώσεις που είναι η εξανάλη, η εξανόλη, η 3- μεθυλοβουτανόλη και άλλες. Όλες κυμαίνονται σε συγκεντρώσεις ppb.

Τα ελαττώματα συνδέονται επίσης με τη πτητική σύνθεση του ελαιολάδου αλλά και σε άλλους παράγοντες όπως η χημική οξείδωση, τα εξωγενή ένζυμα καθώς και οι μικροβιακές δραστηριότητες που μπορούν να προκύψουν από αυτά. Τα ελαττωματικά ελαιολάδα δείχνουν αξιοσημείωτες αλλαγές στα βασικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους. Μειώνεται ή χάνεται τελείως το πράσινο χρώμα τους και διαφοροποιούνται τα πικρά και πικάντικα χαρακτηριστικά τους. Μπορεί ακόμα να μεταβληθεί η υδρόφιλη φύση τους καθώς επίσης και το μέγεθος, το σχήμα και η στερεοχημεία των πτητικών τους μορίων (Angerosa *et al.*, 2004).

Οργανοληπτικά ελαττώματα θεωρούνται :

- Η μούχλα
- Η σωρός
- Η υγρασία
- Το οινώδες
- Το οξειδωμένο
- Το μεταλλικό
- Το ταγγισμένο .

Οφείλονται σε ενώσεις όπως η πεντ-2-ενάλη και η επτ-2-ενάλη (Angerosa, 2002). Η υγρασία που αποτελεί και το μεγαλύτερης σημασίας ελάττωμα σχετίζεται με την παρουσία ενώσεων C8 όπως η οκτ-1-εν-3-όλη (Moralesetal, 2005). Μολυσμένα από μύκητες και ζύμες ελαιόλαδα προέρχονται από ακατάλληλη μέθοδο αποθήκευσης και συνδυάζονται με την παρουσία βουτανοϊκού εστέρα, προπανοϊκού εστέρα, αιθυλεστέρα και βουτανοϊκών οξέων, όλα προϊόντα προερχόμενα από ελιές που κατά την αποθήκευση υποβλήθηκαν σε κάποια αναερόβια ζύμωση (Moralesetal, 2005). Το οινώδες-οξειδωμένο φέρει ταυτόχρονα και παρουσία οξικού οξέος και αιθανόλης. Το ταγγισμένο που οφείλεται στην οξείδωση των λιπαρών συνοδεύεται και από απουσία αλδευδών και αλκοολών που παράγονται από το λινολεϊκό οξύ ή απουσία εστέρων ή παρουσία πολλών παραπάνω αλδευδών με χαμηλό όριο οσμής (Moralesetal, 1997). Μεταλλική αλλοίωση, προκύπτει όταν το ελαιόλαδο έρθει σε επαφή με μεταλλικές επιφάνειες κατά την επεξεργασία για μεγάλο χρονικό διάστημα και συνδέεται με την παρουσία πεντ-1-εν-3-όνη. Αυτή η κετόνη είναι και ο βασικός δείκτης του μεταλλικού ελαττώματος καθώς σχετίζεται και με τη πικρή γεύση και την οξύτητα (VenkatramaniC.J., 1996). Άλλα κοινά ελαττώματα των ελαιολάδων όπως το ίζημα, συνδέονται με λάθος τρόπους συντήρησης αυτών.

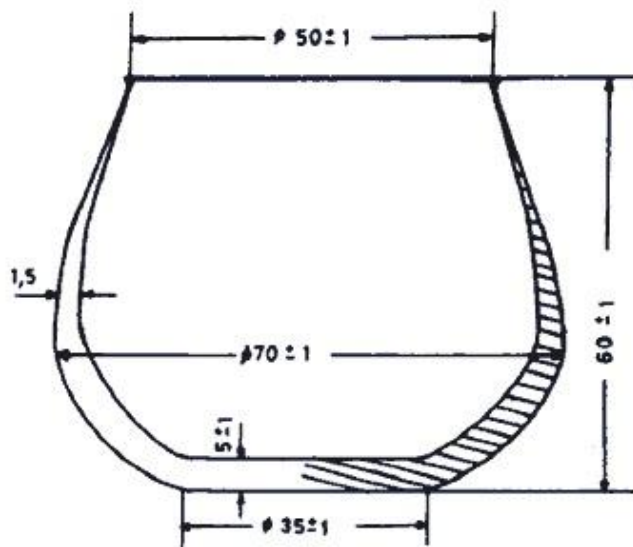
4.2. Διαδικασία γευσιγνωσίας

Η γευσιγνωσία του ελαιολάδου αποτελεί τέχνη υψηλής πολυπλοκότητας και προϋποθέτει άρτια εκπαιδευμένους γευσιγνώστες. Η βαθμολόγηση κάθε ελαιολάδου γίνεται με μια λεπτομερή κάρτα αξιολόγησης η οποία έχει δημιουργηθεί από το Παγκόσμιο Συμβούλιο Ελαιολάδου (IOOC) και χρησιμοποιείται ευρέως από όλες τις επικυρωμένες ομάδες γευσιγνωσίας. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως το ελαιόλαδο κρίνεται από την όσφρηση και τη γεύση και όχι από το χρώμα όπως πιστεύεται. Η διαδικασία που ακολουθεί ο γευσιγνώστης για την εκτίμηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του ελαιολάδου θα περιγραφεί στα βήματα που ακολουθούν.

ΒΗΜΑ 1^ο

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Μια μικρή ποσότητα, ίση με μια κουταλιά της σούπας, ελαιολάδου τοποθετείται σε ειδικούς περιέκτες. Σύμφωνα με το διεθνή οργανισμό ελαιολάδου ως περιέκτης θεωρείται ένα γυάλινο ποτήρι συγκεκριμένων διαστάσεων, χρώματος μπλε, ανθεκτικό στη θέρμανση.



Σχήμα 1: Ποτήρι γευσιγνωσίας.

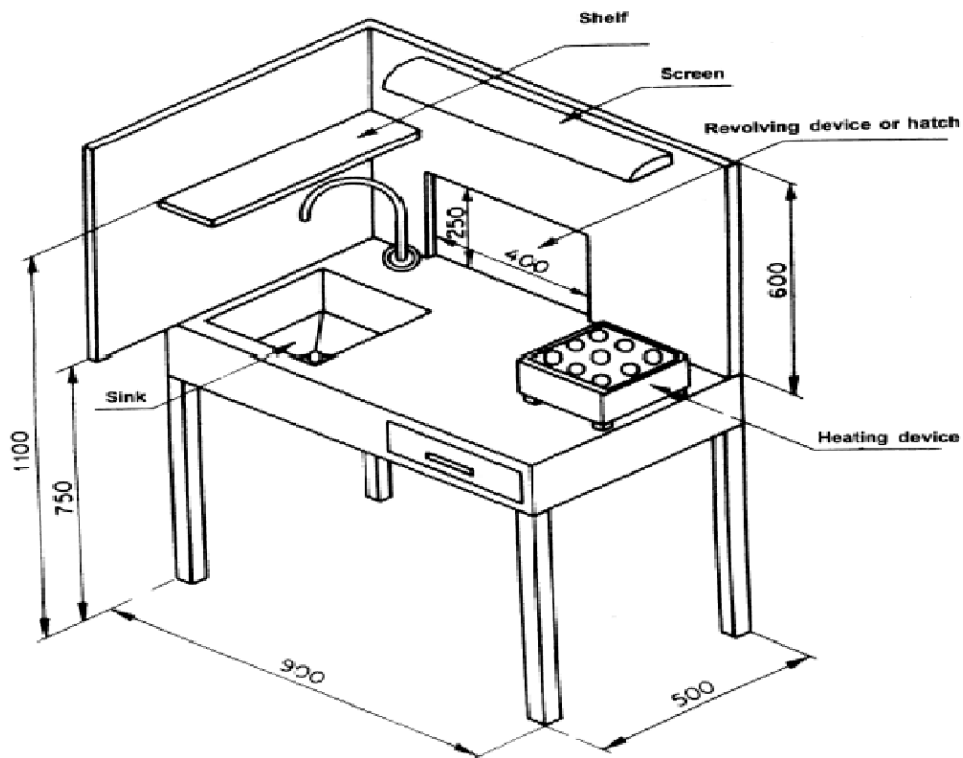
Σκεπάζεται πάντα με έναν ύαλο ωρολογίου (καπάκι) ώστε να μένουν τα αρώματα στο εσωτερικό του.

ΒΗΜΑ 2ο

ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΚΑΜΠΙΝΑΣ

Η αίθουσα στην οποία εργάζεται ο γευσιγνώστης περιλαμβάνει έναν συγκεκριμένο αριθμό ανά φορά καμπινών. Η κάθε καμπίνα είναι απομονωμένη από την άλλη με διαχωριστικά έτσι ώστε να μην επηρεάζεται ο γευσιγνώστης στην αποτύπωση αποτελεσμάτων. Παράλληλα επικοινωνεί με ένα παράθυρο με τον υπόλοιπο χώρο για τυχόν απορίες στον leader του panel. Η κάθε καμπίνα διαθέτει μία βρύση με παροχή νερού και απαραίτητως έναν θερμαντήρα κατάλληλο να προσαρμόζονται τα ποτήρια γευσιγνωσίας με τα δείγματα. Κατά την προετοιμασία πρέπει ο χώρος να είναι καθαρός

και τα δείγματα να τοποθετούνται στο θερμαντήρα στους 28°C. Επιπλέον πρέπει να υπάρχει ένας αριθμός φύλλων, στα οποία θα καταγραφούν τα αποτελέσματα, ίσος με τον αριθμό των δειγμάτων. Τέλος η ίδια η καμπίνα πρέπει να διατηρείται σε μια σταθερή θερμοκρασία μεταξύ 20 και 25°C.



Σχήμα 2: Καμπίνα γευσιγνώστας.

ΒΗΜΑ 3ο

ΓΕΥΣΙΓΝΩΣΙΑ

Ο γευσιγνώστης θα εισέρθει στην καμπίνα του και θα ξεκινήσει να δοκιμάζει τα χαρακτηρισμένα με κωδικούς δείγματα ένα προς ένα. Οφείλει να τηρεί κάποιους κανόνες πριν τη γευσιγνώσtia όπως το να μην έχει φάει και να μην έχει καπνίσει για κάποιες ώρες ώστε οι αισθήσεις του να δουλεύουν όσο το δυνατόν καλύτερα.

Σηκώνει το ποτήρι από το θερμαντήρα και πριν ανοίξει το καπάκι το αναδεύει ώστε να αναδυθεί το μέγιστο των αρωμάτων. Θα σηκώσει το καπάκι και θα ξεκινήσει τη διαδικασία χρησιμοποιώντας την όσφρηση του τοποθετώντας την μύτη του μέσα στο ποτήρι και παίρνοντας βαθιές ανάσες. Αυτή η διαδικασία δεν θα πρέπει να ξεπεράσει τα 30s και αν δεν επιτύχει ένα καθαρό αποτέλεσμα θα πρέπει να κάνει ένα διάλειμμα πριν αρχίσει τη διαδικασία από την αρχή.

Στη συνέχεια θα προχωρήσει με έλεγχο της γεύσης. Καλείται να πάρει μία ποσότητα στο στόμα του ίση περίπου με 3 ml. Το ελαιόλαδο πρέπει να περάσει από όλα τα σημεία του στόματος αφού κάθε σημείο στη γλώσσα διακρίνει μια διαφορετική γεύση (πικρό, γλυκό, αλμυρό). Ακολουθεί η κατάποση κατά την οποία γίνεται διακριτό το πικάντικο στο σημείο του φάρυγγα. Είναι σημαντικό αυτή η διαδικασία να γίνει αργά για να ξεχωρίσει ο γευσιγνώστης όλες τις γεύσεις ιδιαίτερα να κάνει το διαχωρισμό του πικρού και του πικάντικου. Παράλληλα με τη διαδικασία σημειώνει τα αποτελέσματά του. Σημαντικό είναι επίσης και πρέπει να αναφερθεί πως οποιαδήποτε στιγμή ο γευσιγνώστης νιώσει πως δεν μπορεί να διαχωρίσει καθαρά γεύσεις, σταματά είτε για να πει νερό είτε για να φάει κάτι ουδέτερο σε γεύση όπως ένα παξιμάδι. Αυτό μάλιστα είναι υποχρεωμένος να το κάνει όταν περνά από το ένα δείγμα στο άλλο.

ΒΗΜΑ 4ο

ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η καταγραφή θα γίνει σε συγκεκριμένο χαρτί με κλίμακες των 10 cm για κάθε χαρακτηριστικό, όλα ορισμένα από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου. Σημαντικό είναι πως το σημείο που θα ορίσει ο γευσιγνώστης την ένταση θα το κάνει υπολογίζοντας με το μάτι και όχι με χάρακα.

INTERNATIONAL OLIVE OIL COUNCIL (IOOC)

Profile Sheet

DEFECTS

Fusty	-----↓----->
Musty - Humid	-----↓----->
Winey - Vinegary Acid - Sour	-----↓----->
Muddy sediment	-----↓----->
Metallic	-----↓----->
Rancid	-----↓----->
Other	-----↓----->

POSITIVE ATTRIBUTES

Fruity	-----↓----->
Bitter	-----↓----->
Pungent	-----↓----->

Name of Taster:

Sample Code:

Date:

Σχήμα 3:Πρότυπο χαρτί καταγραφής αποτελεσμάτων.

ΒΗΜΑ 5ο

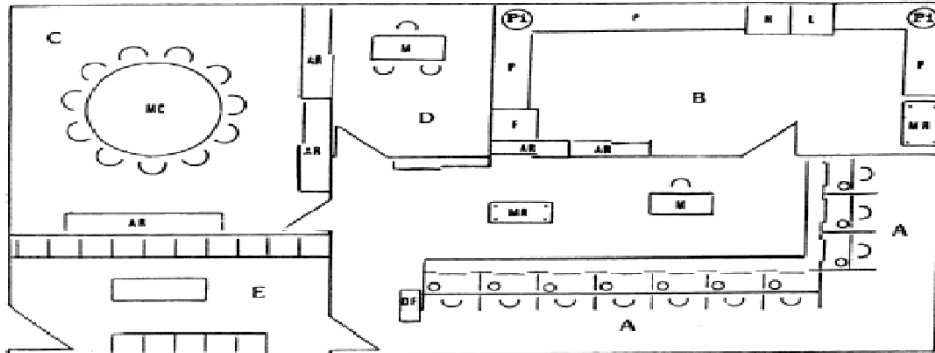
ΜΕΤΡΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Μετά το πέρας της διαδικασίας η ομάδα θα συγκεντρωθεί σε μία αίθουσα όπου με χάρακα θα αριθμήσει ο καθένας τα ακριβή αποτελέσματά του. Θα ακολουθήσει παρουσίαση έτσι ώστε να γίνουν συγκρίσεις μεταξύ τους. Είναι σημαντικό τα αποτελέσματα να συμφωνούν και να μην έχουν μεγάλες αποκλίσεις, κάτι που συνήθως συμβαίνει στις εγκεκριμένες ομάδες μα παράλληλα είναι και το πιο δύσκολο να επιτευχθεί αφού πρέπει να προσαρμοστούν οι διαφορετικές γευστιγνωστικές αντιλήψεις σε μια γενική κλίμακα.

Κάποιο μέλος της ομάδας θα περάσει τα αποτελέσματα σε αρχείο excel από όπου θα υπολογιστούν οι βαθμοί απόκλισης και ο μέσος όρος στην κάθε ένταση. Το ίδιο άτομο μέσω excel θα υπολογίσει τον Ανθεκτικό Συντελεστή Διακύμανσης CVr (Robust Standard Deviation) %. Ο συντελεστής αυτός αντιπροσωπεύει έναν καθαρό αριθμό που δείχνει την

ποσοστιαία διακύμανση του πλήθους των τιμών που αναλύονται. Για να είναι αξιόπιστα τα αποτελέσματα της ομάδας θα πρέπει ο CVr% να είναι $\leq 20,0$.

EXAMPLE OF A TEST ROOM



- A - Tasting booths.
- B - Room for cleaning apparatus and preparing samples
- C - Open panel
- D - Office
- E - Waiting room
- F - Refrigerator
- H - Oven
- L - Dishwasher
- M - Table
- P - Work surface
- Pi - Sink
- Ar - Cupboard
- Mr - Trolley
- Df - Distribution of forms
- Mc - Round table

Σχήμα 4: Δωμάτιο γευστιγνωσίας.

4.3. Η επίδραση των αγρονομικών και τεχνολογικών πρακτικών στα αρωματικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την πτητική σύνθεση του ελαιολάδου μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες ομάδες:

- Περιβάλλον (έδαφος και κλίμα)
- Καλλιέργεια (συγκομιδή και ωρίμανση)
- Τεχνολογικές διαδικασίες (αποθήκευση μετά τη συγκομιδή και συστήματα εξαγωγής)

Είναι γενικά αποδεκτό πως το πτητικό προφίλ των παρθένων ελαιολάδων εξαρτάται επίσης από την ενζυμική δραστηριότητα του ενζύμου λιποξυδάση και την οδό

λιποξυγενάσης (LOX). Όπως έχει προαναφερθεί, οι μεγάλες πτητικές ενώσεις που είναι υπεύθυνες για το άρωμα του ελαιολάδου είναι οι C6 και C5 πτητικές ενώσεις. Αυτές θα προκύψουν ως πρωτογενή και δευτερογενή προϊόντα από την ενζυμική αντίδραση της λιποξυγενάσης. Τα ενζυματικά επίπεδα προσδιορίζονται γενετικά και διαφέρουν από ποικιλία σε ποικιλία αλλά δεν επηρεάζονται μόνο από αυτό μα και από άλλους παράγοντες που αναφέρθηκαν πιο πάνω. Εκτός από τα ενδογενή ένζυμα των φυτών, υπεύθυνα για το θετικό άρωμα των ελαιολάδων, θα πρέπει να αναφερθούν οι χημικές οξειδώσεις και η μικροβιακή δραστηριότητα που σχετίζονται κυρίως με αρνητικά αποτελέσματα.

4.3.1. Ποικιλία

Η ποικιλία και ο χρόνος συγκομιδής πρέπει να επιλέγονται προσεκτικά με στόχο το μέγιστο της ωρίμανσης των καρπών (Esti *et al.*, 1998). Η ωριμότητα της ελιάς αποτελεί σημαντικό κριτήριο για την τελική σύνθεση του ελαιολάδου. Η ποικιλία σαν παράγοντας εξαρτάται από τη δραστηριότητα των ενζύμων και είναι ένα γενετικό χαρακτηριστικό (Tena *et al.*, 2007). Όσο μεγαλύτερη ποσότητα λινολενικού οξέος συμμετέχει στην ενζυμική δραστηριότητα του ενζύμου λιποξυδάση (LOX) για παράδειγμα, τόσο μεγαλύτερες ποσότητες ακόρεστων C6 πτητικών ενώσεων προκύπτουν από την αντίδραση. Συνήθως οι καρποί της ελιάς παρουσιάζουν το μέγιστο της ενζυμικής δραστηριότητας της λιποξυδάσης 15 εβδομάδες μετά την άνθιση και κατά την περίοδο της ωρίμανσης αυτή μειώνεται (Salas *et al.*, 2007).

Ένα άλλο ένζυμο που εμπλέκεται είναι η HPL (υδροπεροξειδολυάση) που καταλύει τη διάσπαση των λιπαρών οξέων – υδροϋπεροξειδίων παράγοντας πτητικές αλδεΐδες. Το υψηλότερο επίπεδο της δραστηριότητας της HPL ανιχνεύεται σε πράσινου χρώματος ελιές γι' αυτό και η συγκομιδή επιδιώκεται στα αρχικά στάδια ανάπτυξης αν και η δραστηριότητά της συνεχίζει και σε όλη τη διάρκεια της ωρίμανσης σε ένα μικρότερο ποσοστό.

Η συμπεριφορά αυτών των δύο ενζύμων σε συνδυασμό είναι αυτή που συμβάλλει στη μείωση της συγκέντρωσης των C6 πτητικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης των ελιών. Η μέγιστη συγκέντρωση συναντάται κατά την αλλαγή του χρώματος της ελιάς από πράσινο σε μωβ (Angerosa & Basti, 2001). Ωστόσο αυτή η

αλλαγή και η ταυτόχρονη μεταβολή στη συγκέντρωση αυτών των αλδεϊδών δεν είναι χαρακτηριστική για όλες της ποικιλίες.

Επιπροσθέτως η σύνθεση λιπαρών οξέων και συγκεκριμένα η αναλογία λινελαϊκού – ελαϊκού που διαφέρει από ποικιλία σε ποικιλία επηρεάζει εξίσου το αρωματικό προφίλ και τις φαινολικές ενώσεις στα ελαιόλαδα. Η διαφορά στην αναλογία από λάδι σε λάδι αν και δεν είναι μεγάλη μπορεί να είναι καθοριστική για το αποτέλεσμα αφού αυτά τα οξέα αντιστοιχούν στο 60-80% των ενώσεων που συμβάλλουν στο τελικό αρωματικό προφίλ του ελαιολάδου.

4.3.2. Περιβαλλοντικοί παράγοντες

Οι περιβαλλοντικές συνθήκες, το έδαφος, ο τύπος και η δομή καθώς επίσης και οι κλιματικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία και οι βροχοπτώσεις επηρεάζουν αισθητά το τελικό αρωματικό προφίλ του ελαιολάδου (Beltran *et al.*, 2005). Οι ποικιλίες δεν αναπτύσσονται πάντα στο ίδιο ύψος αλλά οι ελαιώνες απλώνονται σε ένα ευρύ φάσμα υψομέτρων με αρκετά διαφορετικές κλιματολογικές συνθήκες. Όλα αυτά έχουν αντίκτυπο στο χημικό και αρωματικό προφίλ του ελαιολάδου.

Ελιές που καλλιεργούνται σε μεγάλα υψόμετρα δίνουν πιο γλυκά αρώματα σε σύγκριση με αυτές που καλλιεργούνται σε χαμηλότερα υψόμετρα. Χαμηλές θερμοκρασίες σε υψηλά υψόμετρα μπορεί να επηρεάσουν τη δραστηριότητα του ενζύμου λιποξυδάση, που είναι όπως προαναφέρθηκε υπαίτιο για το σχηματισμό των C6 πτητικών ουσιών στην οδό οξείδωσης της λιποξυγενάσης, παράγοντας εξανάλες που δίνουν στυφή γεύση στο τελικό προϊόν (Aparicio & Luna, 2002). Αξιοσημείωτο είναι πως μελέτες σε χαμηλού υψομέτρου ελαιόλαδα έδωσαν σημαντικές ποσότητες σε εξανόλη (2,17 mg ανά kg).

Σε μία πρόσφατη μελέτη, σχετικά με τη διαφορά της έντασης σε ελληνικές και ισπανικές ποικιλίες ελαιολάδου που καλλιεργούνται στην Τυνησία, διαπιστώθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των ελαίων. Πιστεύεται πως η πλειοψηφία των υπό μελέτη αναλυτικών παραμέτρων είναι συνδεδεμένη με τη σχέση ποικιλία(γονότυπος)-περιβάλλον (Allalout *et al.*,2011).

4.3.3. Αγρονομικοί παράγοντες

Η άρδευση, μια πρακτική που έχει μελετηθεί επαρκώς, φαίνεται να οδηγεί σε μείωση της οξειδωτικής σταθερότητας των αρωματικών του ελαιολάδου πράγμα που οφείλεται στην ταυτόχρονη μείωση του περιεχομένου ελαϊκού οξέος και των φαινολικών ενώσεων (Tonar *et al.*, 2002). Σύμφωνα με Servili *et al.* (2007), τα επίπεδα νερού στο δένδρο της ελιάς επιδρούν σημαντικά στη συγκέντρωση των πτητικών ενώσεων οδηγώντας στη δημιουργία C6κορεσμένων και ακόρεστων αλδευδών, αλκοολών και εστέρων. Με λίγα λόγια η άρδευση δείχνει να είναι επωφελής στη βελτιστοποίηση της ποιότητας των πτητικών ουσιών.

Η επίδραση των αγρονομικών τεχνικών παρόλα αυτά είναι αμφιλεγόμενη. Κάποιοι υποστηρίζουν πως τα βιολογικά ελαιόλαδα έχουν καλύτερες ιδιότητες από τα συμβατικά αφού περιέχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις τοκοφερολών, χαμηλότερη οξύτητα και λιγότερα υπεροξειδία. Ωστόσο δεν μπορεί ακόμα αυτή η ιδέα να εδραιωθεί.

4.3.4. Τεχνολογικοί παράγοντες

Οι πτητικές ενώσεις παράγονται κυρίως κατά τη διάρκεια της εξαγωγής του ελαιολάδου και συμβάλλουν σημαντικά στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου. Το κατά πόσο ποιοτικό είναι το ελαιόλαδο εξαρτάται από τον τρόπο σύνθλιψης της ελιάς. Οι αλλαγές στην ποιότητα του καρπού της ελιάς μετά τη συγκομιδή καθορίζουν και την τελική οργανοληπτική του ποιότητα

Η αποθήκευση σε χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να παράγει κακή οργανοληπτική ποιότητα ελαίου στο τέλος οφειλόμενη σε χαμηλά επίπεδα εξανάλης και αυξημένα επίπεδα εξανόλης. Επιπρόσθετα αλλαγές παρατηρούνται στην ενζυμική αντίδραση της λιποξυδάσης που δίνει το C6 κλάσμα σε κανονικές συνθήκες ενώ κατά την αποθήκευση παρατηρούνται ανεπιθύμητες πτητικές ενώσεις από τη μεταβολική δράση των ζυμών (Servili *et al.*, 2007).

Το πιο παλιό σύστημα σύνθλιψης-μάλαξης-διαχωρισμού του ελαίου είναι η μάλαξη με πέτρες ενώ το πιο διαδεδομένο η φυγοκέντρωση. Όλα τα συστήματα επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των παστών ελιάς και το τελικά παραγόμενο έλαιο. Ενδεικτικά αναφέρεται πως τα φυγοκεντρικά συστήματα παράγουν υψηλής

περιεκτικότητας σε C5 και C6 πτητικές ενώσεις ελαιόλαδα εν αντιθέσει με τα πέτρινα ελαιοτριβεία.

Κατά τη μάλαξη μεγάλο ρόλο παίζει η θερμοκρασία και ο χρόνος. Κατά τη διάρκεια της μάλαξης η πάστα έρχεται σε επαφή με τον αέρα ο οποίος επηρεάζει τα πτητικά της συστατικά και τη φαινολική σύνθεση. Υψηλές θερμοκρασίες μάλαξης, $>25^{\circ}\text{C}$ μειώνουν τη δραστηριότητα των ενζύμων που εμπλέκονται στην οδό της λιποξυδάσης, μειώνοντας ταυτόχρονα το σχηματισμό C6 κορεσμένων και ακόρεστων αλδευδών. Ένα παρόμοιο αποτέλεσμα περιγράφηκε από τους Tura *et al.* (2004) που διαπίστωσαν πως οι αλλαγές στο χρόνο μάλαξης με ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση των πτητικών ενώσεων στο τελικό προϊόν. Τόνισαν πως ουσιαστικά η υψηλή θερμοκρασία εμποδίζει τη δράση του ενζύμου HPL και όχι τόσο την πορεία της LOX. Ιδανική θερμοκρασία για τη δραστηριότητα του ενζύμου προσδιορίστηκε στους 15°C .

Το τελικό στάδιο παραγωγής ελαιολάδου, ιδιαίτερα η διαδικασία διαχωρισμού ελαίου-νερού, επηρεάζει επίσης την ποιότητά του ελαιολάδου. Συγκρίνοντας ελαιόλαδα που παράχθηκαν σε ελαιοτριβεία δύο και τριών φάσεων, στα πρώτα αντιστοιχούν ελαιόλαδα πλουσιότερα σε εξανάλη και κατ' επέκταση σε αρωματικές ιδιότητες και φτωχότερα σε αλειφατικές και τριτερπενικές αλκοόλες (Ranalli & Angerosa, 1996).

Κατά την αποθήκευση του το ελαιόλαδο επίσης μπορεί να αλλοιωθεί οργανοληπτικά. Η έκθεση στο φως, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση οξυγόνου είναι μερικοί από τους παράγοντες που πρέπει να ελέγχονται κατά την αποθήκευση. Σε μια μελέτη που αξιολογήθηκαν εμφιαλωμένα μπουκάλια ελαιολάδου αποθηκευμένα σε εσωτερικό και εξωτερικό χώρο, έδωσαν ανεπαίσθητες διαφορές στο πτητικό τους προφίλ. Η αποθήκευση σε έκθεση αέρα είναι αυτή που εντείνει τα αρνητικά χαρακτηριστικά και μειώνει τα θετικά αρώματα. Πολλές φορές για αυτό τον λόγο προτείνεται και πλήρωση των μπουκαλιών με κάποιο αδρανές αέριο (Stefanoudakis *et al.*, 2010).

5. ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

5.1. Γενικά

Όπως έχει προαναφερθεί, ένα μεγάλο μέρος των πτητικών ενώσεων του ελαιολάδου έχει ταυτοποιηθεί με επιτυχία. Οι κύριες μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι μέθοδοι χημικής ανάλυσης. Πιο συγκεκριμένα περίπου τριακόσιες πτητικές ενώσεις έχουν εντοπιστεί και ταυτοποιηθεί στο ελαιόλαδο με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας (GC-MS). Μεταξύ αυτών των ενώσεων μόνο ένα μικρό κλάσμα συντελεί στο άρωμα του ελαιολάδου. Οι πιο κοινές αρωματικές ενώσεις που ανιχνεύονται διακρίνονται με 5 έως 20 άτομα άνθρακα και είναι κυρίως αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες, φαινόλες και τερπενοειδή (Marco D.R. Gomes da Silva *et al.*, 2012).

Για να γίνει όμως επιτυχώς η ανάλυση σε GC-MS χρειάζεται μια προεργασία στο δείγμα. Η προεργασία αυτή είναι η εκχύλιση. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές εκχύλισης για την παρασκευή δειγμάτων. Η υγρή εκχύλιση και η ταυτόχρονη εκχύλιση με απόσταξη είναι δύο μέθοδοι που υστερούν όμως καθώς περιλαμβάνουν και τη χρήση διαλυτών από τους οποίους θα χρειαστεί μια δεύτερη διαδικασία για να απομονωθεί το εκχύλισμα. Θεωρείται πως μέθοδοι που η εκχύλιση γίνεται από τον υπερκείμενο αέριο χώρο είναι αυτές που ενδείκνυνται περισσότερο. Συγκεκριμένα οι διαδικασίες «purgeandtrap» όπως χαρακτηρίζονται, είναι τεχνικές κατά τις οποίες οι πτητικές ενώσεις απομονώνονται και παγιδεύονται σε μια προσροφητική επιφάνεια και στη συνέχεια είτε παραλαμβάνονται άμεσα με τη βοήθεια κάποιου διαλύτη (που και πάλι θα αποτελούσε επιπλέον βήμα) είτε εκροφούνται με απευθείας εισαγωγή της προσροφητικής επιφάνειας στον εισαγωγέα του GC και έγχυση των προσροφημένων ενώσεων. Ωστόσο καμία τεχνική εκχύλισης δεν ταιριάζει σε όλες τις λιπαρές ουσίες, συνεπώς κάθε φορά θα πρέπει να επιλεγεί η καταλληλότερη μέθοδος.

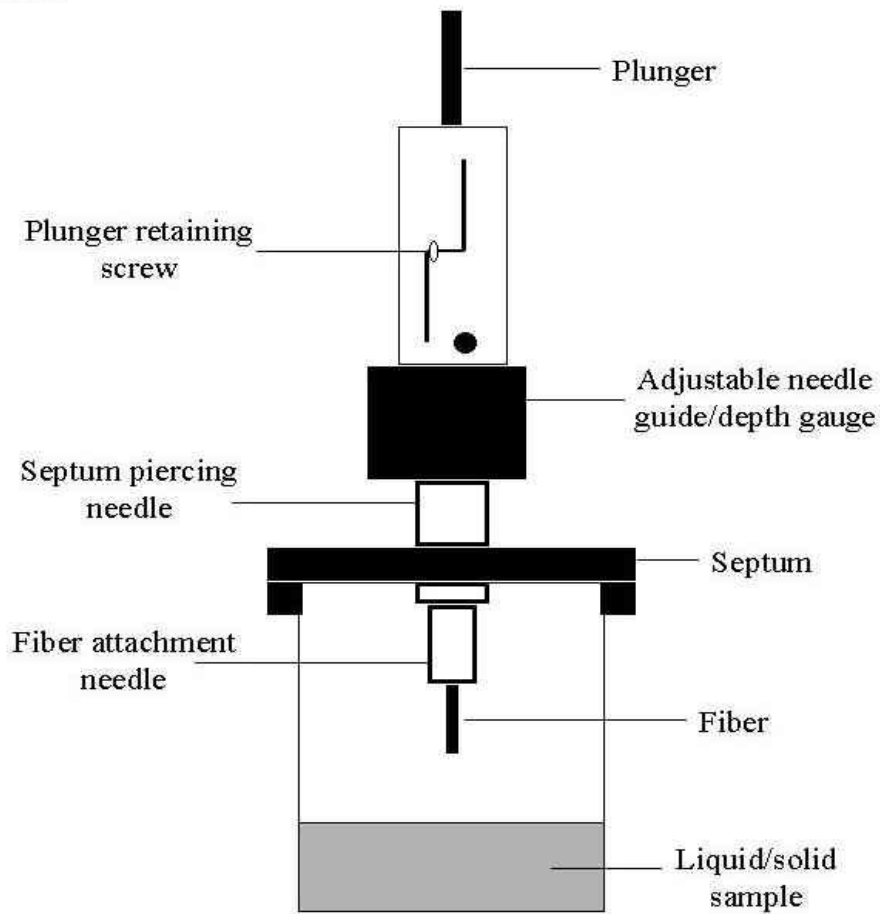
Μια ακόμα πιο άμεση τεχνική είναι η θερμική εκρόφηση κατά την οποία το δείγμα τοποθετημένο σε έναν θερμοανθεκτικό περιέκτη θερμαίνεται απευθείας και στη συνέχεια γίνεται απευθείας έγχυση στο GC-MS. Απαιτείται βέβαια η χρήση ενός ειδικού

συστήματος απορρόφησης –έγχυσης. Αυτό το σύστημα είναι οι προσροφητικές ίνες SPME, (Solid Phase Microextraction) που όταν εισαχθούν στον υπερκείμενο αέριο χώρο του υπό θέρμανση δείγματος έχουν την ικανότητα να προσροφούν διαφορετικές ανά περίπτωση ουσίες και έπειτα να τις απελευθερώνουν άμεσα στον GC-MS σε μορφή ένεσης ώστε να προχωρήσει η ανάλυση. Πολλές έρευνες έχουν εστιάσει σε αυτή την τεχνική ανάλυσης αρωματικών ουσιών καθώς δεν συμπεριλαμβάνει επιπλέον χειρισμούς στο δείγμα και είναι μία εύκολη τεχνική που δίνει το καθαρό εκχύλισμα σε ένα και μόνο βήμα.

5.2. Διαδικασία εκχύλισης με SPME

Το στάδιο εκχύλισης με SPME μπορεί να γίνει είτε με δειγματοληψία από τον υπερκείμενο αέριο χώρο του υπό θέρμανση δείγματος είτε με άμεση επαφή με το υγρό δείγμα. Είναι συνήθως η μέθοδος επιλογής για την απομόνωση αρωματικών ουσιών από τα ελαιόλαδα. Ουσιαστικά πρόκειται για ένα σύστημα που μοιάζει με σύριγγα αντί για βελόνα όμως διαθέτει μία λεπτή ίνα προστατευμένη ώστε να μην καταστρέφεται. Η χημική σύνθεση της ίνας διαφέρει ανάλογα την ένωση που πρόκειται να εκχυλιστεί και να αναλυθεί περαιτέρω. Υπάρχουν αρκετές εμπορικά διαθέσιμες επιστρώσεις ίνας. Οι πιο συνήθεις είναι η πολύδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS) και η πολυακρυλική (PA). Η πρώτη με πάχος 7 έως και 100 μm απορροφά κυρίως μη πολικές ενώσεις με χαμηλό μοριακό βάρος ενώ η δεύτερη πάχους 85μm ενώσεις μεγάλης πολικότητας (Marco D.R. Gomes da Silva *et al.*,2012).

Ο μηχανισμός εξαγωγής λειτουργεί με τον ίδιο τρόπο ανεξάρτητα από την επίστρωση της ίνας. Οι ενώσεις αποβάλλονται με τη θέρμανση και παραμένουν στον άνω χώρο σε θερμοδυναμική ισορροπία με εκείνες που βρίσκονται στο δείγμα. Στις δύο αυτές φάσεις η ίνα εισάγεται σαν μια τρίτη φάση και έτσι πραγματοποιείται μεταφορά ουσιών προς δύο κατευθύνσεις (δείγμα → υπερκείμενο χώρο και υπερκείμενος χώρος→ ίνα). (βλ. σχήμα 5)



Σχήμα 5: Σύστημα SPME σε εφαρμογή.

Βασικά θέματα είναι αυτά του χρόνου εκχύλισης και της θερμοκρασίας αφού επηρεάζουν την ισορροπία μεταξύ των φάσεων και ενδέχεται να δώσουν λάθη κατά τον ποσοτικό προσδιορισμό. Πιο συγκεκριμένα η ίνα PDMS λειτουργεί ιδανικά στους 250°C για μισή με μία ώρα ενώ η PA στους 280°C για μία ώρα.

Για να βελτιστοποιηθεί η εκχύλιση ρυθμίζονται και άλλες παράμετροι όπως η ιονική ισχύς, το pH και ο όγκος του υπερκείμενου αέριου χώρου.

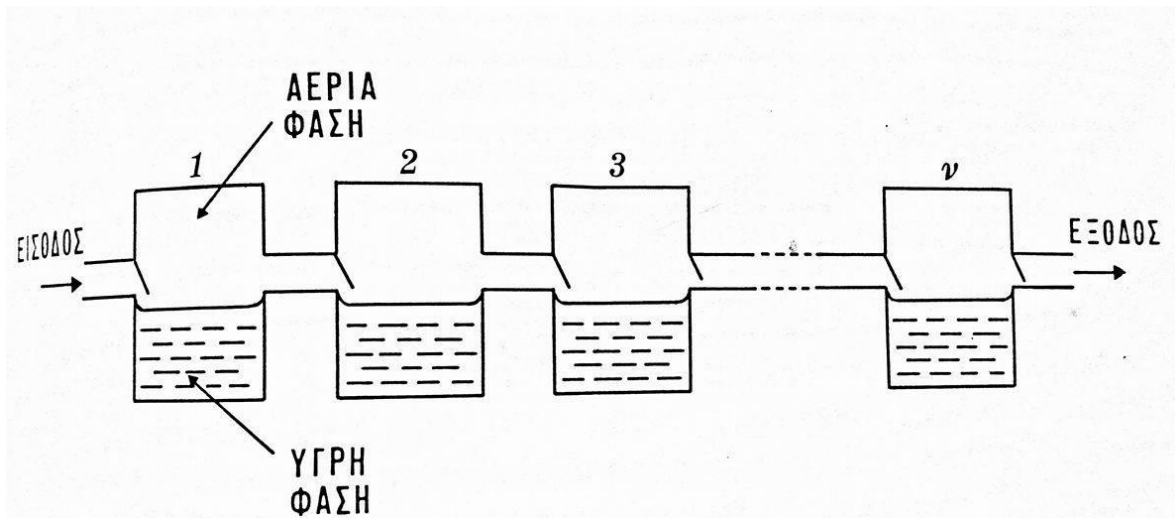
Μετά τη φάση της απορρόφησης η ίνα εισέρχεται με τη μορφή ένεσης στον εισαγωγέα του GC-MS και οι ουσίες απελευθερώνονται αφού πρώτα έχει οριστεί πρόγραμμα κατάλληλων θερμοκρασιακών συνθηκών στο χρωματογράφο. Πολλές φορές συνηθίζεται πριν την ανάλυση να γίνεται αρχικά μια λευκή μέτρηση κατά την οποία η θερμοκρασία στον εισαγωγέα δεν ξεπερνά τους 50°C.

Ο καθαρισμός των ινών αποτελεί επίσης ένα σημαντικό στάδιο για βέλτιστα αποτελέσματα. Γίνεται με πλύσεις σε διαλύματα μεθανόλης ή ακετόνης για τις ίνες PDMS καθώς επίσης και το απιονισμένο νερό βοηθά στην πλήρη εξάλειψη των εκροφημένων ουσιών και γίνεται για 15-30 λεπτά. Στην περίπτωση των PA ινών οι πλύσεις γίνονται σε κάποιον οργανικό διαλύτη για μισή ώρα.

5.3. Ανάλυση πτητικών σε χρωματογράφο GC-MS

Στην αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται αέρια κινητή φάση με στερεή ή υγρή στατική φάση. Ο διαχωρισμός οφείλεται σε προσρόφηση ή μοριακό αποκλεισμό των συστατικών του μίγματος στη στατική φάση. Η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό αερίων μικρού μοριακού βάρους, με περιορισμένες εφαρμογές στην ανάλυση. Ο διαχωρισμός των συστατικών βασίζεται στην κατανομή τους μεταξύ ενός μη πτητικού υγρού (στατική φάση), καθηλωμένου σε στερεό φορέα ή στα τοιχώματα ανοικτών τριχοειδών στηλών και ενός αερίου (κινητή φάση, φέρον αέριο). Ο διαχωρισμός οφείλεται στη κίνηση των συστατικών μέσα από τη στήλη με διαφορετικές ταχύτητες, που εξαρτώνται από τις τάσεις ατμών των συστατικών και από τις αλληλεπιδράσεις τους με τη στατική φάση.

Όταν μια ουσία A εισάγεται στον αέριο χρωματογράφο, εάν είναι δυνατόν ακαριαίως, αυτή εξαερώνεται (εάν δεν βρίσκεται ήδη στην αέρια κατάσταση) και παρασυρόμενη από την κινητή φάση εισέρχεται στη στήλη. Σε μια διάταξη θαλάμων εξισορρόπησης στην αεριοχρωματογραφική στήλη όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 6 ξεκινά μία αλληλουχία όπου στο θάλαμο 1 μέρος της ουσίας A διαλύεται στην υγρή φάση με ταχύτερη αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ των δύο φάσεων. Την επόμενη στιγμή, το μέρος της ουσίας A, που βρίσκεται στην αέρια φάση, παρασυρόμενο από το φέρον αέριο εισέρχεται σε ένα δεύτερο θάλαμο όπου μέρος του διαλύεται στην υγρή φάση με ταχύτερη αποκατάσταση ισορροπίας στον θάλαμο 2, ενώ συγχρόνως νέα αέρια φάση εισέρχεται στο θάλαμο 1, με αποκατάσταση νέας ισορροπίας σε αυτόν. Την επόμενη στιγμή, το μέρος της ουσίας A που βρίσκεται στην αέρια φάση του θαλάμου 2, παρασυρόμενο εισέρχεται σε έναν τρίτο θάλαμο με αποκατάσταση ισορροπίας σε αυτόν κ.ο.κ. , ώσπου να χρησιμοποιηθεί το σύνολο των θαλάμων, οπότε η ουσία A εξέρχεται (εκλύεται) από τη



Σχήμα 6: Διάταξη θαλάμων εξισορροπήσεως στην αεριοχρωματογραφική στήλη.

Στην περίπτωση μίγματος ουσιών, όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής κατανομής μιας ουσίας, τόσο βραδύτερα μετακινείται αυτή μέσα από τη στήλη και τόσο βραδύτερα εξέρχεται από αυτή. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος, λόγω διαφορετικών συντελεστών κατανομής τους.

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης αερίου για τον χρωματογραφικό διαχωρισμό είναι:

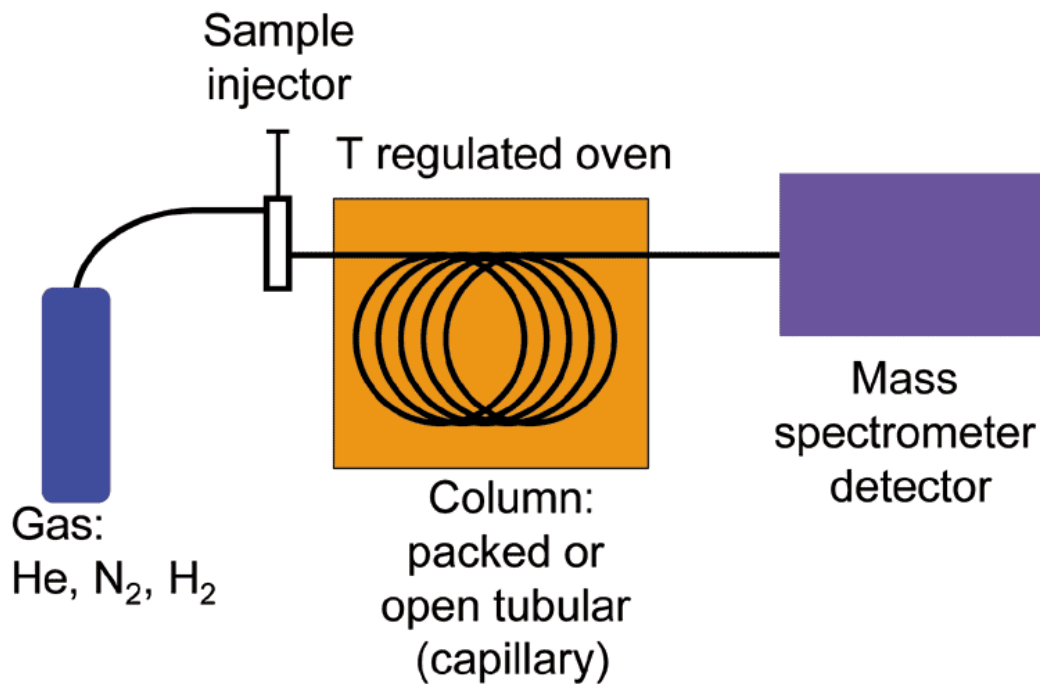
- 1) Το χαμηλό ιξώδες (πυκνότητα) των αερίων που επιτρέπει τη χρησιμοποίηση στηλών μεγάλου μήκους, αυξάνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα της στήλης και τη χρησιμοποίηση μεγάλων ταχυτήτων ροής, με αποτέλεσμα την επίτευξη ταχέων διαχωρισμών.
- 2) Η αδράνεια των αερίων, όσον αφορά την αλληλεπίδρασή τους με τα προς διαχωρισμό συστατικά, κάνει την ισορροπία κατανομής στις δύο φάσεις να είναι πρακτικώς ανεξάρτητη από το αέριο.
- 3) Υπάρχουν πολλοί, απλοί, ευαίσθητοι και ταχείας αποκρίσεως ανιχνευτές, ικανοί να παρακολουθούν τις συγκεντρώσεις των ουσιών στην αέρια φάση.

Η αέρια χρωματογραφία, λόγω των πολλαπλών πλεονεκτημάτων της μετά την εισαγωγή της ως αναλυτικής τεχνικής το 1952, εμφάνισε ραγδαία ανάπτυξη και έγινε μία από τις αποτελεσματικότερες και συχνότερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές για διαχωρισμούς και ανάλυση. Μπορεί να εφαρμοστεί στην ανάλυση του 85% και περισσότερο των οργανικών ενώσεων.

Το φέρον αέριο που αποτελεί την κινητή φάση πρέπει να είναι χημικώς αδρανές έναντι του υλικού κατασκευής του αεριοχρωματογράφου, του πληρωτικού υλικού της στήλης και των προς διαχωρισμό ουσιών. Χρησιμοποιούνται κυρίως ήλιο, άζωτο, αργό και σπανιότερα υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο αέριο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας είναι το ήλιο, παρά το υψηλό του κόστος επειδή έχει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα και μικρή πυκνότητα, που επιτρέπει τη χρησιμοποίηση μεγαλύτερων ταχυτήτων ροής αερίου, με αντίστοιχη μείωση του χρόνου αναλύσεως.

Το δείγμα εισάγεται με μικροσύριγγα στην αρχή της στήλης, μέσα από κατάλληλο στόμιο εισαγωγής, που φράσσεται με παχύ διάφραγμα από θερμοανθεκτικό ελαστικό (septum), το οποίο δρα ως βαλβίδα που επιτρέπει την είσοδο του δείγματος όχι όμως την έξοδο αυτού και του φέροντος αερίου. Για την επίτευξη καλών διαχωρισμών πρέπει: 1) Η εισαγωγή του δείγματος να είναι ακαριαία, 2) ο όγκος του δείγματος να είναι όσο το δυνατό μικρότερος (η διαχωριστικότητα ελαττώνεται, όταν η ποσότητα του δείγματος αυξάνεται) και 3) ο χώρος εισαγωγής του δείγματος να θερμαίνεται υψηλότερα από τη θερμοκρασία της στήλης, ώστε να επιτυγχάνεται άμεση εξαέρωση του δείγματος και παραλαβή των ατμών από το φέρον αέριο. Η ακρίβεια των χρωματογραφικών αναλύσεων εξαρτάται πάρα πολύ από την ακρίβεια και την επαναληψιμότητα της διαδικασίας εισαγωγής του δείγματος. Ο χώρος εισαγωγής του δείγματος, η στήλη και ο ανιχνευτής, θερμοστατούνται στην περιοχή 50-300°C.

Η στήλη που βρίσκεται στο φούρνο, αποτελεί το σπουδαιότερο τμήμα του αεριοχρωματογράφου, και σε αυτό γίνεται ο διαχωρισμός των συστατικών ενός μίγματος. Υπάρχουν δύο είδη στηλών, α) πληρωμένες στήλες (πακεταρισμένες, packed columns) και β) τριχοειδείς στήλες (capillary columns). Η στήλη αποτελείται από ένα επιμήκη σωλήνα, συνήθως με τη μορφή σπείραματος ή U ώστε να καταλαμβάνει κατά το δυνατόν λιγότερο χώρο, κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα, χαλκό, ύαλο ή πλαστικό, μήκος από 1-2 m για τις πληρωμένες και μέχρι αρκετών εκατοντάδων μέτρων για τις τριχοειδείς στήλες, εσωτερικής διαμέτρου της τάξεως του mm στις αναλυτικές (χρωματογραφικές) στήλες, πολλών δεκάδων cm στις παρασκευαστικές στήλες.



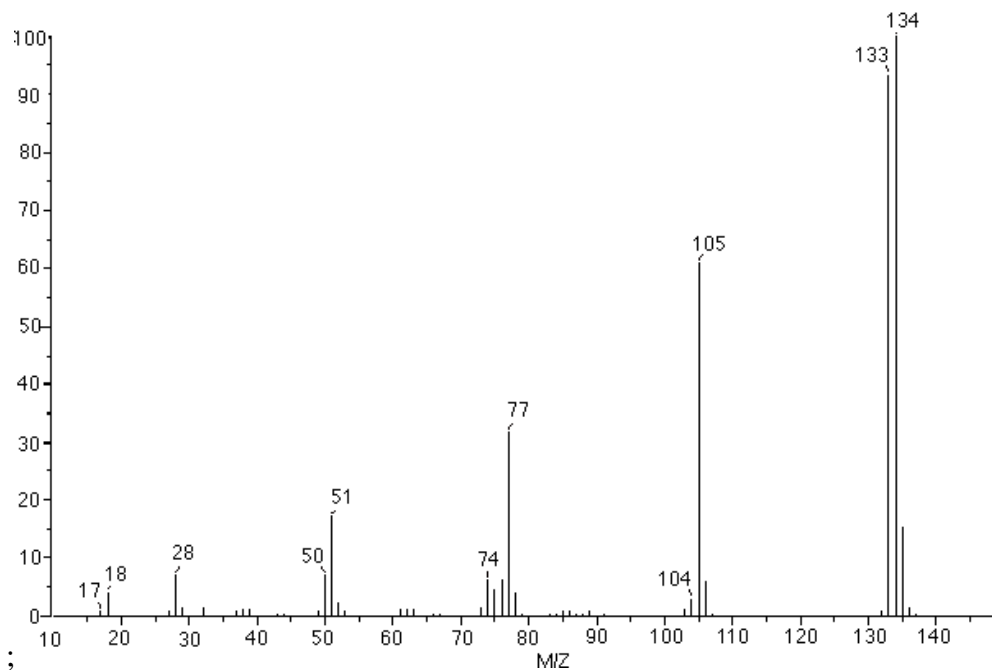
Σχήμα 7: Σχηματική αναπαράσταση GC-MS.

Στον αέριο χρωματογράφο οι διαχωρισμένες ουσίες τελικώς θα κατευθυνθούν στον ανιχνευτή, στις συνδυασμένες τεχνικές όμως GC-MS ή LC-MS, το έκλουσμα της χρωματογραφικής στήλης οδηγείται στη πηγή ιόντων, αφού προηγουμένως απαλλαγεί από τη μεγαλύτερη ποσότητα φέροντος αερίου ή διαλύτη. Σε αυτές τις συνδυασμένες τεχνικές το φασματόμετρο μαζών δρα ως ανιχνευτής εξαιρετικής εκλεκτικότητας για το χρωματογραφικό σύστημα όπως φαίνεται στο σχήμα παραπάνω. Ο αναλυτής μαζών του φασματομέτρου μαζών ρυθμίζεται έτσι, ώστε να επιτρέπει την ανίχνευση ιόντος με προκαθορισμένη τιμή m/z , οπότε πλέον το χρωματογράφημα παρέχει χρωματογραφικές κορυφές μόνο για τις ουσίες που δίνουν το συγκεκριμένο ιόν.

Η φιλοσοφία της φασματομετρίας μάζας είναι πως, όταν ηλεκτρόνια προσκρούσουν σε μόρια μιας ένωσης, που βρίσκεται σε αέρια φάση και σε συνθήκες υψηλού κενού, τα μόρια της ένωσης μετατρέπονται σε ιόντα με θετικό συνήθως φορτίο. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια ηλεκτρικών πεδίων, τα παραχθέντα ιόντα ευθυγραμμίζονται σε μία λεπτή δέσμη. Η δέσμη διέρχεται μέσω ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου, οπότε το κάθε ιόν, ανάλογα με το λόγο m/z , αποκλίνει από την αρχική κατεύθυνση. Με κατάλληλο

ανιχνευτή μπορεί να μετρηθεί το ηλεκτρικό ρεύμα που παρέχουν τα ιόντα με διαφορετικό λόγο m/z .

Το διάγραμμα που θα προκύψει (π.χ. σχήμα 8) δείχνει την ένταση του μετρούμενου ρεύματος, πάντα σε σχετικές και όχι απόλυτες μονάδες, ως συνάρτηση του λόγου m/z . Αυτό θα ονομάζεται φάσμα μαζών (mass spectrum) της ουσίας. Ο λόγος m/z αντιστοιχεί αριθμητικά με το μοριακό βάρος του ιόντος και ονομάζεται και θραύσμα.



Σχήμα 8: Παράδειγμα φάσματος μάζας τυχαίας ουσίας.

Το κύριο πρόβλημα, που αντιμετωπίζεται στην περίπτωση συνδυασμού των χρωματογραφικών τεχνικών με τη φασματομετρία μαζών, είναι ότι οι συνθήκες άριστου χρωματογραφικού διαχωρισμού μπορεί να μην συμβιβάζονται με τις απαιτούμενες συνθήκες για τον ικανοποιητικό ιονισμό των ενώσεων, που εκλύονται από τη χρωματογραφική στήλη (Χατζηιωάννου Θ.Π.,2010).

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1. Σκοπός

Η εργασία αυτή έχει ως σκοπό τη μελέτη των αρωματικών χαρακτηριστικών του ελαιόλαδου. Ουσιαστικά πρόκειται για μια συγκριτική μελέτη, όσο αυτό είναι δυνατόν, μεταξύ των αποτελεσμάτων των δειγμάτων που πέρασαν από τον οργανοληπτικό έλεγχο της επικυρωμένης ομάδας γευσιγνωσίας του ΑΤΕΙ Πελοποννήσου με τα αποτελέσματα μιας χημικής ανάλυσης των ίδιων δειγμάτων που πραγματοποιείται στο εργαστήριο χημείας με τη βοήθεια χρωματογράφου μάζας (GC-MS), καθώς και ενός βοηθητικού συστήματος με ίνες SPME διαφορετικής σύστασης, για την τελειοποίηση της διαδικασίας.

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν παρθένα ελαιόλαδα ή με ελαττώματα καθώς επίσης και δείγματα τα οποία εμπλουτίστηκαν από εμάς τους ίδιους με αρωματικά εκχυλίσματα προκειμένου να προκύψουν όσο το δυνατόν πιο έγκυρα αποτελέσματα. Τέλος να δηλωθεί πως και τα ίδια τα αρωματικά εκχυλίσματα αποτέλεσαν αντικείμενο μελέτης με σκοπό την πλήρη κατανόησή της φυσικοχημικής λειτουργίας τους και εξετάστηκαν και αυτά στον χρωματογράφο με σκοπό τελικά την σύγκριση των φασμάτων.

6.2. Υλικά και μέθοδοι

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο της ενόργανης χημείας καθώς τα δείγματα των εκχυλισμάτων και των ελαιολάδων προήλθαν από το εργαστήριο γευσιγνωσίας του ΑΤΕΙ Πελοποννήσου.

Ως περιέκτες χρησιμοποιήθηκαν θερμοανθεκτικά φιαλίδια διαμέτρου 1cm και ποτήρια ζέσεως. Επιχειρήθηκε η θέρμανση τους σε θερμοανθεκτική πλάκα καθώς και σε υδατόλουτρο με ταυτόχρονη εφαρμογή του συστήματος προσρόφησης με ίνες SPME. Στη συνέχεια οι προσροφητικές ίνες SMPE εισήχθησαν απευθείας με τη μορφή ένεσης στον αέριο χρωματογράφο, ο οποίος ήταν εφοδιασμένος με στήλη BPX5 μήκους 30m, πάχους 0,25μm και διαμέτρου 0,25μm έγινε ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος και ελήφθησαν τα φάσματα μαζών.

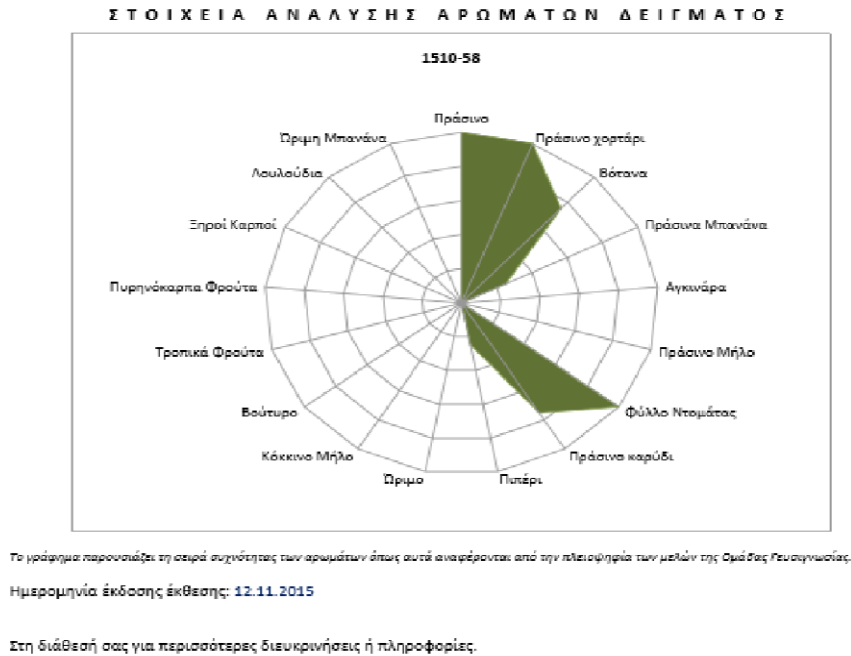
Άλλα όργανα όπως σύριγγες λίγων μl ειδικές για GC-MS χρησιμοποιήθηκαν επίσης στις πρώτες δοκιμές καθώς επίσης και κατά την ανάλυση των εκχυλισμάτων. Μάλιστα επειδή κάποια από τα πρότυπα αρώματα ήταν σε μορφή σκόνης, έγινε επίσης χρήση αναλυτικού ζυγού για την ακριβή ζύγιση και αραίωση αυτών προς δημιουργία διαλυμάτων κατάλληλων για ανάλυση στον χρωματογράφο.

Για τον καθαρισμό των συρίγγων και των ινών SPMEαπαραίτητη ήταν η αιθανόλη και το απιονισμένο νερό.

6.3. Πειραματική διαδικασία

Αρχικά έγινε ανάλυση των πρότυπων αρωμάτων με απευθείας ένεση 0,1μl στον GC-MS. Ελήφθησαν φάσματα για εκχυλίσματα με αρώματα όπως το χαμομήλι, η μπανάνα, το γρασίδι, η ρίγανη, ο ευκάλυπτος, το φασκόμηλο, η κανέλα, το θυμάρι, το λεμόνι και το πορτοκάλι. Στη συνέχεια έγινε δοκιμή του πρώτου δείγματος (ένα τυχαίο ελαιόλαδο πιθανώς ελαττωματικό) χωρίς όμως αυτό να έχει θερμανθεί με δειγματοληψία από τον υπερκείμενο αέριο χώρο. Αφού δεν μπόρεσε να υπάρξει κάποιο αποτέλεσμα έγινε δεύτερη δοκιμή. Αυτή τη φορά το δείγμα πρώτα είχε θερμανθεί σε φιαλίδιο στο οποίο το πάμα προσαρμόστηκε SPME ίνα που θα προσροφούσε τα αρωματικά του. Ύστερα από περίπου δέκα λεπτά χρόνο θέρμανσης έγινε ανάλυση στον GC-MS. Ούτε αυτό είχε αποτέλεσμα γι' αυτό σε επόμενη φάση επιλέχθηκε ένα διαφορετικό δείγμα δοσμένο από

την ομάδα γευσιγνωσίας μαζί με το αρωματικό του προφίλ που φαίνεται στην εικόνα.



Ο Επιστημονικός Υπεύθυνος/Επικεφαλής Ομάδας


Δρ. Βασίλης Δημόπουλος

Σχήμα 9: Αρωματικό προφίλ του δείγματος 1510-58

Το δείγμα με κωδικό όνομα 1510-58 δείχνει να διατηρεί αρώματα που μοιάζουν με αυτά του γρασιδιού, των βοτάνων και των φύλλων της ντομάτας γι' αυτό η επόμενη δοκιμή είχε ως σκοπό τη σύγκριση του φάσματος που θα έδινε η ανάλυση του 1510-58 με τα φάσματα των εκχυλισμάτων γρασιδιού και βοτάνων που προυπάρχουν.

Προετοιμάστηκε το παρακάτω πρόγραμμα στον GC-MS:

Θερμοκρασία εισαγωγέα: 220°C. Ροή φέροντος αερίου (ήλιο) 1,05 ml/min. Θερμοκρασία πηγής στη μάζα: 200°C και θερμοκρασία interface μεταξύ GC και μάζας 250°C.

- 1^η δοκιμή για το δείγμα 1510-58 με PDMS 100μl

Χρησιμοποιήθηκε η ίνα των 100 μl (PDMS). Το δείγμα θερμάνθηκε στους 100°C για ένα τέταρτο αυτή τη φορά σε θερμοαντική πλάκα. Πτητικές ουσίες αναδύθηκαν στον

υπερκείμενο χώρο του vial και η ίνα τις απορρόφησε. Στη συνέχεια έγινε ένεση στον GC-MS.

- **2^η δοκιμή για το δείγμα 1510-58 με PA 85 μl**

Χρησιμοποιήθηκε η ίνα των 85 μl(PA) και επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία.

- **3^η δοκιμή για το δείγμα 1510-58 με θέρμανση σε υδατόλουτρο και προσρόφηση από PDMS 100 μl**

Σε νέο σύστημα θέρμανσης, ένα υδατόλουτρο, θερμάνθηκε το δείγμα εκ νέου σε φιαλίδιο και έγινε η εκχύλιση των πτητικών από εκεί με PDMS 100 μl. Συνεχίστηκε η ανάλυση στον GC-MS.

- **4^η δοκιμή για το δείγμα 1510-58 με χρήση μεγαλύτερου φιαλιδίου**

Σε αυτή τη δοκιμή χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερο φιαλίδιο όγκου 20 ml ώστε να αυξηθεί η επιφάνεια του δείγματος καθώς και υπερκείμενος αέριος χώρος. Οι υπόλοιπες διαδικασίες παρέμειναν ίδιες.

- **5^η δοκιμή με πρόσμιξη στο δείγμα 1510-58 μέρος από το εκχύλισμα λεμονιού**

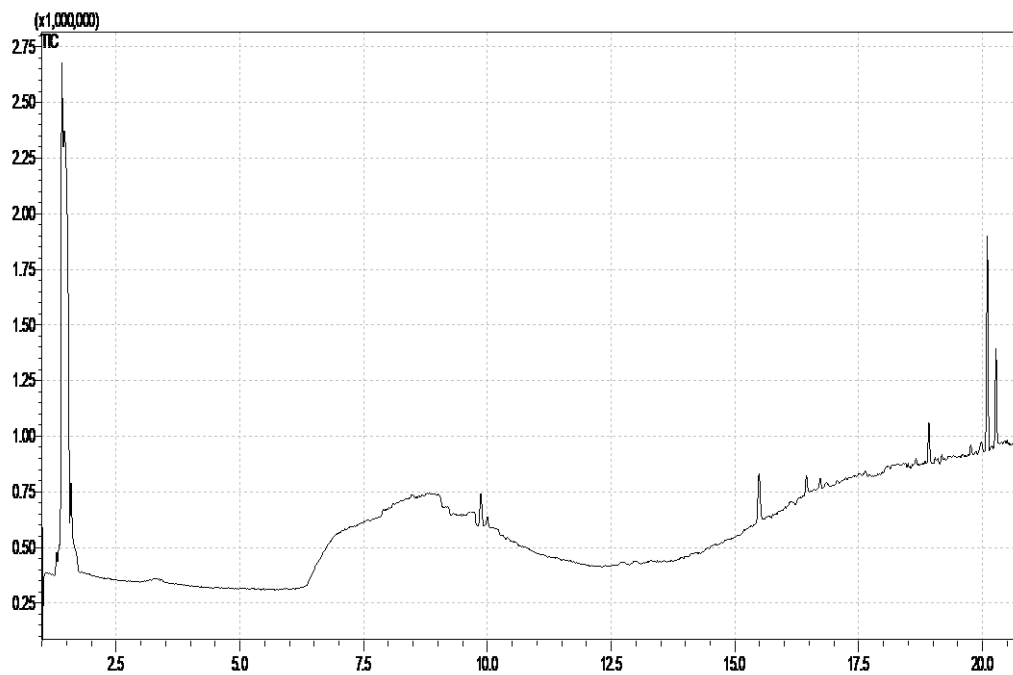
Σε αυτή τη δοκιμή στο δείγμα προστέθηκαν μερικές σταγόνες από το εκχύλισμα του λεμονιού. Η συνέχεια της διαδικασίας ήταν ίδια.

***Μετά από κάθε δοκιμή ακολουθούσε καθαρισμός των ινών SPME.**

6.4. Αποτελέσματα

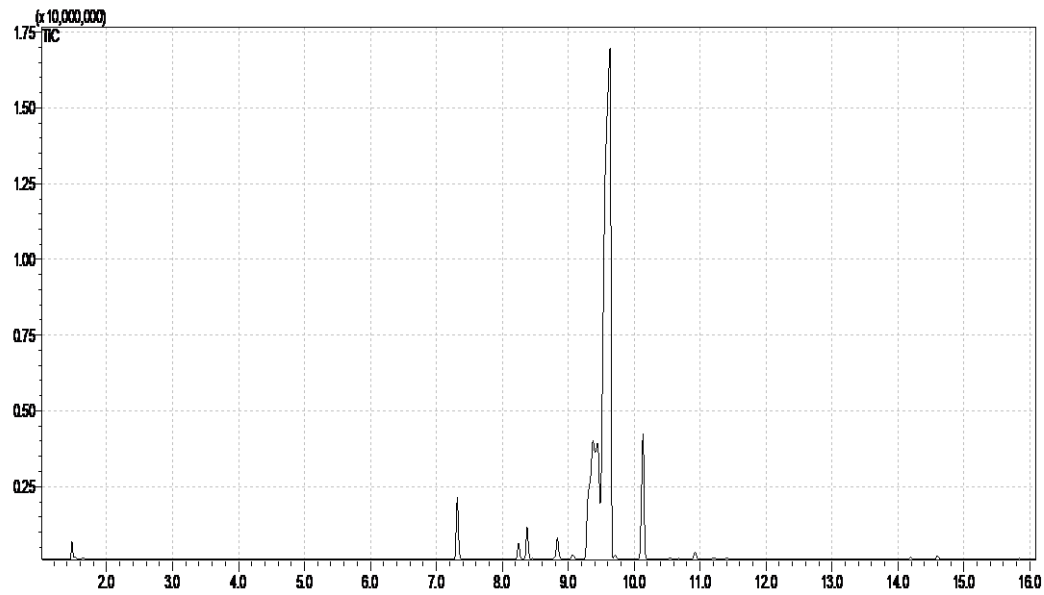
Τα φάσματα από τα εκχυλίσματα είναι τα εξής :

ΦΑΣΜΑ ΜΠΑΝΑΝΑΣ



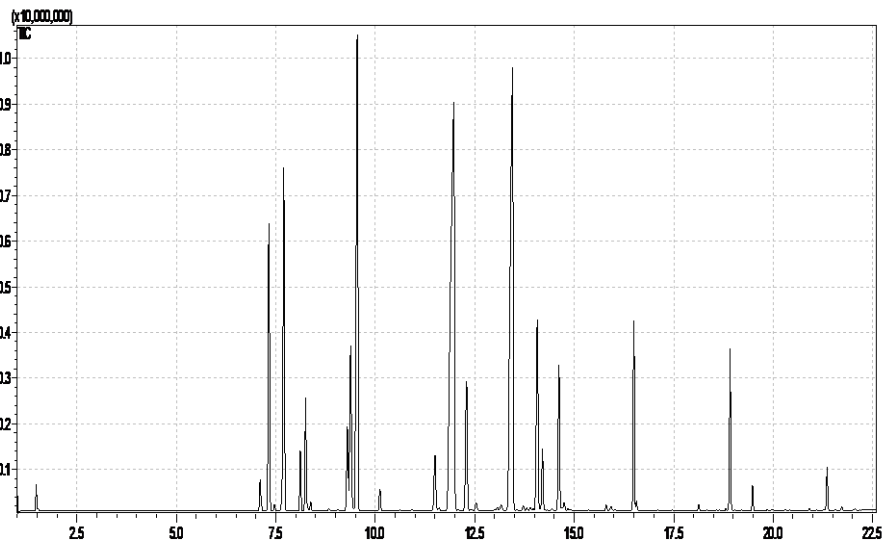
Παρατηρήθηκε μια κορυφή στα 10 min triethylene-tetramine και στα 20 min naphthalene και 2-henoic acid.

ΦΑΣΜΑ ΕΥΚΑΛΥΠΤΟΥ



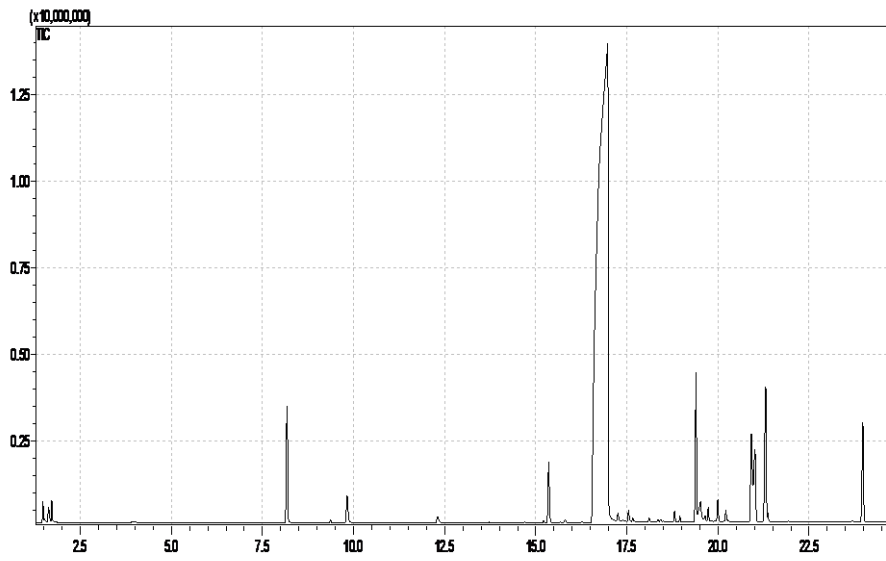
Παρατηρείται μια κορυφή στα 9.5min 1,8 cineole και στα 10min η 1,4 cyclodexadiene.

ΦΑΣΜΑ ΦΑΣΚΟΜΗΛΟΥ



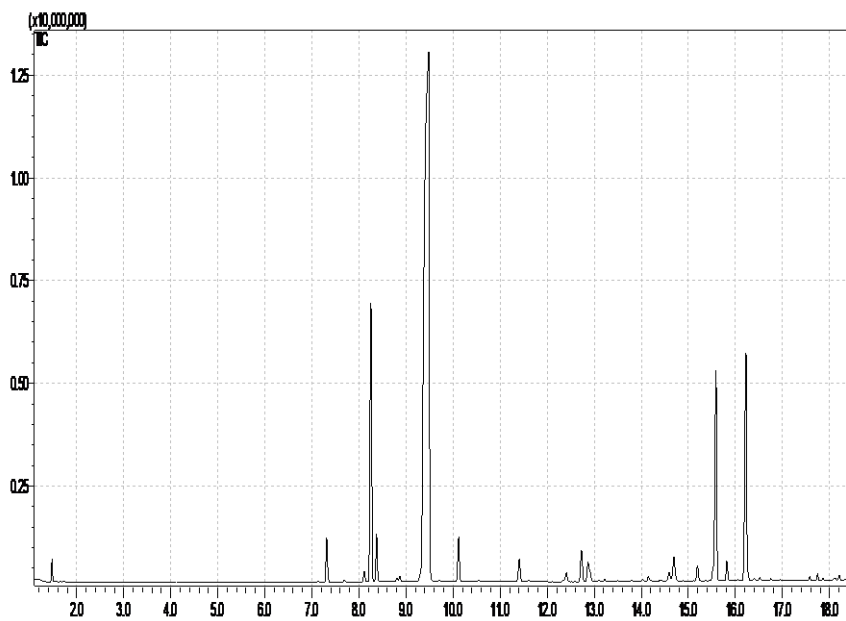
Βασική η κορυφή κοντά στα 10 min 1,8 cineole.

ΦΑΣΜΑ ΚΑΝΕΛΑΣ



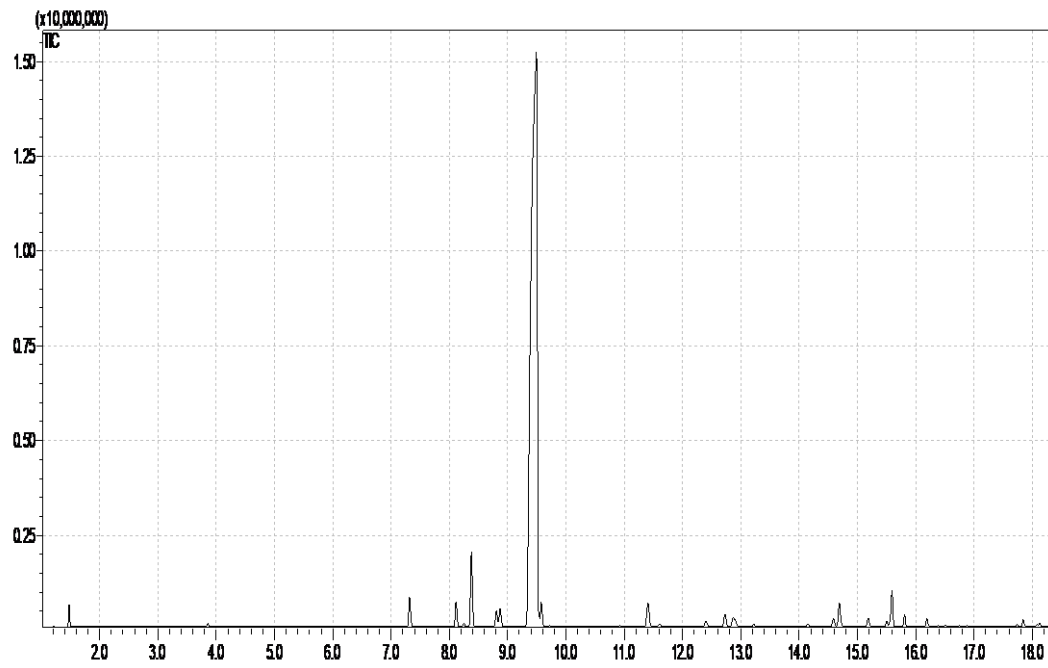
Στα 16.5minη κορυφή της 2-propenal.

ΦΑΣΜΑ ΛΕΜΟΝΙΟΥ



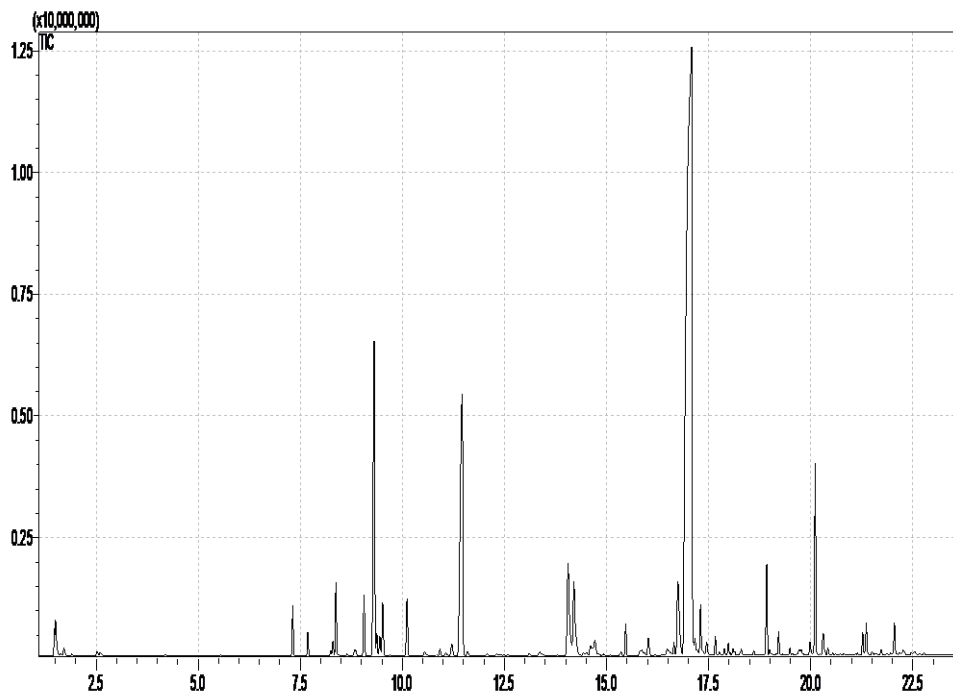
Στα 9.5 min η κορυφή του dl-limonene και στα 16 min η κορυφή της 2,6 octadienal.

ΦΑΣΜΑ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙΟΥ



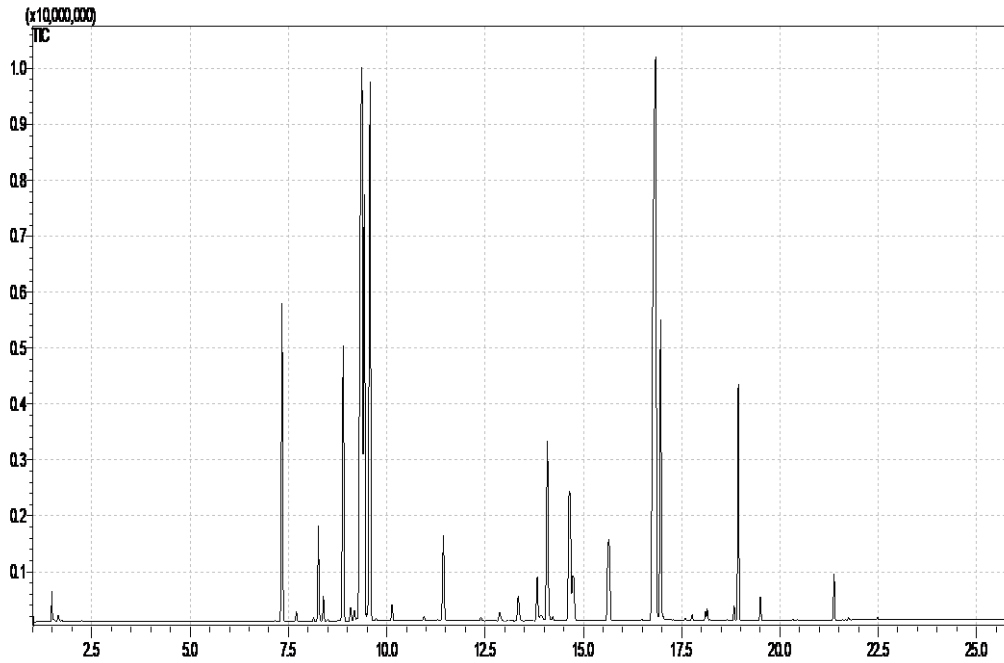
Επίσης μια κορυφή dl- limonene όπως στο εκχύλισμα του λεμονιού.

ΦΑΣΜΑ ΡΙΓΑΝΗΣ



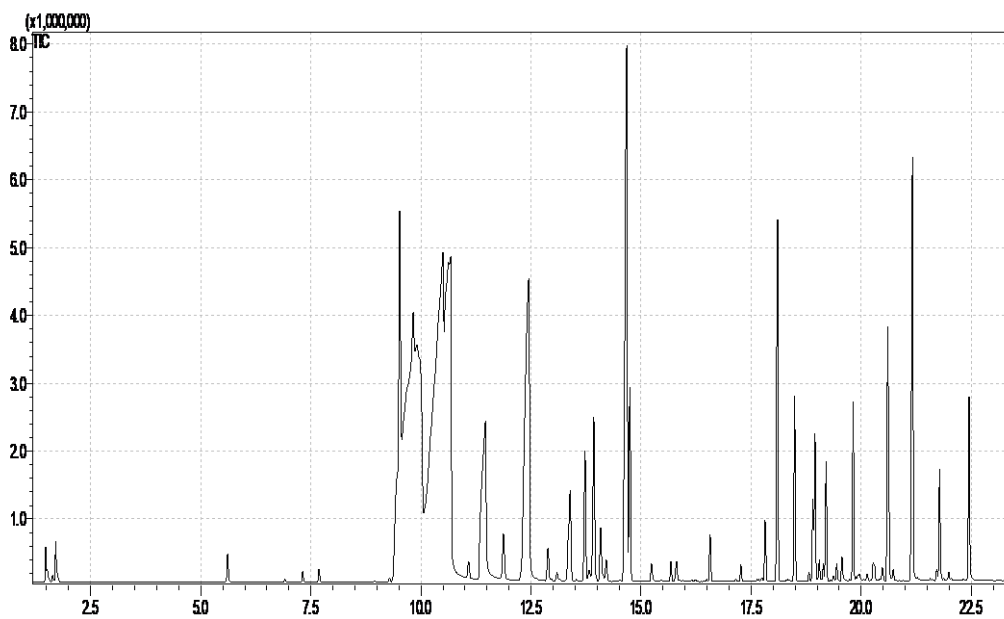
Στα 11.5min μια κορυφή 1,6 octadien και στα 17 min μια phenol.

ΦΑΣΜΑ ΘΥΜΑΡΙΟΥ



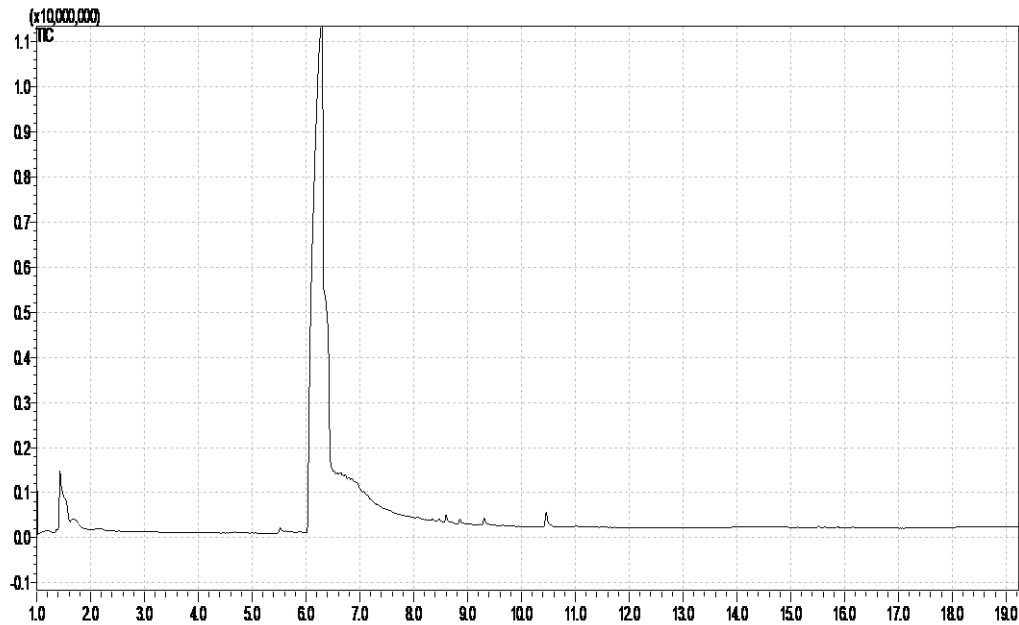
Μια ανάλογη phenol στα 17 min με αυτή της ρίγανης.

ΦΑΣΜΑ ΧΑΜΟΜΗΛΙΟΥ



Στα 10 min μια κορυφή 1,2 propanol, έπειτα η παρουσία μιας κορυφής στα 15 min της 3-cyclohexene- 1-methanol και το benzoic acid μετά τα 20 min.

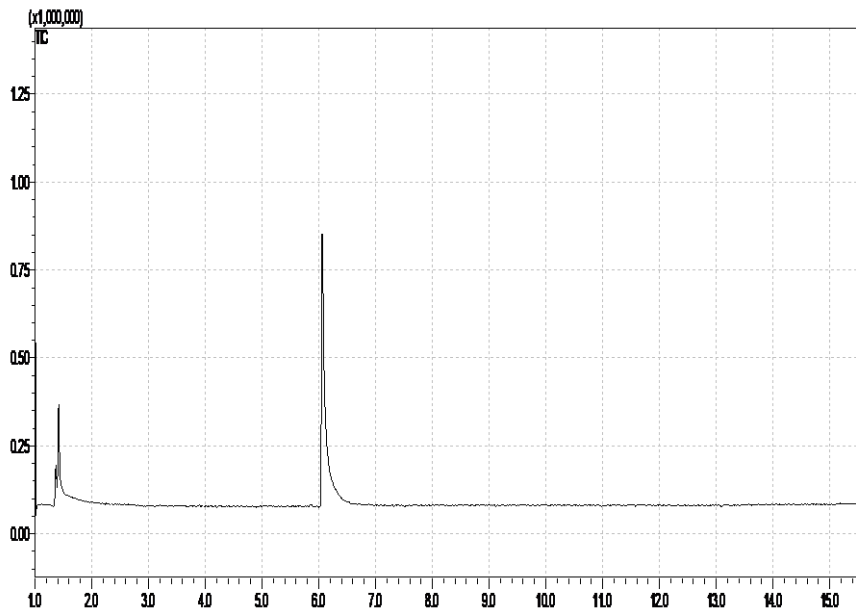
ΦΑΣΜΑ ΓΡΑΣΙΔΙΟΥ



Παρατηρείται μια κορυφή στα 6 min η 1-hexanol

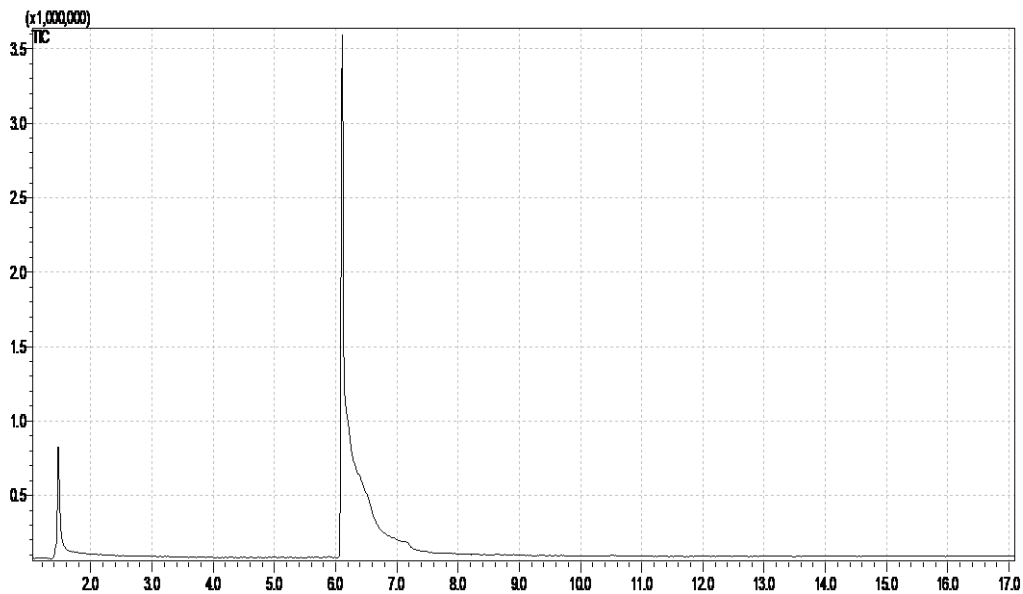
Με το πέρας της ανάλυσης των εκχυλισμάτων ξεκίνησαν οι δοκιμές δειγμάτων. Παρακάτω παρουσιάζονται τα φάσματα από τις δοκιμές που έγιναν στο δείγμα 1510-58.

ΔΟΚΙΜΗ ΜΕ ΤΗΝ PDMS ΙΝΑ ΤΩΝ 100 μl



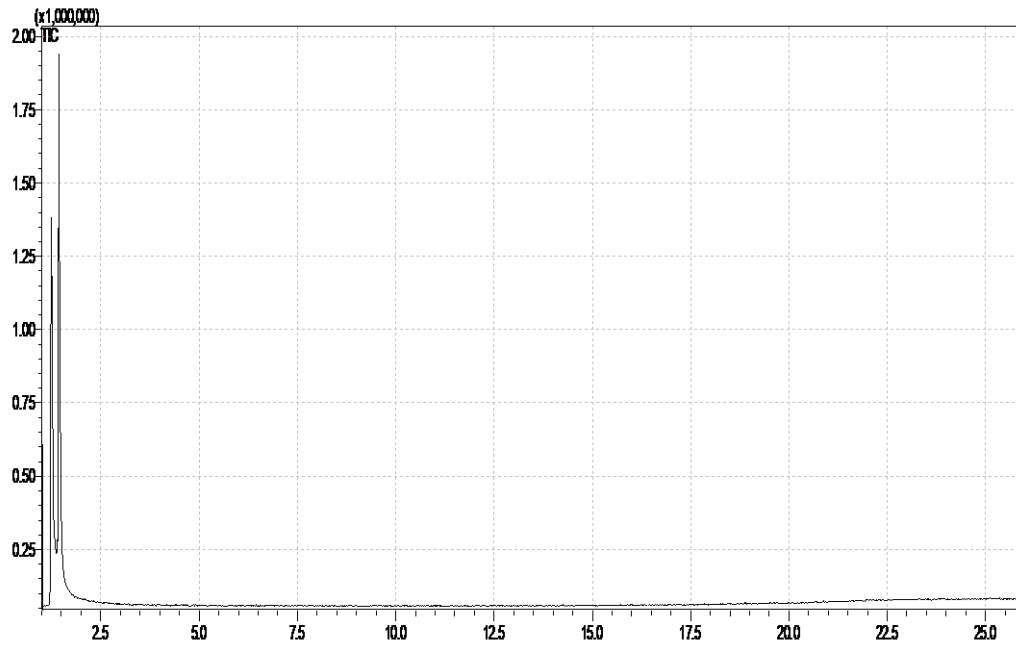
Παρουσιάζεται μία μοναδική κορυφή αυτή της 1-hexanol στα 6min.

ΔΟΚΙΜΗ ΜΕ ΤΗΝ PA ΙΝΑ ΤΩΝ 85μl



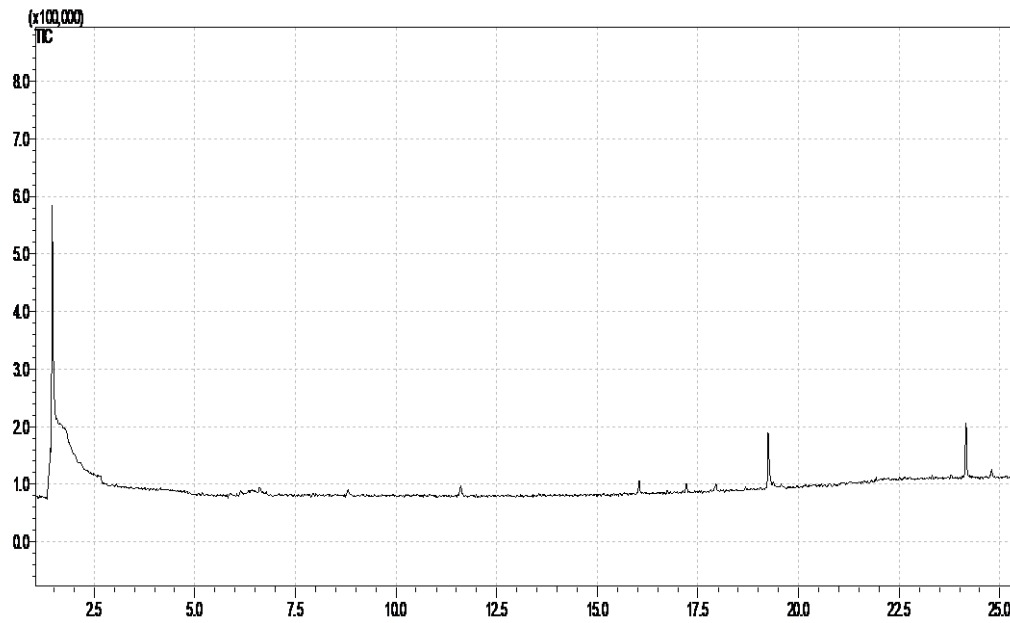
Παρατηρείται μόνο η κορυφή της 1- hexanol πάλι στα 6 min.

ΔΟΚΙΜΗ ΜΕ ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΣΤΟ ΥΔΑΤΟΛΟΥΤΡΟ



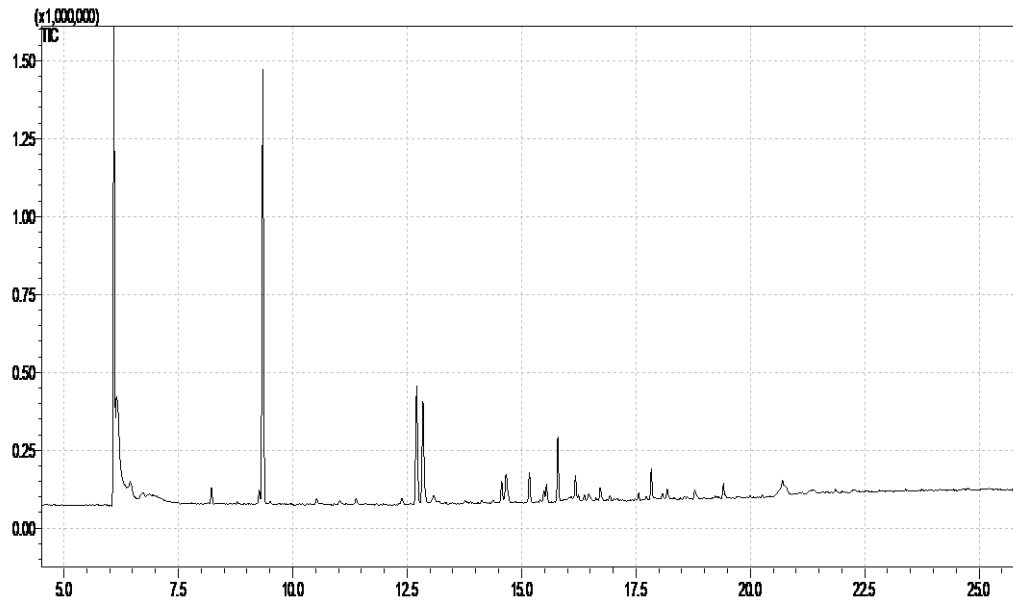
Μία μοναδική κορυφή που φανερώνει την ύπαρξη νερού από τους υδρατμούς.

ΔΟΚΙΜΗ ΜΕ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΟ vial

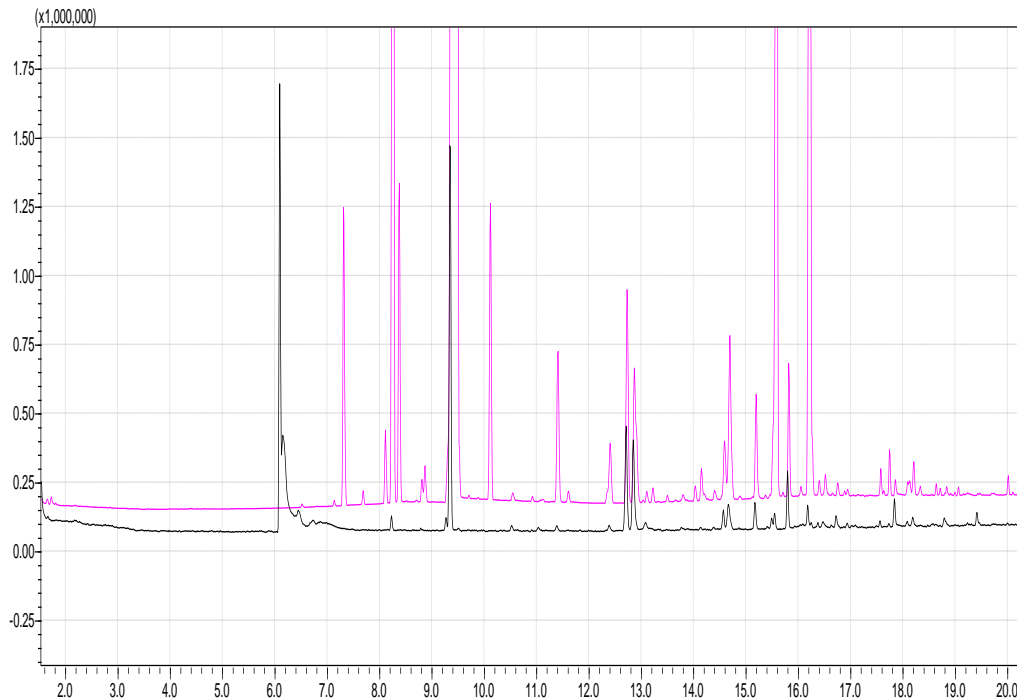


Πριν τα 20 min μόνο μια μικρή κορυφή hydrazine εκτός από την πρώτη του νερού που υπάρχει παντού.

ΔΟΚΙΜΗ ΜΕ ΕΚΧΥΛΙΣΜΑ ΛΕΜΟΝΙΟΥ



Εκτός από την κορυφή της hexanol παρατηρείται εύκολα στα 9 min η κορυφή του dl-limonene κάτι που γίνεται ακόμα πιο αντιληπτό στο παρακάτω συνδυασμένο φάσμα του λεμονιού με το παραπάνω.



6.5. Συζήτηση – Συμπεράσματα

Όπως έχει αναφερθεί ο αρχικός σκοπός του πειράματος ήταν η συσχέτιση των αποτελεσμάτων της χημικής ανάλυσης με αυτά που θα ληφθούν από τον οργανοληπτικό έλεγχο. Με άλλα λόγια τέθηκε ένα ερώτημα για το αν το αρωματικό προφίλ ενός ελαιόλαδου που προκύπτει με τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της γευσιγνωσίας, θα μπορούσε να ταιριάζει με το προφίλ που δίνει το ίδιο ελαιόλαδο όταν αναλυθεί και μελετηθεί η σύσταση των πτητικών ουσιών του με χημικές μεθόδους.

Από την πλευρά του γευσιγνώστη τα αρώματα και οι γεύσεις μεταφράζονται με τη βοήθεια των αισθήσεων και το μυαλό είναι αυτό που αντιστοιχεί τα ίδια και τα όμοια. Έτσι κατά την μελέτη που θα κάνει μυρίζοντας και δοκιμάζοντας το ελαιόλαδο, το ίδιο του το μυαλό είναι αυτό που θα του δώσει τις απαντήσεις. Παράλληλα πρέπει για να είναι αντικειμενικός να μπορέσει να αποβάλει τις μνήμες που θα μπορούσαν να τον αποστρέψουν να χαρακτηρίσει κάτι ελαττωματικό. Αυτός είναι ο λόγος που κινείται ανάμεσα σε όρια και μαθαίνει, με την εξάσκηση κυρίως, να μεταφράζει τις αισθήσεις του για να δώσει έγκυρα αποτελέσματα. Πιο αναλυτικά, ο γευσιγνώστης μπορεί μόνο με τις αισθήσεις του να διακρίνει αρχικά αν ένα ελαιόλαδο είναι φρέσκο μιας και αυτό θα του

δώσει ένα πλούσιο άρωμα και μια γεμάτη γεύση. Έπειτα είναι ικανός να διακρίνει αν αυτό το ελαιόλαδο κατά την επεξεργασία του, τη συντήρηση και την αποθήκευση του χειρίστηκε με τεχνικές τέτοιες που του προσέδωσαν ελαττώματα ανάλογα να καταστρέψουν τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά και τελικώς να το χαρακτηρίσουν έως και ακατάλληλο.

Από την άλλη μεριά, η χημική ανάλυση είναι απόλυτα αντικειμενική καθώς “μιλάει” βάσει πραγματικών γεγονότων. Η χημική σύσταση μιας ουσίας, στην παρούσα εργασία του ελαιολάδου, δεν μπορεί να κριθεί διαφορετικά από την μία ανάλυση στην άλλη. Σίγουρα θα υπάρξουν αποκλίσεις μεταξύ των μετρήσεων αλλά τα βασικά χαρακτηριστικά που θα προκύπτουν από όλες τις εφαρμοζόμενες μεθόδους θα πρέπει να είναι τα ίδια. Αυτός είναι και ο λόγος που θεωρείται πιο έγκυρη, είναι πλήρως αποδεκτή και κατ’ επέκταση πιο διαδεδομένη. Η ταυτοποίηση των ουσιών και ο σχηματισμός προφίλ για αυτές είναι το αποτέλεσμα της ανάλυσης.

Σίγουρα δεν ήταν σκοπός της εργασίας η σύγκριση και ο τυχόν αποκλεισμός κάποιας μεθόδου χαρακτηρισμού από τις δύο, κυρίως στόχευε στα αποτελέσματα αυτών και τέθηκε το ρίσκο να συνδυαστούν με την προοπτική μιας ταύτισης όσο αυτή ήταν δυνατή.

Το πειραματικό μέρος της μελέτης ξεκίνησε με την αναγνώριση ουσιαστικά κάποιων βασικών αρωμάτων όσον αφορά τη σύστασή τους. Χαρακτηρίζονται ως βασικά διότι τα βότανα και τα φυτά όπως η λεμονιά και η πορτοκαλιά, αποδίδουν μυρωδιές άμεσα συνδεδεμένες με τη φύση.

Η ανάπτυξη ενός δέντρου όπως η ελιά δέχεται επιρροές από τις κλιματολογικές συνθήκες και τον τόπο καλλιέργειας και πιο συγκεκριμένα από το χώμα στο οποίο καλλιεργείται αλλά και από την παρουσία κοντά στο αναπτυσσόμενο δένδρο φυτών και καλλιεργειών τα οποία μπορεί να προσδώσουν αρώματα στους παραγόμενους καρπούς. Έτσι θεωρητικά μπορεί μια ποικιλία ελιάς να αποκτήσει ένα άρωμα ρίγανης για παράδειγμα, μόνο και μόνο επειδή καλλιεργήθηκε κοντά σε θάμνο ρίγανης και αυτή μετέφερε στοιχεία της μέσω του εδάφους. Γι’ αυτό το λόγο τα κύρια αρωματικά γνωρίσματα που διακρίνει ένας γευσιγνώστης είναι συνδυασμένα με υπάρξεις όπως ένα φυτό. Η χημική ανάλυση των πτητικών αυτών ουσιών και ο σχηματισμός ενός προφίλ για

κάποιες από αυτές είναι ένα απαραίτητο βήμα και φυσικά θα αποτελεί μέτρο σύγκρισης για τη συνέχεια.

Τα αποτελέσματα έδωσαν κάποιες πολύ προφανείς απαντήσεις όπως ότι το εκχύλισμα του λεμονιού οφείλει το άρωμά του κατά βάση στο λεμονένιο ή η κανέλα οφείλει το βασικό άρωμά της σε μία αλδεΐδη που φέρει το όνομα προπενάλη και η ρίγανη σε μία φαινόλη. Φυσικά σε αυτή τη φάση πάρθηκαν και αυθαίρετα αποτελέσματα, σημάδι προσμίξεων είτε κατά την ανάπτυξη του φυτού είτε κατά την παρασκευή των πρότυπων δειγμάτων.

Αφού τελείωσε η διαδικασία της αναγνώρισης ξεκίνησαν οι πρώτες δοκιμές προς εύρεση της αρωματικής σύστασης του ελαιολάδου. Καθ' όλη τη διάρκεια της μελέτης δοκιμάστηκαν διαφορετικές συνθήκες και μεθοδολογίες καθώς το κύριο πρόβλημα που υπήρχε ήταν η μη ύπαρξη ικανοποιητικών αποτελεσμάτων. Έγινε κατανοητό μέσα από τις πρώτες κιάλας απόπειρες πως ένα ελαιολάδο δεν μπορεί να δώσει μεγάλο ποσοστό αρωμάτων σε θερμοκρασία δωματίου και σίγουρα το ποσοστό αυτό δεν είναι ικανό να αναγνωριστεί από το χρωματογράφο. Βάσει άλλων μελετών λοιπόν προχωρήσαμε σε θέρμανση των δειγμάτων ώστε να πάρουμε ποσότητα πτητικών. Η επόμενη ανάγκη που δημιουργήθηκε ήταν αυτή της όσο το δυνατόν μεγαλύτερης απορρόφησης των πτητικών που αποβάλλονταν στο χώρο κατά την θέρμανση. Έπρεπε λοιπόν αρχικά οι πτητικές ενώσεις αφενός να συλλέγονται κάπου και να μην αποβάλλονται στην ατμόσφαιρα, γι' αυτό χρησιμοποιήθηκαν φιαλίδια αεροστεγώς κλεισμένα, αφετέρου έπρεπε να απορροφώνται από κάποιο μέσο όσο το δυνατόν περισσότερο και όσο το δυνατόν πιο σταθερά. Οι ίνες SPME έκαναν αυτή τη δουλειά που αντικατέστησε την ενδεχομένη εκχύλιση που θα χρειαζόταν και μάλιστα με τη χρήση δύο, διαφορετικών στη σύσταση ινών θα συλλέγονταν και οι πολικές και οι άπολες ενώσεις. Έτσι βάσει αυτής της διαδικασίας διεξήχθησαν και όλα τα υπόλοιπα πειράματα.

Το δείγμα με κωδικό 1510-58 που μελετήθηκε δεν ήταν ένα ελαττωματικό ελαιολάδο. Επιπροσθέτως ήταν ένα δείγμα για το οποίο είχε σχηματιστεί αρωματικό προφίλ από την ομάδα γευσιγνωσίας. Αναλύθηκε ως προς τις πολικές και τις άπολες ενώσεις του δίνοντας μόνο μια κορυφή αυτή της εξανόλης. Αυτό βέβαια αν και το μόνο αποτέλεσμα δεν ήταν τυχαίο. Η ομάδα γευσιγνωσίας ανάμεσα στις διαπιστεύσεις είχε

αναγνωρίσει μυρωδιά από γρασίδι σε αυτό το δείγμα του οποίου το εκχύλισμα δίνει την ίδια κορυφή εξάνολης κατά την ανάλυση στον χρωματογράφο.

Για περισσότερα αποτελέσματα διαφοροποιήθηκαν βασικές παράμετροι όπως η επιφάνεια ατμών και το μέσο θέρμανσης. Και τα δύο αυτά σχέδια απέτυχαν δίνοντας μηδενικά αποτελέσματα. Επιχειρήθηκε λοιπόν η πρόσμιξη του δείγματος με ένα μέρος εκχυλίσματος λεμονιού. Ο λόγος για να διαπιστωθεί αν η μέθοδος που χρησιμοποιείτο ήταν ικανή να δώσει σίγουρα αποτελέσματα όπως η απευθείας ένεση ενός εκχυλίσματος στον χρωματογράφο. Το συμπέρασμα βγήκε με την σύγκριση του φάσματος του δείγματος με πρόσμιξη με το φάσμα του απλού εκχυλίσματος λεμονιού. Ουσιαστικά έγιναν φανερές όλες οι κορυφές του εκχυλίσματος μέσα στο μίγμα του δείγματος.

Συμπερασματικά, θα πρέπει να δοκιμαστούν και άλλες συνθήκες που πιθανόν θα τονίσουν την ένταση των πτητικών του ελαιολάδου. Η θέρμανση, που είναι η παράμετρος που εδώ μελετήθηκε, δεν ήταν αρκετή να κάνει το ελαιόλαδο να δώσει όλα τα αρώματα καθώς υπάρχει και η υπόνοια πως από μια θερμοκρασία και μετά είναι πιθανόν να μην παίρνουμε τα αρωματικά του ελαιολάδου μα τα προϊόντα του τηγανίσματός του. Με άλλα λόγια η μελέτη που έγινε, πέρα από βασικές πληροφορίες που έδωσε, δεν μπορεί να στηρίξει 100% το κομμάτι της ανάλυσης πτητικών σε εργαστήριο και κατ' επέκταση τη σύγκριση αυτών με τα αποτελέσματα της οργανοληπτικής δοκιμής.

6.6. Πρόταση για μελλοντική μελέτη

Μία πρόταση για μελλοντική μελέτη θα μπορούσε να είναι μία χρονοβόρα μεν αλλά με πιο σίγουρα αποτελέσματα εκχύλιση του ελαιολάδου, η οποία θα μπορούσε να δώσει ένα πιο ουσιώδες δείγμα προς ανάλυση στον χρωματογράφο, όπως τα εκχύλισματα των βοτάνων. Σίγουρα όμως οι αρωματικές ουσίες του ελαιολάδου δεν μπορούν να αποτυπωθούν εύκολα με ακρίβεια.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Garrido Fernández A., Fernández Diez M.J., and Adams M.R. (1997). Table olives production and processing. Springer
- Kailis S. and Harris D. (2007). Producing Table olives. Landlinks Press.
- The Natural Chemistry of Australian Extra Virgin Olive Oil,(2007). Rural Industries Research and Development Corporation, Canberra, Australia
- Kiritsakis A.K., E.B. Lenert, W.C. Willet and R.J. Hernandez, 1998, Olive oil – From Tree to Table – Second Edition, Trumbull, CT Food and Nutrition Press, Inc.
- Itoh, T., K. Yoshita, T. Yatsu, T. Tamura and Matsumoto, 1981. Triterpene alcohols and sterols of Spanish olive oil. J. Amer. Oil Chem. Soc. 58: 545.
- Fedeli E. Lipids of olives in progress in the chemistry of fats and others lipids. R.T Hilman (Ed). Academic Press, Oxford, 1997, 55-74.
- Μπαλατσούρας Δ. Γ. (1995). Η επιτραπέζια ελιά, Αθήνα: Αυτοέκδοση.
- Ciafardini G., Marsilio V., Lanza B., and Pozzi N. (1994). Hydrolysis of Oleuropein by Lactobacillus plantarum Strains associated with Olive Fermentation. Applied and Environmental Microbiology, 34, 4142-4147
- Κυριτσάκης Α. 1988. Το ελαιόλαδο, χημική σύνθεση, Τεχνολογία ποιοτικός έλεγχος, Βιολογική αξία, Αγροτικές συνεταιριστικές εκδόσεις, Θεσσαλονίκη.
- Μπαλατσούρας, Γ.Δ., 1997, Σύγχρονη ελαιοκομία, Το ελαιόλαδο, τόμος δεύτερος, έκδοση ΣΕΒΙΤΑΛ, Αθήνα.
- Ματσατσίνης Ι., 2004, Προϊόντα Επεξεργασίας Ελαιοκάρπου, σημειώσεις, έκδοση ΤΕΙ Καλαμάτας, Καλαμάτα.
- Marco D.R. Gomes da Silva, Ana M. Costa Freitas, Maria J. B. Cabrita and Raquel Garcia (2012). Olive Oil Composition: Volatile Compounds, Olive Oil - Constituents, Quality, Health Properties and Bioconversions, Dr. Dimitrios Boskou (Ed.), ISBN: 978-953-307-921-9, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/olive-oil-constituents-quality-health-properties-and-bioconversions/oilcomposition-volatiles>
- Angerosa, F., Servilli M., Selvaggini R., Taticchi A., Espoto S. & Montedoro G. (2004). Volatile Compounds in Virgin Olive Oil: Occurrence and their Relationship with the Quality. Journal of Chromatography A Vol. 1054, pp. 17–31

- Angerosa, F. (2002). Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality evaluated by analytical approaches and sensor panels. *European Journal of Lipid Science Technology* Vol. 104, pp. 639–660
- Boskou, D. (2006). Olive oil composition. In: *Olive Oil: Chemistry and Technology*. Ed. D. Boskou, 2nd edition AOCS Press, Champaign, IL, USA , pp. 41–7
- Morales, M. T.; Rios, J. J. & Aparicio, R. (1997) Changes in the volatile composition of virgin olive oil during oxidation: flavors and off flavors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 45, 2666–2673.
- Morales, M. T.; Luna, G. & Aparicio, R. (2005). Comparative Study of Virgin Olive oil sensory Defects. *Food Chemistry* Vol. 91, pp. 293-301
- Venkatramani, C. J.; Xu, J. & Phillips, J. B. (1996). Separation Orthogonality in Temperature Programmed Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. *Analytical Chemistry*, Vol 68, pp. 1486-1492
- Esti M.; Cinquanta, L. & La Notte, E. (1998) Phenolic compounds in different olive varieties *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 32–35.
- Tena, N.; Lazzez, A.; Aparicio-Ruiz, R. & García-González, D. L. (2007) Volatile compounds characterizing Tunisian Chemlali and Chétoui virgin olive oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 7852-7858
- Salas, J; Sánchez, C.; González, G. D. & Aparicio, R. (2005). Impact of the Suppression of Lipoxygenase and Hydroperoxide Lyase on the Quality of the Green Odor in Green Leaves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* Vol. 53, pp. 1648-1655
- Angerosa F.; Mostallino, R.; Basti, C. & Vito, R (2000). Virgin Olive Oil Odor Notes: Their Relationships With Volatile Compounds From the Lipoxygenase Pathway and Secoiridoid Compounds. *Food Chemistry* Vol. 68, pp. 283-28
- Beltran, G.; Aguilera, M. P.; Del Rio, C.; Sanchez, S.; Martinez, L. (2005) Influence of fruit ripening process on the natural antioxidant content of Hojiblanca virgin olive oils. *Food Chemistry* 89, 207-215.
- Aparicio, R. & Luna, G. (2002). Characterisation of monovarietal virgin olive oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 614–627.

- Allalout, A.; Krichène, D.; Methenni, K.; Taamalli, A.; Daoud, D. & Zarrouk, M. (2011) Behavior of super-intensive spanish and greek olivecultivars grown in northern Tunisia Journal of Food Biochemistry 35 27–43.
- Tovar, M.J.; Romero, M.P.; Girona, J. & Motilva, M.J. (2002) L-phenylalanine ammonia-lyase activity and concentration of phenolics in developing olive (*Olea europaea* L cv Arbequina) fruit grown under different irrigation regimes. Journal of the Science of Food and Agriculture 82, 892–898.
- Servili, M.; Esposito, S.; Lodolini, E.; Selvaggini, R.; Taticchi, A.; Urbani, S.; Montedoro, G.; Serravalle, M. & Gucciservili, R.. (2007) Irrigation Effects on Quality, Phenolic Composition, and Selected Volatiles of Virgin Olive Oils Cv. Leccino. Journal of Agricultural and Food Chemistry 55, 6609-6618.
- Tura, D; Prenzler, P.D.; Bedgood Jr, D.R.; Antolovich, M. & Robards, K. (2004). Varietal processing effects on the volatile profile of Australian olive oils. Food Chemistry 84, 341-349
- Ranalli, A. & Angerosa, F. (1996) Integral centrifuges for olive oil extraction. The qualitative characteristics of products. Journal of the American Oil Chemists' Society 73, 417–422.
- Stefanoudaki, E.; Williams, M. & Harwood, J. (2010) Changes in virgin olive oil characteristics during different storage conditions. European Journal of Lipid Science and Technology 112, 906–914
- <http://www.internationaloliveoil.org>
- Χατζηϊωάννου Θ.Π. (2010), Ενόργανη Ανάλυση, Αθήνα, Πανεπιστήμιο Αθηνών