



ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

Τμήμα Επιστήμης Διαιτολογίας - Διατροφής

Αξιολόγηση Μεσσηνιακού Ελαιολάδου

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Κόντζαλη Έλενα

Επιβλέπων καθηγητής

Ανδρικόπουλος Νικόλαος

Τριμελής επιτροπή

Ανδρικόπουλος Νικόλαος

Καλογερόπουλος Νικόλαος

Φαληρέα Αγγελική

Αθήνα 2006

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η πτυχιακή μελέτη με τίτλο "Αξιολόγηση του Μεσσηνιακού ελαιολάδου", εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2005- 2006 από την Κόντζαλη Έλενα, φοιτήτρια του τμήματος Επιστήμης Διαιτολογίας - Διατροφής του Χαροκοπέιου Πανεπιστημίου. Η μελέτη αποτελείται από δύο σκέλη α) το θεωρητικό, που προέκυψε από εκτεταμένη βιβλιογραφική έρευνα, και β) το πειραματικό που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Χημείας, Βιοχημείας και Φυσικοχημείας Τροφίμων του Πανεπιστημίου.

Ευχαριστώ τον δρ. Νικόλαο Καλογερόπουλο για τον χρόνο που μου αφιέρωσε, το ενδιαφέρον αλλά και την υπομονή που επέδειξε τόσο κατά συγγραφή όσο και κατά την διόρθωση της πτυχιακής μελέτης. Ακόμη, ευχαριστίες οφείλω να απευθύνω στην δρ Αγγελική Φαληρέα (μέλος της τριμελούς επιτροπής της εργασίας αυτής).

Στην δρ. Αντωνία Χίου οφείλω τις θερμές μου ευχαριστίες για την καθοδήγηση και την υποστήριξη ιδιαίτερα στο κομμάτι που αφορούσε τις τοκοφερόλες.

Ιδιαίτερα πολύτιμη και ουσιαστική υπήρξε η βοήθεια της Φωτεινής Σάλτα, καθ' όλη την διάρκεια διεκπεραίωσης της παρούσας πτυχιακής καθώς επίσης και το αμείωτο ενδιαφέρον και η συμπαράσταση της τόσο κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους όσο και κατά την συγγραφή της μελέτης.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Αγγελική Κουντούρη, για την βοήθεια και την συμβολή της στην ολοκλήρωση της μελέτης αυτής.

Τέλος, ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Ανδρικόπουλο για την ευκαιρία που μου έδωσε να αποτελέσω μέρος του δυναμικού του εργαστηρίου για την χρονιά αυτή και να συνεργαστώ με τον πιο εποικοδομητικό τρόπο με τα μέλη του.

Ακόμη, οφείλω να ευχαριστήσω το Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο για την διάθεση του εργαστηριακού χώρου και την παραχώρηση των οργάνων για την πραγματοποίηση

του πειραματικού μέρους καθώς και τους συμφοιτητές μου που κατά τη διάρκεια της χρονιάς εργαζόντουσαν επίσης στο εργαστήριο.

Η απειρία μου τόσο σε θέματα χημείας, όσο και στην χρήση του ηλεκτρονικού υπολογιστή, αλλά και ο περιορισμένος χρόνος μου λόγω των αυξημένων υποχρεώσεων της εργασίας μου, κατέστησαν την διεκπεραίωση της πτυχιακής αυτής μελέτης ένα ιδιαίτερα δύσκολο εγχείρημα, που χωρίς την βοήθεια των ατόμων που προανέφερα ίσως να μην είχα καταφέρει να ολοκληρώσω. Τώρα πια με την ολοκλήρωση της μελέτης αισθάνομαι ικανοποίηση για την προσπάθεια αυτή αλλά και εν μέρει ‘σοφότερη’ σε θέματα χημείας και ιδιαίτερα σε θέματα που αφορούν το ελαιόλαδο.

ΣΚΟΠΟΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Ο φυσικός «χυμός» του ελαιολάδου χάρισε για αιώνες την υγεία και τη μακροζωία στους λαούς της Μεσογείου, οι οποίοι και τον χρησιμοποίησαν ως βασικό συστατικό στην καθημερινή τους διατροφή. Η τροφική, θρεπτική και βιολογική αξία του για τον ανθρώπινο οργανισμό είναι πολύ σημαντική, γι' αυτό το ελαιόλαδο συγκαταλέγεται στη λίστα των 10 ωφελιμότερων ειδών διατροφής.

Εκτός των λιπαρών ουσιών, το ελαιόλαδο περιέχει μικρές ποσότητες άλλων συστατικών, στα οποία και οφείλονται οι ευεργετικές του ιδιότητες. Αυτά τα μικροσυστατικά είναι βιταμίνες και προβιταμίνες (Α και Ε), μέταλλα, σκουαλένιο, φυτοστερόλες και μια ολόκληρη, ετερογενής τάξη φαινολικών, κυρίως ουσιών. Ορισμένα από τα μικροσυστατικά –βιταμίνη Ε και πολυφαινόλες- έχουν αντιοξειδωτική δράση και προστατεύουν τα κύτταρα από το οξειδωτικό στρες, το ενεργό οξυγόνο και τις ελεύθερες ρίζες.

Η παρούσα μελέτη προσπαθεί να διερευνήσει την μεταβολή της συγκέντρωσης των σημαντικότερων αντιοξειδωτικών του ελαιολάδου δηλαδή των πολυφαινολών και των τοκοφερολών στο χώρο και το χρόνο. Η χρονική περίοδος που εξετάσαμε είναι από τις 18/11/2002 έως τις 23/01/2003 και τα δείγματα συλλέχθηκαν από ελαιώνες πέντε περιοχών της Μεσσηνίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το ελαιόλαδο είναι ένα από τα πιο πολύτιμα έλαια, το οποίο καταναλώνεται με μεγάλη συχνότητα τόσο στην Ελλάδα όσο και στις άλλες Μεσογειακές χώρες και το οποίο διακρίνεται για την θρεπτική του αξία καθώς περιέχει πλήθος πολύτιμων μικροσυστατικών. Μερικά από τα μικροθρεπτικά συστατικά του ελαιολάδου που είναι σημαντικά για την ανθρώπινη υγεία είναι οι πολυφαινόλες και οι τοκοφερόλες (βιταμίνη E), οι οποίες έχουν αντιοξειδωτική δράση και συμβάλλουν στην πρόληψη και αντιμετώπιση πολλών ασθενειών. Το ελαιόλαδο, που διακρίνεται στις κατηγορίες παρθένο, ραφιναρισμένο, αγνό, πυρηνέλαιο και βιολογικό, παράγεται σε πολλές περιοχές της Ελλάδας και αποτελεί σημαντικό κομμάτι της Ελληνικής οικονομίας. Μία από τις σημαντικές ελαιοπαραγωγούς περιοχές της Ελλάδας, είναι η Πελοπόννησος και ιδιαίτερα ο νομός της Μεσσηνίας στον οποίο παράγεται το 13% της συνολικής εγχώριας παραγωγής. Το 95% της Μεσσηνιακής παραγωγής ελαιολάδου κατατάσσεται στην ποιοτική κατηγορία “έξτρα παρθένο”.

Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν η μελέτη της περιεκτικότητας σε πολυφαινόλες, τερπενικά οξέα και τοκοφερόλες του Μεσσηνιακού ελαιολάδου σε πέντε περιοχές της Μεσσηνίας κατά τη διάρκεια της ελαιοκομικής περιόδου 2002-2003.

Για τον σκοπό αυτό συλλέχτηκαν 22 δείγματα από πέντε περιοχές της Μεσσηνίας, τα οποία διέφεραν ως προς την ημερομηνία συλλογής του ελαιοκάρπου. Πιο συγκεκριμένα, από την περιοχή Πεταλίδι συλλέχτηκαν 5 δείγματα, από τη περιοχή Ρωμανός 1 δείγμα, από τη Μάνη 8 δείγματα και από τις περιοχές Πήδημα και Στέρνα από 4 δείγματα. Όλα τα δείγματα του ελαιολάδου κατατάσσονταν στην κατηγορία του παρθένου, ενώ 4 από τα 8 δείγματα της Μάνης ήταν βιολογικά.

Στα δείγματα προσδιορίσθηκε οι ολικές πολυφαινόλες με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu, οι επιμέρους πολυφαινόλες και τα τερπενικά οξέα με αέρια χρωματογραφία/ φασματομετρία μάζας (GC/MS). Τέλος, έγινε προσδιορισμός των επιμέρους τοκοφερολών με υγρή χρωματογραφία (HPLC).

Από τα αποτελέσματα προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

Ολικές πολυφαινόλες

- Η περιοχή που παρουσίασε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ήταν η Στέρνα, ενώ τη μικρότερη το Πεταλίδι.

- Καλύτερη ελαιοκομική περίοδος ως προς τις ολικές πολυφαινόλες, βρέθηκε ότι είναι το δεύτερο δεκαήμερο του Νοεμβρίου και χειρότερη το τρίτο δεκαήμερο του Δεκεμβρίου.

Επιμέρους πολυφαινόλες

- Σε όλες τις περιοχές που μελετήθηκαν παρατηρήθηκαν παραπλήσιες συγκεντρώσεις επιμέρους πολυφαινολών.
- Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν στα δείγματα στα οποία ο ελαιόκαρπος σπλήχθηκε στις 08/01/03 και οι μικρότερες στα αντίστοιχα της 23/01/03.
- Κυριότερος εκπρόσωπος: η τυροσόλη, ακολουθούμενη από την υδροξυτυροσόλη.

Τερπενικά οξέα

- Η περιοχή στην οποία παρατηρήθηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ήταν η Στέρνα, ενώ οι χαμηλότερες παρατηρήθηκαν στο Πεταλίδι.
- Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις σημειώθηκαν κατά τον μήνα Δεκέμβριο, ενώ κατά τη διάρκεια του Ιανουαρίου οι συγκεντρώσεις αυξάνονταν.
- Κυριότερος εκπρόσωπος: ολεανολικό οξύ.

Τοκοφερόλες

- Στις περιοχές Πήδημα και Πεταλίδι παρατηρήθηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις τοκοφερολών ενώ σε όλα τα δείγματα της Μάνης, βρέθηκαν οι χαμηλότερες.
- Με την πάροδο του χρόνου φάνηκε να υπάρχει μικρή τάση αύξησης.

ABSTRACT

Olive oil is very often consumed in Greece and the other Mediterranean countries and it is one of the most precious plant oils, because of its nutrient value, as it contains a plethora of microconstituents. Some of the most valuable microconstituents of olive oil are polyphenols and tocopherols (vit.E) that possess antioxidant action and help in prevention and healing of a large number of illnesses. Olive oil can be found in five different forms; virgin, subtle, pure, pomace oil and biological. It is produced in many areas of Greece and it's really important for the country's economy. One of the major oil producing areas of Greece is Peloponisos and especially the county of Messinia, where 13% of total enchorial production is produced. 95% of the olive oil produced in Messinia belongs to the category of "extra virgin" oil.

The present study aimed in studying the tocopherol and polyphenol content of Messinian olive oils at different localities and during different harvesting times.

For this purpose, 22 olive oil samples from five different localities of Messinia county, covering different time periods were selected and analyzed. 5 samples were from the region Petalidi, 1 sample from the region Romanos, 8 samples from Mani, 4 samples from Pidima and 4 samples from Sterna. All the olive oil samples belonged to the category of "virgin", while 4 of the samples of Mani, belonged to the "biological" category.

The samples were assessed for (a) total polyphenol conternt, using the method of Folin-Ciocalteau, (b) individual polyphenols and terpenic acids, by means of gas chromatography/ mass spectroscopy (GC/MS) and (c) tocopherols using the method of high performance liquid chromatography (HPLC).

According to the results obtained the following it is concluded that :

Total polyphenols

- *The higher polyphenol concentrations were found in samples of the region Sterna, while the lower concentrations in samples of the region Petalidi.*
- *In regard to total polyphenols content the best time period for olive collection was found to be 10-20 of November, while the worst period was found to be between 20-30 of December.*

Individual polyphenols

- *The samples from all five Messinian areas had similar concentrations.*
- *The highest concentrations were observed in oils, whose olives were collected on 08/01/03 had and the lower concentrations in oils, whose olives were collected on 23/01/03.*
- *Among the various polyphenols tyrosol predominated, followed by hydroxytyrosol.*

Terpenic acids

- *The higher terpenic acid concentrations were found in the samples of the region Sterna, while the lower concentrations in the samples of the region Petalidi.*
- *Samples, whose olives were collected on December, had the minor terpenic acids concentrations, while during January terpenic acids concentrations were increasing.*
- *Among the terpenic acids oleanolic acid predominated.*

Tocopherols

- *The highest tocopherols concentrations were observed in samples of Pidima and Petalidi, while the lower were observed in the samples of Mani.*
- *A trend of a slight tocopherols increase with harvesting time was observed.*

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1^ο: Ελαιόλαδο

1.1 Ορισμός	σελ.13
1.2. Κατηγορίες ποιότητας ελαιόλαδου	σελ.13
1.2.1. Παρθένο ελαιόλαδο	σελ.13
1.2.2. Ραφινρισμένο ελαιόλαδο.....	σελ.14
1.2.3. Ελαιόλαδο ή αγνό	σελ.15
1.3. Πυρηνέλαιο.....	σελ.16
1.4. Βιολογικό προϊόντα.....	σελ.16
1.4.1. Βιολογικό ελαιόλαδο.....	σελ.16
1.5. Παράγοντες που καθορίζουν την ποιότητα ελαιολάδου	σελ.17
1.6. Επίσημες Κατηγορίες από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιόλαδου και την Ευρωπαϊκή Ένωση	σελ.19
1.7. Ο ρόλος του ελαιόλαδου στην χώρα μας	σελ.20
1.8. Η ελιά στη Μεσσηνία	σελ.23
1.8.1 Το προφίλ του Μεσσηνιακού ελαιολάδου.....	σελ.24
1.9. Τρόπος παραλαβής ελαιόλαδου	σελ.25

Κεφάλαιο 2^ο : Σύσταση και άλλα χαρακτηριστικά του ελαιόλαδου

2.1. Θερμιδική αξία	σελ.27
2.2. Γευστικότητα	σελ.27
2.3. Σύσταση ελαιολάδου	σελ.28
2.3.1. Γενικά	σελ.28
2.3.2. Σαπωνοποιήσιμο μέρος.....	σελ.29
2.3.2.1. Σύνθεση ελαιόλαδου σε λιπαρά οξέα	σελ.29
2.3.2.2. Κατανομή των λιπαρών οξέων στα γλυκερίδια του ελαιόλαδου σελ.30	
2.3.3. Μη σαπωνοποιήσιμο μέρος.....	σελ.30
2.3.3.1 Δευτερεύοντα συστατικά	σελ.30
2.3.3.2. Καροτενοειδείς χρωστικές	σελ.32
2.3.3.3. Μη γλυκεριδικοί εστέρες λιπαρών οξέων.....	σελ.33
2.3.3.4. Δι-ύδροξυ-τριτερπενικές αλκοόλες	σελ.33

2.3.3.5. Στερόλες	σελ.33
2.3.3.6 4α-Μεθυλικές στερόλες	σελ.34
2.3.3.7 Τοκοφερόλες	σελ.34
2.3.3.8. Πολυφαινόλες	σελ.34
2.3.3.9. Φωσφολιποειδή.....	σελ.35
2.3.3.10. Χρωστικές	σελ.35
2.4. Αρωματικά συστατικά του ελαιόλαδου.....	σελ.36
2.5. Αφομοίωση.....	σελ.36

Κεφάλαιο 3^ο : Το ελαιόλαδο στην υγεία του ανθρώπου

3.1. Ελαιόλαδο και υγεία	σελ.39
3.2. Συμπεράσματα για τη βιολογική αξία του ελαιόλαδου	σελ.41

Κεφάλαιο 4^ο : Αλλοιώσεις των ελαίων

4.1. Γενικά	σελ.43
4.2. Οξειδωση	σελ.44
4.2.1. Ορισμός.....	σελ.44
4.3. Ελεύθερες ρίζες.....	σελ.44
4.3.1. Ορισμός	σελ.44
4.3.2. Μηχανισμός δράσης τους	σελ.45

Κεφάλαιο 5^ο : Αντιοξειδωτικά

5.1. Γενικά	σελ.47
5.2. Κατηγοριοποίηση αντιοξειδωτικών	σελ.48
5.3. Πηγές αντιοξειδωτικών.....	σελ.49
5.4. Αντιοξειδωτικά ελαιόλαδου.....	σελ.50
5.4.1. Γενικά	σελ.50
5.4.2. Τοκοφερόλες	σελ.50
5.4.2.1. Η σημασία των τοκοφερολών του ελαιολάδου στην ανθρώπινη υγεία	σελ.52
5.4.3. Φαινολικές ενώσεις	σελ.56
5.4.3.1. Παράγοντες που επηρεάζουν την συγκέντρωση των πολυφαινολών στο ελαιόλαδο.....	σελ.59

5.4.3.2. Σημασία των φαινολικών ενώσεων του ελαιολάδου στην ανθρώπινη υγεία.....	σελ.63
---	--------

Κεφάλαιο 6^ο : Κωδικοποίηση δειγμάτων

6.1. Γενικά.....	σελ.67
------------------	--------

Κεφάλαιο 7^ο : Μεθοδολογία

7.1.Γενικά	σελ.70
7.2. Απομόνωση των πολυφαινολών από τα δείγματα ελαιολάδου.....	σελ.71
7.2.1. Αντιδραστήρια- Όργανα	σελ.71
7.2.2. Αναλυτική πορεία	σελ.71
7.3. Ποσοτικός προσδιορισμός των πολυφαινολών – Μέθοδος Folin-Ciocalteu	σελ.72
7.3.1. Αντιδραστήρια – Όργανα	σελ.72
7.3.2. Αρχή της μεθόδου	σελ.72
7.3.3. Αναλυτική πορεία	σελ.72
7.4. Κατασκευή πρότυπης καμπύλης αναφοράς	σελ.73
7.5. Προσδιορισμός των επιμέρους πολυφαινολών (Αέρια Χρωματογραφία / Φασματοσκοπία μάζας).....	σελ.73
7.5.1. Αντιδραστήρια – Όργανα.....	σελ.73
7.5.2. Αναλυτική πορεία	σελ.74
7.6. Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης για τον προσδιορισμό των τοκοφερολών	σελ.76
7.6.1. Αντιδραστήρια – Όργανα	σελ.76
7.6.2. Αναλυτική πορεία.....	σελ.76

Κεφάλαιο 8^ο : Αποτελέσματα - Συζήτηση

8.1. Ποσοτική ανάλυση πολυφαινολών (Folin-Ciocalteu).....	σελ.78
8.2. Ποσοτικός προσδιορισμός επιμέρους πολυφαινολών και τερπενικών οξέων (Αέρια χρωματογραφία).....	σελ.84
8.3 Ποσοτικός προσδιορισμός τοκοφερολών (HPLC).....	σελ.98

Κεφάλαιο 9^ο : Συμπεράσματα

9.1. Ολικές πολυφαινόλες.....	σελ.102
9.2. Επιμέρους πολυφαινόλες.....	σελ.102
9.3. Τερπενικά οξέα.....	σελ.103
9.4. Τοκοφερόλες.....	σελ.103
9.5. Βιολογικό-Συμβατικό ελαιόλαδο.....	σελ.103

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	σελ.104
---------------------------	----------------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

1.1. Ορισμός

Ελαιόλαδο είναι το έλαιο της ελιάς, δηλαδή του καρπού της ελιάς της Ευρωπαϊκής (Olea Europaea) και το οποίο λαμβάνεται με μηχανικό ή άλλο φυσικό τρόπο (Ανδρικόπουλος, 1998)

1.2. Κατηγορίες ποιότητας ελαιόλαδου

Οι κατηγορίες ποιότητας του ελαιόλαδου που ισχύουν σήμερα στην Ελλάδα βασίζονται κυρίως σε εμπορικά κριτήρια τα οποία έχουν καθοριστεί από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιόλαδου. Τα κυριότερα ποιοτικά κριτήρια είναι :

-Η Οξύτητα

-Ο βαθμός οξείδωσης

-Τα Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (Οσμή-Χρώμα-Γεύση)

Σύμφωνα με τα παραπάνω το ελαιόλαδο χωρίζεται στις εξής κατηγορίες:

1.2.1. Παρθένο ελαιόλαδο

Είναι το ελαιόλαδο το οποίο λαμβάνεται αποκλειστικά και μόνο από τους καρπούς της ελιάς, με μηχανικά ή φυσικά μέσα, τα οποία δεν προκαλούν αλλοιώσεις στην τελική ποιότητά του (χαμηλές θερμοκρασίες στα ελαιοτριβεία κλπ).

Το παρθένο ελαιόλαδο είναι ουσιαστικά ένας φυσικός φρουτοχυμός που περιέχει ευεργετικά για την υγεία θρεπτικά στοιχεία. Το λάδι αυτό δεν έχει υποστεί καμία επεξεργασία πέραν της έκθλιψης και πιθανόν της μετάγγισης, της φυγοκέντρισης, ή της διήθησης. Το παρθένο ελαιόλαδο ανάλογα με το βαθμό της οξύτητάς του αλλά και των γευστικών χαρακτηριστικών του χωρίζεται στις εξής κατηγορίες:

α. Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο (extra virgin oil) , με βαθμό μέγιστης οξύτητας 1 γραμ. σε 100 γραμ. ελαιολάδου, ή οξ.1%. Θεωρείται το καλύτερο σε ποιότητα λάδι(φυσικός χυμός), που λαμβάνεται από τους καρπούς της ελιάς με αποκλειστικά μηχανικές ή φυσικές μεθόδους και πάντα κάτω από συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών.

β. Παρθένο ελαιόλαδο (fine virgin olive oil) , με βαθμό μέγιστης οξύτητας 1,5 γραμ. σε 100 γραμ. ελαιολάδου, ή οξ.<1,50, σύμφωνα με τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου. Αντίθετα, σύμφωνα με τους κανονισμούς της ΕΕ η οξύτητα μπορεί να ανεβεί και μέχρι 2 γραμ. ανά 100 γραμ. ελαιολάδου.

γ. Κοινό παρθένο ελαιόλαδο-κουράντε (virgin olive oil semi - fine) , με βαθμό οξύτητας έως 3,3 γραμ. ανά 100 γραμ. λαδιού, ή οξ.<3,30.

δ. Βιομηχανικό παρθένο ή λαμπάντε (virgin olive oil lampante) . Πρόκειται για παρθένο ελαιόλαδο με υψηλή οξύτητα και άσχημη γεύση, οσμή και χρώμα. Είναι αδύνατο να καταναλωθεί ως έχει και πρέπει να περάσει από τη διαδικασία της χημικής επεξεργασίας και του ραφινάρισματος.

1.2.2. Ραφιναρισμένο ελαιόλαδο (Refined olive oil)

Πρόκειται για το επεξεργασμένο ελαιόλαδο το οποίο προέρχεται από το βιομηχανικό λαμπάντε. Το ελαιόλαδο αυτό, είναι διαυγές, έχει συνήθως πολύ ανοικτό κίτρινο

χρώμα και είναι απαλλαγμένο από την υψηλή οξύτητα (οξ. <3-5). Σε γενικές γραμμές είναι ένα ουδέτερο, πολύ ρευστό ελαιόλαδο χωρίς καμία χαρακτηριστική γεύση και άρωμα αλλά και χωρίς όλα τα ωφέλιμα συστατικά του παρθένου ελαιόλαδου. Στη χώρα μας το ραφιναρισμένο-ραφινέ ελαιόλαδο, επειδή έχει ουδέτερη γεύση αλλά παράλληλα προσδίδει και τη λιπαρότητα που θέλουμε, χρησιμοποιείται κυρίως σε συνταγές ζαχαροπλαστικής, όπως και για την παρασκευή μπακλαβά, ή γενικά γλυκισμάτων με φύλλα, καντα'ι'φιού, νηστίσιμων κουλουριών, μελομακάρονων, ακόμα και κουραμπιέδων, όπου ανακατεύεται συχνά με βούτυρο. Ήταν και είναι περισσότερο διαδεδομένο στην αστική ζαχαροπλαστική των μεγάλων πόλεων.

1.2.3. Ελαιόλαδο ή αγνό (Olive oil)

Πρόκειται για μείγμα καλής ποιότητας παρθένου ελαιολάδου και ραφιναρισμένου. Οι αναλογίες των προσμείξεων που χρησιμοποιούνται ποικίλλουν και εξαρτώνται από τις απαιτήσεις και την εμπορική πολιτική που ακολουθούν οι εταιρείες, πάντως το τελικό προϊόν πρέπει να έχει ευχάριστη γεύση και οσμή, χρώμα ανοικτό κιτρινοπράσινο και σε καμία περίπτωση να μην ξεπερνά σε οξύτητα το 1,5%. Συχνά, τουλάχιστον παλαιότερα, το ελαιόλαδο αυτό στην ετικέτα του συνοδευόταν από τις λέξεις «γνήσιο» ή «αγνό». Ο καταναλωτής, πάντως, πρέπει να γνωρίζει ότι σίγουρα δεν πρόκειται για τον αγνό φυσικό φρουτοχυμό που παράγεται κατευθείαν από τον ελαιόκαρπο χωρίς καμία περαιτέρω διαδικασία.

Ουσιαστικά, ο «τύπος» ελαιόλαδο, που προωθείται από τις μεγάλες εταιρείες και βιομηχανίες παραγωγής, συσκευασίας και διακίνησης ελαιολάδου, κατέχει το μεγαλύτερο κομμάτι της διεθνούς κατανάλωσης. Συνήθως, η ποιότητά του είναι πάντα σταθερή και η γεύση του ήπια χωρίς τα ιδιαίτερα πλούσια χαρακτηριστικά (γεύση, άρωμα, χρώμα) ενός παρθένου ελαιόλαδου.

1.3. Πυρηνέλαιο (Olive residue oil)

Παραλαμβάνεται με χημικές μεθόδους (διαλύτες) από τον ελαιοπυρήνα. Η οξύτητά του δεν ξεπερνά το 1.5%. Η οσμή και η γεύση του χαρακτηρίζονται ως ικανοποιητικές και το χρώμα είναι ανοικτό κίτρινο.

1.4. Βιολογικό προϊόντα

Είναι τα προϊόντα που παράγονται χωρίς την χρήση χημικών φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων ή ορμονών. Για την καταπολέμηση των επιβλαβών οργανισμών χρησιμοποιούνται άλλοι ακίνδυνοι οργανισμοί οι οποίοι δρούν παρασιτικά και ελέγχουν τους πληθυσμούς των παθογόνων. Οι αρχές της βιολογικής γεωργίας αποτυπώνονται στον Κανονισμό 2096/91 της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Ένα προϊόν για να είναι βιολογικό πρέπει να πληροί πολύ συγκεκριμένες προϋποθέσεις, τόσο στο στάδιο παραγωγής και καλλιέργειας, όσο και στο στάδιο της μεταποίησης και τυποποίησης. Στη συσκευασία του πρέπει να υπάρχει το ειδικό σήμα πιστοποίησης του οργανισμού που το έχει ελέγξει σε όλα τα στάδια παραγωγής του και πρέπει να αναγράφονται ο ειδικός αριθμός πιστοποίησης, το όνομα του παραγωγού, του μεταποιητή, ο τόπος παραγωγής και άλλες πληροφορίες που αφορούν την ταυτότητα του προϊόντος.

1.4.1. Βιολογικό ελαιόλαδο

Ελαιόλαδο το οποίο παράχθηκε από ελιές που καλλιεργούνταν για τουλάχιστον τέσσερα χρόνια με βιολογικές μεθόδους (www.oliveoil.com). Προέρχεται από καλλιέργειες στις οποίες ο παραγωγός αντιμετωπίζει όλα τα καλλιεργητικά προβλήματα χωρίς χημικές ουσίες, φυτοφάρμακα και λιπάσματα. Εγκεκριμένοι Οργανισμοί Πιστοποίησης ελέγχουν τακτικά τις καλλιέργειες και το τελικό προϊόν. (www.gourmet.gr)

Αναλυτικότερα, πρόκειται για ελαιόλαδο που παράγεται από ελαιόδεντρα βιολογικής καλλιέργειας, χωρίς χημικά λιπάσματα, εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα, θα πρέπει όμως να τονισθεί ότι στις βιολογικές καλλιέργειες, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν

τα βιολογικά λεγόμενα λιπάσματα και εντομοκτόνα. Η βιολογική καλλιέργεια της ελιάς συνίσταται πρώτον στη σωστή εγκατάσταση των ελαιώνων: κανονική πυκνότητα φύτευσης, αναβαθμίδες σε επικλινή εδάφη, βελτίωση των μειονεκτικών εδαφών με τη χρήση κοπριάς, δημιουργία κατάλληλου μικροκλίματος για τα ελαιόδεντρα, φύτευση με σωστό προσανατολισμό στον ορίζοντα. Όλα τα παραπάνω εξασφαλίζουν καλύτερο αερισμό και μεγαλύτερη απορρόφηση του ηλιακού φωτός. Επίσης πολύ σημαντικές παράμετροι της βιοκαλλιέργειας είναι η σωστή διαμόρφωση των ελαιόδεντρων με το κλάδεμα και φυσικά η αποφυγή χημικών προϊόντων και η χρήση συμβατικών μέσων για την καταπολέμηση του δάκου κατά την διάρκεια της καλλιέργειας. Η ζήτηση των προϊόντων βιολογικής καλλιέργειας έχει γίνει ιδιαίτερα δημοφιλής τα τελευταία χρόνια στην χώρα μας, παρουσιάζοντας αξιοσημείωτη άνοδο. Αρκετοί είναι οι οργανισμοί στην Ελλάδα που πιστοποιούν τα οργανικά γεωργικά προϊόντα. Αναφέρονται ενδεικτικά οι οργανισμοί Βίο Ελλάς, Soye, ΔΗΩ, Dorippe, Φυσιολογική κ.τ.λ. (ICAP, 2003).

Με βάση στοιχεία του Υπουργείου Γεωργίας, το σύνολο των βιολογικά καλλιεργούμενων εκτάσεων ανήρχετο το 1999 σε περίπου 100 χιλιάδες στρέμματα, παρουσιάζοντας έντονη αυξητική τάση μέσα στην δεκαετία 90-00. Περίπου 60% των βιολογικά καλλιεργουμένων εκτάσεων δηλαδή περίπου 60 χιλιάδες στρέμματα είναι ελαιώνες, ενώ στον νομό Μεσσηνίας η έκταση είναι περίπου 4000 στρέμματα.

Στην Ελλάδα η βιολογική καλλιέργεια ελαιόλαδου γίνεται από μεμονωμένους παραγωγούς, από ομάδες παραγωγών, αλλά και με βάση συμβόλαια πολυετούς καλλιέργειας που υπογράφονται μεταξύ παραγωγών και τυποποιητικών επιχειρήσεων, με τις τελευταίες να υποχρεούνται στην απορρόφηση της παραγωγής σε προσυμφωνημένες τιμές.

1.5. Παράγοντες που καθορίζουν την ποιότητα ελαιολάδου

Η παραγωγή ενός ελαιολάδου υψηλής ποιότητας μοιάζει με μια αλυσίδα που αρχίζει από το δέντρο και τελειώνει όταν το μπουκάλι με το λάδι φτάσει στον καταναλωτή

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα του λαδιού μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις ομάδες: Αγρονομικοί, διαδικασίας, συντήρησης και συσκευασίας.

Οι αγρονομικοί παράγοντες επηρεάζουν το λάδι πριν οι ελιές φτάσουν στο ελαιοτριβείο.

Αυτοί αναλύονται στη συνέχεια:

Ποικιλία: Επηρεάζει τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του παρθένου ελαιόλαδου αφού καθορίζει ουσίες (πηκτικές ή αρωματικές και φαινολικές) που διαχειρίζονται τα αισθητήρια όργανα. Διαφορετικές ποικιλίες παράγουν ελαιόλαδο με διαφορετική οσμή, χρώμα, γεύση.

Κλιματολογικές συνθήκες: Η ποιότητα του ελαιόλαδου δυνατό να επηρεαστεί από την υγρασία και τη ζέστη του φθινοπώρου που ευνοούν την ανάπτυξη μικροοργανισμών με αποτέλεσμα την υψηλότερη οξύτητα του ελαιολάδου. Σε ορεινές και ημιορεινές περιοχές παράγεται ελαιόλαδο με ιδιαίτερα ευχάριστη γεύση σε σύγκριση με αυτά των πεδινών περιοχών.

Εδαφος: Η φυσική σύσταση και τα θρεπτικά συστατικά του εδάφους επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα του λαδιού. Ελαιόδεντρα σε ασβεστώδη εδάφη δίνουν ελιές πλούσιες σε αρωματικές ουσίες ενώ το αντίθετο συμβαίνει σε εδάφη υγρά και αργιλώδη.

Εποχή συγκομιδής: Ο άριστος χρόνος συγκομιδής είναι εκείνος κατά τον οποίο η πλειονότητα των καρπών είναι στο στάδιο ωρίμανσης, όταν το μαύρο χρώμα της επιφάνειας του καρπού δεν έχει εισχωρήσει μέχρι το μέσο του σαρκώματος, δηλαδή η συγκομιδή πρέπει να γίνεται μόλις εξαφανιστούν οι πράσινοι καρποί από το δέντρο.

Τρόπος συγκομιδής: Για ελαιόλαδο καλής ποιότητας, οι ελιές πρέπει να είναι υγιείς, να μαζεύονται από το δέντρο και να μεταφέρονται χωρίς καθυστέρηση στο ελαιοτριβείο.

Οι παράγοντες διαδικασίας μπορεί να επηρεάσουν την ποιότητα από την ώρα που οι ελιές θα φθάσουν στο ελαιοτριβείο μέχρι την ώρα που θα παραληφθεί το ελαιόλαδο.

Αυτοί αναλύονται πιο κάτω:

Αποθήκευση: Ιδανικό θα ήταν η ελαιοποίηση να γινόταν την ημέρα που ο ελαιόκαρπος φτάνει στο ελαιοτριβείο.

Φύλλα: Όταν τα φύλλα παραμένουν μαζί με τον ελαιόκαρπο, το παραγόμενο ελαιόλαδο εμπλουτίζεται με χλωροφύλλη με αποτέλεσμα το βαθύ πράσινο χρώμα, την έντονη πικρή γεύση και την οξειδωση του ελαιόλαδου.

Θραύση: Η θραύση των καρπών γίνεται με μυλόπετρες ή μεταλλικούς θραυστήρες διαφόρων τύπων. Οι μεταλλικοί θραυστήρες ενεργούν γρήγορα και ισχυρά και δίνουν λάδια περισσότερο πικρά και πικάντικα. Οι μυλόπετρες δίνουν έλαια με περισσότερο φρουκτώδη γεύση.

Όσον αφορά τη συντήρηση, το ελαιόλαδο προτού τυποποιηθεί δυνατό να αποθηκευθεί. Κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής του πρέπει να αποφεύγεται οποιασδήποτε μορφής ζύμωσης, απόκτηση ανεπιθύμητων οσμών και απώλεια των καλών οργανοληπτικών χαρακτηριστικών.

Ο αέρας, το φως, η θερμοκρασία, η παρουσία ακαθαρσιών, και τα ίχνη μεταλλικών στοιχείων είναι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την ποιότητα και γι' αυτό πρέπει να λαμβάνεται φροντίδα ώστε το ελαιόλαδο να προστατεύεται από αυτούς.

Αναφορικά με τη συσκευασία, το ελαιόλαδο πρέπει να διατηρεί την ποιότητά του μέχρις ότου φτάσει στον καταναλωτή. Χρησιμοποιούμενα υλικά για τη συσκευασία του μπορεί να είναι τα μέταλλα, τα πλαστικά και το γυαλί.

Το γυαλί θεωρείται το καλύτερο. Δεν χρησιμοποιείται όμως πλατιά λόγω του υψηλού του κόστους και της ευθραυστότητάς του.

(<http://www.philelefttheros.com/main/main.asp?gid=93&issuenum=16187>)

1.6. Επίσημες Κατηγορίες από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου και την Ευρωπαϊκή Ένωση

Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση, το ελαιόλαδο μπορεί να χωριστεί στις πιο κάτω βασικές κατηγορίες. Για να ανήκει σε μια κατηγορία πρέπει να τηρεί ΟΛΑ τα κριτήρια της κατηγορίας αυτής. Εάν ένα από αυτά δεν ισχύει τότε πέφτει στην επόμενη κατηγορία (Πίνακας 1.)

Πίνακας 1. Κριτήρια κατηγοριοποίησης ελαιολάδου.

Όνομα κατηγορίας	Κριτήρια		
	Μέθοδος Παραγωγής	Άρωμα - Γεύση (βαθμολογία επιτροπής)	Οξύτητα
Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο	"απευθείας από ελιές και μόνο με μηχανικές μεθόδους"	> 6,5 (μέγιστο 9)	Οξύτητα < 0,8 %

Παρθένο Ελαιόλαδο	"απευθείας από ελιές και μόνο με μηχανικές μεθόδους"	> 5,5 (μέγιστο 9)	Οξύτητα < 2 %
Εξευγενισμένο Ελαιόλαδο	"ελαιόλαδο που έχει υποστεί επεξεργασία εξευγενισμού" (λόγω κακής ποιότητας)	(δεν έχει σημασία)	(δεν έχει σημασία)

Πηγή : www.oliveoil.com

1.7. Ο ρόλος του ελαιόλαδου στην χώρα μας

Η Ελλάδα καταλαμβάνει την τέταρτη θέση στην παγκόσμια παραγωγή βρώσιμης ελιάς και την τρίτη στην παραγωγή ελαιολάδου.

Στη χώρα μας, τη χώρα που συμβιώνει με το ελαιόδεντρο επί τουλάχιστον 5.000 χρόνια, 350.000 οικογένειες, οι μισές από τις οποίες στην Πελοπόννησο και στην Κρήτη, ζουν από την καλλιέργεια της ελιάς. Οι περισσότεροι Έλληνες διατηρούν τους δικούς τους, μικρούς ή μεγάλους, ελαιώνες και ασχολούνται οι ίδιοι με την καλλιέργεια και την παραγωγή του προς βρώσιν ελαιόλαδου.

Το ελαιόλαδο καλύπτει το 80% της καταναλισκόμενης ποσότητας ελαίων-λιπών στη χώρα μας και φαίνεται να επηρεάζεται όλο και λιγότερο-σε σχέση με το παρελθόν- από τον ανταγωνισμό των φθηνότερων σπορέλαιων.

Κάθε πολίτης αυτής της χώρας καταναλώνει κάθε χρόνο περίπου 20 κιλά ελαιόλαδο, γεγονός που δείχνει ότι η κυριαρχούσα λιπαρή ουσία της ελληνικής κουζίνας είναι το λάδι της ελιάς.

Αντίθετα, σε άλλες χώρες, ακόμα και ελαιοπαραγωγικές, η κατανάλωση του ελαιολάδου είναι αρκετά χαμηλή και δεν ξεπερνά τα 11 κιλά το χρόνο (Ιταλία: 11,244, Ισπανία: 11,878, Τυνησία: 8,345, Συρία: 5,425, Πορτογαλία: 3,990, Τουρκία: 0,941, Αίγυπτος: 0,018, Γαλλία: 0,579, Ιράν: 0,041, Αμερική: 0,389).

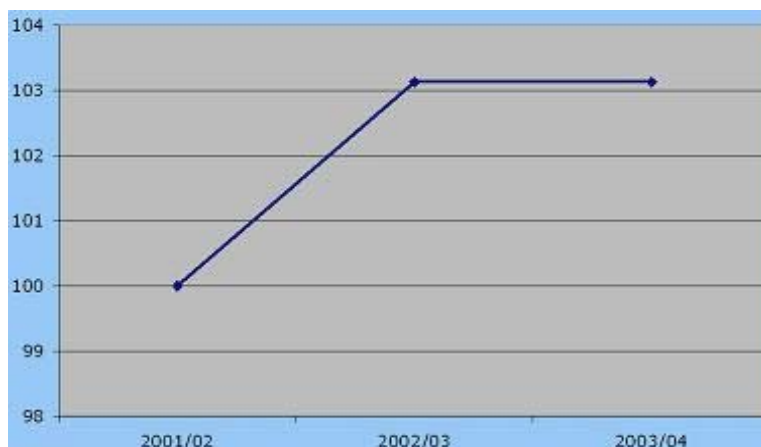
Όσο για τη Γερμανία, την Αγγλία και τις Σκανδιναβικές χώρες, η κατανάλωση είναι περίπου 1/2 - 1 κιλό το χρόνο.

Η καλλιέργεια της ελιάς στη χώρα μας καλύπτει έκταση 6 εκατομμυρίων στρεμμάτων, δηλαδή το 17% της καλλιεργούμενης γης, και απασχολεί συνολικά 350.000 οικογένειες.

Στην Ελλάδα υπολογίζεται ότι λειτουργούν σήμερα 2.800 ελαιοτριβεία, 220 επιχειρήσεις τυποποίησης ελαιολάδου, 26 ραфинаρίες και περίπου 50 πυρηνελαιουργεία.

Η εγχώρια παραγωγή του ελαιολάδου το 2003/04 εκτιμάται ότι παρουσίασε μείωση κατά 23,3% έναντι της προηγούμενης ελαιοκομικής περιόδου, ενώ η εγχώρια κατανάλωση παρουσίασε σταθερότητα την τελευταία διετία. Η εγχώρια παραγωγή του ραφινρισμένου πυρηνελαίου σημείωσε αύξηση της τάξης του 11% το 2003/04 έναντι του 2002/03, ενώ η κατανάλωση του εν λόγω προϊόντος εμφάνισε αντίστοιχη αύξηση 14% περίπου. Οι εισαγωγές του ελαιολάδου και του πυρηνελαίου είναι περιορισμένες, ενώ οι εξαγωγές τους κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα.

Εξέλιξη εγχώριας αγοράς ελαιολάδου (2001/02-2003/04)

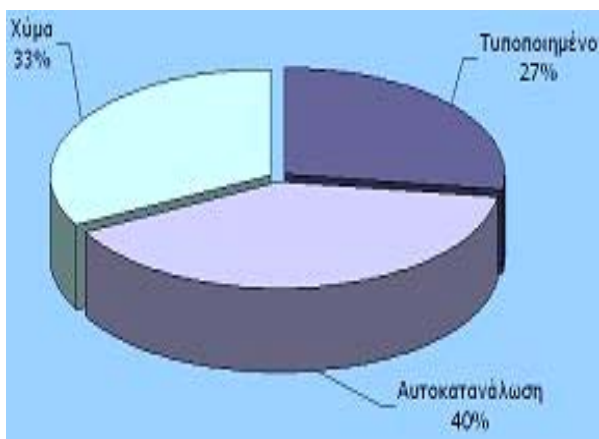


2001/02:100

Πηγή: Εκτιμήσεις αγοράς, ICAP

Όπως φαίνεται από το παρακάτω διάγραμμα, η κατανάλωση του τυποποιημένου ελαιολάδου κάλυψε το 25%-27% περίπου του συνόλου της αγοράς την περίοδο 2002/03-2003/04. Η διακίνηση ελαιολάδου σε μορφή χύμα κυμάνθηκε μεταξύ του 33%-35% την ίδια περίοδο, εμφανίζοντας πτωτική τάση, ενώ το υπόλοιπο κομμάτι της αγοράς καλύφθηκε από την αυτοκατανάλωση ελαιολάδου, το ποσοστό συμμετοχής της οποίας διαμορφώθηκε στο 40% περίπου την εν λόγω διετία. (http://www.icap.gr/services/consulting/financial_studies/finrep_kladikes_base_gr_7051.asp)

Διάρθρωση εγχώριας αγοράς ελαιολάδου (2003/04)



Πηγή: Εκτιμήσεις αγοράς, ICAP

Στον Πίνακα 2., φαίνεται η παραγωγή ελαιολάδου στην Ελλάδα ανά περιφέρεια (σε κιλά).

Πίνακας 2. Παραγωγή ελαιολάδου στην Ελλάδα ανά περιφέρεια (σε κιλά)

Περιφέρεια	Βάρος σε κιλά
Κρήτη	121.899.211
Πελοπόννησος	85.707.117
Δυτική Ελλάδα	40.032.069
Ιόνια Νησιά	37.230.667
Στερεά Ελλάδα	20.090.423
Βόρειο Αιγαίο	18.198.409
Ηπειρος	7.383.517
Κεντρική Μακεδονία	6.647.119
Νότιο Αιγαίο	5.535.002
Αττική	4.601.199
Θεσσαλία	4.226.193
Δυτική Μακεδονία	3.739.402
Ανατολική Θράκη	2.271.148

Πηγή : Υπουργείο Γεωργίας (1994-1997)

1.8. Η ελιά στη Μεσσηνία

Στο νομό Μεσσηνίας «γεννήθηκαν», αναπτύχθηκαν και από εκεί διαδόθηκαν, σε πολλά μέρη, δυο εκλεκτές ποικιλίες.

- «Κορωνέικη», η οποία οφείλει το όνομά της στη μικρή κωμόπολη Κορώνη, στο Νότιο άκρο του Νομού. Η ποικιλία αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ελαιολάδου (Διεθνές Σεμινάριο, Χανιά, 1986).
- «Καλαμών», με κύριο προορισμό την παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς, γνωστής για το εκπύρηνο και τραγανό της σάρκας της, η οποία παρασκευάζεται με φυσικό τρόπο.

Το ευνοϊκό κλίμα, οι 3.000 ώρες ηλιοφάνειας το χρόνο, ο μικρός κλήρος που επιτρέπει σε κάθε παραγωγό να περιποιείται κάθε ελαιόδενδρο και να μαζεύει τον ελαιόκαρπο στο σωστό βαθμό ωρίμανσης, δίνουν την άριστη ποιότητα της πρώτης ύλης. Η πληθώρα των χημικών αναλύσεων το κατατάσσει κατά 38% στη κατηγορία του extra παρθένου.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση με τον Κανονισμό 1065/97 αναγνώρισε τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του Μεσσηνιακού Παρθένου Ελαιολάδου και το καθιέρωσε ως Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης (ΠΟΠ). (www.Messinia.net.gr)

1.8.1 Το προφίλ του Μεσσηνιακού ελαιολάδου

Οι κύριες παράμετροι που παρουσιάζουν την εικόνα του Μεσσηνιακού ελαιολάδου είναι:

- Παραγωγή: 84 χιλιάδες τόνοι την ελαιοκομική περίοδο 98/99 (πηγή: Υπουργείο Γεωργίας). Σύμφωνα με την προσεγγιστική εκτίμηση της Ένωσης Αγροτικών Συνεταιρισμών Μεσσηνίας η πραγματική παραγωγή κυμαίνεται μεταξύ 40-50 χιλιάδων τόνων, ανάλογα με το πόσο καλή είναι η ελαιοκομική περίοδος
- Ποιότητα: το Μεσσηνιακό ελαιόλαδο είναι ιδιαίτερα καλής ποιότητας και εκτιμάται ότι πάνω από το 95% της παραγωγής κατατάσσεται στην ποιοτική κατηγορία έξτρα παρθένο. Στον νομό Μεσσηνίας έχει αναγνωρισθεί από την Ε.Ε μια περιοχή ΠΟΠ (Καλαμάτα), ενώ παράλληλα παράγεται και βιολογικό ελαιόλαδο.

- Ελαιοτριβεία: με βάση στοιχεία του Υπουργείου Γεωργίας το έτος 1997 τα ελαιοτριβεία της Μεσσηνίας αποτελούν το 13% του συνόλου της χώρας, απασχολούν κατά μέσο όρο 1.4 άτομα και έχουν μέσο ετήσιο κύκλο εργασιών 120 εκ. ευρώ, αντίστοιχα με τα ισχύοντα για το σύνολο της χώρας
- Τυποποιητική δραστηριότητα: η τυποποίηση ελαιολάδου γίνεται από μικρές επιχειρήσεις, με ολιγομελές προσωπικό και στοιχειώδη εμπορική δομή. Συνολικά οι εγγεγραμμένοι στο επιμελητήριο Μεσσηνίας το 1999 ανέρχονται στους 47. Οι εγκαταστάσεις τυποποίησης ανέρχονται σε 7800 τετραγωνικά μέτρα, οι δεξαμενές αποθήκευσης στους 6000 τόνους, ενώ η παραγωγική δυναμικότητα μπορεί να φτάσει τους 180 τόνους ανά βάρδια.
- Προώθηση: χρησιμοποιούνται κάποιες τεχνικές προώθησης και διαφήμισης των επωνύμων προϊόντων, για την αύξηση του μεριδίου αγοράς των συσκευασμένων ελαιόλαδων
- Όγκος τυποποίησης- εξαγωγές: ο εκτιμώμενος όγκος τυποποίησης ανέρχεται περίπου στους 3-4 χιλιάδες τόνους ανά έτος, ενώ ο εκτιμώμενος όγκος εξαγωγών τυποποιημένου προϊόντος στους 1.4- 2.0 χιλιάδες τόνους ανά έτος (Υπουργείο Γεωργίας για το έτος 1999).

1.9.Τρόπος παραλαβής ελαιόλαδου

Η παραλαβή του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο γίνεται στα ελαιοτριβεία με διάφορες μεθόδους έκθλιψης, η κυριότερη από τις οποίες είναι τα φυγοκεντρικά πιεστήρια.

Τα στάδια παραλαβής του ελαιολάδου είναι συνοπτικά τα εξής:

1. καθαρισμός και πλύσιμο του ελαιοκάρπου
2. άλεση του ελαιοκάρπου
3. μάλαξη με ή χωρίς θέρμανση του ελαιοκάρπου

4. εξαγωγή του ελαιολάδου με πίεση ή/ και φυγοκέντρωση του ελαιοκάρπου
(πρώτα χωρίς και μετά με ελαφρά θέρμανση)
5. καθαρισμός του ελαιολάδου με διήθηση
6. έλεγχος της ποιότητας και αποθήκευση του ελαιολάδου
7. παραλαβή και αποθήκευση των υπολειμμάτων (πυρήνες, φλοιοί κλπ).

(Ανδρικόπουλος, 1999)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΑΛΛΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

2.1. Θερμιδική αξία

Το ελαιόλαδο ,όπως και κάθε άλλη λιπαρή ύλη , φυτικής ή ζωικής προέλευσης αποδίδει στον οργανισμό τον ίδιο αριθμό θερμίδων που είναι 9,3 για κάθε γραμμάριο.

2.2. Γευστικότητα

Το ελαιόλαδο μαζί με το σησαμέλαιο είναι τα μόνα φυτικά έλαια τα οποία μπορούν να καταναλωθούν αμέσως μετά την παραλαβή τους χωρίς καμία επεξεργασία. Στη μορφή αυτή, το ελαιόλαδο διατηρεί τα σπουδαία συστατικά του (γευστικά,αρωματικά), που περιέχει όταν βρίσκεται στον ελαιόκαρπο, τα οποία του προσδίδουν ιδιαίτερη γευστικότητα που το ξεχωρίζει από τα άλλα φυτικά λάδια.

2.3. Σύσταση ελαιόλαδου

2.3.1. Γενικά

Το ελαιόλαδο είναι κυρίως μείγμα εστέρων της γλυκερίνης (τριγλυκερίδια) με τα ανώτερα λιπαρά οξέα, μερικά από τα οποία είναι ακόρεστα ενώ άλλα είναι κορεσμένα. Εκτός από τα τριγλυκερίδια το ελαιόλαδο περιέχει μικρές ποσότητες και από άλλα συστατικά όπως: ελεύθερα λιπαρά οξέα, φωσφατίδια (λεκιθίνες), στερόλες, φαινόλες, τοκοφερόλες, χρωστικές και διάφορες ρητινοειδείς και ζελατινοειδείς ουσίες (Frezzotti and Manni, 1956).

Τα συστατικά αυτά του ελαιολάδου διαιρούνται σε δύο μέρη - το σαπωνοποιήσιμο (98.5-99%) που αποτελείται από τριγλυκερίδια και το μη σαπωνοποιήσιμο (1-1.5%) που αποτελείται κυρίως από αντιοξειδωτικές ουσίες και στερόλες.

Το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο περιέχει τη μεγαλύτερη ποσότητα αντιοξειδωτικών ουσιών.

Επίσης, ο λόγος των απαραίτητων λιπαρών οξέων, λινολειακού / λινολενικού οξέος, στο ελαιόλαδο είναι παρόμοιος με αυτό στο μητρικό γάλα. (www.novelagro.gr)

Αναλυτικότερα:

Τα συστατικά του ελαιολάδου κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες:

- 1) Τα συστατικά του σαπωνοποιήσιμου τμήματος του ελαίου (κυρίως τριακυλογλυκερόλες και λιγότερο τριτερπενικά οξέα, υδροξυοξέα, φωσφολιποειδή, χλωροφύλλες α και β και τα προϊόντα αποικοδόμησής τους και ορισμένους γλυκοζίτες (π.χ ελευρωπαΐνη).
- 2) Τα συστατικά του μη σαπωνοποιήσιμου τμήματος του ελαίου, ανάλογα αν μετατρέπονται ή όχι σε σάπωνες υπό την επίδραση θερμών αλκαλίων (υδρογονάνθρακες, στερόλες, τριτερπενικές αλκοόλες, ανώτερες λιπαρές αλκοόλες, καροτενοειδείς χρωστικές, τοκοφερόλες, φαινολικές ενώσεις και απροσδιόριστα συστατικά π.χ μέταλλα κ.α) (Μπαλατσούρας, 1997)

2.3.2. Σαπωνοποιήσιμο μέρος

2.3.2.1. Σύνθεση ελαιόλαδου σε λιπαρά οξέα

Η σύνθεση του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα, όπως και των άλλων φυτικών λαδιών, κυμαίνεται και εξαρτάται από την ποικιλία, τις κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής που καλλιεργούνται τα δέντρα και από διάφορους άλλους παράγοντες (Frezzotti and Manni, 1956., Vitagliano et al, 1960., Christakis et al, 1980., Υπουργείο Εμπορίου, 1970).

Το μεγαλύτερο ποσοστό των λιπαρών οξέων του ελαιολάδου συνίσταται από ακόρεστα οξέα. Μεταξύ αυτών το μονοακόρεστο ελαΐκό (C18:1) περιέχεται σε μεγαλύτερη ποσότητα. Το δεύτερο κατά σειρά ακόρεστο λιπαρό οξύ του ελαιολάδου είναι το λινελαΐκό (C18:2). Τα άλλα ακόρεστα οξέα, λινολενικό (C18:3), αραχιδονικό (C20:4), και παλμιτελαΐκό (C16:1) συναντώνται αλλά σε μικρότερες ποσότητες.

Από τα κορεσμένα οξέα σε μεγαλύτερο ποσοστό συναντάται το παλμιτικό (C16:0) και ακολουθεί το στεατικό (C18:0).

Τα κύρια γλυκερίδια του ελαιολάδου είναι αυτά του ελαΐκού οξέος, που μόνα τους ξεπερνούν το 70-80% του βάρους του λαδιού. Επειδή τα γλυκερίδια αυτά είναι υγρά, σε θερμοκρασία δωματίου, το ελαιόλαδο, στο σύνολό του, παραμένει σε υγρή κατάσταση στις συνήθεις θερμοκρασίες δωματίου.

Η επιτροπή, Codex Alimentarius (1970), για τα λίπη και τα λάδια καθιέρωσε τα παρακάτω όρια (ελάχιστα και μέγιστα) για τα βασικά λιπαρά οξέα του ελαιολάδου: ελαΐκό 56-83%, παλμιτικό 7-20% και λινελαΐκό 3-20%. Τα συνήθη όρια μέσα στα οποία κυμαίνεται η περιεκτικότητα του ελαιολάδου, σε διάφορα λιπαρά οξέα, δίνονται στο Πίνακα 3.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3. Εκατοστιαία διακύμανση της περιεκτικότητας του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα.

Λιπαρά οξέα	Περιεκτικότητα (%)
Ελαΐκό (18:1ω9)	56,0-83,0
Παλμιτικό (16:0)	7,5-20
Λινελαΐκό (18:2ω6)	3,5-20
Στεατικό (18:0)	0,5-5,0
Παλμιτολεΐκό (16:1ω7)	0,3-3,5
Λινολενικό (18:3ω3)	0,0-1,5
Μυριστικό (14:0)	0,0-0,1
Αραχιδικό (20:0)	μεγ. 0,8
Βεχενικό (22:0)	μεγ. 0,2
Λιγνοκερικό (24:0)	μεγ. 1,0
Επταδεκανοΐκό ή Μαργαρικό(17:0)	μεγ. 0,5
Επταδεκεΐνικό (17:1)	μεγ. 0,6

Πηγή: International Olive Oil Council (1984).

Πέρα από τα κύρια λιπαρά οξέα, που προαναφέρθηκαν, στο ελαιόλαδο συναντώνται , σε ίχνη, τα οξέα μυριστικό (C14:0), λαουρικό (C12:0) και αραχιδικό (C20:0). Ο Colakoglu (1966) προσδιόρισε σε ίχνη και οξέα με είκοσι τέσσερα άτομα άνθρακα (C24).

Για το ελαΐδικό οξύ (C18:1ω9) OAmallotti και οι συνεργάτες του (1973) υποστήριξαν ότι βρίσκεται σε ίχνη, ενώ οι Tiscornia και Bertini (1972) ανέφεραν ότι το οξύ αυτό σπάνια συναντάται στο ελαιόλαδο.

2.3.2.2. Κατανομή των λιπαρών οξέων στα γλυκερίδια του ελαιόλαδου

Οι τριακυλογλυκερόλες των ελαίων είναι μικτοί εστέρες της γλυκερόλης με ανώτερα λιπαρά οξέα. Τα λιπαρά οξέα έχουν αλυσίδα 14-20 ατόμων άνθρακα και μπορεί να είναι κορεσμένα ή ακόρεστα (Ανδρικόπουλος, 1998).

Το κύριο λιπαρό οξύ του ελαιολάδου, όπως προείπαμε, είναι το μονοακόρεστο ελαΐκό οξύ (C18:1).

Οι κυριότερες τριακυλογλυκερόλες που περιέχονται στο ελαιόλαδο είναι: OOO (40-59%), POO (12-20%), OOL (12,5-20%), PLO (5,5-7,0%), SOO (3-7%) (Boskou, 1996; Ανδρικόπουλος, 1998).

2.3.3. Μη σαπωνοποιήσιμο μέρος

2.3.3.1 Δευτερεύοντα συστατικά

Στο ελαιόλαδο εκτός από τα γλυκερίδια, συναντώνται και άλλα συστατικά σε μικρές ποσότητες, που αναφέρονται ως δευτερεύοντα συστατικά. Τα συστατικά αυτά φαίνονται στον παρακάτω πίνακα όπως συναντώνται στο παρθένο ελαιόλαδο άλλα και το πυρηνέλαιο.

ΠΙΝΑΚΑΣ. Εκατοστιαία σύσταση του μη σαπωνοποιήσιμου μέρους του ελαιολάδου και του πυρηνέλαιου.

Συστατικά	Παρθένο ελαιόλαδο	Πυρηνέλαιο
Σκουαλένιο και άλλοι υδρογονάνθρακες	30-50%	12%
Στερόλες	15%	25%
Εστέρες στερολών	—	1%
Τριτερπενικές αλκοόλες	10%	10%
Ανώτερες λιπαρές αλκοόλες	—	15%
Κηροί	—	0,2%
Καροτενοειδή, τοκοφερόλες, πτητικά, αντιοξειδωτικά και άλλα συστατικά.	25-45%	35%

Πηγή: Gracian (1968)

2.3.3.2. Καροτενοειδείς χρωστικές

Στο ελαιόλαδο συναντώνται διάφορα καροτενοειδή. Η ξανθοφύλλη ($C_{40}H_{56}O_2$), που είναι το υδροξυλιωμένο α καροτένιο, καλύπτει το μεγαλύτερο ποσοστό. Ακολουθούν τα καροτένια και σε ελάχιστες ποσότητες το λυκοπένιο (Αλυγιζάκης, 1982).

Τα καροτένια, είναι τρεις ισομερείς ακόρεστοι υδρογονάνθρακες(α, β και γ καροτίνη) του τύπου $C_{40}H_{56}$.

Η β-καροτίνη υπάρχει σε αναλογία 85%, η α-καροτίνη σε 15% και η γ-καροτίνη σε ίχνη.

2.3.3.3. Μη γλυκεριδικοί εστέρες λιπαρών οξέων

Εστέρες n-αλειφατικών αλκοολών (C_{27} , C_{32}), στερολών (β-σιτοστερόλη, καμπεστερόλη, κλπ.) και τριτερπενικών αλκοολών έχουν προσδιοριστεί στο μη γλυκεριδικό κλάσμα του ελαιολάδου (Colakoglu, 1966). Ο Colakoglu (1966) προσδιόρισε τις τριτερπενικές αλκοόλες κυκλοαρτενόλη και β-αμυρίνη, σε δείγμα ελαιολάδου. Συνολικά το ποσοστό των τριτερπενικών αλκοολών που προσδιορίστηκε ήταν 0,1%. Εστέρες μεθανόλης και αιθανόλης έχουν επίσης εντοπιστεί στο πτητικό κλάσμα.

Οι μη γλυκεριδικοί εστέρες του ελαιόλαδου περιέχουν σχεδόν τα ίδια λιπαρά οξέα τα οποία συναντώνται και στο γλυκεριδικό τμήμα.

2.3.3.4. Δι-ύδροξυ-τριτερπενικές αλκοόλες

Η παρουσία δι-υδροξυ πεντακυκλικού τριτερπενικού συστατικού, της ερυθροδιόλης έχει διαπιστωθεί στο ελαιόλαδο. Ανάλυση με αέρια υγρή χρωματογραφία (GLC) έδειξε ότι η ερυθροδιόλη συναντάται στο ελαιόλαδο σε ποσοστό 7,2% του ασαπωνοποίητου μέρους (Cucurachi et al, 1975).

Ένα άλλο δι-υδροξυ τριτερπενικό συστατικό γνωστό σαν ουβαόλη έχει εντοπιστεί στο ελαιόλαδο.

Ποσοτικός προσδιορισμός της ερυθροδιόλης και της ουβαόλης, με αέρια υγρή χρωματογραφία, αποτελεί τη βάση για την διαφοροποίηση του ελαιολάδου από το πυρηνέλαιο.

2.3.3.5. Στερόλες

Μια άλλη κατηγορία συστατικών τα οποία συναντώνται στο ασαπωνοποίητο μέρος του ελαιολάδου, είναι οι στερόλες.

Σύμφωνα με τους Boskou και Morton (1975) το ελληνικό ελαιόλαδο περιέχει ίχνη χοληστερόλης, καμπεστερόλη, σιγμαστερόλη, β-σιτοστερόλη (90% του συνόλου των στερολών) και ανεμαστερόλη. Η συνολική περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε στερόλες κυμαίνεται από 180-265mg/100g.

Ο προσδιορισμός του στερολικού κλάσματος μπορεί να βοηθήσει στον έλεγχο της νοθείας του ελαιολάδου με άλλα φυτικά λάδια (Itoh et al, 1981).

Μεγάλη ποσότητα στιγμαστερόλης στο ελαιόλαδο, δείχνει την παρουσία σογιέλαιου σε αυτό.

2.3.3.6 4α-Μεθυλικές στερόλες

Όπως και στα άλλα φυτικά έλαια έτσι και στο ελαιόλαδο, μπορεί να απομονωθεί με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδα (TLC) ένα μικρό κλάσμα του οποίου η πολικότητα ομοιάζει πολύ με αυτή των στερολών. Το κλάσμα περιέχει τουλάχιστον τέσσερις μεθυλικές στερόλες, οι οποίες μπορούν να προσδιοριστούν με αέρια υγρή χρωματογραφία (GLC) και φασματοσκοπία μάζας (MS).

2.3.3.7 Τοκοφερόλες

Οι τοκοφερόλες είναι ετεροκυκλικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους που βρίσκονται σε όλα τα φυτικά λάδια. Συναντώνται επίσης και στα ζωικά λίπη αλλά σε μικρότερο ποσοστό.

Διάφορα είδη τοκοφερολών έχουν προσδιοριστεί και είναι γνωστές σαν α-β-γ-δ-ε και ζ. Οι τοκοφερόλες διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη θέση στην οποία βρίσκονται οι μεθυλικές ομάδες. Από τις τοκοφερόλες που συναντώνται στο ελαιόλαδο η 'α' βρίσκεται σε ποσοστό 88,5% η 'β+γ' σε 9,9% και η 'δ' σε ποσοστό 1,6% (Fedeli, 1977).

Οι τοκοφερόλες θα αναπτυχθούν αναλυτικότερα στο 2^ο Κεφάλαιο
(ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ)

2.3.3.8. Πολυφαινόλες

Με τον όρο πολυφαινόλες χαρακτηρίζεται μια μεγάλη ετερογενής ομάδα ενώσεων με κοινό χαρακτηριστικό ότι φέρουν ένα ή περισσότερα υδροξύλια συνδεδεμένα απ' ευθείας σε ένα ή περισσότερους αρωματικούς ή και ετεροκυκλικούς πυρήνες. Οι

πολυφαινόλες που παράγονται ως προϊόντα του δευτερογενούς μεταβολισμού των φυτών, συναντώνται στην φύση συνδεδεμένες με υδατάνθρακες μέσω των υδροξυλίων τους. Τα συζευγμένα σάκχαρα μπορεί να είναι μονοσακχαρίτες, δισακχαρίτες, ακόμη και ολιγοσακχαρίτες, με πιο κοινό την γλυκόζη. Άλλα σάκχαρα μπορεί να είναι: γλυκόζη, ξυλόζη, ραμνόζη, αραβινόζη, γλυκουρονικά, γαλακτορονικά οξέα κλπ. Τα φαινολικά συστατικά είναι ευρύτατα διαδεδομένα στο φυτικό βασίλειο (Βεκιάρη, 2001).

Οι πολυφαινόλες προσδίδουν κάποια ιδιαίτερα χαρακτηριστικά στα φυτά που ανιχνεύονται, όπως για παράδειγμα χρώμα και γεύση, προσδίδοντας σε αυτά κάποια ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά άλλοτε ωφέλιμα και άλλοτε ανεπιθύμητα. Η συγκέντρωσή τους μπορεί να διαφέρει ακόμα και σε καλλιέργειες του ίδιου είδους, αφού εξαρτάται από τον βαθμό ωρίμανσης, το ιδιαίτερο κλίμα της περιοχής, τη μορφολογία του εδάφους, τον τρόπο καλλιέργειας του φυτού, αλλά και της ηλικίας του (Saitta *et al.* 2002).

Για τις φαινόλες θα μιλήσουμε εκτενέστερα στο 2^ο Κεφάλαιο (ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ)

2.3.3.9. Φωσφολιποειδή

Το ελαιόλαδο περιέχει μικρή ποσότητα φωσφολιπιδίων που κυμαίνεται από 40-135ppm. Η μεγαλύτερη ποσότητα των φωσφολιπιδίων προέρχεται από τον πυρήνα του ελαιοκάρπου. Τα φωσφολιποειδή που συναντώνται συνήθως στο ελαιόλαδο είναι η λεκιθίνη και η κεφαλίνη.

2.3.3.10. Χρωστικές

Στο ελαιόλαδο συναντώνται επίσης και διάφορες χρωστικές ουσίες η κυριότερη των οποίων είναι χλωροφύλλη. Η ουσία αυτή ευθύνεται για το πράσινο χρώμα του ελαιολάδου αλλά αποτελεί και την κύρια αιτία της οξειδωτικής αλλοίωσης, αν αυτό έρθει σε επαφή με το φως. Η χλωροφύλλη υπάρχει σε δύο μορφές:

- α) την α χλωροφύλλη (κυανοπράσινη) και
- β) την β χλωροφύλλη (κιτρινοπράσινη).

Είναι αξιοσημείωτο ότι στο φως οι χλωροφύλλες επιταχύνουν την οξείδωση βοηθώντας στον σχηματισμό οξυγόνου απλής κατάστασης (Kiritsakis and Dugan, 1985), ενώ στο σκοτάδι παρουσιάζουν αντιοξειδωτική δράση (Interesse et al, 1971).

2.4. Αρωματικά συστατικά του ελαιόλαδου

Το ελαιόλαδο έχει χαρακτηριστικό άρωμα και πολύ ευχάριστη γεύση. Αυτό οφείλεται στην παρουσία μεγάλου αριθμού γευστικών και αρωματικών συστατικών.

Σαράντα περίπου συστατικά έχουν εντοπιστεί από τους Fedeli και Jacini (1968, 1970) στα οποία αποδίδεται το χαρακτηριστικό άρωμα του καρπού της ελιάς. Στα συστατικά αυτά περιλαμβάνονται μια σειρά από κορεσμένες αλδεύδες που έχουν επτά μέχρι δώδεκα άτομα άνθρακα, από μονο-ακόρεστες αλδεύδες και τερπενοειδείς ενώσεις.

Από έρευνες έχει αποδειχθεί ότι υπάρχουν πάνω από 70 συστατικά στα οποία αποδίδεται το χαρακτηριστικό άρωμα και η ιδιαίτερη γεύση του ελαιολάδου.

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση αρωματικών συστατικών του ελαιολάδου παρατηρείται κατά την περίοδο που ο ελαιόκαρπος έχει αρχίσει να αλλάζει χρώμα από πρασινο-κίτρινο σε μελανο-ύωδες. Στη συνέχεια παρατηρείται μείωση αυτών των συστατικών η οποία εντείνεται κατά την περίοδο της αποθήκευσης του ελαιόκαρπου, εξαιτίας ενζυματικών δράσεων. Κατά το χρόνο όμως αυτό παρατηρείται και αύξηση σε ορισμένα συστατικά όπως είναι οι αλκοόλες και οι υδρογονάνθρακες.

Ορισμένοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι τα φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου όταν βρίσκονται πάνω από κάποια συγκέντρωση, επηρεάζουν αρνητικά τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου.

2.5. Αφομοίωση

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, το ελαιόλαδο έχει σπουδαία θρεπτική αξία με ευεργετικά αποτελέσματα για τον ανθρώπινο οργανισμό, όταν βέβαια δεν καταναλώνεται υπέρμετρα. Μπορούν όμως τα προαναφερθέντα συστατικά να

αφομοιωθούν από τον οργανισμό μας; Η απάντηση είναι ναι, και μάλιστα σε ποσοστό που θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ιδανικό.

Μελέτες των Thomasson και Giovannini-Cevini, έδειξαν ότι ο βαθμός αφομοίωσης του ελαιολάδου μπορεί να φτάσει το 98% (Fedeli, 1977). Εξαιτίας της μεγάλης αφομοίωσης του ελαιολάδου, διευκολύνεται και η απορρόφηση των λιποδιαλυτών βιταμινών οι οποίες περιέχονται σε αυτό.

Οι Braltor και Orpe (1973) μελετώντας συγκριτικά την αφομοίωση του βουτύρου και του ελαιολάδου, σε διάφορα σκευάσματα, διαπίστωσαν ότι τα βρέφη στα οποία χορηγούνταν γάλα που περιείχε βούτυρο, κατακρατούσαν λιγότερο λίπος από αυτά στα οποία χορηγούσαν σκευάσματα όπου είχε προστεθεί ελαιόλαδο.

Οι Varella και Murillo (1975) υποστήριξαν ότι το ελαΐκό οξύ δρα αποτελεσματικά στην ενεργοποίηση του ενζυμικού συστήματος το οποίο σχετίζεται με την απορρόφηση των λιπαρών υλών.

Ο πίνακας 4. δείχνει ότι το ελαιόλαδο αφομοιώνεται καλύτερα από άλλα γνωστά φυτικά λάδια. Μόνο το λίπος του μητρικού γάλατος αφομοιώνεται σε μεγαλύτερο ποσοστό από ότι το ελαιόλαδο (Gyorgy, 1969).

ΠΙΝΑΚΑΣ 4. Αφομοίωση ελαιολάδου και άλλων λιπαρών υλών

Είδος λιπαρής ύλης	Αφομοίωση%
Ελαιόλαδο	93,4
Σογιέλαιο	91,2
Λινέλαιο	82,9
Σησαμέλαιο	74,6
Κοκόλιπος	72,4

Πηγή: Gyorgy (1969).

Σύμφωνα με την άποψη πολλών φυσιολόγων, η αφομοίωση του ελαιολάδου είναι συνυφασμένη με την περιεκτικότητά του στο τριγλυκερίδιο τριελαΐνη. Σημαντικό όμως ρόλο διαδραματίζουν και τα άλλα τριγλυκερίδια τα οποία περιέχονται σε αυτό.

Επίσης ορισμένα μικροσυστατικά όπως είναι η χλωροφύλλη, βοηθούν στην απορρόφηση του ελαιολάδου από τον οργανισμό (Christakis et al, 1982).

Γενικά ο βαθμός αφομοιωτικότητας συνδέεται με το σημείο τήξης των λιπαρών υλών.

Έτσι λίπη και λάδια τα οποία έχουν σημείο τήξης πολύ μεγαλύτερο από την θερμοκρασία του ανθρώπινου σώματος, αφομοιώνονται πιο δύσκολα από εκείνα τα οποία έχουν χαμηλότερο.

Η διεργασία του ραφινάρισματος δεν επιδρά αρνητικά στην αφομοίωση του ελαιολάδου. Πειραματισμοί του Varella (1980) έδειξαν ότι η αφομοίωση του ραφινάρισμένου ελαιολάδου είναι εξίσου μεγάλη όπως και του παρθένου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ

3.1. Ελαιόλαδο και υγεία

Για τον τομέα της διατροφής και της ιατρικής το ελαιόλαδο έχει ιδιαίτερη σημασία τόσο ως πηγή θρεπτικών συστατικών όσο και ως θεραπευτικό μέσο. Οι θεραπευτικές μάλιστα ιδιότητες του ελαιολάδου ήταν γνωστές στον Ιπποκράτη και γενικότερα στην ιατρική επιστήμη της αρχαιότητας.

Οι κύριες διαπιστώσεις του θεραπευτικού ρόλου του ελαιολάδου φαίνονται περιληπτικά παρακάτω:

- Από τον περασμένο αιώνα ορισμένοι ερευνητές είχαν επισημάνει την ευεργετική επίδραση του ελαιολάδου στην θεραπεία της υπερχλωριδικής γαστρίτιδας και του δωδεκαδακτυλικού έλκους. Οι Ewald και Boas (1889) διαπίστωσαν ότι προσθήκη ελαιολάδου σε δοκιμαστικό γεύμα χυλού προκαλούσε μείωση της έκκρισης γαστρικού οξέος (Κυριτσάκης, 1993)
- Το ελαιόλαδο πιστευόταν και πιστεύεται ότι επιδρά ευνοϊκά στην ανάπτυξη του κεντρικού νευρικού αγγειακού συστήματος και του εγκεφάλου και στην κανονική ανάπτυξη των παιδιών (Christakis et al, 1980;Grawford et al, 1980). Η συμβολή του ελαιολάδου στην ανάπτυξη των παιδιών φαίνεται να συνδέεται με την παρουσία του ελαΐκού οξέος. Ακόμα ευεργετική επίδραση ασκεί το λινελαΐκό το οποίο συναντάται στο ίδιο περίπου ποσοστό που βρίσκεται και στο μητρικό γάλα (Κυριτσάκης, 1993).
- Η αντικατάσταση των κορεσμένων λιπαρών οξέων από μονοακόρεστα, όπως αυτά που περιέχονται στο ελαιόλαδο, μειώνει την συγκέντρωση της ολικής και της LDL-χοληστερόλης, χωρίς να μειώνει τα επίπεδα της HDL-

χοληστερόλης βελτιώνοντας έτσι το λιπιδαιμικό προφίλ και διαδραματίζοντας καταλυτικό ρόλο κατά της υπερχοληστερολαιμίας και της στεφανιαίας νόσου (EC3, 2000)

- Με σκεπτικό ίδιο με αυτό που περιγράφηκε παραπάνω, η μείωση των επιπέδων της LDL έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας της LDL που διεισδύει στο αρτηριακό τοίχωμα και θεωρητικά μειώνεται έτσι άμεσα και η διαθέσιμη για οξείδωση LDL, εμποδίζοντας έτσι την αθηροσκλήρωση (EC3, Assman and Wahrburg, 2000).
- Υπάρχουν ενδείξεις ότι το ελαιόλαδο δρα ευεργετικά και στην περίπτωση του διαβήτη. Ο Sirtori (1986) υποστηρίζει ότι το ελαιόλαδο όταν λαμβάνεται ως μοναδική πηγή λίπους, ιδιαίτερα από άτομα με διαβήτη, δρα ευνοϊκά στην αργή εκκένωση του περιεχομένου του στομάχου στο δωδεκαδάκτυλο. Με αυτόν τον τρόπο τα επίπεδα της γλυκόζης στο αίμα δεν έχουν απότομες αυξομειώσεις (Λαμπράκη, 1999).
- Διάφορες επιδημιολογικές μελέτες υποδεικνύουν ότι η συστηματική κατανάλωση ελαιολάδου είναι αντίστροφα συνδεδεμένη με τον καρκίνο (Κυριτσάκης, 1993).
- Έρευνες έδειξαν επίσης ότι η υπέρταση βελτιώνεται αισθητά. Η μείωση μάλιστα της αρτηριακής πίεσης ήταν τέτοια, ώστε η δόση της φαρμακευτικής αγωγής περιορίστηκε στο 50% της αρχικής (Tracey, 2000).
- Έχει διαπιστωθεί ότι τα λευκοτριένια και οι προσταγλαδίνες είναι απαραίτητες για τον οργανισμό σε μικρές ποσότητες. Υπερπαραγωγή όμως των ενώσεων αυτών οδηγεί σε προοδευτική εμφάνιση ορισμένων χρόνιων παθήσεων όπως οι καρδιαγγειακές (Lands, 1986). Το ελαιόλαδο όμως σε αντίθεση με άλλα φυτικά έλαια π.χ καλαμποκέλαιο, μειώνει την βιοσύνθεση των λευκοτριενίων (German et al, 1988)

- Το ελαιόλαδο προστατεύει το ανθρώπινο δέρμα από την ηλιακή ακτινοβολία και τα εγκαύματα που αυτή μπορεί να του προκαλέσει. Αυτή του η ιδιότητα οφείλεται στη δράση της βιταμίνης E , της προβιταμίνης A, στις πολυακόρεστες λιπαρές ουσίες του αλλά και πιθανώς στο σκουαλένιο. Επιπλέον προστατεύει και αναστέλλει την εξέλιξη ιδιαίτερα των παιδικών εκζεμάτων και ανακουφίζει από τα τσιμπήματα των εντόμων. Το 1988 ανακοινώθηκαν τα αποτελέσματα μιας νέας έρευνας, σύμφωνα με την οποία η χλωροφύλλη που ως ουσία συναντάται αποκλειστικά στο ελαιόλαδο προάγει το μεταβολισμό, διεγείρει την αύξηση των κυττάρων και συμβάλλει στην αιμοποίηση, με αποτέλεσμα να επιταχύνεται η διαδικασία επούλωσης των τραυμάτων.
- Το ελαιόλαδο ελαττώνει στον νεφρό την προσκόλληση των trans λιπαρών οξέων, που ενέχονται στην δημιουργία αρτηριοσκλήρωσεως στα κύτταρα και ελαττώνει ορισμένα από τα ανεπιθύμητα συμπτώματα της χρόνιας νεφρικής ανεπάρκειας, ενώ προστατεύει τον νεφρό από την τοξική δράση άλλων λιπών ή φαρμάκων. Επιπλέον, τα νεφρικά αγγεία, προστατεύονται επίσης από την δράση των οξειδωμένων LDL , και την φαγοκυττάρωσή τους από τα μακροφάγα των αρτηριών. Έτσι το ελαιόλαδο, περιορίζοντας την δημιουργία νεφρικής αρτηριοσκλήρυνσεως, επιτρέπει την καλύτερη και αποδοτικότερη λειτουργία του οργάνου, επιτρέποντας την απέκκριση τοξικών ουσιών, ιδιαίτερα σε καταστάσεις ελαττωμένης νεφρικής λειτουργίας.

3.2. Συμπεράσματα για τη βιολογική αξία του ελαιόλαδου

Ο Χρηστάκης και οι συνεργάτες του (1980) αποδίδουν την υψηλή βιολογική αξία του ελαιολάδου στα παρακάτω χαρακτηριστικά του:

1. Στην καλή σχέση των κορεσμένων και των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων.
2. Στην καλή σχέση μεταξύ της βιταμίνης E και των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (κυρίως λινελαΐκό).
3. Στην παρουσία φυσικών αντιοξειδωτικών ουσιών.

4. Στην παρουσία λινελαΐκού οξέος σε ποσοστό 10%, περίπου, ποσοστό που βρίσκεται μέσα στα όρια των απαιτήσεων του οργανισμού σε βασικά λιπαρά οξέα, καλύπτοντας έτσι τις ανάγκες του ακόμα και όταν το ελαιόλαδο χρησιμοποιείται ως μόνη πηγή λίπους.
5. Στη μεγάλη περιεκτικότητα στον υδρογονάνθρακα σκουαλένιο, ο οποίος διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στον μεταβολισμό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΑΛΛΟΙΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΛΑΙΩΝ

4.1. Γενικά

Η σύσταση, των ελαίων είναι δυνατόν να υποστεί αλλοίωση τέτοια ώστε να υποβιβαστούν σε ποιοτικά υποδεέστερη κατηγορία. Οι κύριοι παράγοντες που μπορούν να προκαλέσουν κάτι τέτοιο είναι:

- Επίδραση του φωτός
- Επίδραση της μακροχρόνιας παραμονής π.χ κατά την αποθήκευση
- Επίδραση της θερμότητας π.χ κατά το τηγάνισμα ή το μαγείρεμα
- Επίδραση του εξευγενισμού
- Επίδραση άλλων παραγόντων

Οι αλλοιώσεις που προκαλούνται από τους παραπάνω παράγοντες είναι συνοπτικά οι εξής :

- Η μεγάλη οξύτητα από φυσική προέλευση ή λόγω υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων
- Η τάγγιση, που οφείλεται κυρίως σε εμφάνιση πλευρικών κετονικών ομάδων λόγω οξείδωσης των αλυσίδων άνθρακα των λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων
- Η ανάπτυξη συζυγιακών διπλών δεσμών λόγω οξείδωσης των λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων.
- Η ανάπτυξη πολυμερών και πολικών παραπροϊόντων κυρίως κατά την θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες π.χ τηγάνισμα.

4.2. Οξείδωση

4.2.1. Ορισμός

Η οξείδωση είναι μια φυσική αλλοίωση που συμβαίνει όταν φυσικά προϊόντα έρχονται σε επαφή με το οξυγόνο. Η οξείδωση, δηλαδή το τάγγισμα, καταστρέφει την οσμή και τη γεύση του ελαιολάδου. Το φως και το οξυγόνο είναι οι κύριες αιτίες του, αλλά και άλλοι παράγοντες όπως ο τρόπος συγκομιδής, και αποθήκευσης του καρπού υποβοηθούν την οξείδωση. Η γεύση του ελαιολάδου χαλάει, γίνεται δυσάρεστη, η μυρωδιά του θυμίζει χρώμα και η ποιότητά του πέφτει (www.oliveoil.gr).

4.3. Ελεύθερες ρίζες

4.3.1. Ορισμός

Ως ελεύθερη ρίζα ορίζεται κάθε είδος ατόμου ή χημικής ένωσης που έχει την ικανότητα ανεξάρτητης ("ελεύθερης") ύπαρξης και μπορεί να περιέχει ένα ή και περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Οι περισσότερες ελεύθερες ρίζες, είναι ασταθείς ενώσεις, οι οποίες οξειδώνουν ένα συγκεκριμένο μόριο στόχο, κυρίως μακρομόριο. Οι ελεύθερες ρίζες είναι ιδιαίτερα δραστικές διότι αυτά τα μόρια περιέχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Μπορούν εύκολα να οξειδώσουν και να βλάψουν ζωτικά βιολογικά μόρια όπως λίπη, πρωτεΐνες και DNA. (Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, 2002)

4.3.2. Μηχανισμός δράσης τους

Ο μηχανισμός δράσης των ελευθέρων ριζών ακολουθεί τα εξής τρία βήματα :

1^ο ΒΗΜΑ-ΕΝΑΡΞΗ

Δημιουργείται με κάποιο τρόπο η ελεύθερη ρίζα που αποτελεί ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα.

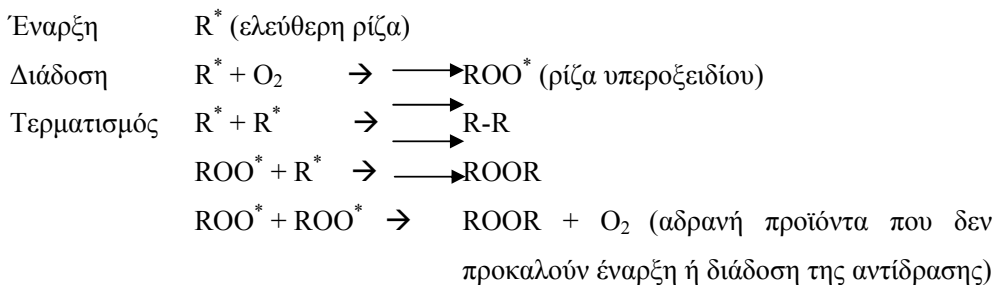
2^ο ΒΗΜΑ-ΔΙΑΔΟΣΗ

Από την αντίδραση των ελευθέρων ριζών με σταθερά μόρια προκύπτουν νέες ελεύθερες ρίζες (διάδοση). Έτσι, με αυτόν τον τρόπο οι αντιδράσεις των ελευθέρων ριζών τείνουν να είναι αλυσιδωτές δημιουργώντας συνεχώς νέα άτομα ή ενώσεις με ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

3^ο ΒΗΜΑ-ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΣ

Η αντίδραση θα σταματήσει όταν όλες οι ελεύθερες ρίζες αντιδράσουν προς προϊόντα που δεν παρέχουν πλέον νέες ελεύθερες ρίζες.

Τα τρία βήματα φαίνονται σχηματικά παρακάτω:



Αυτά δεν σημαίνουν ότι οι ελεύθερες ρίζες δεν επιτελούν και χρήσιμες λειτουργίες, όπως στην αποδόμηση των φαρμάκων, στη διαδικασία της φαγοκυττάρωσης στο ανοσοποιητικό, στη σύνθεση των προσταγλανδινών.

Σε φυσιολογικές συνθήκες υπάρχει στον οργανισμό μια προστασία από τις ελεύθερες ρίζες, όπως αυτή που προσφέρουν ορισμένα ένζυμα και διάφορα αντιοξειδωτικά μόρια. Όταν η ισορροπία ανάμεσα στις ελεύθερες ρίζες και την αντιοξειδωτική άμυνα διαταραχτεί, τότε οι ελεύθερες ρίζες μπορεί να συμβάλλουν στην εμφάνιση διάφορων ασθενειών.

Υπερπαραγωγή ελευθέρων ριζών ενοχοποιείται στην αιτιολογία πλήθους εκφυλιστικών ασθενειών, όπως οι καρδιακές παθήσεις, ο διαβήτης, ο καρκίνος, η νόσος του Alzheimer, αλλά και η διαδικασία του γήρατος ή και οξείες καταστάσεις όπως οι τραυματισμοί ή ένα εγκεφαλικό επεισόδιο, καταπληξία, λοιμώξεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ

5.1. Γενικά

Ως αντιοξειδωτικά χαρακτηρίζονται οι ουσίες εκείνες που εμποδίζουν τις αντιδράσεις των ελευθέρων ριζών, προστατεύοντας έτσι τον οργανισμό από την επιβλαβή δράση των τελευταίων (Vaclavik, 1998).

Υπάρχουν διαφορετικοί και πολύπλοκοι μηχανισμοί δράσης των αντιοξειδωτικών, τα οποία συνοπτικά είτε αποτρέπουν τον σχηματισμό ελευθέρων ριζών, είτε συλλέγουν κατεστραμμένες βιολογικές αλυσίδες, είτε επιδιορθώνουν βιολογικά μόρια (πρωτεολυτικά ένζυμα), είτε προσπαθούν να εντάξουν την οξειδωτική αντίδραση σε μια επωφελή μεταβολική οδό.

Από χημική άποψη αυτά σημαίνουν, ότι ένα αντιοξειδωτικό μπορεί να είναι δότης μοριακού υδρογόνου, δέκτες ηλεκτρονίων, παρεμποδιστής δράσης ενζύμων, συμπλεκτικός παράγοντας για μέταλλα κλπ.

Υπάρχουν στον οργανισμό μας αντιοξειδωτικά ένζυμα, όπως οι βισμουτάσες υπεροξειδίου (SOD), οι αναγωγάσες και υπεροξειδάσες της γλουταθειόνης (GSH), οι καταλάσες των μιτοχονδρίων, και μη ενζυματικά αντιοξειδωτικά, όπως η βιταμίνη C, η βιταμίνη E, η γλουταθειόνη, το ουρικό οξύ, το α-λιποϊκό, τα καροτενοειδή, η ουβικινόνη, ιόντα μετάλλων.

Αντιοξειδωτική δράση έχουν και ορισμένα παράγωγα χλωροφύλλης, τα αλκαλοειδή, οι ινδόλες, τα διτερπένια, οι φυτοστερόλες.

Είναι χαρακτηριστικό ότι σε πολλά αρωματικά φυτά, συνυπάρχει η αντιοξειδωτική με την αντιμικροβιακή δράση, όπως συμβαίνει στο θυμάρι, το δενδρολίβανο, τη

ρίγανη και το μαύρο πιπέρι. Τα φυτά αυτά ως αντιμικροβιακά, μπορούν άριστα να χρησιμοποιηθούν τόσο σαν συντηρητικά τροφίμων όσο και σαν και βελτιωτικά γεύσης (Bray, 1999).

5.2. Κατηγοριοποίηση αντιοξειδωτικών

Τα αντιοξειδωτικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με δύο τρόπους:

1. ως προς τη φύση τους διακρίνονται σε

- Φυσικά : αντιοξειδωτικά που ανευρίσκονται φυσιολογικά στα τρόφιμα, με κύριους εκπροσώπους, το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C), τις τοκοφερόλες (βιταμίνη E), το κιτρικό οξύ, κάποιες αμίνες και τις φαινολικές ενώσεις.
- Συνθετικά : αντιοξειδωτικά που προστίθενται εξωγενώς σε λίπη, έλαια αλλά και τρόφιμα που περιέχουν λίπος και χαμηλές συγκεντρώσεις φυσικών αντιοξειδωτικών, με κύριο στόχο την επιβράδυνση της διαδικασίας της οξείδωσης (Μπόσκου, 1997). Κύριοι εκπρόσωποι είναι, το BHA (βουτυλιωμένη υδρομανισόλη) και το BHT (βουτυλιωμένο υδρομυτοζουόλιο). Οι ουσίες αυτές έχουν ισχυρότερη αντιοξειδωτική δράση από τα φυσικά αντιοξειδωτικά, εμφανίζουν μεγάλη σταθερότητα και έχουν χαμηλό κόστος (Chen et al., 1992)

2. ως προς τον τρόπο δράσης τους διακρίνονται σε

- Κύρια : μειώνουν την διάδοση των αντιδράσεων οξείδωσης προκαλώντας τερματισμό. Εδώ ανήκουν, οι φαινόλες, οι αμίνες, οι τοκοφερόλες και οι ενώσεις που περιλαμβάνουν ένα εκτενές σύστημα συζυγιακών διπλών δεσμών, όπως τα καροτενοειδή. Επίσης οι φαινολικές ενώσεις BHA, BHT, TBHG και PG (Gunstone, 1999; Μπόσκου, 1997).
- Δευτερεύοντα : δεσμεύουν μέταλλα τα οποία με μεταφορά ηλεκτρονίου δημιουργούν ελεύθερες ρίζες. Σε αυτά ανήκουν διάφορα οξέα ή παράγωγα τους που σχηματίζουν χηλικές ενώσεις όπως το EDTA, το κιτρικό οξύ, το φωσφορικό κλπ (Μπόσκου, 1997; Gunstone, 1999).

5.3. Πηγές αντιοξειδωτικών

Οι κυριότερες διατροφικές πηγές αντιοξειδωτικών διαφοροποιούνται ανάλογα με τη βιταμίνη ή το ιχνοστοιχείο στο οποίο αναφερόμαστε. Συγκεκριμένα:

Πηγές

Βιταμίνη Α: Αυγό, βούτυρο, γάλα και γαλακτοκομικά προϊόντα, συκώτι, ιχθυέλαια

Β-καροτένιο: Φρούτα, κυρίως εσπεριδοειδή (πορτοκάλια, μανταρίνια, κίτρα) λαχανικά, ιδιαίτερα τα κίτρινα και πορτοκαλί (καρότα, λεμόνια)

Βιταμίνη C: Φρούτα, κυρίως εσπεριδοειδή, φραγκοστάφυλα, φράουλες πράσινα φυλλώδη λαχανικά και κραμβοειδή (σπανάκι, μπρόκολο)

Βιταμίνη E: Φυτικά έλαια

Σελήνιο: Κρέας, συκώτι, θαλασσινά

Φλαβονοειδή: Κόκκινο κρασί, φρούτα, λαχανικά

(Γεωργακάκης, 2005)

5.4. Αντιοξειδωτικά ελαιόλαδου

5.4.1. Γενικά

Ως κύρια αντιοξειδωτικά του ελαιολάδου θεωρούνται, οι τοκοφερόλες, με κύριο εκπρόσωπο την α-τοκοφερόλη καθώς και οι φαινολικές ενώσεις (Fster et al., 1998)

5.4.2. Τοκοφερόλες

Η βιταμίνη Ε με μητρική ένωση την τοκόλη συνίσταται από δύο σειρές ενώσεων: τις τοκοφερόλες και τις τοκοτριενόλες. Οι τοκοφερόλες διακρίνονται στην α-τοκοφερόλη, τη β-τοκοφερόλη, τη γ-τοκοφερόλη, και τη δ-τοκοφερόλη, ενώ οι τοκοτριενόλες διακρίνονται στις α-, β-, γ- και δ- τοκοτριενόλη. Η ολική βιολογική δράση της βιταμίνης Ε οφείλεται κυρίως στην παρουσία της α-τοκοφερόλης. Η α-τοκοφερόλη ασκεί τη μέγιστη βιολογική δραστηριότητα στον ανθρώπινο οργανισμό και αποτελεί σημείο αναφοράς για τη δράση των άλλων μορφών βιταμίνης Ε.

Όλες οι τοκοφερόλες αποτελούν φυσικά αντιοξειδωτικά των λαδιών, αφού παρουσιάζουν αντιοξειδωτική δράση, η οποία αυξάνεται από την α προς την δ. Η σταθερότητα μάλιστα του ελαιολάδου στην οξείδωση οφείλεται κατά μεγάλο μέρος στην παρουσία των τοκοφερολών οι οποίες και οξειδώνονται εύκολα.

Εκτός από την αντιοξειδωτική τους δράση οι τοκοφερόλες παρουσιάζουν και βιταμινική ενέργεια η οποία αυξάνεται αντίθετα με την αντιοξειδωτική τους ικανότητα, δηλαδή από το δ προς το α (Κυριτσάκης, 1988)

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των τοκοφερολών στο ελαιόλαδο, είναι χρήσιμος και βοηθά στην ανίχνευση νοθείας του με άλλα φυτικά έλαια π.χ η παρουσία τοκοφερόλης γ αποτελεί σαφή ένδειξη νοθείας με καλαμποκέλαιο και άλλα σπορέλαια στα οποία συναντάται σε μεγαλύτερο ποσοστό από ότι στο ελαιόλαδο. (Κυριτσάκης, 1988)

Η α-τοκοφερόλη θεωρείται παραδοσιακά ως το κύριο αντιοξειδωτικό του ελαιολάδου. Αποτελεί το 90% περίπου του συνόλου των τοκοφερολών και

φυσιολογικά κυμαίνεται από 100 έως 300 ppm (Blekas et al., 1995; Psomiadou and Tsimidou, 1998). Η γ-τοκοφερόλη αποτελεί περίπου το 8% του συνόλου των τοκοφερολών του ελαιολάδου, ενώ οι β-, δ-τοκοφερόλες περιέχονται μόνο σε ίχνη (Ανδρικόπουλος και συν., 1989). Οι συγκεντρώσεις των τοκοφερολών διαφέρουν τόσο ανάμεσα στις διάφορες ποιοτικές κατηγορίες ελαιολάδου, όσο και ανάμεσα στα δείγματα ίδιας ποιότητας. Όσον αφορά το παρθένο ελαιολάδο, η συγκέντρωση της α-τοκοφερόλης ποικίλει σε δείγματα διαφρετικής προέλευσης. Μία πιθανή εξήγηση που δόθηκε είναι ότι η συγκέντρωση της α-τοκοφερόλης επηρεάζεται από την ποικιλία του ελαιοκάρπου αλλά και από τις περιβαλλοντικές συνθήκες (Ανδρικόπουλος και συν., 1989)

ΠΙΝΑΚΑΣ 4. Περιεκτικότητες ορισμένων φυτικών ελαίων σε τοκοφερόλες.

Είδος λαδιού	Τοκοφερόλες (mg/g)			
	α	β+γ	δ	σύνολο
Ελαιολάδο	0,24	ίχνη	ίχνη	0,24
Βαμβακέλαιο	0,56	0,38	ίχνη	0,94
Καλαμποκέλαιο	0,26	0,92	ίχνη	1,18
Σογιέλαιο	0,07	0,78	0,24	1,09
Φυστικέλαιο	0,23	0,31	ίχνη	0,54

Πηγή: Κυριτσάκης (1988)

Παρόλο που το ελαιολάδο, όπως έχει αναφερθεί, έχει τη μικρότερη περιεκτικότητα σε βιταμίνη E, σε σχέση με τα υπόλοιπα φυτικά έλαια, ωστόσο, διαθέτει τον υψηλότερο βιολογικό δείκτη. Με τον όρο "βιολογικός δείκτης" εννοείται ο λόγος της βιταμίνης E προς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα.

Σύμφωνα με τις συνιστώμενες, αναθεωρημένες το 2001 διαιτητικές προσλήψεις (DRI), οι ενήλικες θα πρέπει να λαμβάνουν 15 mg βιταμίνης E (ή α- τοκοφερόλης) ημερησίως (Krause's, 2005). Οι καπνιστές και οι αλκοολικοί έχουν μεγαλύτερες ανάγκες για βιταμίνη E, όπως και οι ηλικιωμένοι.

5.4.2.1. Η σημασία των τοκοφερολών του ελαιολάδου στην ανθρώπινη υγεία

Η βιταμίνη Ε αποτελεί σημαντικό φυσικό αντιοξειδωτικό των ελαίων, αφού αναστέλλει την οξείδωση των λιπαρών ουσιών τους (τριγλυκερίδια). Και προστατεύει το ελαιόλαδο από την υπεροξείδωση και από το μηχανισμό διάδοσης των ελευθέρων ριζών.

Οι τοκοφερόλες φαίνεται ότι έχουν ευεργετική δράση στην υγεία του ανθρώπου. Οι περιπτώσεις που έχουν μελετηθεί περισσότερο, είναι οι εξής:

➤ Προστασία από στεφανιαία νόσο.

Οι οξειδωτικές βλάβες θεωρείται ότι διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στην ανάπτυξη στεφανιαίων καρδιακών νοσημάτων (CHD) και καρκίνου.

Οι Carmena et al (1966) εξέτασαν την επίδραση του ελαιολάδου στη λιποπρωτεΐνη χαμηλής πυκνότητας (LDL), της οποίας οι αυξημένες συγκεντρώσεις σχετίζονται με τη στεφανιαία νόσο και παρατηρήθηκε ότι η βιταμίνη Ε, παρουσιάζει σημαντική αντιοξειδωτική δράση, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και από δύο μελέτες των Choudhury et al. το 1995 και το 1997.

Γενικά τα αποτελέσματα των ερευνών πρόληψης, δείχνουν ότι η βιταμίνη Ε μπορεί να ασκήσει ευεργετικά αποτελέσματα, όσον αφορά τις καρδιαγγειακές παθήσεις μέσα από διάφορους μηχανισμούς. Εντούτοις, καθώς αυτές οι μελέτες πραγματοποιήθηκαν με συμπληρώματα υψηλών - δόσεων βιταμίνης Ε, παραμένει να ερευνηθεί εάν τα ίδια αποτελέσματα, μπορούν να ληφθούν με την πρόσληψη βιταμίνης Ε μέσα από τρόφιμα, όπως το ελαιόλαδο.

➤ **Προστασία από τη νόσο Πάρκινσον.**

Το ευεργετικό αποτέλεσμα φαίνεται ότι επιτυγχάνεται με τις συνήθεις ποσότητες της βιταμίνης που περιέχονται στα τρόφιμα. (www.medlook.net/article.asp?item_id=396).

➤ **Πρόληψη του καρκίνου της ουροδόχου κύστεως.**

Σε έρευνα που έγινε στο Τέξας συμπεριλήφθηκαν 1000 άτομα και εξετάστηκε η ποσότητα βιταμίνης Ε που ελάμβαναν από τη διατροφή τους. Επίσης λήφθηκε υπ' όψη και η ποσότητα βιταμίνης Ε που έπαιρναν από φαρμακευτικά σκευάσματα. Ο στόχος της έρευνας ήταν να μελετηθεί η σχέση μεταξύ της πρόσληψης της βιταμίνης Ε και του κινδύνου προσβολής από τον καρκίνο της ουροδόχου κύστης.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αυτοί που έπαιρναν τη μεγαλύτερη ποσότητα βιταμίνης Ε από τη διατροφή τους είχαν 42% λιγότερο κίνδυνο για καρκίνο της ουροδόχου κύστης. Εκείνοι που είχαν μια διατροφή πλούσια σε βιταμίνη Ε αλλά έπαιρναν και συμπληρώματα της βιταμίνης, είχαν 44% λιγότερο κίνδυνο για να προσβληθούν από τον καρκίνο αυτό.

Επίσης διαπιστώθηκε ότι η α-τοκοφερόλη είναι αυτή που προσφέρει προστασία από τον καρκίνο της ουροδόχου κύστης ενώ η γάμα τοκοφερόλη δεν βρέθηκε να έχει μια τέτοια δράση. Δεν είναι γνωστό με ποιο ακριβώς τρόπο ενεργεί η άλφα τοκοφερόλη για να προλαμβάνει την εμφάνιση καρκίνου. Οι επιστήμονες πιστεύουν ότι πιθανόν με την αντιοξειδωτική της δράση, η βιταμίνη Ε αποτρέπει αλλοιώσεις στο DNA των κυττάρων που οδηγούν σε καρκίνο.

Παρά το γεγονός ότι η βιταμίνη Ε μπορεί να λαμβάνεται δια μέσου φαρμακευτικών σκευασμάτων, φαίνεται ότι η πρόσληψη της δια μέσου των τροφίμων που είναι πλούσια σε αυτήν, είναι περισσότερο αποτελεσματική για την πρόληψη εναντίον του καρκίνου.

➤ Πρόληψη του καρκίνου του προστάτη.

Σε μια επιδημιολογική έρευνα που συμπεριέλαβε 29.133 Φιλανδούς καπνιστές, εξετάστηκε η σχέση μεταξύ της ποσότητας βιταμίνης E στο αίμα και του κινδύνου για καρκίνο του προστάτη. Στην έρευνα αυτή βρέθηκε ότι οι άνδρες που είχαν ψηλότερα επίπεδα άλφα τοκοφερόλης στο αίμα τους, είχαν 53% λιγότερο κίνδυνο να προσβληθούν από καρκίνο του προστάτη. Οι άνδρες με τα ψηλότερα επίπεδα γάμμα τοκοφερόλης είχαν 39% χαμηλότερο κίνδυνο. Και στην έρευνα αυτή, η λήψη συμπληρωμάτων βιταμίνης E διαμέσου χαπιών, αύξανε την προστασία από καρκίνο του προστάτη.

Πρόσφατες έρευνες, που παρουσιάστηκαν στο ετήσιο συνέδριο της Αμερικανικής Εταιρείας για την Έρευνα στον Καρκίνο (American Association for Cancer Research), δείχνουν σημαντικό συσχετισμό μεταξύ της πρόληψης της βιταμίνης E και της πρόσληψης του καρκίνου του προστάτη και της ουροδόχου κύστης.

➤ Τοκοφερόλες και γονιμότητα.

Η βιταμίνη E είναι αντιοξειδωτικό και αυτό σημαίνει ότι προστατεύει από τις οξειδωτικές ουσίες που παράγονται από τους ζωντανούς ιστούς. Οι ελεύθερες ρίζες που προκαλούν την οξείδωση αυτή μπορεί να βλάψουν σοβαρά την δομή των κυτταρικών μεμβρανών, καθώς και το περιεχόμενο των ζωντανών κυττάρων. Η βλάβη αυτή μπορεί να οδηγήσει στο θάνατο των κυττάρων αυτών. Ελεύθερες ρίζες υπεροξειδίου βρίσκονται στο σπέρμα. Υψηλές ποσότητες τέτοιων ελευθέρων ριζών μπορεί να ευθύνονται για υπογονιμότητα.

Η βιταμίνη E βοηθά επίσης στην διατήρηση της ελαστικότητας των κυτταρικών τοιχωμάτων των σπερματοζωαρίων, πράγμα που βοηθά στην κινητικότητα τους και εμποδίζει την συγκόλληση τους. (www.iatronet.gr)

➤ Αναπνευστικά προβλήματα

Τα υψηλά επίπεδα βιταμίνης Ε στο αίμα είναι πιθανό να συνδέονται με την προστασία των πνευμόνων, σύμφωνα με έρευνα επιστημόνων από την Ιατρική Σχολή του Πανεπιστημίου Μπάφαλο της Νέας Υόρκης.

Ο Δρ Χόλγκερ Τζ. Σούνεμαν και οι συνεργάτες του μελέτησαν την πνευμονική λειτουργία σε 1.616 άτομα ηλικίας 35 έως 79 ετών, χωρίς προβλήματα υγείας στο αναπνευστικό σύστημα και τη σύγκριναν με τα επίπεδα της βιταμίνης Ε και της β-κρυπτοξανθίνης, ενός καροτινοειδούς που υπάρχει στα πορτοκάλια.

Τα αποτελέσματα της έρευνας, που δημοσιεύεται στο τεύχος Απριλίου του επιστημονικού περιοδικού American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, έδειξαν ότι τα άτομα με υψηλά επίπεδα βιταμίνης Ε και β-κρυπτοξανθίνης είχαν υγιέστερους πνεύμονες σε σχέση με αυτούς που είχαν χαμηλές συγκεντρώσεις των αντίστοιχων ουσιών στο αίμα τους.

Οι επιστήμονες ανακάλυψαν ότι και άλλες βιταμίνες, όπως η C και η A, πιθανόν να σχετίζονται με καλύτερη πνευμονική λειτουργία, αλλά η παρουσία της Ε έχει σημαντικότερη θετική επίδραση στο αναπνευστικό σύστημα. (www.health.in.gr)

➤ Συμβολή στην μείωση κρίσεων επιληψίας

Έρευνα που εκπονήθηκε στην ιατρική σχολή του Τορόντο στον Καναδά, έδειξε πως η βιταμίνη Ε είναι δυνατόν να μειώσει τις κρίσεις επιληψίας ακόμη και σε ποσοστό που μπορεί να φτάσει το 100%. Η έρευνα περιλάμβανε 12 επιληπτικά παιδιά στα οποία δόθηκαν 400 IU βιταμίνης Ε μαζί με την συνηθισμένη φαρμακευτική αγωγή κατά της επιληψίας. Στα 10 από τα 12 παιδιά σημειώθηκε μείωση των κρίσεων σε ποσοστό 60% κατά μέσο όρο. Έξι από τα δώδεκα παιδιά παρουσίασαν 90-100% μείωση των κρίσεων, ενώ στους εθελοντές που ανήκαν στην ομάδα ελέγχου (στους οποίους χορηγήθηκε μόνο βιταμίνη Ε και καθόλου φαρμακευτική αγωγή), η βελτίωσή τους ήταν αισθητή και οι κρίσεις τους μειώθηκαν κατά 70-100%.

➤ **Άλλες ευεργετικές δράσεις.**

Επιπλέον, υπάρχουν πολλά στοιχεία όσον αφορά τα ευεργετικά αποτελέσματα της βιταμίνης E, στις μεταβολικές διαδικασίες που σχετίζονται με διάφορες άλλες ασθένειες. Ο Boscoboinik και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι η α-τοκοφερόλη σε φυσιολογικές συγκεντρώσεις παρεμπόδισε τον πολλαπλασιασμό των αγγειακών κυττάρων των λείων μυϊκών ινών, μια διαδικασία που σχετίζεται με το σχηματισμό ενδιάμεσης αρτηριοσκληρυντικής βλάβης. Μια άλλη ομάδα, παρατήρησε μείωση στην απελευθέρωση των δραστικών μορφών οξυγόνου, στην υπεροξειδωση των λιπιδίων, στην έκκριση ιντερλευκίνης -1β-, και στη προσκόλληση των ενδοθηλιακών κυττάρων στα μονοκύτταρα, σε υγιείς ανθρώπους, μετά από χορήγηση 800 mg/ημέρα βιταμίνης E, επί οκτώ εβδομάδες. Επίσης βρέθηκε, ότι η συσσώρευση των αιμοπεταλίων εμποδίζεται από τη λήψη 268 έως 804 mg α-τοκοφερόλης/ημέρα. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά, φαίνεται ότι τα οφέλη που παρατηρούνται δεν συσχετίζονται με τις αντιοξειδωτικές ιδιότητες της βιταμίνης E, αλλά μάλλον, με το γεγονός ότι η α-τοκοφερόλη ασκεί άμεση επίδραση στην έκφραση των γονιδίων, σχετικά με τα μόρια προσκόλλησης, ή στη δραστηριότητα ενζύμων όπως η 5-λιποξυγενάση ή στην πρωτεϊνική κίνηση C.

5.4.3. Φαινολικές ενώσεις

Άλλη κατηγορία φυσικών αντιοξειδωτικών που συναντώνται στο ελαιόλαδο και μάλιστα σε σημαντική ποσότητα είναι οι φαινόλες, οι οποίες προέρχονται από τον καρπό και τα φύλλα της ελιάς. Πρώτος ο Cuess το 1948 διαπίστωσε την παρουσία των φαινολικών ουσιών στον καρπό της ελιάς.

Με τον όρο πολυφαινόλες χαρακτηρίζεται μια μεγάλη ετερογενής ομάδα ενώσεων με κοινό χαρακτηριστικό ότι φέρουν ένα ή περισσότερα υδροξύλια συνδεδεμένα απ' ευθείας σε ένα ή περισσότερους αρωματικούς ή και ετεροκυκλικούς πυρήνες. Οι πολυφαινόλες που παράγονται ως προϊόντα του δευτερογενούς μεταβολισμού των φυτών, συναντώνται στην φύση συνδεδεμένες με υδατάνθρακες μέσω των υδροξυλίων τους. Τα συζευγμένα σάκχαρα μπορεί να είναι

μονοσακχαρίτες, δισακχαρίτες, ακόμη και ολιγοσακχαρίτες, με πιο κοινό την γλυκόζη. Άλλα σάκχαρα μπορεί να είναι: γλυκόζη, ξυλόζη, ραμνόζη, αραβινόζη, γλυκουρονικά, γαλακτορουνικά οξέα κλπ. Τα φαινολικά συστατικά είναι ευρύτατα διαδεδομένα στο φυτικό βασίλειο και συνεισφέρουν ποσοτικά και ποιοτικά με διάφορους τρόπους στα βοτανικά είδη, τα αυτοφυή και τα καλλιεργούμενα. Δρουν ως ρυθμιστές στην αύξηση και στην διέγερση της φωτοσύνθεσης και των άλλων φυσιολογικών μηχανισμών ενδιάμεσα ή ρυθμιστές της διαδικασίας οξειδαναγωγής ως συστατικά των μεμβρανών. Είναι ήδη γνωστή η σχέση ανάμεσα στις φαινολικές ουσίες και στην αντίσταση των φυτών στις ασθένειες. Γενικά είναι γεγονός ότι στα φθαρμένα κύτταρα παρατηρήθηκε μια ανώμαλη συγκέντρωση πολυφαινολών και τανίνης, όπως επίσης και μια ανωμαλία του μεταβολισμού στα άρρωστα φυτά. (Βεκιάρη, 2001).

Ο χαρακτηρισμός των φαινολικών ουσιών του ελαιολάδου ως "πολυφαινόλες" είναι συμβατικός γιατί δεν είναι όλες πολύ-υδροξύ-παράγωγα.

Οι κυριότερες από τις φαινόλες που συναντώνται στο ελαιόλαδο είναι η τυροσόλη και η υδροξύ-τυροσόλη. Η τελευταία μάλιστα παρουσιάζει αξιόλογη αντιοξειδωτική δράση (Puerta et al. 2001, Deiana et al. 1999b).

Άλλες φαινολικές ενώσεις που αναφέρονται στη σύσταση του ελαιολάδου είναι το καφεϊκό οξύ, το γαλλικό οξύ, το βανιλικό οξύ, το συριγικό οξύ, κουμαρικό οξύ, το πρωτοκατεχικό οξύ, το σιναπικό οξύ, το p-υδροξυβενζοϊκό οξύ, το p-υδροξυφαινυλοξικό οξύ και το ομοβανιλικό οξύ. Το σιναμικό, το ελενολικό, το σικιμικό και το κινονικό οξύ, αναφέρονται ως φαινόλες του ελαιολάδου, αν και έχουν διαφορετική δομή αφού απουσιάζει η φαινολική ομάδα ή ακόμα και ο αρωματικός δακτύλιος (Boskou, 1996)

Το μη-γλυκεριδικό κλάσμα του παρθένου ελαιολάδου, το οποίο λαμβάνεται από την πρώτη επεξεργασία των ώριμων καρπών του, είναι πλούσιο σε ενώσεις με αντιοξειδωτικές ιδιότητες, όπως οι πολυφαινόλες. Η ποσότητα του πολυφαινολικού κλάσματος μπορεί να ανέρχεται σε πάνω από 800 mg/lit και εξαρτάται από ποικίλες συνθήκες, όπως το κλίμα, το βαθμό ωρίμανσης των καρπών και τη μεταχείριση τους.

Οι φαινολικές ενώσεις που βρίσκονται στο παρθένο ελαιόλαδο, ανήκουν στην κατηγορία των πολικών συστατικών του ελαίου όμως, κατά ένα ποσοστό θα μπορούσαν να εντοπιστούν και στα μη πολικά συστατικά. Εμποδίζουν την αυτό-οξείδωσή, αποτελούν τη βάση της εξαιρετικής του θερμικής σταθερότητας και συνεισφέρουν στο χαρακτηριστικό άρωμα και τη γεύση του. Ο καρπός της ελιάς περιέχει φαινολικές ενώσεις, οι οποίες είναι κυρίως υδατοδιαλυτές. Σε αντίθεση με τα άλλα φυτικά έλαια, το παρθένο ελαιόλαδο

λαμβάνεται με φυσική πίεση από όλον τον καρπό και γι' αυτό διατηρούνται οι φαινολικές ουσίες του. Το εξευγενισμένο ελαιόλαδο δεν περιέχει φαινόλες, επειδή αυτές ως πολικά, κυρίως, συστατικά παρασύρονται σχεδόν ολοκληρωτικά από τα υδατικά διαλύματα του εξευγενισμού.

Οι πολυφαινόλες αποτελούν ισχυρές αντιοξειδωτικές ουσίες, συμπέρασμα που έχει εξαχθεί από πλήθος επιστημονικών ερευνών και πολλών πειραμάτων *in vivo* και *in vitro*. Η προστατευτική δράση των πολυφαινολών αποδίδεται στην αντιοξειδωτική δράση τους ως δεσμευτές των ελευθέρων ριζών ή ως αποδομητές των αλυσωτών οξειδωτικών αντιδράσεων. Αυτό ισχύει κυρίως για όσες έχουν ορθο- διφαινολική-κατεχολική σύνταξη στο μόριο τους. Η αντιοξειδωτική δράση τους εκδηλώνεται με την προστασία της LDL από οξείδωση καθώς και με την προστασία του επιθηλιακού ιστού από οξειδωτικούς παράγοντες, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι πιθανότητες σχηματισμού αθηρωματικής πλάκας και επομένως ο κίνδυνος για καρδιοπάθειες. (Ανδρικόπουλος, 2002). Παρόλα αυτά η το ερευνητικό πεδίο έχει ακόμα τεράστια περιθώρια, μιας και πολλά ερωτήματα παραμένουν αναπάντητα, ιδιαίτερα στην *in vivo* έρευνα η οποία είναι μεν εκτενής αλλά κυρίως περιορίζεται σε πειράματα με πειραματόζωα και όχι σε πειράματα με ανθρώπους. Ενδεικτικά αναφέρεται η άποψη ότι μια ημερήσια δόση 10-20mg πολυφαινολών σε μακροχρόνια βάση είναι κατάλληλη για πρόληψη καρδιοπαθειών. Αυτό αποκτά ιδιαίτερη σημασία για την Ελλάδα όπου τουλάχιστον το 50% της παραπάνω πρόσληψης προέρχεται από την κατανάλωση ελαιολάδου.(Ανδρικόπουλος, 2002).

Η μεσογειακή διαίτα εξασφαλίζει μια υψηλή πρόσληψη πολυφαινολικών αντιοξειδωτικών, δίνοντας έμφασή στην κατανάλωση φρούτων και λαχανικών.(Τριχόπουλος κ.α., 2000, Τριχοπούλου, 2000).

Η παραδοσιακή ελληνική διαίτα, μια παραλλαγή της μεσογειακής διαίτας έχει θεωρηθεί από πολλούς επιστήμονες ως ένα διατροφικό πρότυπο για την προώθηση της υγείας (Hassapidou and Bairaktari, 2001). Βασικό χαρακτηριστικό της Μεσογειακής διατροφής, είναι η υψηλή της περιεκτικότητα σε τρόφιμα φυτικής προέλευσης και η μεγάλη κατανάλωση ελαιολάδου το οποίο αποτελεί την κύρια πηγή λίπους.

Η μεσογειακή διαίτα φαίνεται να είναι χημειοπροστατευτική έναντι του καρκίνου και να μειώνει την θνησιμότητα από στεφανιαία καρδιακή νόσο (Visioli and Galli, 2001). Στην Ευρώπη, η θνησιμότητα από καρκίνο του μαστού και του παχέος εντέρου είναι σημαντικά χαμηλότερη σε χώρες όπου η κατανάλωση

ελαιολάδου είναι υψηλή, όπως στην Ελλάδα, στην Ιταλία και στην Ισπανία, συγκριτικά με εκείνες όπου η κατανάλωση είναι χαμηλή, όπως η Δανία και η Αγγλία. Κατά μέσον όρο, οι απλές φαινόλες υπολογίζονται σε 4,2 mg/100g στο έξτρα παρθένο ελαιόλαδο και σε 0,47 mg/100g στο ραφινρισμένο. Επιπλέον, το ελαιόλαδο περιέχει σεκοϊριδοειδή (secoiridoids), όπως η ολευροπαΐνη και η λιγστροσίδη (ligstroside) (2,8 mg/100g στο παρθένο και 0,93 mg/100g στο ραφινρισμένο ελαιόλαδο, αντίστοιχα), ή πιο σύνθετα μόρια όπως οι λιγνάνες (4,15 mg/100g στο παρθένο και 0,73 mg/100g στο ραφινρισμένο ελαιόλαδο, αντίστοιχα) και φλαβονοειδή, π.χ. απιγενίνη (apigenin) ή λουτεολίνη.

5.4.3.1. Παράγοντες που επηρεάζουν την συγκέντρωση των πολυφαινολών στο ελαιόλαδο

1. Ο τρόπος διαχωρισμού του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο, φαίνεται ότι επηρεάζει την ολική περιεκτικότητα του ελαίου σε φαινόλες. Τα έλαια που προήλθαν από πίεση περιέχουν λιγότερες πολυφαινόλες, σε σχέση με εκείνα που προήλθαν από τη χρήση διαλυτών. Η χρήση συνεχούς φυγοκεντρικού συστήματος, φαίνεται ότι έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας πολυφαινολών σε σχέση με άλλα συστήματα, όπως πίεση και απόσταξη (percolation). Ελαιόλαδα που είχαν εξαχθεί με μηχανικά μέσα παρουσίασαν μικρότερη αντοχή στην οξείδωση από ότι ελαιόλαδα που η εξαγωγή τους είχε γίνει με τη χρήση διαλύτη (μείγμα χλωροφορμίου-μεθανόλης), εξαιτίας του μεγαλύτερου ποσοστού πολυφαινολών που περιέχουν τα τελευταία. Συγκεκριμένα αυτά που είχαν παραληφθεί με πίεση περιείχαν 50-157ppm πολυφαινόλες ενώ αυτά με εκχύλιση 321-574ppm. Ελαιόλαδο που παραλήφθηκε με φυγοκέντρηση περιείχε 120ppm φαινολών (Kiritsakis and Dugan, 1985).

Στη διάρκεια της εξαγωγής του ελαιολάδου έχει μελετηθεί η συγκέντρωση των πολυφαινολών κάτω από την επίδραση των μεταβλητών θερμοκρασία, χρόνο μάλαξης και λεπτότητα άλεσης με τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- 1) μια λεπτότερη μάλαξη ευνοεί την αύξηση των ολικών φαινολικών συστατικών στο ελαιόλαδο.
- 2) υπάρχει μια αντίστροφη σχέση συσχέτισης ανάμεσα στην συγκέντρωση πολυφαινολών και τη διάρκεια μάλαξης που οφείλεται μάλλον στη δράση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και άλλων φαινολοξειδωσών που καταλύουν την οξείδωση των φαινολών σε κινόνες και μετά σε πολυμερή.
- 3) μια θερμοκρασία πιο υψηλή (από 18° σε 30°C) κατά την διαδικασία επεξεργασίας ευνοεί την διάλυση μερικών φαινολικών συστατικών που βρίσκονται στη πάστα και δημιουργεί στη συνέχεια εμπλουτισμό στις πολυφαινόλες του ελαιολάδου.

Τα τελευταία χρόνια ένα νέο είδος διαχωριστήρα έχει κυκλοφορήσει στο εμπόριο, το λεγόμενο δύο φάσεων φυγοκεντρικό ή οικολογικό σύστημα. Αυτό δεν απαιτεί την προσθήκη νερού και χωρίζει την ελαιόμαζα σε δύο μέρη: το ελαιόλαδο και την πούλπα, έτσι ώστε τα προβληματικά απόνερα περιορίζονται και με αυτόν τον τρόπο το φυσικό νερό των ελίων παραμένει στη πάστα και έτσι ένα μεγαλύτερο ποσοστό πολυφαινολών μεταφέρονται στο ελαιόλαδο. Τα έλαια τα οποία παρήχθησαν με το διφασικό σύστημα, έχουν σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις φαινολικών συστατικών και συνεπώς μια αυξημένη σταθερότητα στην αυτοοξείδωση. (Βεκιάρη, 2001).

2. Ο βαθμός ωριμότητας των ελίων κατά την διάρκεια της συγκομιδής. Κατά την ωρίμανση των ελαιοκάρπων ή κατά την επεξεργασία τους, χημικές και ενζυμικές διεργασίες έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ελεύθερων φαινολών. Οι συγκεντρώσεις της υδροξυτυροσόλης, της τυροσόλης, και της λουτεολίνης αυξάνονται καθώς αυξάνεται η ωριμότητα των καρπών, ενώ, αντίθετα, το συνολικό ποσό των φαινολικών ενώσεων και της α-τοκοφερόλης μειώνεται όσο αυξάνεται η ωριμότητα των καρπών. Έτσι, κατά τους Cinquanta et al. η πάροδος της ηλικίας των ελαίων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αναλογίας τυροσόλης προς ολικές πολυφαινολές. (Montedoro et al, 1978).

Η επιρροή των τεχνολογικών διαδικασιών και του επίπεδου ωρίμανσης των ελιών στο φαινολικό περιεχόμενο του παρθένου ελαιολάδου φαίνεται διαγραμματικά παρακάτω ως αποτέλεσμα έρευνας που αφορά την εξάρτηση του ποσοστού πολυφαινολών από τους δύο προαναφερθέντες παράγοντες.

Ταξινόμηση δειγμάτων

Ομάδα Α= πράσινες ελιές και φυγοκέντρωση 2 φάσεων

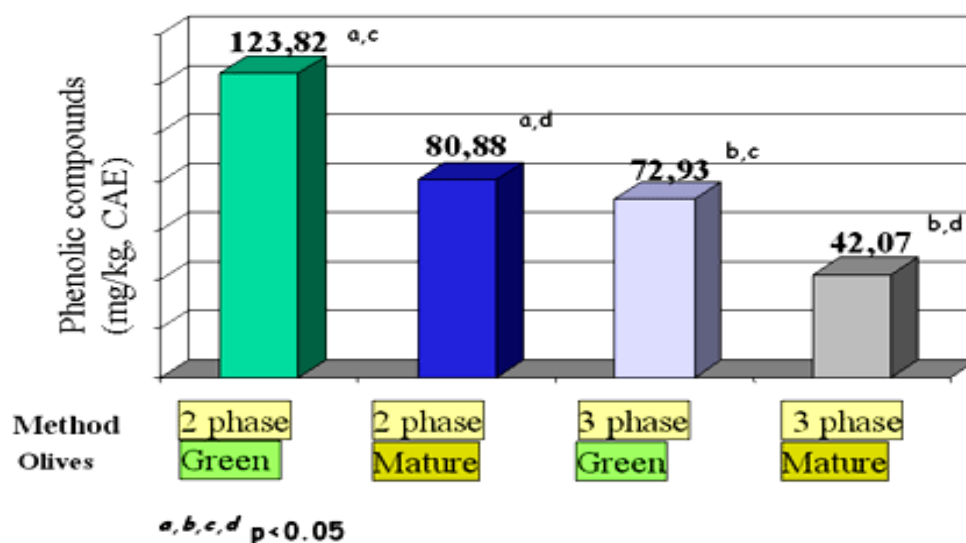
Ομάδα Β= ώριμες ελιές και φυγοκέντρωση 2 φάσεων

Ομάδα Γ= πράσινες ελιές και φυγοκέντρωση 3 φάσεων

Ομάδα Δ= ώριμες ελιές και φυγοκέντρωση 3 φάσεων

Μέθοδος Φυγοκέντρωσης	Επίπεδο ωριμότητας	
	Πράσινες ελιές	Ώριμες ελιές
Σύστημα με 2 φάσεις	A	B
Σύστημα με 3 φάσεις	C	D

Παρθένο ελαιόλαδο με φαινολικό περιεχόμενο



<http://www.kepka.org/euroolive/Grk/u004c.htm>

Όπως γίνεται σαφές από το διάγραμμα, το μεγαλύτερο φαινολικό περιεχόμενο εμφανίζεται στην περίπτωση όπου οι ελιές ήταν πράσινες (άγουρες) και υπέστησαν φυγοκέντρηση 2 φάσεων (123,82mg/kg CAE). Σταδιακά μειώνεται στην ομάδα Β σε 80,88mg/kg CAE, στη συνέχεια στην ομάδα C σε 72,93mg/kg CAE και τελικά καταλήγει στην ομάδα D που εκπροσωπεί τις ώριμες ελιές που υπέστησαν φυγοκέντρηση 3 φάσεων, με φαινολικό περιεχόμενο ίσο περίπου με το 1/3 της ομάδας Α.

3. Οι κλιματολογικές συνθήκες φαίνεται επίσης ότι επηρεάζουν την συγκέντρωση φαινολικών ενώσεων στο ελαιόλαδο (Montedoro et al, 1978).

4. Η ποικιλία του ελαιοκάρπου (Montedoro et al, 1978).

5. Το αρδευτικό καθεστώς κατά την καλλιέργεια των ελαιόδεντρων Έχει βρεθεί πως όταν αυξάνεται ο όγκος του νερού που δέχονται τα ελαιόδεντρα πριν τη συλλογή του καρπού σε ποσοστό μεγαλύτερο από 66% της εξατμισοδιαπνοής (Etc, crop evapotranspiration), να μειώνεται η συγκέντρωση του εξαγόμενου ελαιόλαδου σε πολυφαινόλες και έτσι παρόλο που αυτό έχει καλύτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά δηλαδή καλύτερη γεύση, καλύτερο χρώμα, λιγότερη πίκρα κτλ, υστερεί σε φαινολικά συστατικά (Patumi *et al.* 2002).

5.4.3.2. Σημασία των φαινολικών ενώσεων του ελαιολάδου στην ανθρώπινη υγεία

➤ Αντιφλεγμονώδης δράση.

Εκτός από τα αντιοξειδωτικά τους αποτελέσματα, οι φαινολικές ενώσεις του παρθένου ελαιολάδου ασκούν σημαντική αντιφλεγμονώδη δράση. Η αντιφλεγμονώδης δράση των φαινολών και ιδιαίτερα της υδροξυτυροσόλης και της ολεωρωπαίνης αναφέρεται σε πειράματα *in vitro*. Οι Manna *et al.* (1985) παρουσίασαν τις πρώτες ενδείξεις ότι η υδροξυτυροσόλη μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο κατά των μεταβολικών προϊόντων του ενεργού οξυγόνου (reactive oxygen metabolite) που προέρχονται από οξειδωτική βλάβη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ελαιόλαδο, εξαιτίας της υδροξυτυροσόλης, θα μπορούσε να έχει προστατευτική επίδραση κατά εκείνων των εντερικών παθολογιών, που η αιτιολογία τους σχετίζεται με βλάβες των διαμέσων μεταβολικών προϊόντων του ενεργού οξυγόνου, ιδιαίτερα εκείνων των ασθενειών που χαρακτηρίζονται από μεταβολές της διαπερατότητας του επιθηλίου, όπως είναι οι φλεγμονώδεις γαστρεντερικές ασθένειες.

Οι πολυφαινόλες αναστέλλουν τη σύνθεση παραγώγων του αραχιδονικού οξέος (που σχηματίζονται στους ιστούς κατά την αναφυλακτική αντίδραση) και παρουσιάζουν αξιοσημείωτη αντιφλεγμονώδη δράση. Μελέτες απέδειξαν την αναστολή φλεγμονώδους αντίδρασης σε υπεριώδη Α και Β ακτινοβολία και σημαντική μείωση της κινητοποίησης των ουδετερόφιλων, που εκδηλώνεται κατά την εξέλιξη της φλεγμονής (www.natmed.gr)

➤ **Καρδιαγγειακά νοσήματα και αρτηριοσκλήρυνση.**

Η στεφανιαία καρδιοπάθεια, στις μέρες μας αποτελεί μία από της κυριότερες αιτίες θανάτου παγκοσμίως. Είναι μια νόσος που αφορά στο σύστημα των αγγείων που παρέχουν αίμα στο μυοκάρδιο και πιο συγκεκριμένα οφείλεται στην στένωση των αρτηριών αυτών. Η αιτία που οδηγεί στη στένωση των αρτηριών είναι η αρτηριοσκλήρυνση, που αποτελεί μια σύνθετη διαταραχή στην παθογένεια της οποίας συμμετέχουν πολλοί παράγοντες κινδύνου όπως το κάπνισμα, η υπέρταση, το φύλο, η ηλικία, η παχυσαρκία κ.α..

Οι φαινόλες έχουν αντιφλεγμονώδεις, αντιοξειδωτικές και αντιπηκτικές ιδιότητες, και θεωρείται ότι είναι υπεύθυνες σε κάποιο βαθμό για τις ευεργετικές για την υγεία επιδράσεις της Μεσογειακής διατροφής. Η συνεργιστική δράση των παραγόντων αυτών, είναι αποτελεσματική κατά των καρδιακών παθήσεων και προφυλάσσει από την αρτηριοσκλήρυνση. Το παρθένο ελαιόλαδο και το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο, είναι πλουσιότερα σε φαινολικές ενώσεις. Για το λόγο αυτό είναι καλύτερα για το καρδιαγγειακό σύστημα.

Σε έρευνα που έγινε στην Ισπανία από γιατρούς εξετάστηκε η σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων στο ελαιόλαδο και του αγγειακού συστήματος. Σε 21 εθελοντές με ψηλά επίπεδα χοληστερόλης χορήγησαν ελαιόλαδο με ψηλό ή χαμηλό περιεχόμενο σε φαινόλες. Στη συνέχεια εξέτασαν την επίδραση της εν λόγω χορήγησης στη λειτουργία των αγγείων. Επίσης μέτρησαν το τι συνέβαινε με τη συγκέντρωση ορισμένων ουσιών στο αίμα που έχουν σχέση με τη διασταλτικότητα των αγγείων.

Οι συμμετέχοντες στην έρευνα, υποβλήθηκαν διαδοχικά σε ελαιόλαδο χαμηλού και μετά ψηλού περιεχομένου σε φαινόλες, δηλαδή η μόνη μεταβλητή ήταν η συγκέντρωση σε φαινόλες στο ελαιόλαδο.

Για πρώτη φορά οι Ισπανοί γιατροί, τεκμηρίωσαν ότι η κατανάλωση ελαιόλαδου, πλούσιου σε φαινολικές ενώσεις, βελτιώνει άμεσα την αντιδραστική υπεραιμία μετά από ισχαιμία των μικρών αιμοφόρων αγγείων.

Αυτό σημαίνει ότι μετά από ένα φαγητό που περιλαμβάνει ελαιόλαδο πλούσιο σε φαινόλες, το αίμα κυκλοφορά καλύτερα στα αγγεία.

Το τεστ της αντιδραστικής υπεραιμίας μετά από ισχαιμία, που χρησιμοποιήθηκε στην εν λόγω έρευνα, είναι ένας καλός δείκτης της κατάστασης του αγγειακού συστήματος. Η φτωχή αντίδραση στο τεστ αυτό, είναι ένα προειδοποιητικό σημείο για πρόβλημα στο καρδιαγγειακό σύστημα.

➤ **Καρκίνος του παχέος εντέρου**

Ερευνητές από το Πανεπιστήμιο του Ούλστερ, στην Βόρειο Ιρλανδία, ανακάλυψαν ότι οι φαινόλες, μπορεί να προστατεύουν από την ανάπτυξη καρκίνου του παχέος εντέρου.

Στη σχετική μελέτη, που δημοσιεύθηκε στην «Διεθνή Επιθεώρηση Καρκίνου», οι ερευνητές χρησιμοποίησαν κύτταρα στο εργαστήριο, διαπιστώνοντας ότι οι φαινόλες τα προστατεύουν από τις γενετικές βλάβες.

Επειδή το παχύ έντερο είναι ένα όργανο που κατ' εξοχήν πιστεύεται ότι ωφελείται από το ελαιόλαδο, οι ερευνητές μελέτησαν τις πιθανές αντικαρκινικές ιδιότητες των φαινολών ελαιολάδου σε καλλιεργημένες κυτταρικές σειρές που χρησιμοποιούνται ευρέως ως μοντέλα για τις μελέτες με θέμα τον καρκίνο του παχέος εντέρου. Η έκθεση επί 24 ώρες μίας καρκινικής κυτταρικής σειράς σε υψηλές συγκεντρώσεις φαινολών, προστατεύσε τα κύτταρα από τις γενετικές βλάβες, ενώ η έκθεση επί 48 ώρες έδειξε ότι οι φαινόλες ενδέχεται να δρουν ανασταλτικά στην εξέλιξη της καρκινογένεσης.

Οι ερευνητές παρατήρησαν επίσης σημαντική μείωση στην επιθετικότητα των καρκινικών κυττάρων, με την προσθήκη των φαινολών. «Η μελέτη μας έδειξε ότι τα εκχυλίσματα φαινολών από παρθένο ελαιόλαδο είναι ικανά να καταστείλουν διάφορα στάδια της καρκινογένεσης στο εργαστήριο», έγραψαν οι ερευνητές. «Το επόμενο βήμα είναι να αξιολογηθούν αυτές οι επιδράσεις σε ζωικά μοντέλα» (www.medlook.gr)

➤ **Άλλες δράσεις.**

Οι Petroni et al. ανέφεραν ότι η υδροξυτυροσώλη εμποδίζει το σχηματισμό του λευκοτριένιου B₄ και τη συγκόλληση των αιμοπεταλίων, κατά τρόπο ανάλογο της δόσης χορήγησης. Οι de la Puerta R et al. διαπίστωσαν ότι όχι μόνο η υδροξυτυροσώλη, αλλά η τυροσώλη, η ολεωρωπαίνη και το καφεϊκό οξύ εμποδίζουν το σχηματισμό του λευκοτριένιου B₄, μέσω της μείωσης της δραστηριότητας του καταλυτικού ενζύμου 5-λιποξυγενάση. Αυτό το ένζυμο, αναφέρθηκε, ότι επίσης περιορίζεται από το εκχύλισμα του καρπού της ελιάς, και οι ουσίες που βρέθηκαν ως αρμόδιες για το αποτέλεσμα αυτό, ήταν η DHPE, η ολεωρωπαίνη και το καφεϊκό οξύ. Μία άλλη ενδιαφέρουσα και ενδεχομένως ευεργετική επίπτωση των φαινολών ελαιολάδου, στην υγεία έχει αναφερθεί από τους Petroni et al. Πιθανώς μέσω της ανασταλτικής επίδρασης του DHPE στην 5-λιποξυγενάση, αλλά και σε μικρότερη έκταση, της ολεωρωπαίνης, της λουτεολίνης, της απιγενίνης και της κερκετίνης, εμποδίζεται η συσσώρευση των αιμοπεταλίων, ο σχηματισμός της θρομβοξανής B₂ (TXB₂) από διεγερμένα αιμοπετάλια και η συσσώρευση της TXB₂ και του 12-υδροξυ-εικοσατετρανοϊκού οξέος (12-HETE) στο πλάσμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΚΩΔΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

6.1. Γενικά

Κατά τη διάρκεια των πειραματικών διεργασιών επεξεργάστηκαν και κατόπιν αναλύθηκαν είκοσι δύο δείγματα ελαιολάδου. Τα δείγματα αυτά προέρχονταν από πέντε διαφορετικούς ελαιώνες, τεσσάρων διαφορετικών περιοχών της Μεσσηνίας. Οι περιοχές αυτές είναι οι εξής :

1. Στέρνα
2. Πήδημα
3. Πεταλίδι
4. Μάνη
5. Ρωμανός

Από κάθε περιοχή συλλέχτηκαν δείγματα από ένα ελαιώνα (συμβατικό ελαιόλαδο), εκτός από την περιοχή της Μάνης από την οποία συλλέχτηκαν δείγματα από δύο ελαιώνες : από τον έναν παράγεται συμβατικό ελαιόλαδο, ενώ από τον άλλο ελαιόλαδο βιολογικής καλλιέργειας. Ο αριθμός των δειγμάτων από κάθε περιοχή ποικίλει επίσης. Συγκεκριμένα:

1. Στέρνα (4 δείγματα)
2. Πήδημα (5 δείγματα)
3. Πεταλίδι (4 δείγματα)
4. Μάνη
 - i. Συμβατικό ελαιόλαδο (4 δείγματα)
 - ii. Βιολογικό ελαιόλαδο (4 δείγματα)
5. Ρωμανού (1 δείγμα)

Προς δική μας διευκόλυνση, τα δείγματα αυτά κωδικοποιήθηκαν λαμβάνοντας υπόψη τις παρακάτω παραμέτρους :

1. περιοχή ελαιώνα από τον οποίο προήλθε το ελαιόλαδο π.χ ΣΤ για την περιοχή της Στέρνας, ΜΒ για βιολογικό ελαιόλαδο Μάνης κλπ.
2. αριθμός δείγματος του κάθε ελαιώνα π.χ ΣΤ1 για το πρώτο από την Στέρνα, ΣΤ2 για το δεύτερο από την Στέρνα κλπ.
3. ημερομηνία συλλογής ελαιοκάρπου π.χ ΣΤ5-23/1/03, ΜΒ1-18/11/02 κλπ. (η δειγματοληψία έγινε σε προκαθορισμένους χρόνους και αφορούσε στο έτος 2002- 2003).

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται ο τρόπος με τον οποίο κωδικοποιήθηκαν τα δείγματα.

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΚΩΔΙΚΟΣ
ΣΤέρνα	1	18/11/2002	ΣΤ1
ΣΤέρνα	3	23/12/2002	ΣΤ3
ΣΤέρνα	4	08/01/2003	ΣΤ4
ΣΤέρνα	5	23/01/2003	ΣΤ5
ΠΗδημα	1	18/11/2002	ΠΗ1
ΠΗδημα	2	07/12/2002	ΠΗ2
ΠΗδημα	3	23/12/2002	ΠΗ3
ΠΗδημα	4	08/01/2003	ΠΗ4
ΠΗδημα	5	23/01/2003	ΠΗ5
ΠΕταλίδι	1	18/11/2002	ΠΕ1
ΠΕταλίδι	2	07/12/2002	ΠΕ2
ΠΕταλίδι	3	23/12/2002	ΠΕ3
ΠΕταλίδι	4	08/01/2003	ΠΕ4
Μάνης Βιολογικό	1	18/11/2002	ΜΒ1
Μάνης Βιολογικό	2	07/12/2002	ΜΒ2
Μάνης Βιολογικό	3	23/12/2002	ΜΒ3
Μάνης Βιολογικό	4	08/01/2003	ΜΒ5
Μάνης Συμβατικό	1	18/11/2002	ΜΣ1

Μάνης Συμβατικό	2	07/12/2002	ΜΣ2
Μάνης Συμβατικό	3	23/12/2002	ΜΣ3
Μάνης Συμβατικό	4	08/01/2003	ΜΣ4
Ρωμανού	1	18/11/2002	Ρωμανού

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

7.1.Γενικά

Τα δείγματα που έφτασαν στο εργαστήριο, αφού κωδικοποιήθηκαν, σύμφωνα με τα ανωτέρω, αποθηκεύτηκαν σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (- 40⁰C).

Η πειραματική διαδικασία που ακολούθησε, αφορούσε τόσο στον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό των πολυφαινολών όσο και στον ποσοτικό προσδιορισμό των τοκοφερολών των δειγμάτων.

Όλες οι αναλύσεις έγιναν εις διπλούν.

Αναλυτικότερα, το πειραματικό μέρος αποτελείτο από τέσσερα σκέλη :

1. απομόνωση πολυφαινολών από τα δείγματα ελαιολάδου
2. ποσοτικός προσδιορισμός των ολικών πολυφαινολών που προέκυψαν (μέθοδος Folin-Ciocalteau)
3. ποιοτική ανάλυση και προσδιορισμός των επιμέρους πολυφαινολικών συστατικών
4. απομόνωση τοκοφερολών από τα δείγματα ελαιολάδου.
5. ποσοτικός και ποιοτικός προσδιορισμός των τοκοφερολών που προέκυψαν.

Στις επόμενες ενότητες φαίνονται αναλυτικά τα όργανα, τα αντιδραστήρια, η αρχή και η πορεία βήμα προς βήμα της κάθε μεθόδου.

7.2. Απομόνωση των πολυφαινολών από τα δείγματα ελαιολάδου

7.2.1. Αντιδραστήρια- Όργανα:

- Μεθανόλη, εξάνιο, ακετονιτρίλιο, μεθανόλη χρωματογραφικής καθαρότητας
- Ζυγός ακριβείας
- Πιπέτες σταθερού όγκου Eppendorf
- Vortex
- Φυγόκεντρος, Hermle z320
- Περιστροφικός εξάτμιστήρας κενού (Speed Vac)

7.2.2. Αναλυτική πορεία:

Τα στάδια πειραματικής διαδικασίας ήταν τα εξής:

1. Ζυγίστηκε το έλαιο(2g) με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων σε δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό καπάκι.
2. Προστέθηκε μεθανόλη(3ml)
3. Το μίγμα ελαίου / διαλύτη αναδεύτηκε σε Vortex για 2λεπτά και κατόπιν τοποθετήθηκε σε φυγόκεντρο (3000rpm) για 10 λεπτά
4. Έγινε παραλαβή της οργανικής φάσεως σε νέο σωληνάκι
5. Τα στάδια 2-4 επαναλήφθηκαν 2 φορές με προσθήκη στο δοκιμαστικό σωλήνα με το έλαιο, εκ νέου, διαλύτη για ποσοτική παραλαβή. Έγιναν δηλαδή επί συνόλου 3 εκχυλίσσεις.
6. Οι οργανικές φάσεις συλλέχθηκαν και ο διαλύτης απομακρύνθηκε με εξάτμιση στο Speed Vac (μέχρι ξηρού).
7. Στα σωληνάκια με το ξηρό δείγμα προστέθηκαν 2 ml ακετονιτρίλιο και 3 ml εξάνιο. Η πάνω στοιβάδα αποτελείται από το εξάνιο, στο οποίο κατανέμονται τα άπολα συστατικά. Στην κάτω στοιβάδα βρίσκεται το ακετονιτρίλιο, στην οποία παραμένουν οι πολικές πουφαινολικές ενώσεις.

8. Έγινε απόρριψη της στοιβάδας του εξανίου και το μίγμα εξατμίστηκε μέχρι ξηρού στο Speed Vac, στους 45C.
9. Στο ξηρό δείγμα προστέθηκε 1ml μεθανόλης καθαρότητας HPLC και μετά από ανάδευση το δείγμα φυλάχτηκε για περαιτέρω ανάλυση.

7.3. Ποσοτικός προσδιορισμός των πολυφαινολών- Μέθοδος Folin-Ciocalteu:

7.3.1. Αντιδραστήρια- Όργανα:

- Folin-Ciocalteu's Phenol reagent
- Κορεσμένο διάλυμα ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3)
- Πρότυπη ουσία: Καφεϊκό οξύ (caffeic acid)
- Πιπέτες σταθερού όγκου Eppendorf
- Φασματοφωτόμετρο UV / Vis Uvikon 931 (Contron, Milano, Italy)

7.3.2. Αρχή της μεθόδου:

Με την χρωματομετρική, οξειδοαναγωγική αντίδραση Folin-Ciocalteu γίνεται ο προσδιορισμός του συνολικού φαινολικού περιεχομένου χωρίς τον διαχωρισμό μεταξύ μονομερών, διμερών και ανώτερων φαινολικών συστατικών. Το Folin-Ciocalteu είναι μίγμα μολυβδαινικού νατρίου (Na_2MoO_4), βολφραμικού νατρίου (Na_2WO_4) και φωσφορικού οξέος (H_3PO_4) όπου προκαλεί οξείδωση των φαινολικών ιόντων με ταυτόχρονη αναγωγή των ετεροπολυμερών οξέων. Το προϊόν της αντίδρασης του Folin-Ciocalteu με τα φαινολικά συστατικά είναι ένα σύμπλεγμα μολυβδαινίου- βολφραμίου (Mo-W) χαρακτηριστικής μπλε χρώσης που απορροφά στο ορατό (725 nm). Η αλκαλικότητα ρυθμίζεται με κορεσμένο διάλυμα Na_2CO_3 .

7.3.3. Αναλυτική πορεία:

1. Σε δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πώμα προστίθεται 5ml απιονισμένο νερό

2. Έπειτα 100ml (με πιπέτα σταθερού όγκου Eppendorf) του εκχυλίσματος
3. Στη συνέχεια προστίθενται 500ml διαλύματος FC
4. Μετά από την πάροδο 3min προστίθεται 1ml κορεσμένου διαλύματος Na_2CO_3
5. Το μίγμα ανακινείται
6. Ακολουθεί αραίωση με απεσταγμένο νερό μέχρι τελικού όγκου 10ml (3.4ml απιονισμένο νερό)
7. Το μίγμα ανακινείται ξανά και φυλάσσεται στο σκοτάδι για 1 ώρα
8. Το προϊόν της αντίδρασης φωτομετρείται στα 750nm ως προς λευκό δείγμα.

Ακολουθείται η ίδια διαδικασία με τη διαφορά ότι στη θέση του δείγματος βάζουμε απιονισμένο νερό, ενώ κατασκευάστηκε και πρότυπη καμπύλη αναφοράς με καφεϊκό οξύ.

7.4. Κατασκευή πρότυπης καμπύλης αναφοράς:

Αρχικά παρασκευάστηκε ένα μητρικό διάλυμα καφεϊκού οξέος (1 mg/mL) και με αραίωση παρασκευάστηκε το διάλυμα εργασίας 0,1 mg/mL. Από το τελευταίο, όγκοι 200, 400, 600, 800 και 1000 μL , που περιέχουν αντίστοιχα 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 κι 0.1 mg καφεϊκού οξέος, μεταφέρθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες με βιδωτό πώμα. Ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω. Οι μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν για το σχεδιασμό διαγράμματος $y=f(x)$, όπου x η ποσότητα καφεϊκού οξέος σε μg και y η απορρόφηση στα 725 nm.

7.5. Προσδιορισμός των επιμέρους πολυφαινολών (Αέρια Χρωματογραφία / Φασματοσκοπία μάζας)

7.5.1. Αντιδραστήρια – Όργανα:

BSTFA

- Πρότυπες ουσίες: Βανίλλη, κινναμικό οξύ, τυροσόλη, *p*-υδροξυ – βενζοϊκό οξύ, *p*-υδροξυ – φαινυλ – οξικό οξύ, *p*-υδροξυ – φαινυλ – προπιονικό οξύ, βαννιλικό οξύ, υδροξυ – τυροσόλη, πρωτοκατεχικό οξύ, ομοβαννιλική αλκοόλη, 3,4- διυδροξυ – φαινυλ – οξικό οξύ, *p*-κουμαρικό οξύ, *o*- κουμαρικό οξύ, γαλλικό οξύ, φερουλικό οξύ, συριγλικό οξύ, καφεϊκό οξύ, σιναιπικό οξύ, ρεσβερατρόλη, επικατεχίνη, κατεχίνη, καμφερόλη, χλωρογενικό οξύ, κερκετίνη, μυρισετίνη, 3-(4-υδροξυ – φαίνυλ)-1-προπανόλη, ολεανολικό οξύ, ουρσολικό οξύ.
- Αέριος χρωματογράφος με αυτόματο δειγματολήπτη: Agilent (Wallborn, Germany) HP σειρά GC 6890N, HP 7683
- Ανιχνευτές: φασματογράφος μάζας τύπου HP 5973 (EI, 70 eV)
- Εισαγωγέας: split – splitless
- Λογισμικό ανάλυσης αποτελεσμάτων: HP Chestation
- Στήλη ανάστροφης φάσης: HP-5 MS (5% phenyl – 95% methyl siloxane, 30 m x 0.25 mm x 250 μ).

7.5.2. Αναλυτική πορεία:

Πριν την ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο μάζας, 0,1 mL μεθανολικού εκχυλίσματος δείγματος ελαίου εξατμίστηκε μέχρι ξηρού σε ρεύμα αζώτου και παραγωγοποιείθηκε με την προσθήκη 250 μL BSTFA στους 70 °C για 20 min (Soleas, Diamandis, Karumanchiri & Goldberg, 1997). Ποσότητα 1 μL από το κάθε σιλιλιωμένο δείγμα εισάχθηκε στον αέριο χρωματογράφο με αναλογία δείγματος προς φέροντος αερίου(split ratio) 1 : 20. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο με ροή 0.6 mL min⁻¹. Ο εισαγωγέας και η γραμμή μεταφοράς δείγματος ρυθμίστηκαν στους 280 °C και 300 °C αντίστοιχα. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου που εφαρμόστηκε είναι το εξής:

Αρχική θερμοκρασία 70 °C για 5 min, 70 - 130 °C με 15 °C /min, 130 - 160 °C με 4 °C / min, σταθερή για 15 min και τελικά στους 170 - 300 °C με 10 °C / min, σταθερή για 15 min. Για την ταυτοποίηση 25 πολυφαινολικών ενώσεων και 3 τριτερπενίων εφαρμόστηκε η τεχνική της εκλεκτικής παρακολούθησης ιόντων (Selective Ion Monitoring, SIM)

Η ταυτοποίηση των πολυφαινόλων έγινε με βάση τον χρόνο κατακράτησης (+ 0.05 RT) της κάθε πολυφαινόλης και τα δύο- τρία χαρακτηριστικά ιόντα που παρακολουθούνται για την κάθε μια. Τα χαρακτηριστικά ιόντα, κύριο ιόν και ιόντα ταυτοποίησης (T, Q1, Q2), για την κάθε πολυφαινόλη ήταν τα εξής: βανιλίνη: 194, 209, κινναμικό οξύ: 205, 220, τυροσόλη: 179, 267, 282, *p*-ύδροξυ – βενζοϊκό οξύ: 267, 223, 193, *p*-ύδροξυ – φαινυλ - οξικό οξύ: 252, 296, 281, *p*-ύδροξυ – φαινυλ - προπιονικό οξύ: 192, 310, βαννιλικό οξύ: 297, 267, 312, υδροξυ - τυροσόλη: 267, 370, πρωτοκατεχικό οξύ: 193, 355, 370, ομοβαννιλική αλκοόλη: 326, 267, 311, 3,4-διύδροξυ – φαινυλ - οξικό οξύ: 384, 267, 179, *p*-κουμαρικό οξύ: 308, 293, 219, *o*-κουμαρικό οξύ: 293, 308, 147, γαλλικό οξύ: 281, 458, 443, φερουλικό οξύ: 338, 323, 308, συριγικό οξύ: 327, 342, 312, καφεϊκό οξύ: 396, 219, 381 σιναπικό οξύ: 368, 353, 338, ρεσβεατρόλη: 444, 445, 443, επικατεχίνη: 368, 355, 474, κατεχίνη: 368, 355, 474, καμφερόλη: 559, 560, χλωρογενικό οξύ: 345, 307, 324, κερκετίνη: 647, 559, 575 και μυρισετίνη: 735, 647, 575. Η 3-(4-υδροξυ - φαινυλ)-1-προπανόλη χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο με κύριο ιόν m/z 206 και ιόντα ταυτοποίησης τα 191 και 179. Η ποσοτικοποίηση έγινε με την χρήση καμπύλης αναφοράς 9 σημείων (μείγμα όλων των πολυφαινόλων στόχων) που περιείχαν όλα την ίδια ποσότητα εσωτερικού προτύπου με τα δείγματα. Δύο δείγματα προτύπων (υψηλό και χαμηλό) αναλύθηκαν κάθε 10 δείγματα. Και για τις 25 πολυφαινόλες επιτεύχθηκε γραμμικότητα σε όλα τα δείγματα στο εύρος των ορίων ποσοτικοποίησης και πάνω από είκοσι φορές από την υψηλότερη συγκέντρωση για την κάθε ένωση.

Τα τρία τριτερπενοϊκά οξέα ανιχνεύθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν με τον ίδιο τρόπο: ολεανολικό οξύ: 203, 320, 482, ουρσολικό οξύ: 203, 320 και μασλινικό οξύ: 203, 320. Ο ποσοτικός προσδιορισμός του μασλινικού οξέος, λόγω έλλειψης πρότυπης ουσίας βασίστηκε στον παράγοντα απόκρισης του ολεανολικού οξέος.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε με λογισμικό της εταιρείας Agilent HP Chestation 61701 BA.

7.6. Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης για τον προσδιορισμό των τοκοφερολών:

Για τον προσδιορισμό της βιταμίνης Ε στα δείγματα ελαιολάδου 90mg (0.09g) από κάθε έλαιο ζυγίστηκαν σε vials. Στη συνέχεια, προστέθηκαν σε κάθε vial 900μL διαλύματος χλωροφορμίου / ισοπροπανόλης 3:1 και το μίγμα αναδεύτηκε σε Vortex.

7.6.1. Αντιδραστήρια – Όργανα:

- Μεθανόλη, ακετονιτρίλιο, προπανόλη – 2, χλωροφόρμιο χρωματογραφικής καθαρότητας
- Φωσφορικό οξύ
- Νερό χρωματογραφικής καθαρότητας
- Πρότυπη ουσία τοκοφερολών
- Υγρός χρωματογράφος με αυτόματο δειγματολήπτη: HP-1050 Hewlett-Packard μοντέλο 1050 (Waldbronn, Germany)
- Ανιχνευτές: φθορισμού (HP-1046)
- Λογισμικό ανάλυσης αποτελεσμάτων: HP Chestation
- Στήλη ανάστροφης φάσης: Nucleosil C18 100-5 (125 mm x 4.6 mm) (MZ, Mainz, Germany)

Ρυθμός ροής: 1 mL/min

7.6.2. Αναλυτική πορεία:

Για τον προσδιορισμό των τοκοφερολών, χρησιμοποιήθηκε ένα τετραπλό σύστημα διαλυτών που αποτελείται από οξινισμένο νερό με φωσφορικό οξύ (pH = 3), μεθανόλη, ακετονιτρίλιο και προπανόλη – 2 με βαθμιδωτή έκλυση. Πριν από κάθε δείγμα εφαρμόστηκε δεκάλεπτη εξισορρόπηση του συστήματος. Πραγματοποιήθηκαν εκχύσεις των 50 μL από κάθε διάλυμα ελαίου (90 mg / 1 mL χλωροφόρμιο : μεθανόλη 1 : 1, v/v). Η ανίχνευση των τοκοφερολών έγινε με φθορισμομετρικό ανιχνευτή με μήκος κύματος διέγερσης 295 nm και μήκος κύματος εκπομπής 330 nm (lex 295 nm, lem 330 nm). Ο ποσοτικός προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με

εξωτερική καμπύλη αναφοράς πρότυπων ουσιών α-, γ- και δ- τοκοφερόλης 5 διαφορετικών συγκεντρώσεων. Παρακάτω παρουσιάζεται ο πίνακας του προγράμματος βαθμιδωτής έκλουσης:

<i>Χρόνος (min)</i>	<i>% W</i>	<i>% ACN</i>	<i>% M</i>	<i>% IPA</i>
0	10,0	0	90,0	0
10	5,0	0	95,0	0
20	0	0	100,0	0
25	0	0	100,0	0
26	0	20,0	20,0	60,0
36	0	20,0	20,0	60,0
41	10,0	0	90,0	0

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

8.1. Ποσοτική ανάλυση πολυφαινολών (Folin-Ciocalteu)

Στον Πίνακα 8.1.1. παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ολικών πολυφαινολών σε δείγματα παρθένου ελαιολάδου με διαφορετικές ημερομηνίες συλλογής ελαιοκάρπου, ταξινομημένες ανά περιοχή.

Η συγκέντρωση του ολικού πολυφαινολικού κλάσματος εκφράζεται σε mg καφεϊκού οξέος/ kg ελαίου (ppm).

Επισημαίνεται πως οι τελικές τιμές που δίνονται στους πίνακες, αντιπροσωπεύουν τον αριθμητικό μέσο των τιμών που προέκυψαν από διπλές αναλύσεις των δειγμάτων. Στόχος των αναλύσεων ήταν η διερεύνηση της πιθανής συσχέτισης δύο παραγόντων, α) της ημερομηνίας συλλογής του ελαιοκάρπου και β) περιοχής του ελαιώνα, με την συγκέντρωση του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου.

Πίνακας 8.1.1. Συγκέντρωση ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου σε δείγματα παρθένου ελαιολάδου (ανά περιοχή συλλογής ελαιοκάρπου):

Στέρνα (κωδικός δείγματος ΣΤ)

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ Χρόνος Συλλογής Περίοδος: 2002-2003	ΟΛΙΚΕΣ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΕΣ (ppm)
ΣΤ1/18-11-02	248,53
ΣΤ3/23-12-02	136,47
ΣΤ4/8-1-03	111,75
ΣΤ5/23-1-03	213,39

Πεταλίδι (κωδικός δείγματος ΠΕ)

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ Χρόνος Συλλογής Περίοδος: 2002-2003	ΟΛΙΚΕΣ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΕΣ (ppm)
ΠΕ1/18-11-02	110,18

ΠΕ2/7-12-02	86,83
ΠΕ3/23-12-02	98,2
ΠΕ4/8-1-03	66,03

Πήδημα (κωδικός δείγματος ΠΗ)

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ Χρόνος Συλλογής Περίοδος: 2002-2003	ΟΛΙΚΕΣ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΕΣ (ppm)
ΠΗ1/18-11-02	143,75
ΠΗ2/7-12-02	142,49
ΠΗ3/23-12-02	113,45
ΠΗ4/8-1-03	147,44
ΠΗ5/23-1-03	62,57

Μάνης βιολογικής καλλιέργειας (κωδικός δείγματος ΜΒ)

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ Χρόνος Συλλογής Περίοδος: 2002-2003	ΟΛΙΚΕΣ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΕΣ (ppm)
ΜΒ1/18-11-02	134,51
ΜΒ2/7-12-02	112,03
ΜΒ3/23-12-02	123,19
ΜΒ4/8-1-03	109,82

Μάνης συμβατικής καλλιέργειας (κωδικός δείγματος ΜΣ)

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ Χρόνος Συλλογής Περίοδος: 2002-2003	ΟΛΙΚΕΣ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΕΣ (ppm)
ΜΣ1/18-11-02	195,23
ΜΣ2/7-12-02	157,76
ΜΣ3/23-12-02	73,16
ΜΣ4/8-1-03	137,92

Μαυρολιάς

ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ Χρόνος Συλλογής Περίοδος: 2002-2003	ΟΛΙΚΕΣ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΕΣ (ppm)
Ρωμανου-Λάδι Μαυρολιάς	89,45

Παρατηρώντας τους παραπάνω πίνακες βλέπουμε πως η συγκέντρωση του ολικού πολυφαινολικού κλάσματος κυμαίνεται από 62,57ppm (δείγμα:ΠΗ5 23/1/03) έως 248,53ppm (δείγμα:ΣΤ1 18/11/02). Το πόρισμα αυτό φαίνεται να συμφωνεί με τα ευρήματα και άλλων ερευνών. Ενδεικτικά αναφέρεται η μελέτη της Tsimidou

(1992b) σε 19 δείγματα παρθένου ελαιολάδου από την Ελλάδα, όπου βρέθηκε πως το συνολικό πολυφαινολικό κλάσμα κυμαίνεται από 19-242ppm.

Σημαντικές όμως διαφορές υπάρχουν, συγκρίνοντας τα δείγματα από την Ελλάδα με αντίστοιχα δείγματα παρθένου ελαιολάδου από χώρες του εξωτερικού, όπως για παράδειγμα:

- Gutfinger (1981): έρευνα σε 21 δείγματα παρθένου ελαιολάδου από το Ισραήλ.

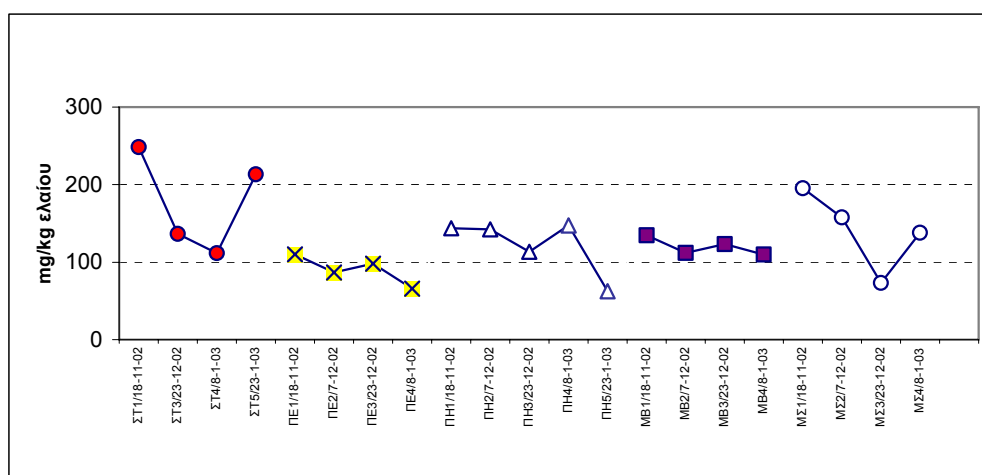
Ολικές πολυφαινόλες : < 157ppm

- Cortes and Fedeli (1983): έρευνα σε 10 δείγματα παρθένου ελαιολάδου τις ποικιλίας Coratina. Ολικές πολυφαινόλες : 180-454ppm

- Solinas (1987) : έρευνα σε 10 δείγματα παρθένου ελαιολάδου από την Ιταλία.

Ολικές πολυφαινόλες : 260-665ppm

Σχήμα 1. Διακυμάνσεις του ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου στα 21 επιλεγμένα δείγματα (Folin Ciocalteu).



Στην περιοχή Στέρνα, η μέγιστη συγκέντρωση, η οποία ήταν 248,53 ppm, παρατηρήθηκε στην πρώτη συλλογή (η οποία έγινε στις 18/11/02) και η ελάχιστη στην τρίτη (111,75ppm).

Στην περιοχή Πεταλίδι η μεγαλύτερη συγκέντρωση πολυφαινολικών συστατικών παρατηρήθηκε κατά την πρώτη συλλογή, τον μήνα Νοέμβρη (110,18ppm) και η χαμηλότερη κατά την τέταρτη, αρχές Ιανουαρίου (66,03ppm).

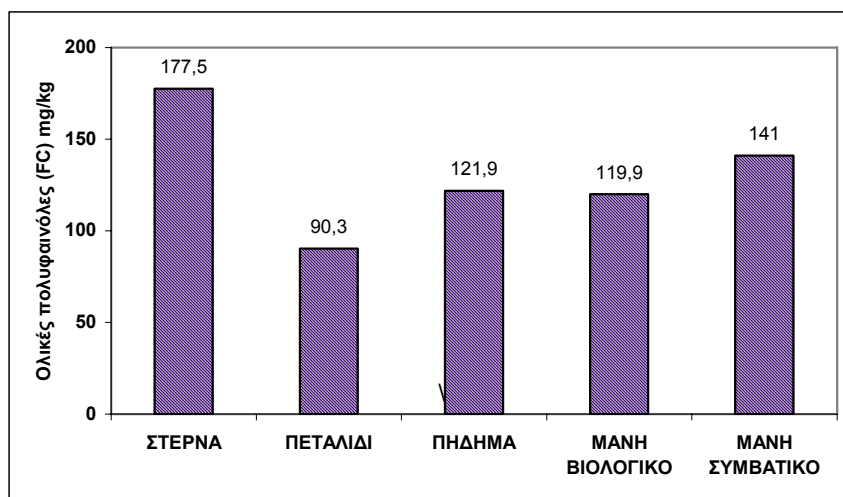
Για την περιοχή Πήδημα η καλύτερη περίοδος ήταν η τέταρτη συλλογή (08/01/05), όπου η συγκέντρωση ολικών πολυφαινολικών συστατικών ήταν 147,44 ppm, ενώ η χειρότερη η τελευταία στα τέλη Ιανουαρίου όπου ταυτόχρονα είναι και η χαμηλότερη συγκέντρωση που εμφανίστηκε στο σύνολο των δειγμάτων. Για την περιοχή Μάνη το μέγιστο παρατηρήθηκε για την μεν βιολογική καλλιέργεια στην πρώτη συλλογή (18/11/02) με συγκέντρωση που εκτιμήθηκε σε 134,51 ppm, για την συμβατική δε καλλιέργεια στην πρώτη πάλι συλλογή (18/11/02) με εκτιμηθείσα συγκέντρωση 195,23 ppm. Τα ελάχιστα είναι 109,82ppm κατά την τέταρτη συλλογή και 73,16ppm κατά την τρίτη συλλογή για τα ελαιόλαδα από την περιοχή της Μάνης βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας αντίστοιχα. ▲

Formatted: Font: (Default)
Times New Roman, Greek

Οι μέσοι όροι συγκέντρωσης ολικών πολυφαινολικών συστατικών για τις παραπάνω περιοχές είναι οι εξής :

- Στέρνα : 177,5ppm (από σύνολο τεσσάρων ημερομηνιών συλλογής)
- Πεταλίδι : 90,3ppm (από σύνολο τεσσάρων ημερομηνιών συλλογής)
- Πήδημα : 121,9ppm (από σύνολο πέντε ημερομηνιών συλλογής)
- Μάνης βιολογικό : 119,9ppm (από σύνολο τεσσάρων ημερομηνιών συλλογής)
- Μάνης συμβατικό : 141ppm (από σύνολο τεσσάρων ημερομηνιών συλλογής)

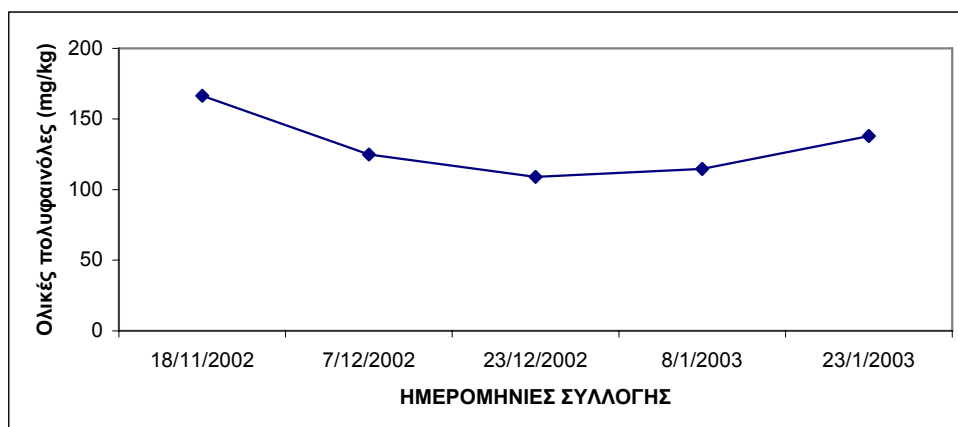
Σχήμα 2. Μέσοι όροι συγκέντρωσης ολικού πολυφαινολικού κλάσματος ανά περιοχή.



Από το Σχήμα 2., φαίνεται ότι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ολικών πολυφαινόλων έχει η περιοχή Στέρνα (177,5ppm). Ακολουθούν τα δείγματα συμβατικού ελαιολάδου από την περιοχή Μάνη (141ppm), ενώ τα δείγματα βιολογικού ελαιολάδου από την ίδια περιοχή (≈ 120 ppm) και τα δείγματα από την περιοχή Πήδημα (≈ 122 ppm) έχουν παρόμοιες συγκεντρώσεις .

Η περιοχή Πεταλίδι με συγκέντρωση ολικού πολυφαινολικού κλάσματος που εκτιμάται μόλις στα 90,3ppm (δηλαδή περίπου το μισό από ότι στην περιοχή Στέρνα) αποτελεί την περιοχή όπου το παρθένο ελαιόλαδο εμφανίζεται φτωχότερο σε ολικά πολυφαινολικά συστατικά.

Σχήμα 3. Μεταβολή συγκέντρωσης ολικού πολυφαινολικού περιεχομένου με την περίοδο συλλογής.

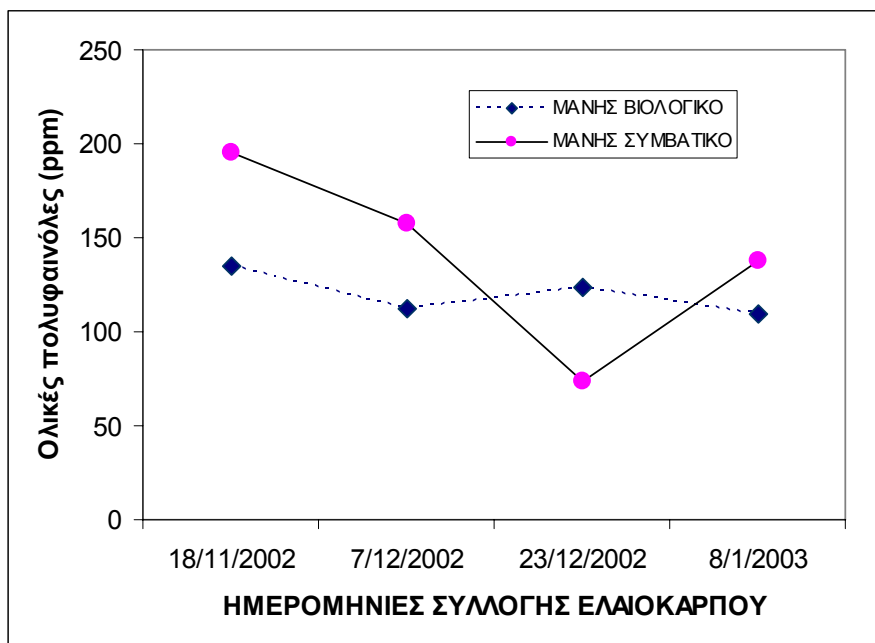


Από το Σχήμα 3, φαίνεται πως οι συγκεντρώσεις του ολικού πολυφαινολικού κλάσματος παρουσιάζουν την υψηλότερη τιμή στις 18/11/2002, σταδιακά πέφτουν μέχρι τις 23/12/2002 οπότε και ξεκινάει η σταδιακή άνοδος μέχρι τις 23/1/2002. Το σημείο αυτό αν και υψηλό, δεν ξεπερνάει το μέγιστο.

Συμπερασματικά θα μπορούσε να ειπωθεί πως οι υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης παρουσιάζονται κατά το δεύτερο δεκαήμερο του Νοεμβρίου (18/11/2002), ενώ οι χαμηλότερες κατά τα τέλη Δεκεμβρίου.

Σημειώνεται ότι το αποτέλεσμα αυτό δεν μπορεί να θεωρηθεί καθολικό αλλά ούτε και πλήρως αντιπροσωπευτικό για την περίοδο που εξετάζουμε, λόγω του μικρού αριθμού δειγμάτων που αναλύθηκαν.

Σχήμα 4. Σύγκριση δειγμάτων βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας από την περιοχή της Μάνης.



Συγκρίνοντας τα δείγματα που προέρχονται από την περιοχή Μάνη (ελαιόλαδο συμβατικής και βιολογικής καλλιέργειας), βλέπουμε ότι δεν πιστοποιείται σαφής υπεροχή του ενός έναντι του άλλου.

Στα περισσότερα σημεία όμως το βιολογικό ελαιόλαδο αποδεικνύεται υποδεέστερο ως προς τις ολικές πολυφαινόλες. Μόνο όταν ο ελαιόκαρπος συλλέχθηκε στις 23/12/2002 το βιολογικό υπερίσχυε του συμβατικού. Είναι όμως σημαντικό να παρατηρήσουμε πως το ελαιόλαδο συμβατικής καλλιέργειας έχει μεγάλες αποκλίσεις στην συγκέντρωση ολικών πολυφαινολών από ημερομηνία σε ημερομηνία. Κάτι τέτοιο δεν ισχύει και για το ελαιόλαδο βιολογικής καλλιέργειας που παρουσιάζει μία σταθερότητα όσον αφορά το ολικό πολυφαινολικό περιεχόμενο, τουλάχιστον κατά τη περίοδο 18/11/02 μέχρι 8/1/03 που εξετάζουμε.

8.2. Ποσοτικός προσδιορισμός επιμέρους πολυφαινολών και τερπενικών οξέων (Αέρια χρωματογραφία)

Οι επιμέρους πολυφαινολικές ενώσεις και τα τερπενικά οξέα που προσδιορίστηκαν με αέρια χρωματογραφία εκφράστηκαν σε mg/kg ελαίου.

Στον Πίνακα 8.2.1. φαίνονται οι συγκεντρώσεις των επιμέρους πολυφαινολών, χωρισμένες με βάση την περιοχή που βρίσκονταν οι ελαιώνες.

Πίνακας 8.2.1. Συγκέντρωση επιμέρους πολυφαινολικών συστατικών και τερπενικών οξέων σε δείγματα παρθένου ελαιολάδου (ανά περιοχή συλλογής ελαιοκάρπου):

Μάνης βιολογικής καλλιέργειας (κωδικός δείγματος MB)

	MB1	MB2	MB3	MB4
Βανιλίνη	0,24	0,29	0,18	0,30
Κινναμικό	0,09	0,15	0,07	0,14
Τυροσόλη	1,94	2,34	2,38	6,39
P-OH Βενζοϊκό	0,09	0,14	0,09	0,15
Ομοβανιλική αλκοόλη	0,20	0,22	0,19	0,23
Βανιλικό	0,27	0,43	0,30	0,46
Υδροτυροσόλη	1,28	0,54	2,12	2,96
P-κουμαρικό	0,02	0,20	0,0002	0,27
Φερουλικό	0,10	0,11	0,06	0,17
Καμφορόλη	0,51	0,26	0,28	0,27
Συριγγικό	-	-	-	0,02
P-OH-φαινυλοξικό	-	-	-	-
Κερκετίνη	0,69	-	-	-
Ρεσβερατρόλη	-	-	-	-
Πρωτοκατεχικό	0,06	0,12	-	0,13
Καφεϊκό	0,16	-	-	0,03
ΑΘΡΟΙΣΜΑ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΩΝ	5,67	4,8	5,67	11,5
Ολεονολικό	253,25	21,00	42,86	51,58
Ουρσολικό	16,90	3,71	5,11	6,21
Μασλινικό	123,27	0,06	10,14	0,13
ΑΘΡΟΙΣΜΑ ΤΕΡΠΕΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ	393,4	24,77	58,11	57,92

Μάνης συμβατικής καλλιέργειας (κωδικός δείγματος ΜΣ)

	ΜΣ1	ΜΣ2	ΜΣ3	ΜΣ4
Βανιλίνη	0,27	0,19	0,17	0,38
Κιναμικό	0,06	0,07	0,06	0,14
Τυροσόλη	3,96	2,37	1,55	3,40
P-OH Βενζοϊκό	0,08	0,09	0,07	0,13
Ομοβανιλική αλκοόλη	0,18	0,20	0,17	0,23
Βανιλικό	0,10	0,43	0,18	0,42
Υδροτυροσόλη	2,54	1,34	0,27	1,02
P-κουμαρικό	-	0,11	-	0,18
Φερουλικό	0,02	0,08	0,03	0,14
Καμφερόλη	0,26	0,29	0,25	0,31
Συριγγικό	-	-	-	0,12
P-OH-φαινυλοξικό	-	-	-	-
Κερκετίνη	-	-	-	0,039
Ρεσβερατρόλη	-	-	-	0,07
Πρωτοκατεχικό	-	-	0,03	0,14
Καφεικό	-	-	-	0,03
ΑΘΡΟΙΣΜΑ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΩΝ	7,49	5,17	2,8	6,77
Ολεονολικό	67,01	20,43	76,64	216,33
Ουρσολικό	6,69	2,63	8,22	21,87
Μασλινικό	54,02	16,28	24,07	6,17
ΑΘΡΟΙΣΜΑ ΤΕΡΠΕΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ	127,7	39,34	108,9	244,4

Πήδημα (κωδικός δείγματος ΠΗ)

	ΠΗ1	ΠΗ2	ΠΗ3	ΠΗ4	ΠΗ5
Βανιλίνη	0,22	0,23	0,17	0,24	0,19
Κιναμικό	0,07	0,07	0,03	0,08	0,07
Τυροσόλη	2,32	6,93	3,02	4,75	0,94
P-OH Βενζοϊκό	0,08	0,10	0,08	0,09	0,08
Ομοβανιλική αλκοόλη	0,31	0,34	0,25	0,32	0,20
Βανιλικό	0,41	0,55	0,30	0,36	0,29
Υδροτυροσόλη	1,17	3,23	1,32	1,60	0,28
P-κουμαρικό	0,02	0,24	0	0,02	0
Φερουλικό	0,06	0,09	0,02	0,09	0,02
Καμφερόλη	0,25	0,29	0,26	0,30	0,25
Συριγγικό	-	-	-	-	-
P-OH-φαινυλοξικό	0,25	0,18	0,37	0,28	-
Κερκετίνη	-	0,09	-	-	-
Ρεσβερατρόλη	-	-	-	ίχνη	-
Πρωτοκατεχικό		0,13	0,06	0,07	-
Καφεϊκό	0,16	0,17		-	-
ΑΘΡΟΙΣΜΑ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΩΝ	5,34	12,6	5,94	8,22	2,34
Ολεονολικό	92,49	57,17	19,85	222,67	49,37
Ουρσολικό	2,73	4,26	3,03	16,69	9,15
Μασλινικό	80,08	30,16	7,92	130,81	1,99
ΑΘΡΟΙΣΜΑ ΤΕΡΠΕΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ	175,3	91,59	30,82	370,2	60,51

Στέρνα (κωδικός δείγματος ΣΤ)

	ΣΤ1	ΣΤ3	ΣΤ4	ΣΤ5
Βανιλίνη	0,27	0,23	0,25	0,26
Κιναμικό	0,07	0,06	0,07	0,08
Τυροσόλη	3,67	2,74	2,19	2,35
P-OH Βενζοϊκό	0,08	0,09	0,08	0,08
Ομοβανιλική αλκοόλη	0,23	0,23	0,26	0,30
Βανιλικό	0,15	0,36	0,31	0,35
Υδροτυροσόλη	2,89	1,74	1,28	1,68
P-κουμαρικό	0,01	0	0	0,07
Φερουλικό	0,06	0,06	0,08	0,16
Καμφερόλη	0,27	0,27	0,27	0,38
Συριγγικό	-	-	-	0,02
P-OH-φαινυλοξικό	-	-	0,18	-
Κερκετίνη	-	-	-	0,31
Ρεσβερατρόλη	-	-	-	-
Πρωτοκατεχικό	-	-	-	0,03
Καφεικό	0,16	0,16	-	-
ΑΘΡΟΙΣΜΑ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΩΝ	7,86	5,94	4,97	6,09
Ολεονολικό	187,48	36,24	132,54	378,86
Ουρσολικό	3,46	2,88	7,67	23,77
Μασλινικό	39,45	10,74	20,00	138,98
ΑΘΡΟΙΣΜΑ ΤΕΡΠΕΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ	230,4	49,86	160,21	541,61

Πεταλίδι (κωδικός δείγματος ΠΕ)

	ΠΕ1	ΠΕ2	ΠΕ3	ΠΕ4
Βανιλίνη	0,84	0,22	0,23	0,18
Κιναμικό	0,15	0,07	0,03	0,06
Τυροσόλη	1,59	3,46	8,31	3,21
P-OH Βενζοϊκό	0,12	0,08	0,08	0,08
Ομοβανλική αλκοόλη	0,32	0,27	0,35	0,22
Βανλικό	0,34	0,26	0,28	0,25
Υδροτυροσόλη	0,84	0,61	1,47	0,63
P-κουμαρικό	0,17	0,07	0	0
Φερουλικό	0,17	0,14	0,03	0,03
Καμφερόλη	0,34	0,33	0,24	0,27
Συριγγικό	-	0,03	-	0,02
P-OH-φαινυλοξικό	-	-	-	-
Κερκετίνη	-	0,71	-	-
Ρεσβερατρόλη	-	-	-	-
Πρωτοκατεχικό	0,03	0,06	-	0,03
Καφεικό	0,08	0,16		
ΑΘΡΟΙΣΜΑ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΩΝ	4,99	6,47	11	5,02
Ολεονολικό	77,49	81,17	59,32	30,61
Ουρσολικό	3,72	5,09	3,73	3,00
Μασλινικό	58,23	9,60	16,96	15,02
ΑΘΡΟΙΣΜΑ ΤΕΡΠΕΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ	139,4	95,86	80,01	48,65

MAYPOΛIA

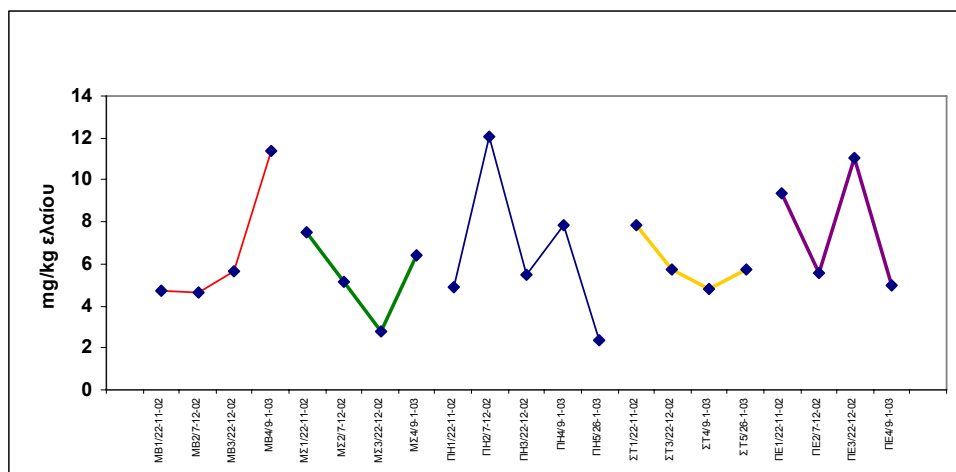
	MAYPOΛIA
Βανιλίνη	0,29
Κινναμικό	0,07
Τυροσόλη	2,56
P-OH Βενζοϊκό	0,09
Ομοβανιλική αλκοόλη	0,24
Βανιλικό	0,31
Υδροτυροσόλη	1,28
P-κουμαρικό	0,01
Φερουλικό	0,07
Καμφερόλη	0,13
Συριγγικό	
P-OH-φαινυλοξικό	
Κερκετίνη	
Ρεσβερατρόλη	
Πρωτοκατεχικό	0,03
Καφεϊκό	0,16
ΑΘΡΟΙΣΜΑ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΩΝ	5,24
Ολεονολικό	96,50
Ουρσολικό	3,74
Μασλινικό	27,21
ΑΘΡΟΙΣΜΑ ΤΕΡΠΕΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ	127,5

Εξετάζοντας τον Πίνακα 8.2.1. βλέπουμε πως την υψηλότερη συγκέντρωση επιμέρους πολυφαινολών φαίνεται να έχει το δείγμα με κωδικό ΠΗ2/7-12-02 (12,06mg/kg ελαίου), ενώ την χαμηλότερη το δείγμα με κωδικό ΠΗ5/23-1-03 (2,34mg/kg ελαίου), δηλαδή δείγματα της ίδιας περιοχής (Πήδημα).

Ο μέσος όρος του συνόλου των επιμέρους πολυφαινολών είναι 6,41mg/kg και η μέση απόκλιση τετραγώνου 2,59.

Formatted: Font: (Default)
Times New Roman, Greek

Σχήμα 5. Διακυμάνσεις συνόλων επιμέρους πολυφαινολικών συστατικών στα 21 επιλεγμένα δείγματα (Αέρια χρωματογραφία GC).



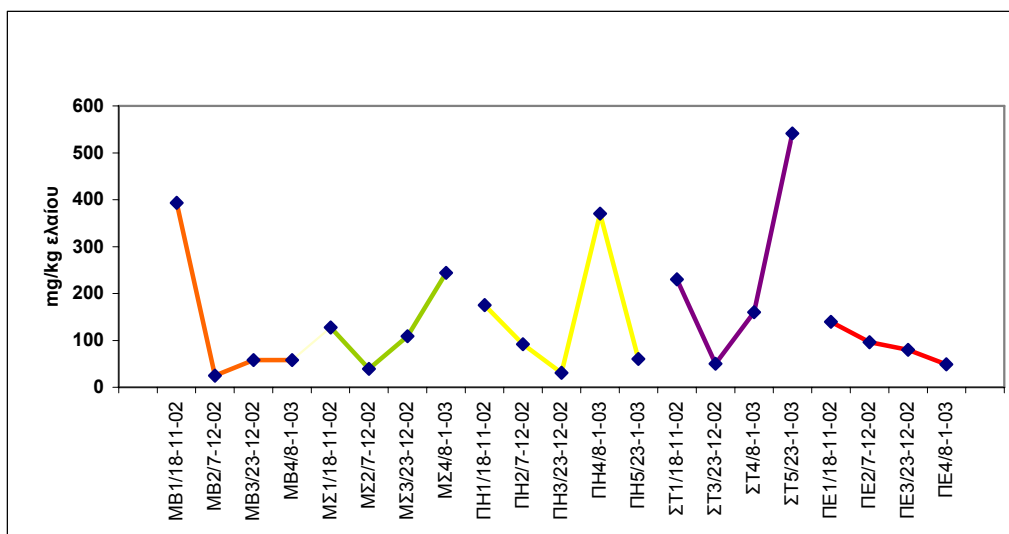
Για την περιοχή της Μάνης φαίνεται πως το μεν ελαιόλαδο βιολογικής καλλιέργειας εμφανίζει σταδιακή αύξηση μέχρι την τρίτη συλλογή για να αυξηθεί κατακόρυφα στην τέταρτη όπου παρατηρείται και η μέγιστη συγκέντρωση (11,35 mg/kg ελαίου), ενώ το ελαιόλαδο συμβατικής καλλιέργειας δεν ακολουθεί συγκεκριμένη τάση. Η μέγιστη συγκέντρωση παρατηρείται κατά την πρώτη συλλογή, που εκτιμάται στα 7,48 mg/kg ελαίου, και η ελάχιστη κατά την τρίτη συλλογή (2,75 mg/kg ελαίου)

Στην περιοχή Πήδημα η βέλτιστη ημερομηνία συλλογής του ελαιοκάρπου που αποδίδει και την υψηλότερη συγκέντρωση επιμέρους πολυφαινολικών συστατικών στο σύνολο των δειγμάτων (12,06 mg/kg ελαίου) είναι η 7/12/2002. Στην ίδια περιοχή παρατηρείται και η χαμηλότερη συγκέντρωση επιμέρους πολυφαινολικών συστατικών στο σύνολο των δειγμάτων (2,34 mg/kg ελαίου) κατά την πέμπτη συλλογή (23/1/2003).

Οι συγκεντρώσεις των επιμέρους πολυφαινολών που παρατηρήθηκαν στην περιοχή Στέρνα, είχαν υψηλότερη τιμή κατά την πρώτη συλλογή (7,83 mg/kg ελαίου) και χαμηλότερη κατά την τέταρτη συλλογή (4,81 mg/kg ελαίου).

Στη περιοχή Πεταλίδι η υψηλότερη συγκέντρωση παρατηρείται κατά την τρίτη συλλογή, με τιμή (11,03 mg/kg ελαίου), ενώ η χαμηλότερη κατά τέταρτη με τιμή που αγγίζει τα 4,95 mg/kg ελαίου.

Σχήμα 6. Διακυμάνσεις συνόλων τερπενικών οξέων στα 21 επιλεγμένα δείγματα (Αέρια χρωματογραφία G-C).



Για τα τερπενικά οξέα στο ελαιόλαδο βιολογικής καλλιέργειας από την περιοχή της Μάνης, η υψηλότερη συγκέντρωση παρατηρήθηκε κατά την πρώτη συλλογή (393,42 mg/kg ελαίου) , ενώ η χαμηλότερη συγκέντρωση ήταν 24,77 mg/kg ελαίου την 7/12/2002 . Η συγκέντρωση αυτή ταυτόχρονα αποτελεί και την χαμηλότερη τιμή στο σύνολο των δειγμάτων. Αξιοσημείωτο είναι πως την ίδια ημερομηνία παρουσιάζονται και τα λιγότερα επιμέρους πολυφαινολικά συστατικά, για το ελαιόλαδο βιολογικής καλλιέργειας.

Το ελαιόλαδο συμβατικής καλλιέργειας εμφανίζει την βέλτιστη συγκέντρωση τερπενικών οξέων κατά την τέταρτη συλλογή, με τιμή που εκτιμήθηκε στα 244,37mg/kg ελαίου και τη χαμηλότερη κατά την δεύτερη συλλογή (39,34 mg/kg ελαίου).

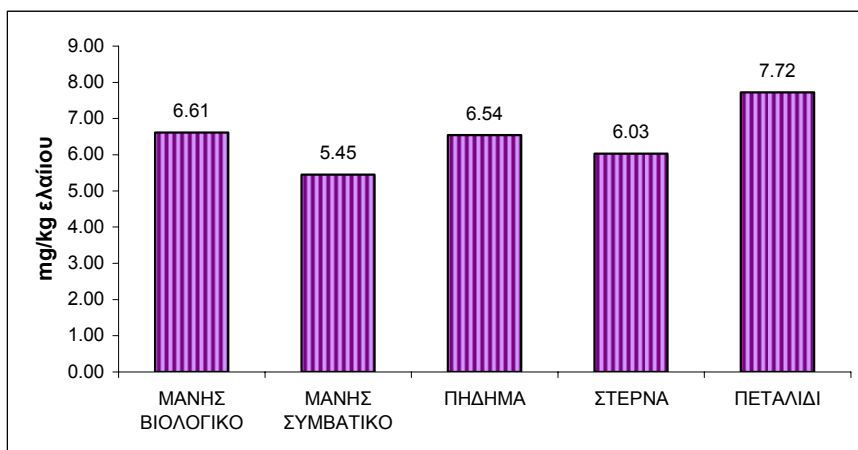
Για την περιοχή Πήδημα η καλύτερη περίοδος ήταν η τέταρτη συλλογή (08/01/03), όπου η συγκέντρωση τερπενικών οξέων συστατικών εκτιμήθηκε σε (370,16 mg/kg ελαίου), ενώ η χειρότερη η τρίτη (30,82 mg/kg ελαίου).

Για την περιοχή Στέρνα, η μέγιστη συγκέντρωση, η οποία ήταν (541,60 mg/kg ελαίου) και παράλληλα αποτελεί την υψηλότερη τιμή στο σύνολο των δειγμάτων, παρατηρήθηκε στην πέμπτη συλλογή (η οποία έγινε στις 23/1/2003) και η ελάχιστη στην τρίτη (49,86 mg/kg ελαίου).

Στην περιοχή Πεταλίδι η μεγαλύτερη συγκέντρωση τερπενικών οξέων παρατηρήθηκε κατά την πρώτη συλλογή (139,44 mg/kg ελαίου) και η χαμηλότερη κατά την τέταρτη, αρχές Ιανουαρίου (48,65 mg/kg ελαίου).

Formatted: Font: (Default)
Times New Roman, Greek

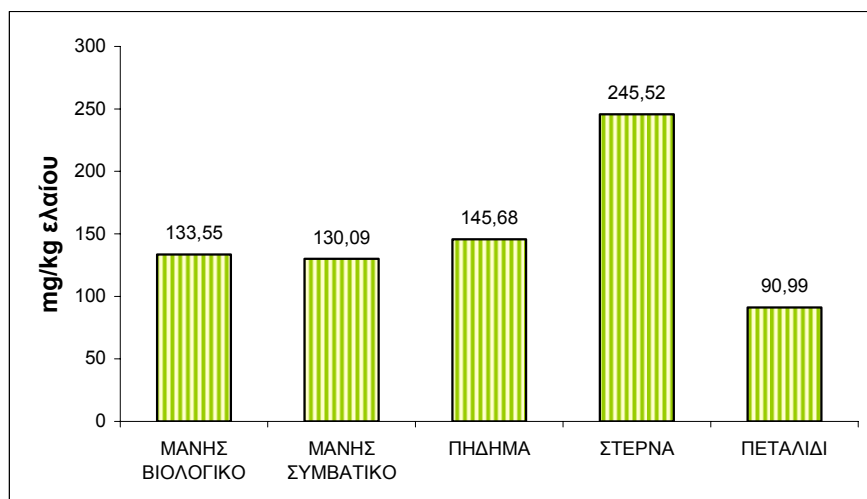
Σχήμα 7. Μέσοι όροι συγκέντρωσης επιμέρους πολυφαινολών ανά περιοχή



Όπως φαίνεται από το σχήμα 7, οι μέσοι όροι συγκέντρωσης επιμέρους πολυφαινολών ανά περιοχή είναι παρεμφερείς.

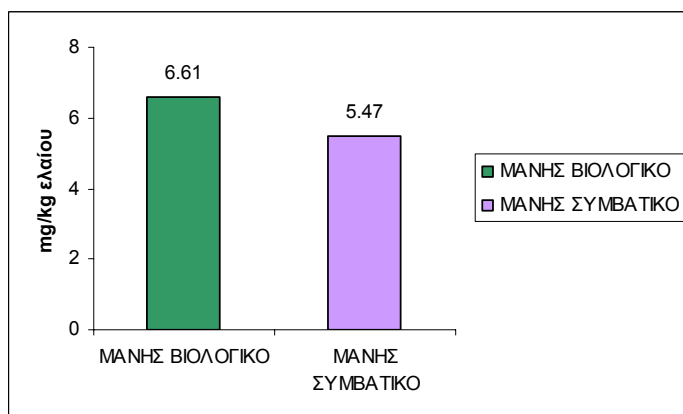
Κάτι τέτοιο δεν ισχύει για το σύνολο των τερπενικών οξέων (βλέπε Σχήμα 8), όπου η περιοχή Στέρνα εμφανίζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, ακολουθούμενη κατά φθίνουσα σειρά από τις περιοχές Πήδημα, Μάνης βιολογικό, Μάνης συμβατικό και Πεταλίδι.

Σχήμα 8. Μέσοι όροι συγκέντρωσης τερπενικών οξέων ανά περιοχή



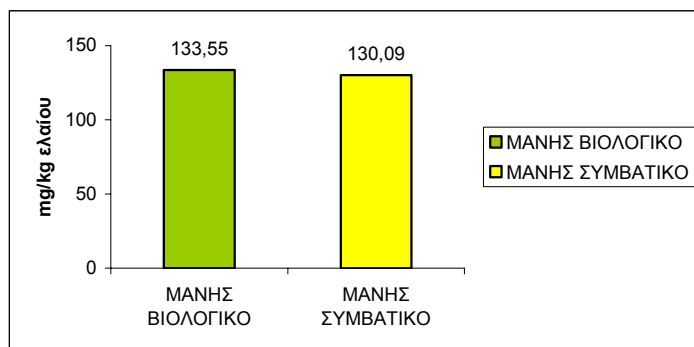
Στα Σχήματα 9 και 10 που ακολουθούν συγκρίνονται το βιολογικό και το συμβατικό ελαιόλαδο της Μάνης ως προς τις επί μέρους πολυφαινόλες και τα τερπενικά οξέα και προκύπτει ότι το ελαιόλαδο Μάνης βιολογικής καλλιέργειας υπερέχει σαφώς έναντι αυτού της συμβατικής καλλιέργειας ως προς τις πολυφαινόλες και ελαφρώς ως προς τα τερπενικά οξέα. Το αποτέλεσμα αυτό δεν συμφωνεί με εκείνο που προέκυψε για τις ολικές πολυφαινόλες αλλά αυτό ίσως να οφείλεται στη φύση των δύο μεθόδων ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν.

Σχήμα 9. Σύγκριση της συγκέντρωσης επιμέρους πολυφαινολών σε ελαιόλαδο βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας (μ. όροι).

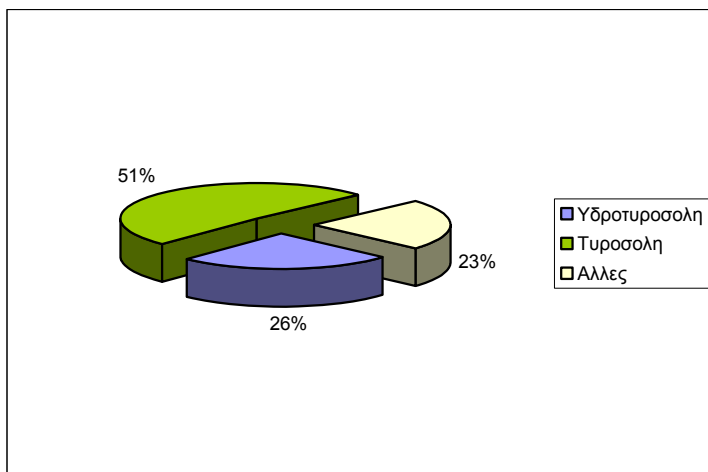


Η σημαντικότερη διαφορά έγκειται στο γεγονός πως με την μέθοδο Folin-Ciocalteu είναι πιθανό να προκύψει θετικό σφάλμα, το οποίο σημαίνει πως ίσως εκτιμήθηκαν και άλλα συστατικά εκτός των πολυφαινολών. Φαίνεται ότι η υπεροχή του ελαιολάδου βιολογικής καλλιέργειας δεν μπορεί να τεκμηριωθεί μόνο από τα αποτελέσματα προσδιορισμού ολικών πολυφαινολών με την μέθοδο Folin-Ciocalteu αλλά απαιτούνται και διαφορετικές αναλύσεις.

Σχήμα 10. Σύγκριση της συγκέντρωσης τερπενικών οξέων σε ελαιόλαδο βιολογικής και συμβατικής καλλιέργειας (μ. όροι).



Σχήμα 11. Ποσοστιαία συμμετοχή υδροξυτυροσόλης και τυροσόλης στο σύνολο των επιμέρους πολυφαινολών.



Ο μέσος όρος συγκέντρωσης της τυροσόλης ήταν 3,29 mg/kg ελαίου και της υδροξυ-τυροσόλης 1,65 mg/kg ελαίου. Έτσι η ποσοστιαία συμμετοχή των δύο αυτών επιμέρους πολυφαινολικών ενώσεων στο σύνολο του αθροίσματος των υπόλοιπων επιμέρους πολυφαινολικών συστατικών είναι κατά μέσο όρο περίπου 77% επομένως είναι οι κυριότερες πολυφαινόλες του ελαιολάδου. Η παραπάνω παρατήρηση συμφωνεί με τα αποτελέσματα πολλών προηγούμενων εργασιών (Vazquez et al, 1976, M.Tsimidou) όπου έχουν βρεθεί παρόμοια ποσοστά συμμετοχής της τυροσόλης και της υδροξυτυροσόλης.

Το υψηλότερο ποσοστό τυροσόλης είχε το δείγμα ΠΕ3 23/12/02 (75%) και το μικρότερο το δείγμα ΠΕ1 18/11/02 (17%). Τα αντίστοιχα δείγματα και οι τιμές τους για την υδροξυ-τυροσόλη ήταν ΠΕ1 18/11/02 (55%) και ΜΣ3 23/12/02 (9,8).

Αναλυτικότερα από τον Πίνακα 8.2.1. φαίνεται πως η υψηλότερη τιμή υδροξυτυροσόλης βρέθηκε στο δείγμα ΠΕ1 18/11/02 (5,163 mg/kg ελαίου) , ενώ για την τυροσόλη στο δείγμα ΠΕ3 23/12/02 (8,310 mg/kg ελαίου).

Η ελάχιστη συγκέντρωση υδροξυτυροσόλης παρατηρήθηκε στο δείγμα ΜΣ3 23/12/02 (0,27 mg/kg ελαίου) καθώς επίσης και στο δείγμα ΠΗ5 23/1/03 (0,28 mg/kg ελαίου).

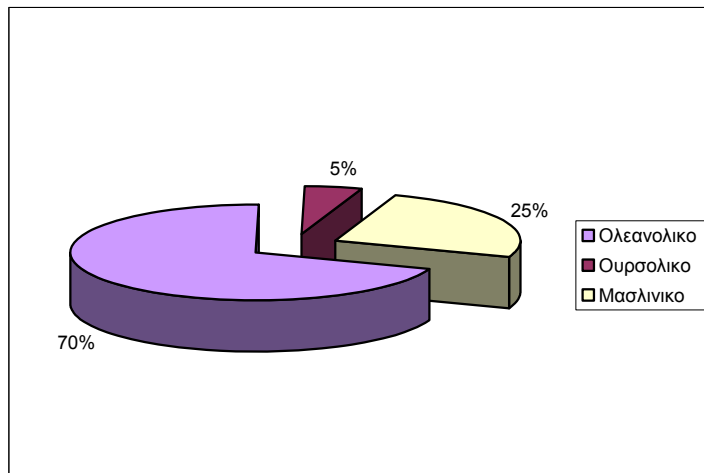
Για τη τυροσόλη το αντίστοιχο δείγμα ήταν το ΠΗ5 23/1/03 και η αντίστοιχη τιμή 0,94 mg/kg ελαίου.

Από τα παραπάνω μπορούμε να εξάγουμε κάποια συμπεράσματα.

- 1) Το μέγιστο της τυροσόλης, παρατηρείται την ίδια ημερομηνία που παρατηρείται και το ελάχιστο της υδροξυτυροσόλης και το αντίστροφο.

- 2) Τα υψηλότερα ποσοστά τόσο της τυροσόλης όσο και της υδροξυτυροσόλης εμφανίζονται στην περιοχή Πεταλίδι.

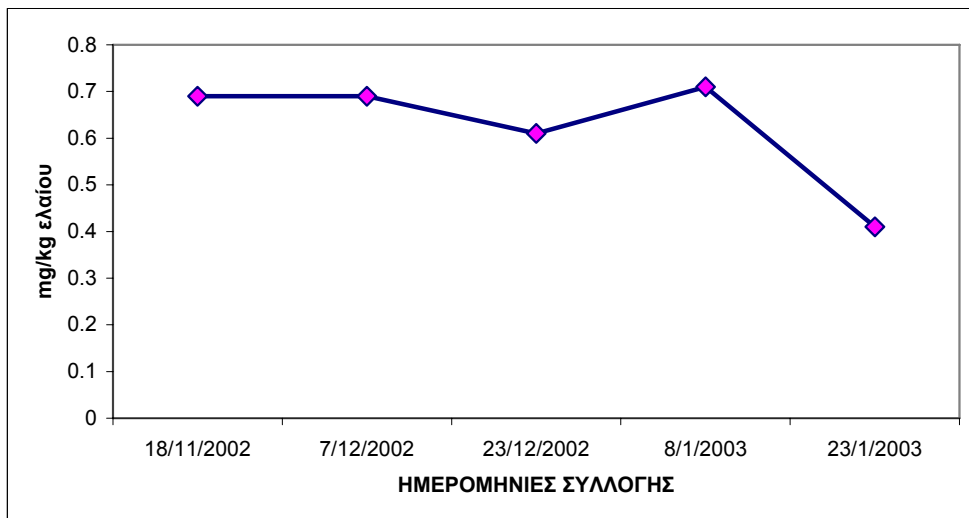
Σχήμα 12. Ποσοστιαία κατανομή των τερπενικών οξέων



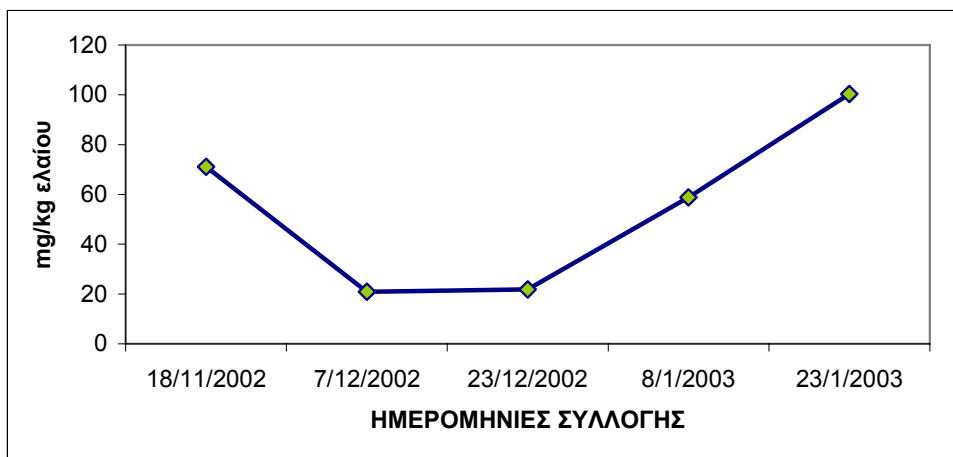
Από το Σχήμα 12 προκύπτει ότι το ολεανολικό οξύ σαφώς υπερσχύει των άλλων δύο τερπενικών οξέων (ουρσολικό και μασλινικό) με ποσοστό 70% έναντι 30% που συγκεντρώνουν τα υπόλοιπα.

Formatted: Font: (Default)
Times New Roman, Greek

Σχήμα 13 Μέσες συγκεντρώσεις των επιμέρους πολυφαινολών κατά την περίοδο 18/11/2002-23/1/2003



Σχήμα 14. Μέσες συγκεντρώσεις των τερπενικών οξέων κατά την περίοδο 18/11/2002-23/1/2003



Εξετάζοντας τα Σχήματα 13 και 14 διαπιστώνουμε τα εξής:

- α) Όσον αφορά τα τερπενικά οξέα, υπάρχει σημαντική απόκλιση μεταξύ μέγιστου (100,35mg/kg ελαίου: 23/1/03) και ελάχιστου (20,96mg/kg ελαίου: 7/12/02), της τάξης των 72,39mg/kg ελαίου, που αντιστοιχεί σε ποσοστό 72% της μέγιστης τιμής.
- β) Η απόκλιση της υψηλότερης (0,71mg/kg ελαίου: 8/1/03) και της χαμηλότερης τιμής (0,41mg/kg ελαίου: 23/1/03) των επιμέρους πολυφαινόλων είναι αντίστοιχα 0,30mg/kg ελαίου, που αντιστοιχεί σε ποσοστό 72% της μέγιστης τιμής.
- γ) Η ημερομηνία όπου τα τερπενικά οξέα εμφανίζουν το μέγιστό τους- 23/1/03- είναι αυτή ακριβώς που οι πολυφαινόλες εμφανίζουν την χαμηλότερή τους τιμή.
- δ) Το ελαιόλαδο φαίνεται να είναι πλουσιότερο σε τερπενικά οξέα προς τα τέλη Ιανουαρίου, ενώ αντίστοιχα την ίδια περίοδο οι πολυφαινόλες βρίσκονται στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις τους. ▲

Formatted: Font: (Default)
Times New Roman, Greek

Formatted: Font: (Default)
Times New Roman, Greek

8.3 Ποσοτικός προσδιορισμός τοκοφερολών (HPLC)

Οι συγκεντρώσεις των τοκοφερολών εκφράζονται σε ppm (μg/g ή mg/kg ελαίου). Οι πίνακες συγκεντρώσεων παρουσιάζονται ανά περιοχή. Σε κάθε πίνακα δίνονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις της δ-, (β+γ)- και α- τοκοφερόλης, καθώς και το άθροισμα των παραπάνω.

Πίνακας 8.3.1 Τοκοφερόλες στα δείγματα παρθένου ελαιολάδου (ανά περιοχή συλλογής):

Στέρνα (κωδικός δείγματος ΣΤ)

ΣΤΕΡΝΑ	δ- toc (ppm)	β+γ toc (ppm)	α- toc (ppm)	sum toc (ppm)
ΣΤ1	1,55	4,69	190,98	197,23
ΣΤ3	1,87	1,50	149,61	152,97
ΣΤ4	1,78	2,91	195,75	200,44
ΣΤ5	1,87	3,03	181,69	186,58

Πεταλίδι (κωδικός δείγματος ΠΕ)

ΠΕΤΑΛΙΔΙ	δ- toc (ppm)	β+γ toc (ppm)	α- toc (ppm)	sum toc (ppm)
ΠΕ1	1,46	4,29	244,79	250,54
ΠΕ2	1,58	5,09	219,48	226,14
ΠΕ3	1,58	4,91	217,89	224,38

ΠΕ4	1,44	4,62	207,04	213,10
-----	------	------	--------	--------

Πήδημα (κωδικός δείγματος ΠΗ)

ΠΗΔΗΜΑ	δ- toc (ppm)	β+γ toc (ppm)	a- toc (ppm)	sum toc (ppm)
ΠΗ1	1,77	2,37	208,13	212,27
ΠΗ2	1,45	3,86	199,32	204,62
ΠΗ3	1,58	5,24	263,32	270,15
ΠΗ5	1,79	5,27	215,90	222,96

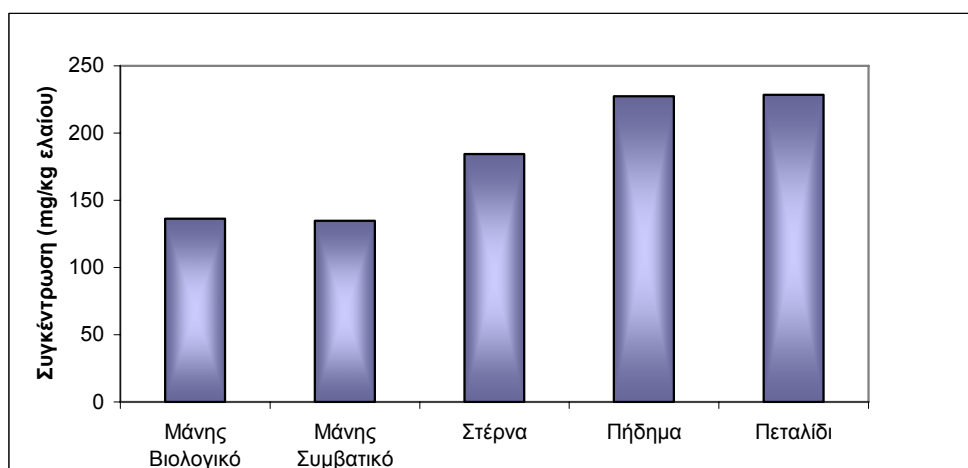
Μάνης βιολογικής καλλιέργειας (κωδικός δείγματος ΜΒ)

ΜΑΝΗΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ	δ- toc (ppm)	β+γ toc (ppm)	a- toc (ppm)	sum toc (ppm)
ΜΒ1	1,82	1,36	110,52	113,70
ΜΒ2	1,78	1,30	105,12	108,20
ΜΒ4	1,48	3,67	182,00	187,15

Μάνης συμβατικής καλλιέργειας (κωδικός δείγματος ΜΣ)

ΜΑΝΗΣ ΣΥΜΒΑΤΙΚΟ	δ- toc (ppm)	β+γ toc (ppm)	a- toc (ppm)	sum toc (ppm)
ΜΣ1	1,78	1,40	113,93	117,12
ΜΣ2	1,89	1,51	127,49	130,89
ΜΣ3	1,76	1,94	136,79	140,50
ΜΣ4	1,77	2,00	147,09	150,85

Σχήμα 15. Μέσες συγκεντρώσεις του συνόλου των τοκοφερολών ανά περιοχή



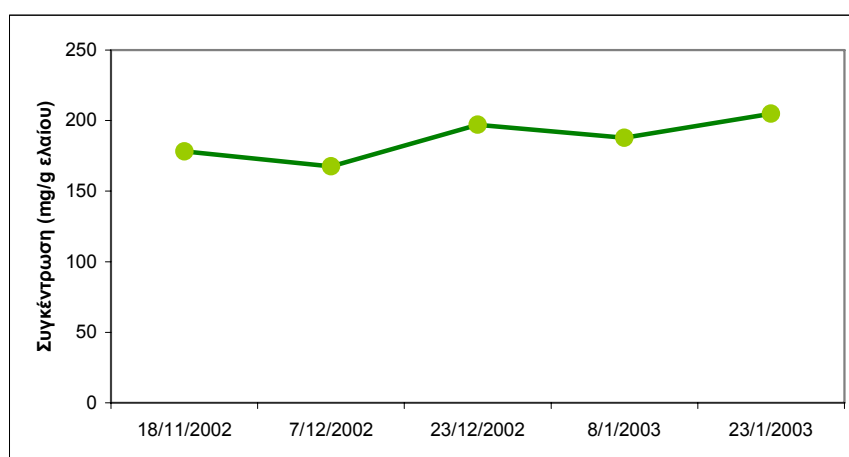
Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων, αλλά και την επισκόπηση των πινάκων και του Σχήματος 15, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα όσο αφορά στην ποσοτική ανάλυση της βιταμίνης Ε στα δείγματα ελαιόλαδων των επιλεγμένων περιοχών

- Τα δείγματα ελαιόλαδων που εξετάστηκαν έχουν συγκεντρώσεις τοκοφερολών που κυμαίνονται από 108,20mg/kg ελαίου (δείγμα:MB2) έως 270,15mg/kg ελαίου (δείγμα:ΠΗ3), το οποίο συμφωνεί με την βιβλιογραφία όπου αναφέρονται τιμές μεταξύ 180-250mg/kg ελαίου (Μπαλατσούρας, 1997)
- Η μέση συγκέντρωση της βιταμίνης Ε για την περιοχή της Στέρνας είναι 184 mg/kg. Οι περιοχές Πεταλίδι και Πήδημα φαίνεται να έχουν παρόμοιες συγκεντρώσεις τοκοφερολών οι οποίες είναι 228,5 mg/kg και 227,5 mg/kg αντίστοιχα. Αξιοσημείωτη είναι επίσης και η σταθερότητα που παρουσιάζει η συγκέντρωση της βιταμίνης Ε μεταξύ της βιολογικής και της συμβατικής καλλιέργειας στην περιοχή Μάνη. Η μέση συγκέντρωση της στα δείγματα βιολογικής καλλιέργειας είναι 136 mg/kg, ενώ η αντίστοιχη των δειγμάτων της συμβατικής είναι 135 mg/kg.
- Η α-τοκοφερόλη αποτελεί το 97% του συνόλου της συνολικά ανιχνεύσιμης βιταμίνης στα δείγματα που εξετάστηκαν, κάτι που επιβεβαιώνεται και από

την επισκόπηση της βιβλιογραφίας (Fedeli, 1986) αν και το ποσοστό αυτό είναι μεγαλύτερο από αυτό που αναφέρεται στην βιβλιογραφία

- Fedeli, 1986 : α-τοκοφερόλη = 90% του συνόλου τοκοφερολών
- Μπόσκου, 1996 : 95% του συνόλου τοκοφερολών

Σχήμα 16. Μέσες συγκεντρώσεις του συνόλου των τοκοφερολών κατά την περίοδο 18/11/2002-23/1/2003



Εξετάζοντας το Σχήμα 16, συμπεραίνουμε υπάρχει μια ελαφρά αύξηση της συγκεντρώσεως των τοκοφερολών με την πάροδο του χρόνου, όσον αφορά τα δείγματα και την ελαιοκομική περίοδο που εξετάζουμε.

Συγκεκριμένα, οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται κατά την πρώτη και δεύτερη συλλογή (7/12/2002), ενώ η υψηλότερη κατά την τελευταία συλλογή (23/1/2003).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

9.1. Ολικές πολυφαινόλες

- Η περιοχή που παρουσίασε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ήταν η Στέρνα, ενώ τη μικρότερη το Πεταλίδι.
- Καλύτερη ελαιοκομική περίοδος ως προς τις ολικές πολυφαινόλες, βρέθηκε ότι είναι το δεύτερο δεκαήμερο του Νοεμβρίου και χειρότερη το τρίτο δεκαήμερο του Δεκεμβρίου.

9.2. Επιμέρους πολυφαινόλες

- Σε όλες τις περιοχές που μελετήθηκαν παρατηρήθηκαν παραπλήσιες συγκεντρώσεις επιμέρους πολυφαινολών.
- Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν στα δείγματα στα οποία ο ελαιόκαρπος συλλέχθηκε στις 08/01/03 και οι μικρότερες στα αντίστοιχα της 23/01/03.
- Κυριότερος εκπρόσωπος: η τυροσόλη, ακολουθούμενη από την υδροξυτυροσόλη.

9.3. Τερπενικά οξέα

- Η περιοχή στην οποία παρατηρήθηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ήταν η Στέρνα, ενώ οι χαμηλότερες παρατηρήθηκαν στο Πεταλίδι.
- Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις σημειώθηκαν κατά τον μήνα Δεκέμβριο, ενώ κατά τη διάρκεια του Ιανουαρίου οι συγκεντρώσεις αυξάνονταν.
- Κυριότερος εκπρόσωπος: ολεανολικό οξύ.

9.4. Τοκοφερόλες

- Στις περιοχές Πήδημα και Πεταλίδι παρατηρήθηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις τοκοφερολών ενώ σε όλα τα δείγματα της Μάνης, βρέθηκαν οι χαμηλότερες.
- Με την πάροδο του χρόνου φάνηκε να υπάρχει μικρή τάση αύξησης.

9.5. Βιολογικό –Συμβατικό ελαιόλαδο

- Εξετάζοντας τα δείγματα ελαιολάδου φάνηκε πως οι συγκεντρώσεις των πολυφαινολών και των τερπενικών οξέων ελάχιστα επηρεάζονται από το είδος των προτύπων βάσει των οποίων καλλιεργήθηκαν οι ελαιώνες. Ωστόσο φαίνεται μία μικρή υπεροχή του βιολογικού έναντι του συμβατικού ελαιολάδου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. *Andrikopoulos N.K., Hassapidou M.N. and Manoukas A.G. (1989). The tocopherol content of Greek olive oils. Journal of Science and Food Agricultural. 46: 503-509.*
2. *Boskou D., 1996: Χημεία Τροφίμων. Εκδόσεις Γαρταγάνης*
3. *Ανδρικόπουλος Ν. (1999); Χημεία και τεχνολογία τροφίμων. Κεφάλαια θεωρίας (τόμος 1). 12.*
4. *Ανδρικόπουλος Ν.: Πολυφαινόλες αφεψημάτων και μαστίχας Χίου. Πρακτικά ημερίδας για τα λειτουργικά τρόφιμα. Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2002.*
5. *Ανδρικόπουλος Ν.Κ. (1999): Χημεία και Τεχνολογία Τροφίμων, Τόμος ΙΙΙ, Εργαστηριακές ασκήσεις, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα.*
6. *Boskou D. (1996); Olive Oil: Chemistry and Technology. USA; AOCS Press. 71-75.*
7. *Μπαλατσούρας Γ., 1997. Το ελαιόλαδο. Τόμος δεύτερος: 91-94.*
8. *Μπόσκου Γ. (1997). Χημεία Τροφίμων. Εκδόσεις Γαρταγάνη-Θεσσαλονίκη:183-184.*
9. *Λαμπράκη Μ., 1999 Λάδι: Γεύσεις και πολιτισμός 5000 χρόνων Ελληνικά Γράμματα.*
10. *Patumi M., R. d Andria, V Marsilio, G Fontanazza, G. Moreli and B. Lanza (2002); Olive Oil and Olive quality after intensive monocore olive growing (Olea europaea L., Kalamata) in different irrigation regimes. Food Chemistry 77: 27-34.*

11. Βεκιάρη Σ.Α. (2001): Οι πολυφαινόλες του ελαιολάδου και η σημασία τους στην ποιότητά του. *Χημικά χρονικά* 2/01: 45-48.
12. Saitta M, Simona Lo Curto, Giacomo Dugo, Franceso Salvo (2002): *Identification of phenolic compounds in olive oil by HRGC-MS/MS; Department of chemistry, university of Messina; 31, 98166 Messina Italy.*
13. Διεθνές σεμινάριο Χανιά. (1986): Βελτίωση ποιότητας ελαιολάδου.
14. ICAP: Ελαιόλαδο, Πυρηνέλαιο, Επιτραπέζιες ελιές, Ιούνιος 2003.
15. Visioli F. and Galli C. (2001): *Antiatherogenic components of olive oil. Current Atherosclerosis Report. 3(1):64-67.*
16. Ανδρικόπουλος Ν.: Πολυφαινόλες αφεψημάτων και μαστίχας Χίου. *Πρακτικά ημερίδας για τα λειτουργικά τρόφιμα. Ένωση Ελλήνων Χημικών, 2002.*
17. Τριχόπουλος Δ., Καλαποθάκη Β. και Πετρίδου Ε. (2000): *Προληπτική Ιατρική και Δημόσια Υγεία. Αθήνα, Εκδόσεις Ζήτα, 417, 423.*
18. Hassapidou N.M. and Bairaktari M (2001): *Dietary intake of pre-adolescent children in Greece. Nutrition and Food Science. 31:136-140.*
19. Puerta R., Martinez Dominguez E., Ruiz-Gutierrez V., Flavill A. And Hoult RS.J. (2001); *Effects of Virgin Olive Oil Phenolic on scavenging of Reactive Nitrogen Species and upon Nitrergic neurotransmission. Life Sciences, 69:1213-1222.*
20. Deiana M., Aruoma I.O., de Lourdes P., Bianchi M., Spencer P.E.J., Kaur H., Halliwell B., Banni S., Dessi L.M. and Corongiu P.F (1999); *Inhibition of peroxynitrite dependent DNA base modification and tyrosine nitration by the extra olive oil- derived antioxidant hydroxytyrosol. Free Radical Biology and Medicine. 26: 762-769.*

21. ΥΠΕΠΘ Δήμου Καλαμάτας, 2005.
22. Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, 2002.
23. Vazquez, R., Del Valle, A.J. and Del Valle, J.L.M. 1976. Phenolic compounds in olive fruits. Polyphenols in olive oils. *Grasas y Aceites*. 2:185
24. Γ. Μπαλατσούρας, 1997. Το ελαιόλαδο. Τόμος δεύτερος: 91-94.
25. Fedeli E (1986); *Lipids of olives. Progr. Chem. Fats other lipids*. 15:7.

ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. www.medlook.net/article.asp?item_id=396. Η βιταμίνη Ε στην πρόληψη και την θεραπεία του καρκίνου του προστάτη
2. www.Messinia.nel.gr
3. www.novelagro.gr
4. www.iatronet.gr. Η βιταμίνη Ε και η ικανότητα αναπαραγωγής.
5. www.health.in.gr. Η βιταμίνη Ε στην προστασία των πνευμόνων.
6. www.natmed.gr
7. www.medlook.gr. Το ελαιόλαδο και η καρδιά
8. http://www.oliveoil.com.cy/mailling/mail_20040322.html Επίσημες Κατηγορίες από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου και την Ευρωπαϊκή Ένωση
9. http://www.foodtoday.gr/articlesFolder/articles2006/olive-oil_composition_quality/index_html/. Στάδια που επιδρούν στην ποιότητα του ελαιολάδου.
10. <http://www.gourmet.gr/greek/mediterranean-diet/show.asp?gid=9&nodeid=77&arid=8624>. Βιολογικά προϊόντα <http://foodanddrinks.gr/articles/articles.php?id=44&type=news&lang=gr> Παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα του ελαιολάδου.
11. <http://www.phileleftheros.com/main/main.asp?gid=93&issuenum=16187>. Παράγοντες που καθορίζουν την ποιότητα ελαιολάδου

12.

http://www.icap.gr/services/consulting/financial_studies/finrep_kladikes_base_gr_7051.asp

13. *<http://www.kepka.org/euroolive/Grk/u004c.htm>. Η επιρροή των τεχνολογικών διαδικασιών και του επίπεδου ωρίμανσης των ελιών στο αντιοξειδωτικό περιεχόμενο του παρθένου ελαιολάδου.*