

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

«ΤΡΙΤΕΡΠΕΝΙΚΑ ΟΞΕΑ ΣΕ ΕΛΙΕΣ ΚΑΙ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ»

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ
ΜΠΟΥΓΙΕΣΗ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ

ΚΑΛΑΜΑΤΑ
2016

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

«ΤΡΙΤΕΡΠΕΝΙΚΑ ΟΞΕΑ ΣΕ ΕΛΙΕΣ ΚΑΙ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ»

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ
ΜΠΟΥΓΙΕΣΗ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ

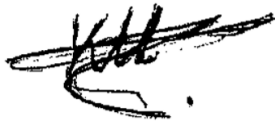
Επιβλέπουσα: Μαρίνα Παπαδέλλη

ΚΑΛΑΜΑΤΑ
2016

ΔΗΛΩΣΗ ΜΗ ΛΟΓΟΚΛΟΠΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΗΨΗΣ ΠΡΟΣΩΠΙΚΗΣ ΕΥΘΥΝΗΣ

Με πλήρη επίγνωση των συνεπειών του νόμου περί πνευματικών δικαιωμάτων, δηλώνω ενυπογράφως ότι είμαι αποκλειστικός συγγραφέας της παρούσας Πτυχιακής Εργασίας, για την ολοκλήρωση της οποίας κάθε βοήθεια είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται λεπτομερώς στην εργασία αυτή. Έχω αναφέρει πλήρως και με σαφείς αναφορές, όλες τις πηγές χρήσης δεδομένων, απόψεων, θέσεων και προτάσεων, ιδεών και λεκτικών αναφορών, είτε κατά κυριολεξία είτε βάσει επιστημονικής παράφρασης. Αναλαμβάνω την προσωπική και ατομική ευθύνη ότι σε περίπτωση αποτυχίας στην υλοποίηση των ανωτέρω δηλωθέντων στοιχείων, είμαι υπόλογος έναντι λογοκλοπής, γεγονός που σημαίνει αποτυχία στην Πτυχιακή μου Εργασία και κατά συνέπεια αποτυχία απόκτησης του Τίτλου Σπουδών, πέραν των λοιπών συνεπειών του νόμου περί πνευματικών δικαιωμάτων. Δηλώνω, συνεπώς, ότι αυτή η Πτυχιακή Εργασία προετοιμάστηκε και ολοκληρώθηκε από εμένα προσωπικά και αποκλειστικά και ότι, αναλαμβάνω πλήρως όλες τις συνέπειες του νόμου στην περίπτωση κατά την οποία αποδειχθεί, διαχρονικά, ότι η εργασία αυτή ή τμήμα της δεν μου ανήκει διότι είναι προϊόν λογοκλοπής άλλης πνευματικής ιδιοκτησίας.

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ ΜΠΟΥΓΓΙΕΣΗ



28/1/2016

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την πραγματοποίηση της πτυχιακής μου μελέτης θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσά της κ. Μαρίνα Παπαδέλλη, γιατί μου πρότεινε το θέμα της πτυχιακής μου εργασίας. Ακόμα με βοήθησε καθ' όλη τη διάρκεια της συγγραφής με πολύτιμες συμβουλές για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου την οικογένειά μου που με στήριξαν και με στηρίζουν σε κάθε βήμα της ζωής μου με αγάπη και υπομονή.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ένας από τους πιο ξεχωριστούς καρπούς που αποτέλεσε από τα αρχαία χρόνια τη βάση της Μεσογειακής διατροφής είναι η ελιά. Η επεξεργασία της ελιάς για επιτραπέζια χρήση ή για ελαιοποίηση αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό τομέα της αγροτικής παραγωγής. Τόσο η επεξεργασία της φυσικής επιτραπέζιας ελιάς με την αργή διαδικασία της ζύμωσης, όσο και το γρήγορο ξεπίκρισμα των ελιών ισπανικού τύπου μέσω της επεξεργασίας με καυστικό διάλυμα, αποτελούν δύο βασικές διαδικασίες παραγωγής της επιτραπέζιας ελιάς. Η ελιά ξεχωρίζει για την διατροφική της αξία αλλά και για την πλούσια χημική της σύσταση. Πολλές είναι οι χημικές ενώσεις που περιλαμβάνονται στις ελιές, με τα τριτερπενικά οξέα να κατέχουν ξεχωριστή θέση ανάμεσα στις ενώσεις αυτές. Είναι χαρακτηριστική η συμβολή των οξέων αυτών στην υγεία του καταναλωτή αφού έχουν πολλαπλές ευεργετικές ιδιότητες.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκαν δεδομένα από τη διεθνή βιβλιογραφία αναφορικά με τα δύο κύρια τριτερπενικά οξέα της ελιάς, το μασλινικό και ελεανολικό οξύ. Κυρίως παρατίθενται βιβλιογραφικά δεδομένα για το πώς αυτά τα τριτερπενικά οξέα επηρεάζονται από την διαδικασία που εφαρμόζεται κατά την επεξεργασία των επιτραπέζιων ελιών ισπανικού τύπου και των φυσικών πράσινων και μαύρων ελιών σε άλμη.

Ακόμα μελετήθηκαν δεδομένα από τη διεθνή βιβλιογραφία αναφορικά με τους παράγοντες που επηρεάζουν η συγκέντρωση των τριτερπενικών οξέων στο ελαιόλαδο. Η ποικιλία της ελιάς από την οποία προέρχεται το ελαιόλαδο αλλά και η επεξεργασία που πραγματοποιείται για την παραλαβή του φαίνεται να επηρεάζουν το τριτερπενικό περιεχόμενο του ελαιολάδου.

Λέξεις κλειδιά: τριτερπενικά οξέα, μασλινικό οξύ, ελεανολικό οξύ, επιτραπέζιες ελιές, ελαιόλαδο

ABSTRACT

One of the most significant fruits of the Mediterranean diet was the olive, since the ancient times. The processing treatment for table olives or olive oil extraction constitutes one of the most important parts of the agricultural production. The treatment of the natural olives with slow fermentation, as also the quick debittering of the spanish style olives through treatment with alkaline solution, are two fundamental table olive production processes. The olive stands out for its nutritional value, as also for the luxuriant chemical composition of it. Also there are many chemical compounds contained in the olives, the triterpenic acids to feature prominently among these compounds. It is represented the contribution of these acids on consumer health due to it has multiple beneficial properties.

As part of this study international literature data were examined regarding two main triterpenic acids of olive, the maslinic and oleanolic acid. Mainly, this study refers to the way that these triterpenic acids affected by the procedure used in the processing of treated table olives and natural green and black olives in brine. Furthermore in this study, the factors affecting the concentration of triterpenic acids in olive oil, are analyzed. The variety of the olive, the olive oil is produced from, as well as the processing that takes place through its receipt, seems to affect the triterpenic content of the olive oil.

Key words: triterpenic acids, maslinic acid, eleanolic acid, table olives, olive oil

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΛΙΑ ΚΑΙ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ	8
1.1 Ιστορικά στοιχεία.....	8
1.2 Χημική Σύσταση Ελαιόκαρπου	9
1.2.1 Τριτερπενικά οξέα	11
1.3 Επιτραπέζιες ελιές.....	12
1.3.1 Η επεξεργασία της φυσικής μαύρης επιτραπέζιας ελιά.....	15
1.3.2 Η επεξεργασία της επιτραπέζιας ελιάς ισπανικού τύπου.....	18
1.4 Βακτήρια του γαλακτικού οξέος (γαλακτοβακτήρια)	20
1.5 Ελαιόλαδο και η διαδικασία παραγωγής του.....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΤΡΙΤΕΡΠΕΝΙΚΑ ΟΞΕΑ ΣΤΙΣ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΕΣ ΕΛΙΕΣ ΚΑΙ ΣΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ.....	23
2.1. Μεταβολές στις συγκεντρώσεις των τριτερπενικών οξέων στα διαλύματα που προκύπτουν από την επεξεργασία επιτραπέζιων ελιών ισπανικού τύπου (Romero <i>et al.</i> , 2010).....	23
2.2 Επίδραση της επεξεργασίας των επιτραπέζιων ελιών στο περιεχόμενο αυτών σε τριτερπενικά οξέα (Alexandraki <i>et al.</i> , 2014)	27
2.3. Ελαιόλαδο και τριτερπενικά οξέα.....	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΕΥΕΡΓΕΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΤΡΙΤΕΡΠΕΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ	35
3.1. Διατροφική αξία της ελιάς.....	35
3.2. Η συμβολή των τριτερπενικών οξέων στην υγεία	36
3.2.1. Αντικαρκινικές ιδιότητες των τριτερπενικών οξέων	37
3.2.2. Αντιδιαβητικές, αντιφλεγμονώδεις, αντιοξειδωτικές και καρδιο-προστατευτικές ιδιότητες των τριτερπενικών οξέων.....	39
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	41
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	42

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΛΙΑ ΚΑΙ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

1.1 Ιστορικά στοιχεία

Ανάμεσα στους καρπούς που κυριαρχούσαν από τα αρχαία χρόνια στη Μεσογειακή διατροφή βρίσκεται η ελιά. Η ελιά αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό δέντρο καθώς έχει τόσο οικονομικό, όσο και πολιτιστικό ενδιαφέρον. Το φυτό αυτό αποτελεί χαρακτηριστικό της Μεσογειακής περιοχής και η καλλιέργειά του συνδέεται με την εμφάνιση των νεότερων Μεσογειακών πολιτισμών. Η ελιά θεωρήθηκε από τα αρχαία χρόνια ως ιερό σύμβολο, του οποίου η προέλευση αποτέλεσε συχνά αμφιταλαντευόμενο θέμα. Αρκετές γενετικές έρευνες υποστηρίζουν τις πολλαπλές προελεύσεις των ποικιλιών της ελιάς σε όλη τη μεσογειακή περιοχή (Besnard *et al.*, 2013).

Πηγές από την Αιγυπτιακή βιβλιογραφία μαρτυρούν ότι στην Αίγυπτο καλλιεργούνταν η ελιά, πριν από πολλά χρόνια. Γύρω όμως στο 2.000 π. Χ. οι ελαιώνες εξαφανίστηκαν, είτε γιατί καταστράφηκαν από άγνωστη αιτία, ή το ενδιαφέρον του τότε πληθυσμού, στράφηκε σε άλλη πηγή παραγωγής. Στη συνέχεια πιστεύεται ότι σημειώθηκε μετακίνηση των ανθρώπων προς τα νότια παράλια της Κρήτης, όπου και μεταφέρθηκε η ελιά (Standish, 1960).

Στην Κρήτη η ελιά καλλιεργείται, σίγουρα, από τη Μινωική εποχή. Εικόνες ελαιόδεντρων, οι οποίες βρέθηκαν στο παλάτι της Κνωσού, δείχνουν ότι οι άνθρωποι της εποχής εκείνης έτρωγαν τις ελιές και χρησιμοποιούσαν το λάδι για το φαγητό τους αλλά και ως καύσιμη ύλη, στις λάμπες. Οι αρχαιολόγοι υποστηρίζουν ότι η μεγάλη οικονομική ανθηρότητα του Μινωικού Βασιλείου οφείλονταν στο εμπόριο του Κρητικού λαδιού που, στα χρόνια εκείνα σημείωνε μεγάλη επιτυχία (Standish, 1960, Hartmann and Bougas, 1970).

Οι αρχαίοι Έλληνες απέδιδαν ιδιαίτερη σημασία στην καλλιέργεια της ελιάς. Αξίζει να σημειωθεί ότι με ειδικούς νόμους του Σόλωνα παροτρύνονταν όσοι σπούδαζαν Γεωπονία την εποχή εκείνη, να δίνουν ιδιαίτερη σημασία στην ελαιοκαλλιέργεια. Για την καλλιέργεια της ελιάς στην αρχαία Ελλάδα έχουν ασχοληθεί πολλοί συγγραφείς. Ο Ηρόδοτος αναφέρει ότι η Εύβοια ήταν γεμάτη από ελιές μια εποχή μάλιστα που η καλλιέργειά της ήταν στη Βαβυλωνία και την Περσία. Την ίδια εποχή όπως φαίνεται σε αρχαία γραπτά, στη Δήλο, στη Σάμο και στη Λέσβο καλλιεργούνταν ελιές. Η καλλιέργεια της ελιάς στα νησιά του Ιονίου χρονολογείται μάλιστα από την εποχή του Ομήρου. Οι θεραπευτικές ιδιότητες του ελαιόλαδου ήταν

γνωστές στον Ιπποκράτη και στην Ιατρική επιστήμη της αρχαιότητας. Η κατανάλωση μιας κουταλιάς ελαιολάδου αποτελούσε μια συνήθεια για την βελτίωση αλλά και την διατήρηση της υγείας.

Σχετικά με την διάδοση της ελιάς στο δυτικό ημισφαίριο, από το 1850 έως το 1900 είχαν εισαχθεί διάφορες ποικιλίες ελιάς, από τις Μεσογειακές χώρες στην περιοχή της Καλιφόρνιας. Γύρω στο 1875 διαφαίνονταν ότι η ελαιοκομία θα αποτελούσε μια σπουδαία γεωργική καλλιέργεια για την οικονομία της Καλιφόρνιας. Αργότερα, επειδή οι βρώσιμες ποικιλίες ελιάς άφηναν περισσότερο κέρδος δόθηκε μεγαλύτερη βαρύτητα στην εξάπλωση των ποικιλιών αυτών (Hartmann και Orpitz, 1977).

Στην Αυστραλία η ελιά μεταφέρθηκε από Ιταλούς μετανάστες. Τα πρώτα δένδρα ελιάς φυτεύτηκαν στην περιοχή του Σύδνεϋ το 1805. Το 1844 με πρωτοβουλία κάποιου ερασιτέχνη γεωπόνου μεταφυτεύτηκαν ελιές στη Ν. Αυστραλία από τη Σικελία. Παρά τις μεγάλες όμως προσπάθειες οι οποίες έγιναν στην ήπειρο αυτή, από μερικούς ενθουσιώδεις υποστηρικτές της ελιάς η καλλιέργειά της δεν επεκτάθηκε ικανοποιητικά. Τόσο περιορισμένη ήταν η ελαιοκαλλιέργεια στην Αυστραλία ώστε λίγο πριν από το δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο, τα 9/10 της ποσότητας εισάγονταν από την Ευρώπη (Hartmann, 1962).

1.2 Χημική Σύσταση Ελαιόκαρπου

Τα κύρια συστατικά της σάρκας της ελιάς είναι το νερό (50%), το ελαιόλαδο (22%), τα σάκχαρα (19.1%) (όπως: η γλυκόζη, η φρουκτόζη και η σακχαρόζη), οι πρωτεΐνες (1.6%), οι πηκτίνες, τα οργανικά οξέα όπως το κιτρικό, το μηλικό, το οξαλικό (0.1%), οι τανίνες, η ελευρωπαΐνη, τα ανόργανα συστατικά και άλλα. Η σύνθεση του ελαιόκαρπου διαφέρει ανάλογα με την ποικιλία, την περιοχή καλλιέργειας, τη χρονιά και το στάδιο ανάπτυξης (Κυριτσάκης, 1993).

Μια από τις κύριες οργανικές ενώσεις της ελιάς είναι τα λιπίδια, τα οποία είναι υδρόφοβες ενώσεις που σχηματίζονται στο βιολογικό κύκλο κάθε ζωικού ή φυτικού οργανισμού. Είναι ενώσεις που περιέχουν στα μόριά τους τμήματα υδρογονανθράκων μακριάς αλυσίδας και είναι αδιάλυτες στο νερό και διαλυτές σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες. Παραλαμβάνονται με εκχύλιση από κύτταρα και ιστούς με τη χρήση μη πολικών οργανικών διαλυτών. Τα λιπίδια παίζουν καθοριστικό ρόλο στις φυσιολογικές λειτουργίες και ειδικότερα στις βιοχημικές αντιδράσεις της ζωής των

κυττάρων. Έτσι τα λιπίδια αποτελούν προστατευτικά κηρώδη περιβλήματα πολλών οργανισμών αλλά και ενώσεις με σημαντικές μεταβολικές δράσεις (Σφλώμος, 2011).

Τα λιπίδια κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες και συγκεκριμένα στα ουδέτερα και πολικά λιπίδια. Στα ουδέτερα λιπίδια ανήκουν οι κηροί οι οποίοι είναι εστέρες ανώτερων λιπαρών οξέων με ανώτερες λιπαρές αλκοόλες. Εμφανίζονται στην επιφάνεια του δέρματος των ζώων, στους επιφανειακούς ιστούς φυτών και φύλλων όπου προστατεύουν από την υγρασία και το νερό. Ακόμα είναι πιθανή η εμφάνισή τους σε θαλάσσια φύκη και σε ορισμένα βακτήρια (Σφλώμος, 2011). Στους κηρούς περιλαμβάνονται τα πεντακυκλικά τριτερπενικά οξέα, τα τριγλυκερίδια, τα λιπαρά οξέα και οι λιπαρές αλκοόλες. Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των τριτερπενοειδών με αυτές των τριγλυκεριδίων και των λιπαρών οξέων παρατηρούμε, όπως φαίνεται στον **πίνακα 1**, πως η συγκέντρωση των τριτερπενοειδών είναι σημαντικά μεγαλύτερη (Bianchi, 2003).

Τα λιγότερο πολικά λιπίδια περιλαμβάνουν τριγλυκερίδια, λιπαρά οξέα, λιπαρές αλκοόλες, τετρακυκλικά και πεντακυκλικά τριτερπενοειδή καθώς και μακριές αλυσίδες αλειφατικών κορεσμένων και ακόρεστων εστέρων, μεθυλοφαινολοαλδεύδες και εστέρες (Bianchi, 2003).

Πίνακας 1. Η σύσταση των κηρών σε μαύρες και πράσινες ελιές

Components	Wax [%] classes of compounds	
	Black	Green
Alkanes	7	3
Alkyl esters	5	3
Methyl phenyl esters	3	2
Aldehydes	5	3
Triacylglycerols	25	17
Alcohols	18	10
Triterpenols	tr	14
Fatty acids	10	9
Triterpene acids	26	38
Unidentified	1	1

Πηγή: Bianchi, 2003

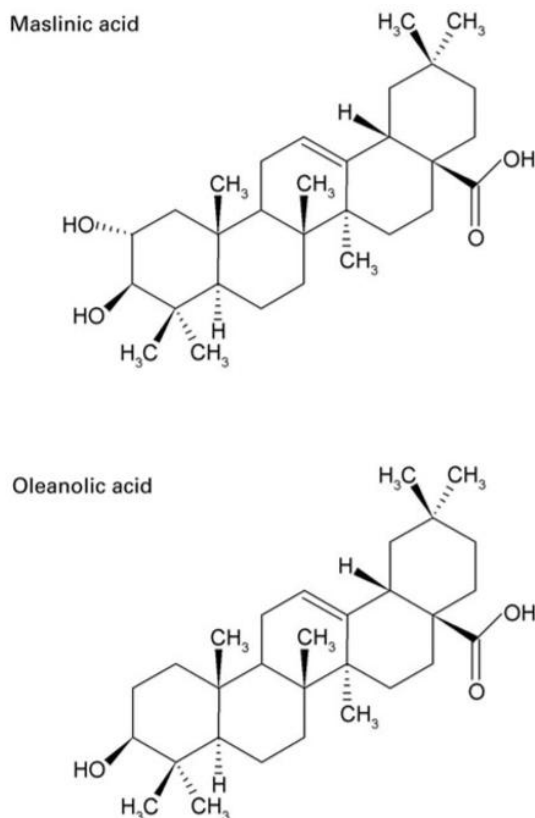
1.2.1 Τριτερπενικά οξέα

Τα τριτερπενικά οξέα είναι πεντακυκλικά τριτερπενοειδή τα οποία βρέθηκαν σε αφθονία σε μια ποικιλία φυτών. Συγκεκριμένα στις ελιές αντιπροσωπεύουν το 90-95% των λιπιδίων της επιδερμίδας. Τα πεντακυκλικά τριτερπενοειδή που περιέχονται κατά κύριο λόγο σε μεγάλες ποσότητες στις ελιές είναι το μασλινικό και το ελεανολικό οξύ (Bianchi *et al.*, 1994).

Σύμφωνα με έρευνες, τα τριτερπενικά οξέα βρίσκονται στο επικάρπιο των ελιών σε ποσοστό μεγαλύτερο του 60% των συνολικών κηρών, με το ελεανολικό και το μασλινικό οξύ να βρίσκεται σε παρόμοιες συγκεντρώσεις (Bianchi, 2003). Αντίθετα στο ενδοκάρπιο η συγκέντρωση των τριτερπενικών οξέων είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με το επικάρπιο, και το μασλινικό οξύ αποτελεί το συστατικό που είναι σε μεγαλύτερη συγκέντρωση (Romero *et al.*, 2010).

Το ελεανολικό οξύ με εμπειρικό τύπο $C_{30}H_{48}O_3$ και με συντακτικό που ανήκει στην ομάδα της β-αμυρίνης (b-amygine) είναι ένα από τα σημαντικότερα τριτερπενικά οξέα. Για ιστορικούς λόγους αναφέρουμε ότι το οξύ αυτό απομονώθηκε από φύλλα ελιάς αρχικά από τους Power και Tutin (1908) και αργότερα από τον Vander Haar (1924). Ο Gracian και οι συνεργάτες του (1961), προσδιόρισαν το ίδιο οξύ στο λάδι και οι Vioque και οι συνεργάτες του (1961) στο πυρηνέλαιο (Μπαλατσούρας, 1997).

Το ελεανολικό οξύ (**εικόνα 1**) είναι πεντακυκλικό τριτερπένιο το οποίο έχει απομονωθεί από περισσότερα από 1.620 είδη φυτών, συμπεριλαμβανομένων πολλών εδώδιμων και φαρμακευτικών φυτών. Συχνά απαντάται σε συνδυασμό με το ισομερές του, το ουρσολικό οξύ, με το οποίο μοιράζεται πολλές φαρμακευτικές ιδιότητες. Τα τριτερπενοειδή, όπως είναι το ελεανολικό οξύ, βρίσκονται στους επιδερμικούς κηρούς των φυτών, και έχουν την ικανότητα να προστατεύουν από τις απώλειες νερού αλλά και να χρησιμεύουν ως ένας φυσικός φραγμός ενάντια στους παθογόνους οργανισμούς. Στα φύλλα της ελιάς για παράδειγμα, το ελεανολικό οξύ απαντάται με τη μορφή καθαρών κρυστάλλων, που σχηματίζουν ένα φυσικό φραγμό ενάντια στην επίθεση από μύκητες. Στα φυτά, τα ποικίλα μόρια ελεανολικού οξέος, δρουν ως άμυνα εναντίον παθογόνων οργανισμών, ή ως παράγοντες αλληλοπάθειας (Pollier and Goossens, 2012).



Εικόνα 1. Χημική δομή του μασλινικού και ελεανολικού οξέος (Juan *et al.*, 2008).

Το μασλινικό οξύ είναι ένα τριτερπενοειδές το οποίο βρίσκεται στους κηρούς της επιφάνειας της ελιάς (Vlahou *et al.*, 2008). Έχει παρατηρηθεί πως το μασλινικό οξύ έχει αντιοξειδωτικές, αντιφλεγμονώδης και αντικαρκινικές ιδιότητες. Η χημική δομή του μασλινικού οξέος (**εικόνα 1**) διαφέρει από αυτή του ελεανολικού ως προς μία υδροξυλομάδα που διαθέτει επιπλέον το πρώτο από τα δύο (Juan *et al.*, 2008).

1.3 Επιτραπέζιες ελιές

Στην Ελλάδα τρεις είναι οι κύριες ποικιλίες που προορίζονται για επιτραπέζια χρήση: η Κονσερβολιά, η Καλαμών και η Χαλκιδικής. Η Κονσερβολιά είναι η κύρια επιτραπέζια ποικιλία της χώρας μας που καταλαμβάνει το 45-50% της ολικής παραγωγής σε επιτραπέζιες ελιές. Η επιδερμίδα του καρπού είναι λεπτή, ελαστική και παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στο ζάρωμα, έτσι ώστε να ανέχεται συγκέντρωση άλατος 10% και σε πολλές περιπτώσεις 12%. Συνήθως ο πράσινος καρπός είναι περισσότερο ευαίσθητος στη συρρίκνωση από ότι ο πλήρως ώριμος.

Η ποικιλία Καλαμών είναι μια εξαιρετική επιτραπέζια ποικιλία ελιάς. Κατά κύριο λόγο η καλλιέργειά της περιορίζεται στους νομούς της Μεσσηνίας και της Λακωνίας και σε μια σημαντική έκταση στην περιοχή του Αιτωλικού. Κατά τα τελευταία χρόνια διαδίδεται και σε περιοχές όπως η Λαμία όπου εκ παραδόσεως καλλιεργείται η Κονσερβολιά (Μπαλατσούρας 1995). Ο καρπός της έχει σχήμα κυλινδροκωνικό και μοιάζει περισσότερο ή λιγότερο με τη ρόγα του σταφυλιού όπως φαίνεται και στην **εικόνα 2**. Στο στάδιο της πλήρους ωριμότητας η επιδερμίδα παίρνει ένα βαθύ μαύρο χρώμα. Η σάρκα της είναι πολύ συμπαγής και περιέχει λάδι 25% περίπου και ζυμώσιμα συστατικά 3-3,5% (Κυριτσάκης 2007).



Εικόνα 2. Ελαιόκαρπος ποικιλίας Καλαμών (Κυριτσάκης, 2007)

Η ποικιλία της Χαλκιδικής καλλιεργείται σχεδόν κατ' αποκλειστικότητα στη χερσόνησο της Χαλκιδικής. Το χρώμα της ποικιλίας των συγκεκριμένων ελιών αλλάζει διαδοχικά με τη πρόοδο της ωρίμανσης, από πράσινο σε πράσινο-κίτρινο, αχυροκίτρινο, ρόδινο και καταλήγει σε ξεθωριασμένο ερυθρόμαυρο, ποτέ όμως σε βαθύ-μαύρο. Αυτό είναι ένα μειονέκτημα της ποικιλίας που έχει ως συνέπεια να μην χρησιμοποιείται ο καρπός αυτής της ποικιλίας για την παρασκευή φυσικώς ώριμων ελιών σε άλμη. Θα πρέπει να επισημανθεί πως υπολογίζεται ότι η μισή παραγωγή της ποικιλίας Χαλκιδικής ζυμώνεται ως πράσινη Ισπανικού τύπου και η υπόλοιπη χρησιμοποιείται για την παραγωγή ελαιολάδου. Η σάρκα της δεν είναι όσο θα έπρεπε συμπαγής και δεν είναι πλούσια σε ζάχαρα. Για το λόγο αυτό ζυμώνεται δύσκολα και

είναι συχνή η εκτροπή της ζυμώσής της που μπορεί να οδηγήσει σε αλλοίωση (Μπαλατσούρας 1995).

Πολλές είναι οι ποικιλίες επιτραπέζιας ελιάς που καλλιεργούνται σε διάφορες ελαιοπαραγωγικές χώρες. Μια από τις χώρες που είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς είναι η Ισπανία. Υπάρχουν αρκετές ισπανικές ποικιλίες που συγκεντρώνουν μεγάλο ενδιαφέρον σε βιομηχανικό επίπεδο με επικρατέστερες τις Gordal ή Sevillana, Monzanilla, Morona, Hojiblanca, Cacerena, Verdial, Picual, Lechin (Μπαλατσούρας 1995). Η Monzanilla είναι η περισσότερο κοσμοπολίτικη ποικιλία ελιάς συγκριτικά με όλες τις υπόλοιπες. Καλλιεργείται σχεδόν σε όλες τις ελαιοπαραγωγικές χώρες της Υφηλίου (Garrido Fernandez *et al.*, 1995).

Η Ιταλία αν και αποτελεί την δεύτερη κατά σειρά ελαιοπαραγωγική χώρα, δεν είναι εξειδικευμένη στην παραγωγή επιτραπέζιων ελιών. Βέβαια κάποιες ποικιλίες ελιάς που καλλιεργούνται στην Ιταλία είναι ιδιαίτερα σημαντικές παγκοσμίως στη παραγωγή επιτραπέζιας ελιάς. Από τις πολλές ποικιλίες ελιάς που καλλιεργούνται στην Ιταλία περίπου 10 θεωρούνται οι σημαντικότερες μεταξύ αυτών να είναι οι: Asconala tenera, Oliva di cerignola, Cucco, Santa Caterina (Baldini and Scaramuzzi, 1963). Βέβαια υπάρχουν και άλλες ιδιαίτερα σημαντικές όπως είναι η Carolea, Intosso και Bella di Cerignola. Η Bella di Cerignola πρόκειται για ποικιλία που καλλιεργείται σε περιορισμένη έκταση μόνο στην Ιταλία. Ο καρπός της πέρα από το μεγάλο μέγεθος δεν συγκεντρώνει ιδιαίτερα τεχνολογικά χαρακτηριστικά. Αποτελεί πρώτη ύλη για τη βιομηχανία επιτραπέζιων ελιών, είτε πράσινων γαλακτικής ζύμωσης είτε φυσικώς ώριμων σε άλμη (Μπαλατσούρας 1995).

Σύμφωνα με τον κανονισμό του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου (IOOC – International Olive Oil Council) για τις επιτραπέζιες ελιές, οι βασικοί εμπορικοί τύποι που παράγονται σήμερα διεθνώς είναι τέσσερις:

1) Οι *φυσικές ελιές (natural olives)* γνωστές και ως *Ελληνικού τύπου*. Είναι πράσινες, ξανθές αλλά κυρίως ώριμες μαύρες ελιές που τοποθετούνται απ' ευθείας μέσα σε άλμη όπου ζυμώνονται και ξεπικρίζουν σταδιακά με φυσική ζύμωση.

2) Οι *εκπικρισμένες ελιές (treated olives)* γνωστές και ως *Ισπανικού τύπου*. Είναι κυρίως πράσινες ελιές και λιγότερο ξανθές και μαύρες, που αρχικά υφίστανται εκπίκραση με εμβάπτιση σε αραιό διάλυμα NaOH. Ακολουθούν πλυσίματα με νερό για απομάκρυνση του NaOH και στη συνέχεια οι ελιές τοποθετούνται σε άλμη για ζύμωση.

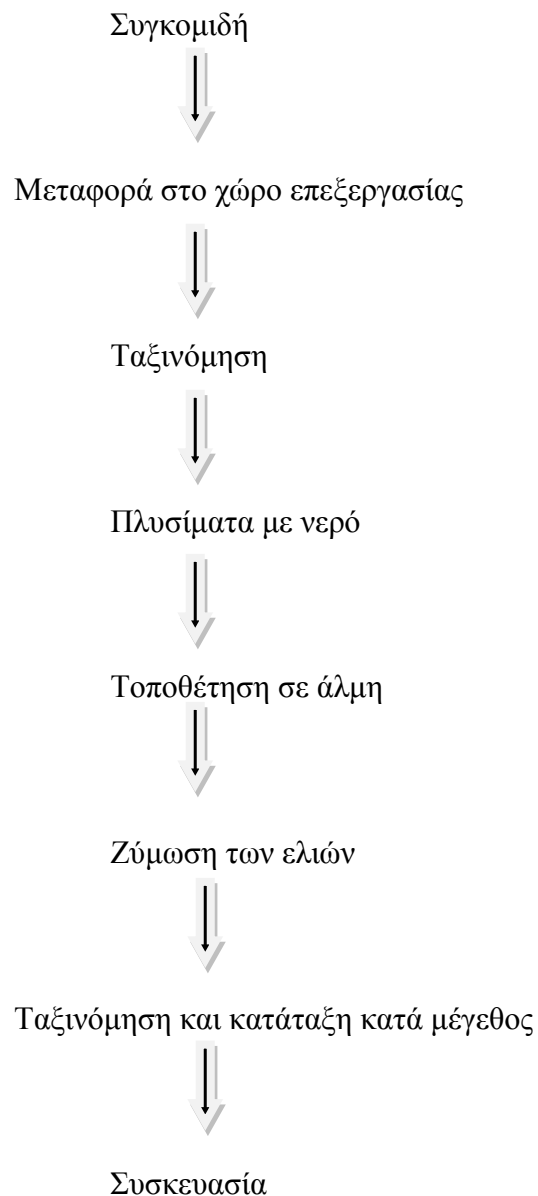
3) Οι τεχνητά μαυρισμένες ελιές με οξείδωση (*olives darkened by oxidation*) είναι ένας τύπος επιτραπέζιας ελιάς που αναπτύχθηκε αρχικά στην Καλιφόρνια. Είναι συνήθως πράσινες ή ξανθές ελιές φρέσκες ή συντηρημένες σε άλμη, που υποβάλλονται σε μια διαδικασία οξείδωσης με διάλυμα NaOH και έντονο αερισμό. Το τελικό προϊόν υφίσταται θερμική επεξεργασία και συντηρείται σε ερμητικά κλειστά δοχεία.

4) Οι ελιές συρρικνωμένης μορφής (*dehydrated and/or shriveled olives*) είναι ένας τύπος επιτραπέζιας ελιάς με μικρότερη εμπορική σημασία. Πρόκειται για πράσινες, ξανθές και κυρίως μαύρες ελιές που συνήθως παρασκευάζονται με ξηράλατη διαδικασία, δηλαδή με αλάτισμα με χονδρόκοκκο αλάτι σε στρώσεις μέσα σε δεξαμενές ή δοχεία. Με την επίδραση του αλατιού οι ελιές χάνουν υγρά από τη σάρκα τους, συρρικνώνονται σταδιακά και ξεπικρίζουν σχετικά σύντομα (1-2 μήνες) (IOOC, 1990).

1.3.1 Η επεξεργασία της φυσικής μαύρης επιτραπέζιας ελιάς

Η τεχνική επεξεργασίας της φυσικής μαύρης ελιάς σε γενικές γραμμές είναι ίδια σ' όλες τις χώρες που παράγουν τον εμπορικό αυτό τύπο. Η επεξεργασία της φυσικώς ώριμης ελιάς είναι η απλούστερη συγκριτικά με τις τεχνικές παραγωγής των άλλων εμπορικών τύπων επιτραπέζιας ελιάς, γεγονός που οφείλεται στη μη χρησιμοποίηση καυστικού νατρίου για το ξεπίκρισμα. Έτσι οι ελιές και η άλμη από τα πρώτα στάδια της επεξεργασίας έχουν όξινη γεύση και pH κάτω του επτά και αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία από πλευράς επεξεργασίας και τεχνολογίας γενικότερα. Το γεγονός αυτό βέβαια δεν σημαίνει ότι δεν υπάρχουν και δεν εμφανίζονται προβλήματα κατά την διάρκεια της ζύμωσης (Μπαλατσούρας, 1995).

Τα διάφορα στάδια που ακολουθούνται για την παρασκευή αυτού του τύπου επιτραπέζιας ελιάς είναι τα ακόλουθα (IOOC, 1990):



Μετά τη συγκομιδή οι φυσικές μαύρες ελιές αρχικά μεταφέρονται στο εργοστάσιο όπου γίνεται μια πρώτη ταξινόμηση για να απομακρυνθούν οι ελιές που έχουν ελαττώματα, ακολουθεί πλύσιμο με νερό και τελικά οι ελιές εμβαπτίζονται σε ένα διάλυμα άλμης με αλατότητα 6-10% (Balatsouras, 1990). Οι μαύρες ελιές ζυμώνονται φυσικά σε βιομηχανικό επίπεδο χωρίς τη προσθήκη βακτηρίων γαλακτικού οξέος ως καλλιέργειες εκκίνησης. Ο έλεγχος της διαδικασίας της ζύμωσης περιορίζεται απλά στην διατήρηση του φυσικού μικροβιολογικού οικοσυστήματος της ελιάς (Spyropoulou *et al.*, 2001).

Η φυσική ζύμωση των μαύρων ελιών πραγματοποιείται από μια ομάδα μικροοργανισμών που περιλαμβάνει οξυγαλακτικά βακτήρια, ζύμες και αρνητικά κατά Gram βακτήρια (Balatsouras 1990, Ozay και Borcakli 1996). Στην αρχή της ζύμωσης η μικροχλωρίδα αποτελείται από οξυγαλακτικά βακτήρια, ζύμες, *Enterobacteriaceae*, *Pseudomonas* spp. Ο Nychas και οι συνεργάτες του (2002) μελετώντας τη φυσική ζύμωση μαύρης ελιάς της ποικιλίας κονσερβολιά βρήκαν ότι παράγονται στην άλμη κατά την διάρκεια της ζύμωσης κιτρικό, τρυγικό, μηλικό και οξικό οξύ. Η συσσώρευση αυτών των οξέων στην άλμη κατά την ζύμωση έχει ως συνέπεια την σταθερή μείωση του pH μέχρι την τιμή 4.4.

Κατά την διάρκεια της ζύμωσης σε αναερόβιες συνθήκες, παρατηρείται συσσώρευση CO₂ που σχηματίζεται κατά την αναπνοή του καρπού αλλά και από την δραστηριότητα μικροοργανισμών κατά την διάρκεια της ζύμωσης. Για να αποφευχθεί το φαινόμενο αυτό η ζύμωση εναλλακτικά πραγματοποιείται κάτω από αερόβιες συνθήκες. Για το λόγο αυτό, η δεξαμενή ζύμωσης τροποποιείται με την εισαγωγή μιας κεντρικής στήλης μέσω της οποίας διοχετεύεται αέρας υπό μορφή φυσαλίδων (Κυριτσάκης 2007).

Οι ελιές του τύπου αυτού συγκομίζονται ώριμες, οπότε και οι περισσότεροι υδατάνθρακες (σάκχαρα) έχουν μετατραπεί σε έλαιο και επειδή δεν εκπικρίζονται με άλκαλι, η ζύμωση γίνεται πολύ αργά και χρειάζεται περίπου 3-6 μήνες. Το αλάτι επίσης δρα ως ανασταλτικός παράγοντας στη γαλακτική ζύμωση όταν χρησιμοποιείται σε μεγάλες ποσότητες. Γι' αυτό η άλμη θα πρέπει να περιέχει τόσο αλάτι ώστε να μην παρεμποδίζει τη ζύμωση. Η ζύμωση διαρκεί αρκετό χρόνο, επειδή η διάχυση των ζυμώσιμων συστατικών μέσω της επιδερμίδας του καρπού είναι αργή, αφού οι ελιές δεν έχουν υποστεί επεξεργασία με καυστικό νάτριο (Κυριτσάκης 2007).

Προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητα των επιτραπέζιων μαύρων ελιών, που σημαίνει να μειωθεί η συρρίκνωση των καρπών που προκαλείται όταν η συγκέντρωση της άλμης είναι υψηλή, αλλά και να περιοριστεί η αλμυρή γεύση των ελιών επιδιώκεται η ζύμωση των μαύρων ελιών σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις άλατος. Εξάλλου σε υψηλή συγκέντρωση άλατος επικρατούν οι ζύμες οι οποίες επιτελούν αυθόρμητες ζυμώσεις, ενώ σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις άλατος επιτελείται και οξυγαλακτική ζύμωση από την δράση οξυγαλακτικών βακτηρίων. Η επικράτηση των οξυγαλακτικών βακτηρίων έναντι των ζυμών επιζητείται λόγω των αλλοιώσεων που δύναται να προκαλέσουν πολλά είδη ζυμών, όπως για παράδειγμα το μαλάκωμα των ελιών. Η επικράτηση των οξυγαλακτικών βακτηρίων ενισχύεται

όχι μόνο από την μείωση της αλατοπεριεκτικότητας της άλμης αλλά και από τη χρήση εναρκτήριων καλλιεργειών (Flemming *et al.*, 1985).

1.3.2 Η επεξεργασία της επιτραπέζιας ελιάς ισπανικού τύπου

Οι πράσινες ελιές ισπανικού τύπου συγκομίζονται όταν είναι στο κατάλληλο μέγεθος και η συνοχή τους είναι στο κατάλληλο επίπεδο, δηλαδή αμέσως πριν το στάδιο της πλήρους ωριμότητας, όταν το χρώμα αλλάζει από πράσινο σταδιακά σε κιτρινοπράσινο. Η ισπανική μέθοδος περιλαμβάνει την επεξεργασία των πράσινων ελιών και αποτελείται κυρίως από τρία στάδια επεξεργασίας: αρχικά γίνεται η επεξεργασία της ελιάς με τη χρήση καυστικής σόδας, στη συνέχεια η πλύση με νερό και τέλος η διαδικασία της ζύμωσης (Bianchi, 2003).

Κατά την επεξεργασία με καυστική σόδα οι ελιές εμβαπτίζονται σε ένα αντίστοιχο διάλυμα συγκέντρωσης 2% με 2.5% για χρονικό διάστημα 8-12 ώρες, που εξαρτάται βέβαια από την ποικιλία της ελιάς, το στάδιο ωριμότητας και τη θερμοκρασία. Μετά τη διείσδυση μεγάλων ποσοτήτων καυστικού διαλύματος, διακόπτεται η επεξεργασία με αλκαλικές συνθήκες και οι ελιές πλένονται με νερό για να απομακρυνθούν τα υπολείμματα των καυστικών ενώσεων που έχουν παραμείνει (Bianchi, 2003).

Στο στάδιο της επεξεργασίας του καρπού με καυστικό νάτριο ο ελαιόκαρπος πρέπει να είναι πλήρως εμβαπτισμένος μέσα στο διάλυμα της σόδας. Αν δεν γίνει αυτό θα οξειδωθεί, με αποτέλεσμα να αποκτήσει μαύρο χρώμα το οποίο θα παραμείνει μέχρι το τέλος της ζύμωσης. Ακόμα, είναι απαραίτητο να μείνουν υπολείμματα σόδας μετά το τέλος της εκπλύσεως, γιατί αυτά αντιδρούν με το γαλακτικό οξύ που θα σχηματισθεί και θα δώσουν γαλακτικό νάτριο. Τα δύο μαζί, γαλακτικό οξύ και γαλακτικό νάτριο δηλαδή, εξασφαλίζουν στην άλμη ρυθμιστική ικανότητα. Η ρυθμιστική ικανότητα είναι απαραίτητη γιατί βελτιώνει τις οργανοληπτικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος και παράλληλα ευνοεί την ανάπτυξη των γαλακτοβακτηρίων (Μπαλατσούρας 1995).

Το τελικό στάδιο επεξεργασίας είναι η πραγματοποίηση της ζύμωσης η οποία μπορεί να είναι είτε αυθόρμητη είτε υποβοηθούμενη, και γίνεται σε άλμη (υδατικό διάλυμα 5-9% χλωριούχου νατρίου). Κατά το στάδιο αυτό χάνεται μια ποσότητα χλωροφύλλης με αποτέλεσμα στο τέλος της επεξεργασίας οι ελιές να έχουν ένα

κίτρινο χρώμα το οποίο βελτιώνεται με τη χρήση χρωστικών καροτενοειδών (Bianchi, 2003).

Η ζύμωση που πραγματοποιείται, κατά την επεξεργασία των πράσινων ελιών ισπανικού τύπου, είναι η γαλακτική. Η γαλακτική ζύμωση είναι το κλειδί της επιτυχίας στην όλη τεχνική παραγωγής των συγκεκριμένων ελιών. Αν η γαλακτική ζύμωση εξελιχθεί ομαλά τότε και η ποιότητα του τελικού προϊόντος είναι εξασφαλισμένη. Οι προϋποθέσεις για την ομαλή πραγματοποίηση της γαλακτικής ζύμωσης είναι οι ελιές να τοποθετηθούν σε περιέκτες που επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Ακόμα η σάρκα του ελαιόκαρπου μετά το ξεπίκρισμα και την έκπλυση θα πρέπει να περιέχει αρκετά ζυμώσιμα συστατικά γιατί αυτά θα μεταφερθούν στην άλμη και θα την μετατρέψουν σε θρεπτικό υπόστρωμα, κατάλληλο για την ανάπτυξη των γαλακτοβακτηρίων.

Η γαλακτική ζύμωση των πράσινων ελιών ολοκληρώνεται σε τρία στάδια, ήτοι το προκαταρκτικό, το ενδιάμεσο και το τελικό. Το προκαταρκτικό στάδιο αρχίζει από την στιγμή που οι ελιές θα καλυφθούν με άλμη. Στο στάδιο αυτό, οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται στην άλμη είναι μύκητες, ζύμες και βακτήρια. Οι μικροοργανισμοί πραγματοποιούν έναν έντονο ανταγωνισμό για το ποιοι θα επικρατήσουν, με τα αρνητικά κατά Gram να είναι αυτά που επικρατούν τελικά. Το στάδιο αυτό ολοκληρώνεται σε διάστημα 7-14 ημερών, μέσα στο οποίο αποκαθίσταται το ισοζύγιο κατανομής των συστατικών μεταξύ σάρκας και άλμης. Τα αρνητικά κατά Gram εξαφανίζονται πλήρως ενώ ταυτόχρονα εμφανίζονται τα γαλακτοβακτήρια.

Στο ενδιάμεσο στάδιο επικρατούν τα γαλακτοβακτήρια, τα οποία εκπροσωπούνται με είδη των *Leuconostoc* και *Lactobacillus*. Καλύπτει χρονικό διάστημα 2-3 εβδομάδων, στη διάρκεια του οποίου εξαφανίζονται τα αρνητικά κατά Gram βακτήρια. Παράλληλα η οξύτητα αυξάνει και το pH μειώνεται έτσι ώστε να δημιουργείται το κατάλληλο περιβάλλον για την γρήγορη ανάπτυξη των γαλακτοβακτηρίων. Σχετικά με το τελικό στάδιο, διαρκεί τόσο ώστε να σχηματιστεί στην άλμη οξύτητα 0,8-1%. Στην τιμή αυτή ολικής οξύτητας αντιστοιχεί pH 3,6-4,0, που είναι το pH του τέλους της ζυμώσεως

Για να πραγματοποιηθεί η ομαλή ζύμωση των ελιών θα πρέπει να παρακολουθείται στενά η περιεκτικότητα της άλμης σε ζυμώσιμα συστατικά και αν αυτά δεν επαρκούν θα πρέπει να προστίθεται. Ακόμα θα πρέπει να παρακολουθείται η πορεία της ολικής οξύτητας και του pH. Η οξύτητα στην περίπτωση της ομαλής

πορείας θα πρέπει να αυξάνεται προοδευτικά, ενώ η τιμή του pH θα πρέπει να μειώνεται. Η πορεία της αλατοπεριεκτικότητας θα πρέπει να παρακολουθείται, η τιμή της οποίας αυξάνεται προοδευτικά μετά από την αρχική πτώση, λόγω της εγκαταστάσεως ισοζυγίου μεταξύ σάρκας και άλμης (Μπαλατσούρας, 1995).

1.4 Βακτήρια του γαλακτικού οξέος (γαλακτοβακτήρια)

Τα βακτήρια του γαλακτικού οξέος, γνωστά και ως γαλακτοβακτήρια, ευθύνονται για την γαλακτική ζύμωση που λαμβάνει χώρα κατά την επεξεργασία των επιτραπέζιων ελιών. Σε αυτή την κατηγορία βακτηρίων ανήκουν τα γένη *Lactobacillus*, *Leuconostoc*, *Pediococcus* και *Streptococcus*. Τα βακτήρια αυτά είναι διαδεδομένα στη φύση και απαντώνται κυρίως στα φυτά ενώ συχνή είναι η παρουσία κάποιων στον ανθρώπινο οργανισμό. Τα οξυγαλακτικά βακτήρια χωρίζονται σε δύο ομάδες ανάλογα με τα τελικά προϊόντα του μεταβολισμού τους. Η μια είναι η ομοζυμωτική ομάδα που περιλαμβάνει εκείνα τα οξυγαλακτικά βακτήρια που παράγουν γαλακτικό οξύ ως μοναδικό προϊόν της γαλακτικής ζύμωσης (όπως *Pediococcus*, *Streptococcus* και κάποια στελέχη του γένους *Lactobacillus* sp.) και η άλλη ομάδα είναι ετεροζυμωτική που περιλαμβάνει βακτηριακά στελέχη του γένους *Leuconostoc* και κάποια *Lactobacillus* sp. τα οποία μέσω της γαλακτικής ζύμωσης παράγουν ισάριθμες ποσότητες γαλακτικού οξέος, διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) και αιθανόλης.

Οι ετεροζυμωτικοί παράγουν επίσης ενώσεις (π.χ. ακεταλδεΰδη και ακετύλιο), που προσδίδουν ιδιαίτερη γεύση και άρωμα σε ορισμένα προϊόντα. Οι διαφορές μεταξύ των δύο κατηγοριών βακτηρίων γαλακτικού οξέος οφείλονται στη διαφορετική φυσιολογία και γενετική τους. Τα βακτήρια του γαλακτικού οξέος έχουν απαιτήσεις για μερικά αμινοξέα, βιταμίνες του συμπλέγματος B, πουρίνες και πουριμιδίνες. Είναι μεσόφιλοι και μπορούν να αναπτύσσονται σε θερμοκρασία 5 °C έως 45 °C. Αναπτύσσονται ακόμα και σε χαμηλά pH (συνήθως 4.0-4.5 αλλά και σε χαμηλότερα). Είναι Gram θετικά βακτήρια και δεν μπορούν να συνθέσουν το ένζυμο καταλάση (Μπαλατσούρας, 2006).

1.5 Ελαιόλαδο και η διαδικασία παραγωγής του

Σύμφωνα με το διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου και την Ευρωπαϊκή Ένωση, με αποφάσεις τους που βασίζονται σε ορισμένα κριτήρια και χαρακτηριστικά, κατατάσσουν το ελαιόλαδο σε διάφορες κατηγορίες. Μεταξύ αυτών, μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες αποτελεί το *παρθένο ελαιόλαδο*, που λαμβάνεται από τον ελαιόκαρπο μόνο με μηχανικά ή άλλα φυσικά μέσα κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, συνήθως θερμικές, οι οποίες δεν προκαλούν αλλοίωση του ελαίου στην ποιότητά του. Το ελαιόλαδο της κατηγορίας αυτής δεν έχει υποστεί καμία άλλη επεξεργασία εκτός από πλύσιμο, φυγοκέντριση και διήθηση. Το παρθένο ελαιόλαδο περιλαμβάνει τη κατηγορία του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου του οποίου η οξύτητα είναι εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ και δεν υπερβαίνει το 0,8%.

Μια ακόμα κατηγορία αποτελεί το *πυρηνέλαιο* το οποίο αποτελείται από μείγμα ραφινρισμένου πυρηνελαίου και παρθένου (σε μικρό ποσοστό) του οποίου η οξύτητα είναι εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ και δεν υπερβαίνει το 1%. Το ραφινρισμένο ελαιόλαδο αποτελεί μια ακόμα κατηγορία, συγκεκριμένα είναι το ελαιόλαδο το οποίο παραλαμβάνεται μετά από ραφινάρισμα παρθένων ελαιολάδων και του οποίου η οξύτητα, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, δεν είναι δυνατό να υπερβαίνει τα 0,3g ανά 100g (Κυριτσάκης 2007).

Το ελαιόλαδο λαμβάνεται αποκλειστικά και μόνο από τους καρπούς της ελιάς (*Olea europaea L.*), σε αντίθεση με άλλα έλαια που λαμβάνονται με χρήση οργανικών διαλυτών ή με οποιαδήποτε ανάμειξη με έλαια άλλων ειδών. Το λάδι που αποτελεί το 15-26% του καρπού βρίσκεται στο μεσοκάρπιο των κυττάρων. Η εξαγωγή του ελαιολάδου περιλαμβάνει το διαχωρισμό του ελαίου από τα στερεά συστατικά και τα φυτικά υγρά των καρπών. Η άλεση του ελαιοκάρπου αποτελεί το πρώτο στάδιο της εξαγωγής του λαδιού (Κυριτσάκης, 1988).

Για την παραλαβή του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο πραγματοποιείται επεξεργασία του καρπού της ελιάς. Η επεξεργασία της ελιάς περιλαμβάνει αρχικά το πλύσιμο του καρπού και στη συνέχεια την άλεσή του αλλά και την μάλαξη. Τα δύο τελευταία στάδια της επεξεργασίας του ελαιοκάρπου είναι ο διαχωρισμός του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη και ο τελικός καθαρισμός του ελαιολάδου (Κυριτσάκης 2007).

Η διαδικασία της μάλαξης της ελαιοζύμης, που γίνεται μέσα σε ειδικά μηχανήματα, τους μαλακτήρες, αποτελεί το πιο βασικό στάδιο της επεξεργασίας. Τα

ελαιουργεία είναι εξοπλισμένα με δύο ή τρεις μαλακτήρες, ανάλογα με τη δυναμικότητά τους, που αποτελούνται από ανοξείδωτες δεξαμενές, με διπλά τοιχώματα όπου κυκλοφορεί ζεστό νερό. Μέσα στο μαλακτήρα, η ελαιοζύμη αναδεύεται με τη βοήθεια πτερυγίων που είναι προσαρμοσμένα σε κάθετο ή οριζόντιο άξονα περιστροφής, ανάλογα με τον τύπο του μαλακτήρα.

Ακόμα η θέρμανση της ελαιοζύμης είναι απαραίτητη κατά τη μάλαξη, γιατί διευκολύνει την εξαγωγή του ελαιολάδου. Η αποτελεσματικότερη θερμοκρασία είναι 30-35°C. Η εφαρμογή υψηλότερων θερμοκρασιών, εξάγει μεγαλύτερη ποσότητα ελαιολάδου, έχει όμως δυσμενή επίπτωση στην ποιότητα (αύξηση της οξύτητας, υποβάθμιση του χρώματος). Ο χρόνος μάλαξης δεν θα πρέπει να υπερβαίνει τα 20-30 λεπτά. Αύξηση του χρόνου μάλαξης οδηγεί στη μείωση σημαντικών ενώσεων που περιέχονται στο ελαιόλαδο (Κυριτσάκης, 1988).

Ο διαχωρισμός του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη γίνεται με φυγοκέντριση δια μέσου ενός φυγοκεντριτή. Έτσι μετά την μάλαξη η ελαιοζύμη αραιώνεται με νερό και φυγοκεντρείται με τον φυγοκεντριτή οπότε και γίνεται ο διαχωρισμός της σε τρεις φάσεις. Σχετικά πρόσφατα εμφανίστηκε και επικράτησε το φυγοκεντρικό σύστημα δύο φάσεων, το χαρακτηριστικό του οποίου είναι ότι δεν προστίθεται νερό για να γίνει ο διαχωρισμός. Η ποιότητα του ελαιολάδου εξαρτάται από το σύστημα που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του (Κυριτσάκης 2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΤΡΙΤΕΡΠΕΝΙΚΑ ΟΞΕΑ ΣΤΙΣ ΕΠΙΤΡΑΠΕΖΙΕΣ ΕΛΙΕΣ ΚΑΙ ΣΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

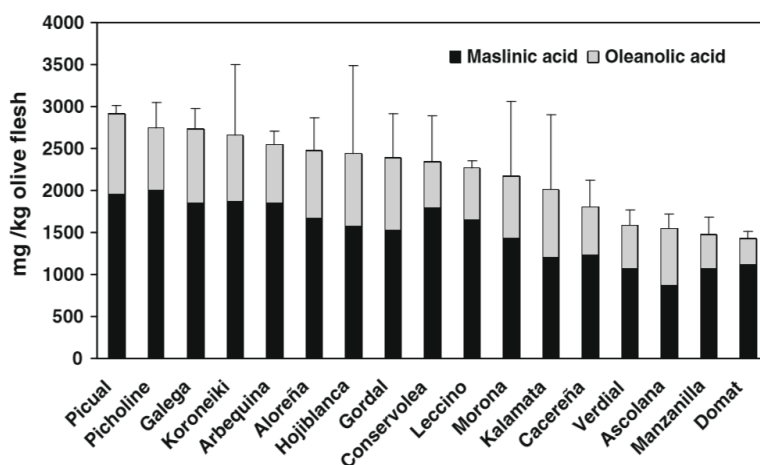
Η συγκέντρωση των τριτερπενικών οξέων που περιέχονται στις επιτραπέζιες ελιές δεν είναι σταθερή αλλά επηρεάζεται από κάποιους παράγοντες. Οι Romero *et al.* (2010) και οι Alexandraki *et al.* (2014) πραγματοποίησαν έρευνα σύμφωνα με την οποία παρατήρησαν πως τα τριτερπενικά οξέα που περιέχονται στις ελιές ισπανικού τύπου επηρεάζονται από την επεξεργασία τους με καυστικό διάλυμα. Αντίθετα η αργή διαδικασία της ζύμωσης των φυσικών μαύρων και πράσινων ελιών δεν επηρεάζει τη συγκέντρωση των τριτερπενικών οξέων που περιέχονται σε αυτό το τύπο επιτραπέζιας ελιάς.

2.1. Μεταβολές στις συγκεντρώσεις των τριτερπενικών οξέων στα διαλύματα που προκύπτουν από την επεξεργασία επιτραπέζιων ελιών ισπανικού τύπου (Romero *et al.*, 2010)

Λίγες είναι οι έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με τα τριτερπενικά οξέα και τις επιτραπέζιες ελιές. Ο Romero και οι συνεργάτες του (2010) πραγματοποίησαν μια έρευνα στην οποία μέτρησαν τις συγκεντρώσεις των τριτερπενικών οξέων σε κάποιες ποικιλίες ακατέργαστων ελιών. Ακόμα προκειμένου να μελετήσουν τη συγκέντρωση των οξέων αυτών κατά την επεξεργασία των μαύρων και πράσινων ελιών ισπανικού τύπου, μέτρησαν τις συγκεντρώσεις αυτών στα διαλύματα που προκύπτουν από την επεξεργασία τους και συγκεκριμένα στα νερά πλύσης, στις άλμες και στα διαλύματα καυστικού νατρίου.

Συγκεκριμένα οι παραπάνω ερευνητές μελέτησαν κάποιες ποικιλίες νωπών ακατέργαστων ελιών και παρατήρησαν σημαντικές διαφορές ως προς τη περιεκτικότητα τους σε τριτερπενικά οξέα (**εικόνα 3**). Συγκεντρωτικά το μασλινικό και το ελεανολικό οξύ κυμαινόταν σ' ένα εύρος τιμών από 1500 με 3000 mg/kg στη σάρκα της ελιάς, με τη συγκέντρωση του μασλινικού να είναι μεγαλύτερη από αυτή του ελεανολικού οξέος για όλες τις ποικιλίες που μελέτησαν. Με έκπληξη παρατήρησαν ότι οι ελιές της ποικιλίας Monzanilla, η οποία είναι η βασική ποικιλία επεξεργασμένης επιτραπέζιας ελιάς, είχαν τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε τριτερπενικά οξέα σε σύγκριση με τις ποικιλίες Καλαμών, Κονσερβολιά, Hojiblanca και Gordal. Στη ποικιλία Picual, η οποία σπάνια χρησιμοποιείται ως επιτραπέζια ελιά όμως είναι η πιο σημαντική ποικιλία που σχετίζεται με τη παραγωγή ελαιολάδου,

παρατήρησαν την υψηλότερη συγκέντρωση σε μασλινικό και ελεανολικό οξύ (Romero *et al.*, 2010).



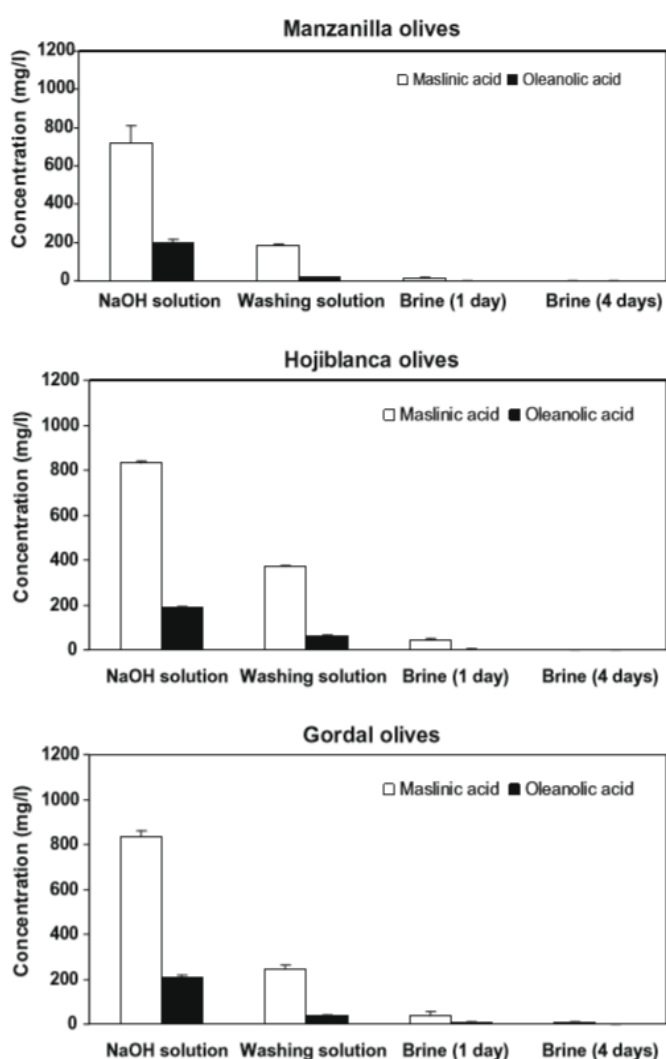
Εικόνα 3. Συγκεντρώσεις τριτερπενικών οξέων σε κάποιες ποικιλίες νωπών ακατέργαστων ελιών (Romero *et al.*, 2010).

Στην ίδια εργασία, η διακύμανση της συγκέντρωσης των τριτερπενικών οξέων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του ελαιοκάρπου παρουσιάζεται στις **εικόνες 4 και 5** όπου απεικονίζεται η συγκέντρωση των οξέων αυτών στα διαλύματα που χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία των πράσινων και μαύρων ελιών ισπανικού τύπου. Συγκεκριμένα τα τριτερπενικά οξέα εκχυλίστηκαν από το νερό, την άλμη και το καυστικό διάλυμα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την επεξεργασία των ελιών.

Τα αποτελέσματα της έρευνάς τους έδειξαν ότι η αλκαλική επεξεργασία αυξάνει τη διαλυτότητα του μασλινικού και ελεανολικού οξέος μέσα στο καυστικό διάλυμα και στο νερό πλύσης. Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι το pH του βασικού διαλύματος και του νερού που χρησιμοποιήσαν στις περισσότερες περιπτώσεις ήταν υψηλότερο του 8. Συγκεκριμένα στις ισπανικές ποικιλίες Manzanilla, Gordal και Hojiblanca που επεξεργάστηκαν με την μέθοδο ισπανικού τύπου, παρατήρησαν πως το διάλυμα NaOH που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία τους, περιείχε μασλινικό οξύ σ' ένα εύρος συγκεντρώσεων 800-1000 mg/kg. Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι συγκρίσιμες με τις τιμές που αναφέρει στην έρευνά του ο Bianchi (2003) για τα καυστικά διαλύματα που προκύπτουν από την επεξεργασία κάποιων ιταλικών ποικιλιών. Παρόλο που η συγκέντρωση των τριτερπενικών οξέων ήταν χαμηλότερη στο νερό πλύσης σε σύγκριση με το καυστικό διάλυμα, ο λόγος του μασλινικού προς

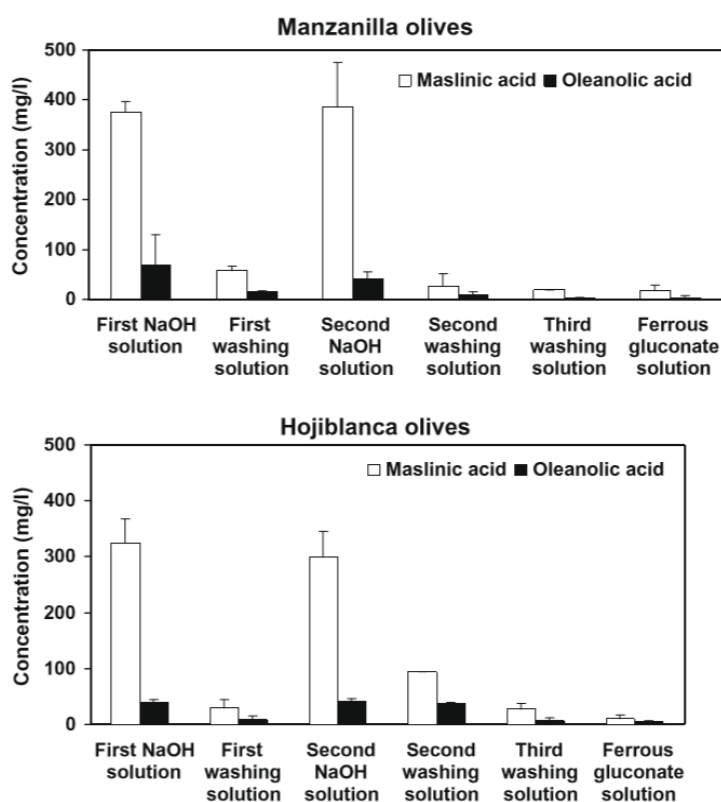
το ελεανολικό οξύ ήταν ο ίδιος και για τους δύο τύπους διαλυμάτων που προέκυψαν από την επεξεργασία των ελιών.

Όσον αφορά την παρουσία των τριτερπενικών οξέων στην άλμη, μικρές συγκεντρώσεις αυτών των δύο οξέων εντοπίστηκαν στην άλμη κατά τη διάρκεια των πρώτων ημερών ζύμωσης, που το pH είχε τιμές 9-7, ενώ καθώς το pH μειωνόταν και η διαδικασία της ζύμωσης προχωρούσε δεν βρέθηκαν τα οξέα αυτά στην άλμη. Οι ερευνητές απέδωσαν το φαινόμενο αυτό σε πιθανή καθίζηση των τριτερπενικών οξέων λόγω του χαμηλού pH.



Εικόνα 4. Συγκεντρώσεις τριτερπενικών οξέων στα διαλύματα που προκύπτουν κατά την επεξεργασία ισπανικού τύπου των πράσινων ελιών ποικιλίας Monzanilla, Hojiblanca και Gordal (Romero *et al.*, 2010).

Στην ίδια εργασία τα διαλύματα που περιείχαν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε τριτερπενικά οξέα ήταν αυτά που παρήχθησαν κατά την επεξεργασία των μαύρων ελιών με αλκαλικό διάλυμα NaOH, αλλά και το νερό έκπλυσης, με χαρακτηριστικό όλων αυτών των διαλυμάτων να είναι το αλκαλικό pH όπως φαίνεται και στην **εικόνα 5**. Όλα τα απόβλητα που παρήχθησαν κατά την επεξεργασία των πράσινων ελιών, αποτελούν ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα για τα εργοστάσια. Ισχυρίζονται βέβαια πως αυτά τα απόβλητα μπορούν να είναι πηγές σημαντικών λειτουργικών ενώσεων, όπως είναι τα τριτερπενικά οξέα. Αυτό σύμφωνα με τους ερευνητές αποτελεί μια ιδιαίτερα σημαντική προοπτική για την κατάλληλη διαχείριση και εκμετάλλευση των συγκεκριμένων αποβλήτων (Romero *et al.*, 2010).



Εικόνα 5. Συγκεντρώσεις τριτερπενικών οξέων στα διάφορα διαλύματα που παράγονται κατά την επεξεργασία ισπανικού τύπου των μαύρων ελιών ποικιλίας Manzanilla και Hojiblanca (Romero *et al.*, 2010).

Όσον αφορά τις φυσικές μαύρες ελιές, μασλινικό και ελεανολικό οξύ δεν βρέθηκε στις άλμες αυτών των ελιών, αφού αυτές δεν είχαν επεξεργαστεί με καυστικό διάλυμα, και είχε γίνει οξίνιση με οξικό κάλιο προκειμένου το pH της

άλμης να πάρει την τιμή 4. Επομένως προέκυψε ότι σε αυτή την οξύτητα τα τριτερπενικά οξέα δεν διαλυτοποιήθηκαν μέσα στην άλμη.

Επίσης σύμφωνα με την ίδια έρευνα, στο **πίνακα 2** φαίνονται οι συγκεντρώσεις των τριτερπενικών οξέων που περιέχονται στους πιο εμπορικούς τύπους επιτραπέζιας ελιάς. Στις ελιές που είχαν υποστεί κατάλληλη επεξεργασία για να γίνουν γεμιστές ή εκπυρηνωμένες παρατήρησαν πως οι συγκεντρώσεις του μασλινικού και ελεανολικού οξέος δεν επηρεάστηκαν ιδιαίτερα από τις διαδικασίες αυτές.

Πίνακας 2. Συγκεντρώσεις των τριτερπενικών οξέων που περιέχονται στους πιο εμπορικούς τύπους επιτραπέζιας ελιάς

Cultivar	Presentation	Maslinic acid	Oleanolic acid
Manzanilla	Plain green olives	384.1 ± 50.0 a	202.6 ± 57.3 a
Manzanilla	Pitted green olives	497.3 ± 87.8 ac	330.0 ± 185.7 a
Manzanilla	Green olives stuffed with pimento	355.5 ± 88.4 a	191.2 ± 89.7 a
Hojiblanca	Plain green olives	904.7 ± 259.6 b	565.2 ± 107.1 bc
Gordal	Plain green olives	414.2 ± 89.3 a	294.3 ± 4.5 a
Manzanilla	Plain black olives	287.1 ± 66.6 a	178.8 ± 43.7 a
Manzanilla	Pitted black olives	290.7 ± 129.1 a	169.7 ± 121.0 a
Hojiblanca	Plain black olives	506.8 ± 232.5 ab	364.5 ± 242.3 ac
Cacereña	Plain black olives	295.1 ± 203.9 a	185.1 ± 121.1 a
Manzanilla	Plain turning colour olives	824.9 ± 179.5 bc	274.2 ± 61.4 a
Kalamata	Plain natural black olives	1318.4 ± 401.0 d	841.4 ± 162.9 b

Πηγή: Romero *et al.*, 2010

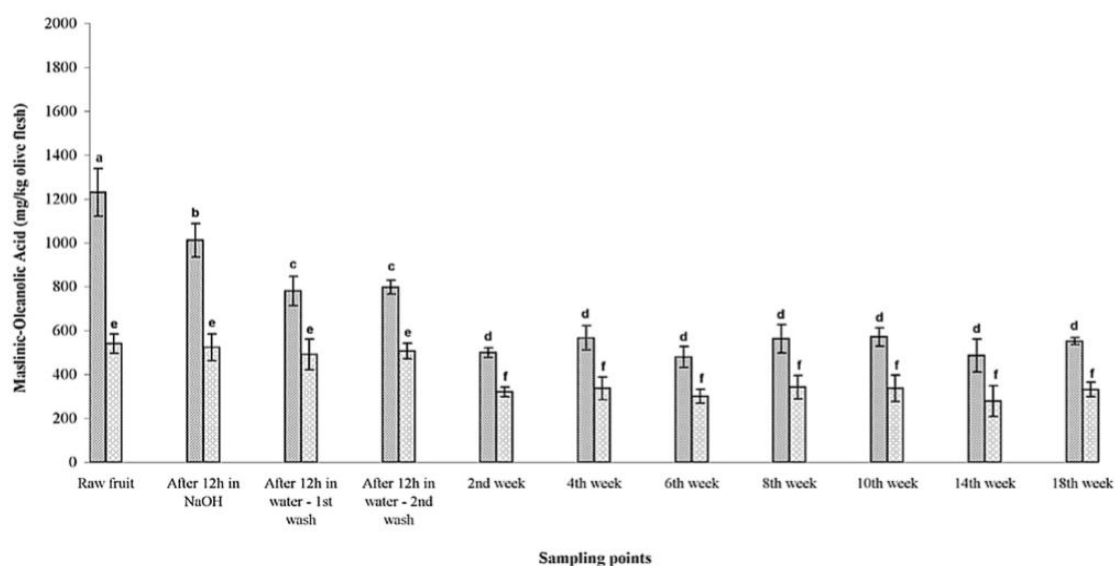
Ανάλογα με την ποικιλία της ελιάς παρατήρησαν διαφορές στη συγκέντρωση των τριτερπενικών οξέων. Συγκεκριμένα η ποικιλία Hojiblanca περιείχε μεγαλύτερη ποσότητα των οξέων αυτών σε σύγκριση με την ποικιλία Manzanilla. Βέβαια οι συγκεντρώσεις των τριτερπενικών οξέων στις πιο εμπορικές επιτραπέζιες ελιές, επηρεάστηκαν περισσότερο από την επεξεργασία με καυστικό διάλυμα και την έκπλυση με νερό σε σύγκριση με άλλες ποικιλίες.

2.2 Επίδραση της επεξεργασίας των επιτραπέζιων ελιών στο περιεχόμενο αυτών σε τριτερπενικά οξέα (Alexandraki *et al.*, 2014)

Οι Alexandraki *et al.* (2014) πραγματοποίησαν μια έρευνα στην οποία μελέτησαν πώς επηρεάζονται τα δύο τριτερπενικά οξέα, μασλινικό και ελεανολικό οξύ, κατά την επεξεργασία επιτραπέζιων πράσινων ελιών ισπανικού τύπου (ποικιλία Κονσερβολιά), φυσικών πράσινων ελιών σε άλμη (ποικιλία Κονσερβολιά) και φυσικών μαύρων ελιών σε άλμη (ποικιλία Καλαμών). Πριν από την επεξεργασία τους, η μέση συγκέντρωση των ελιών σε μασλινικό οξύ ήταν 1230 ± 108 mg/kg και σε ελεανολικό οξύ 541 ± 44 mg/kg. Οι τελικές συγκεντρώσεις μετά από 18

εβδομάδες που διήρκησε η διαδικασία της ζύμωσης των ελιών ήταν 552 ± 16 mg/kg και 331 ± 33 mg/kg αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνάς τους, κατά την επεξεργασία πράσινων ελιών (ποικιλία Κονσερβολιά) ισπανικού τύπου, παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης του μασλινικού οξέος η οποία έγινε σε τρεις φάσεις, όπως φαίνεται και στην **εικόνα 6**. Η πρώτη μείωση παρατηρήθηκε μετά από την δωδεκάωρη αλκαλική επεξεργασία, όπου η συγκέντρωση του μασλινικού οξέος βρέθηκε να είναι 17.8% χαμηλότερη σε σχέση με τη συγκέντρωση στις ακατέργαστες ελιές. Δύο περαιτέρω μειώσεις στη συγκέντρωση του οξέος αυτού, της τάξης του 18,7% και 18.6% αντίστοιχα, έλαβαν χώρα μετά το πρώτο ξέπλυμα των ελιών με νερό για δώδεκα ώρες και στο τέλος της δεύτερης εβδομάδας της ζύμωσης. Σε αυτό το σημείο η συγκέντρωση του μασλινικού οξέος μειώθηκε στο 55.1% σε σχέση με την νωπή ελιά και στη συνέχεια παρέμεινε σταθερή μέχρι να τελειώσει η διαδικασία της ζύμωσης.



Εικόνα 6. Συγκέντρωση μασλινικού και ελεανολικού οξέος κατά την διάρκεια της ζύμωσης, ελιών της ποικιλίας Κονσερβολιά μετά από αλκαλική επεξεργασία (Ισπανικού τύπου) (Alexandraki *et al.*, 2014).

Την πρώτη μείωση της συγκέντρωσης του μασλινικού οξέος που παρατήρησαν κατά την επεξεργασία των ελιών με καυστικό διάλυμα, την απέδωσαν στην αύξηση της διαλυτότητας των τριτερπενικών οξέων όταν το pH είναι αλκαλικό με βάση την αναφορά των Romero *et al.* (2010). Η περαιτέρω μείωση στην συγκέντρωση του

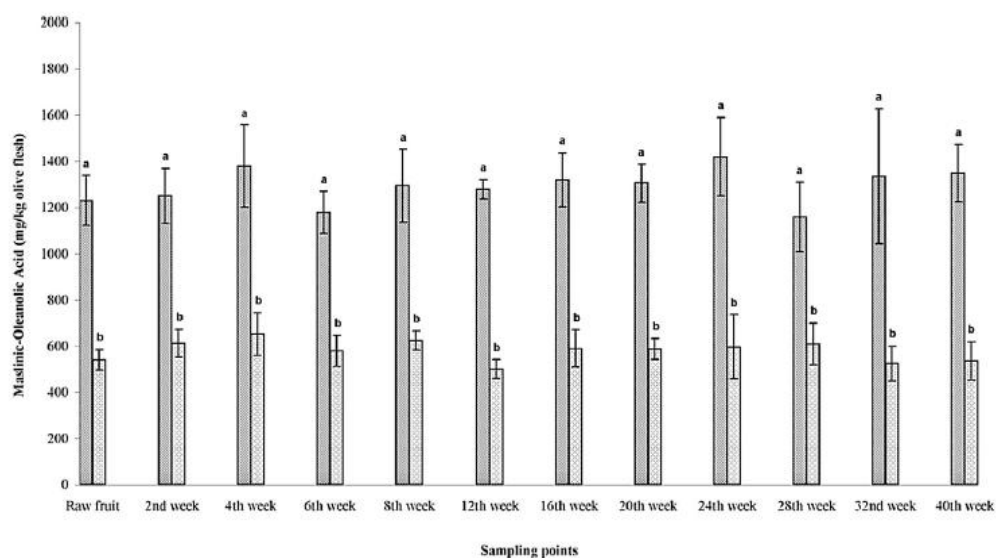
οξέος αυτού μετά το ξέπλυμα των ελιών με νερό, αποδόθηκε στο αλκαλικό pH των καρπών της ελιάς λόγω της επεξεργασίας τους με καυστικό νάτριο. Ενώ η τελική μείωση μετά την τοποθέτηση των ελιών σε άλμη συνδέθηκε με το βασικό pH της άλμης κατά τις πρώτες μέρες της ζύμωσης με βάση την αναφορά των Maldonado *et al.* (2011).

Όσον αφορά τη διακύμανση της συγκέντρωσης του ελεανολικού οξέος στη συγκεκριμένη εργασία, η μείωση που παρατήρησαν στη συγκέντρωση του οξέος αυτού ήταν διαφορετική από αυτή του μασλινικού οξέος. Η συγκέντρωσή του δεν επηρεάστηκε σημαντικά κατά την αλκαλική επεξεργασία και παρέμεινε πρακτικά σταθερή μετά από το δεύτερο ξέπλυμα με νερό που έγινε στις ελιές. Παρόλα αυτά μειώθηκε σημαντικά μετά την τοποθέτηση των ελιών σε άλμη και στο τέλος των δύο εβδομάδων ζύμωσης ήταν 38.8% χαμηλότερη σε σχέση με τις ακατέργαστες ελιές. Στη συνέχεια η συγκέντρωση παρέμεινε σταθερή για το υπόλοιπο της διαδικασίας της ζύμωσης. Συμπερασματικά λοιπόν προέκυψε ότι παρόλο που το ελεανολικό οξύ επηρεάζεται από την αλκαλική επεξεργασία δεν επηρεάζεται στον ίδιο βαθμό με το μασλινικό οξύ λόγω της διαφορετικής χημικής σύστασής του.

Στην ίδια εργασία των Alexandraki *et al.* (2014) προκειμένου να μελετήσουν την επίδραση της φυσικής ζύμωσης στα τριτερπενικά οξέα, χωρίς δηλαδή την εισαγωγή κάποιου αλκαλικού διαλύματος, μελέτησαν δείγματα ελιών της ποικιλίας *Κονσερβολιά*, περιοδικά για χρονικό διάστημα σαράντα εβδομάδων που διήρκεσε η διαδικασία της ζύμωσης (εικόνα 7). Σε αυτή την περίπτωση όπως και στη περίπτωση των φυσικών μαύρων ελιών της ποικιλίας *Καλαμών* που περιγράφεται πιο κάτω, πραγματοποιήθηκε φυσική ζύμωση η οποία διήρκεσε ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Η αργή διαδικασία της ζύμωσης οφείλεται στην αργή διάχυση των ζυμώσιμων ενώσεων μέσω της επιφάνειας της ελιάς, όταν οι ελιές δεν έχουν επεξεργαστεί με διάλυμα καυστικού νατρίου (Gomez *et al.*, 2006).

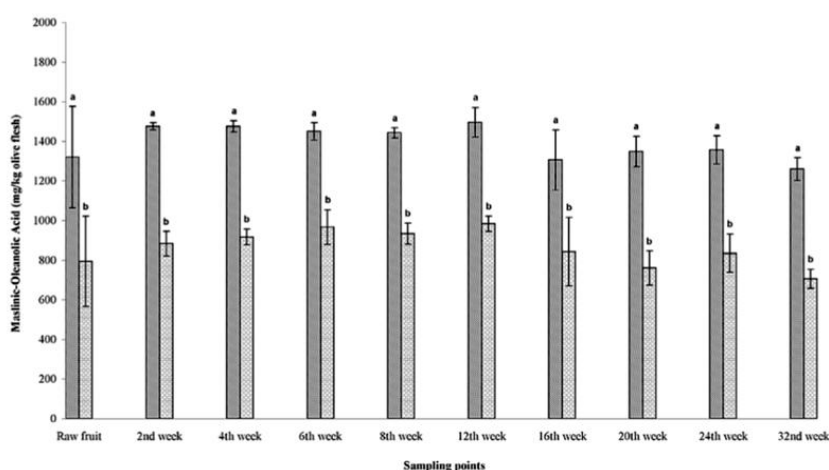
Οι συγκεντρώσεις των τριτερπενικών οξέων ήταν στις νωπές ελιές οι ίδιες με αυτές που αναφέρθηκαν αρχικά, δηλαδή 1230 mg/kg για το μασλινικό οξύ και 541 mg/kg για το ελεανολικό, ενώ μετά το τέλος της διαδικασίας της ζύμωσης που διήρκεσε σαράντα εβδομάδες οι συγκεντρώσεις ήταν 1349 και 536 mg/kg αντίστοιχα. Κατά την διαδικασία της ζύμωσης η συγκέντρωση του μασλινικού οξέος είχε ένα εύρος τιμών από 1420 μέχρι 1160 mg/kg στη σάρκα της ελιάς και του ελεανολικού από 652 μέχρι 501mg/kg. Αυτές οι συγκεντρώσεις των τριτερπενικών οξέων

παρέμειναν σταθερές και δεν επηρεάστηκαν από την διαδικασία της φυσικής ζύμωσης (εικόνα 7).



Εικόνα 7. Συγκέντρωση μασλινικού και ελεανολικού οξέος κατά την διάρκεια της φυσικής ζύμωσης ελιών της ποικιλίας Κονσερβολιά (Alexandraki *et al.*, 2014).

Με σκοπό να επιβεβαιώσουν την ουδέτερη επίδραση της φυσικής επεξεργασίας στις συγκεντρώσεις των τριτερπενικών οξέων (όπως αυτό παρατηρήθηκε στις ελιές ποικιλίας Κονσερβολιά σε άλμη), οι ερευνητές εξέτασαν και την φυσική ζύμωση στις ελιές Καλαμών. Οι συγκεντρώσεις του μασλινικού και ελεανολικού οξέος στη σάρκα των ελιών ήταν 1320 και 794 mg/kg αντίστοιχα, ενώ για το τελικό προϊόν μετά την ζύμωση (χρονικό διάστημα 32 εβδομάδων) ήταν 1260 και 706 mg/kg αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις των δύο τριτερπενικών οξέων δεν επηρεάστηκαν σημαντικά κατά την διαδικασία της ζύμωσης (εικόνα 8).



Εικόνα 8. Συγκέντρωση του μασλινικού και ελεανολικού οξέος κατά φυσική ζύμωση ελιών Καλαμών (Alexandraki *et al.*, 2014).

Σύμφωνα με τα τελικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την έρευνά τους, όταν η διαδικασία που χρησιμοποιείται για το ξεπίκρισμα των ελιών δεν περιλαμβάνει επεξεργασία με καυστικό διάλυμα NaOH τότε η συγκέντρωση του μασλινικού και ελεανολικού οξέος παραμένει σταθερή στο τελικό προϊόν (Alexandraki *et al.*, 2014).

2.3. Ελαιόλαδο και τριτερπενικά οξέα

Διάφορες εργασίες υπάρχουν στη διεθνή βιβλιογραφία σχετικά με την παρουσία των τριτερπενικών οξέων στο ελαιόλαδο. Οι Perez-Camino and Cert (1999) βρήκαν σε έρευνά τους ότι η συγκέντρωση των τριτερπενικών οξέων επηρεάζει την ποιότητα του ελαιολάδου και εξαρτάται από την ποικιλία της ελιάς, το στάδιο ωρίμανσής της αλλά και τη διαδικασία εξαγωγής του ελαιολάδου. Στα πυρηνέλαια η συγκέντρωση των τριτερπενικών οξέων ήταν μεγαλύτερη σε σύγκριση με τα παρθένα ελαιόλαδα.

Σε μια άλλη έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Allouche *et al.* (2009) μελετήθηκαν ελαιόλαδα που προέρχονται από 40 διαφορετικές ποικιλίες ελιάς, προκειμένου να συγκριθούν οι συγκεντρώσεις τους σε τριτερπενικά οξέα. Την υψηλότερη περιεκτικότητα σε ελεανολικό οξύ την εντόπισαν σε έλαια που προήλθαν από τις ποικιλίες Lechin de Granada και Dolce Agogia με μέση περιεκτικότητα 78.83 mg/kg και 62.25 mg/kg, αντίστοιχα, ενώ την χαμηλότερη περιεκτικότητα (3.39 mg/kg) την

βρήκαν σε έλαια από τη ποικιλία Pajarero. Παρ' όλα αυτά, τις υψηλότερες συγκεντρώσεις μασλινικού οξέος παρατήρησαν στα έλαια Zarza και Dolce Agogia, 49.81 mg/kg και 45.88 mg/kg, αντίστοιχα, ενώ στα έλαια Pico Limon de Grazalema παρατηρήθηκε μικρή περιεκτικότητα (3.93 mg/kg) (Allouche *et al.*, 2009).

Περιεκτικότητα υψηλότερη από 100 mg/kg παρατηρήθηκε από τους ερευνητές σε έλαια από τις ποικιλίες Lechin de Granada και Dolce Agogia, ενώ περιεκτικότητα χαμηλότερη από 10 mg/kg παρατηρήθηκε στα έλαια Pico Limon de Grazalema και Pajarero. Αυτά τα αποτελέσματα απέδειξαν πως υπεύθυνος για τη μεγάλη ποικιλότητα που παρατηρήθηκε σε αυτές τις χημικές ενώσεις, είναι ο γενετικός παράγοντας.

Οι ίδιοι ερευνητές στην εργασία τους (Allouche *et al.*, 2009) επεσήμαναν ότι η ποσοτική σύσταση σε τριτερπενικά οξέα που περιέχονται στο ελαιόλαδο διαφέρουν ανάλογα με τη ποικιλία της ελιάς. Τα δεδομένα παρουσίασαν μια μεγάλη μεταβλητότητα ανάμεσα στα δείγματα ελαιολάδου, παρά το γεγονός ότι οι διάφορες ποικιλίες ελιάς καλλιεργήθηκαν στην ίδια περιοχή με ίδιες καλλιεργητικές τεχνικές αλλά και ίδιο κλίμα. Ακόμα η συγκομιδή και η επεξεργασία των ελιών έγινε κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Συμπερασματικά προέκυψε ότι η υψηλή μεταβλητότητα που παρουσιάστηκε στη σύνθεση του παρθένου ελαιολάδου σε τριτερπενικά οξέα οφειλόταν σε γενετικούς παράγοντες. Υψηλή σύσταση σε τριτερπενικά οξέα παρατήρησαν στα ελαιόλαδα που προήλθαν από τις ποικιλίες Lechin de Granada, Dolce Agogia, Cornicabra, και Salonenque (το εύρος των τιμών ήταν ανάμεσα στα 197 mg/kg και 127 mg/kg), και χαμηλή συγκέντρωση παρατήρησαν στα ελαιόλαδα Pico Limon de Grazalema, Genovesa, Pajarero, και St. George Greys, όπου περιείχαν 27 mg/kg. Οι ερευνητές στην εργασία τους αυτή υποστηρίζουν ότι η τριτερπενική σύσταση μπορεί να ξεχωρίσει τις ποικιλίες ελαιολάδου και ως εκ τούτου να θεωρηθεί εργαλείο για τον χαρακτηρισμό ενός παρθένου ελαιολάδου.

Σε μία άλλη εργασία οι Allouche *et al.* (2010a) μελέτησαν τις συνθήκες επεξεργασίας της ελαιόπαστας σε σχέση με τη σύσταση των τριτερπενικών οξέων για τα παρθένα ελαιόλαδα των ποικιλιών Arbequina και Picual. Για την έρευνά τους αυτή εφάρμοσαν την διαδικασία επεξεργασίας σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (20 °C και 30 °C) και σε δύο διαφορετικούς χρόνους μάλαξης (20 και 40 min). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αυξάνοντας τη θερμοκρασία και το χρόνο μάλαξης κατά την επεξεργασία της ελαιόπαστας οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης του μασλινικού και ελεανολικού οξέος. Σύμφωνα με τους ερευνητές παρατηρείται πως η

τριτερπενική σύσταση του παρθένου ελαιολάδου μπορεί να βελτιωθεί με τη κατάλληλη ρύθμιση των συνθηκών επεξεργασίας της ελαιόπαστας.

Στην ίδια εργασία (Allouche *et al.*, 2010a) το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο που λαμβάνεται από τις ποικιλίες Arbequina και Picual χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των σημαντικών αλλαγών που υφίσταται το τριτερπενικό κλάσμα κατά τις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας για την παραλαβή του ελαιολάδου. Για το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο η τριτερπενική σύστασή του βρέθηκε να διαφέρει ανάλογα με τη ποικιλία και τις συνθήκες που έγινε η επεξεργασία της ελαιόπαστας. Στον **πίνακα 3** συγκεντρώνονται ποσοτικά τα δεδομένα του μασλινικού και ελεανολικού οξέος που περιέχονται στο ελαιόλαδο της ποικιλίας Picual σε σχέση με τη θερμοκρασία και το χρόνο μάλαξης αλλά και το στάδιο σύνθλιψης.

Πίνακας 3. Συγκεντρώσεις των τριτερπενικών ενώσεων σε σχέση με τις διαφορετικές θερμοκρασίες και το χρόνο μάλαξης κατά την διαδικασία εξαγωγής του ελαιολάδου

Processing conditions	Oleanolic acid	Maslinic acid	Uvaol	Erythrodiol
4 mm/20 °C/20 min	4.82 ± 0.16	8.19 ± 0.38	1.97 ± 0.25	17.09 ± 2.07
5 mm/20 °C/20 min	3.71 ± 0.51	7.52 ± 0.97	1.49 ± 0.14	13.66 ± 0.59
6 mm/20 °C/20 min	2.80 ± 0.16	3.83 ± 0.08	1.05 ± 0.28	12.40 ± 0.99
4 mm/20 °C/40 min	4.76 ± 0.13	7.32 ± 0.40	2.64 ± 0.57	16.47 ± 2.08
5 mm/20 °C/40 min	3.89 ± 0.24	5.14 ± 0.61	0.92 ± 0.06	13.81 ± 0.42
6 mm/20 °C/40 min	5.59 ± 0.50	5.85 ± 0.61	2.85 ± 0.65	17.68 ± 2.37
4 mm/30 °C/20 min	5.68 ± 0.32	9.98 ± 0.58	5.23 ± 1.51	18.00 ± 1.86
5 mm/30 °C/20 min	6.18 ± 0.45	6.75 ± 0.73	4.11 ± 1.56	17.64 ± 1.16
6 mm/30 °C/20 min	7.41 ± 0.71	7.58 ± 0.23	4.28 ± 0.87	16.47 ± 0.86
4 mm/30 °C/40 min	6.54 ± 0.80	10.66 ± 1.22	3.44 ± 0.44	17.86 ± 0.59
5 mm/30 °C/40 min	7.24 ± 0.90	7.75 ± 0.62	3.15 ± 1.81	15.55 ± 1.17
6 mm/30 °C/40 min	5.95 ± 0.40	7.01 ± 0.48	5.83 ± 1.64	15.85 ± 3.38

^a Data are expressed as means ± standard error (SE).

Πηγή: Allouche *et al.*, 2010a

Αξιολογώντας την επίδραση της θερμοκρασίας που έγινε η μάλαξη της ελαιοζύμης στο μασλινικό και ελεανολικό οξύ, οι ερευνητές παρατήρησαν υψηλότερη συγκέντρωση των δύο οξέων όταν η ελαιόπαστα μαλάσσεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες όπως αυτό φαίνεται και από τον **πίνακα 3** (30 °C έναντι 20 °C) (Martel και Alba Mendoza, 1981). Σε μια άλλη εργασία, οι Cert *et al.* (1999) παρατήρησαν μια αύξηση των τριτερπενικών οξέων όταν η διαδικασία της μάλαξης έγινε σε θερμοκρασίες υψηλές (40 °C). Επιπρόσθετα παρατήρησαν ότι επηρεάστηκαν σημαντικά οι τριτερπενικές ενώσεις ακόμα και όταν η επεξεργασία της ελαιόπαστας πραγματοποιήθηκε σε χαμηλές θερμοκρασίες (20-30°C).

Η αύξηση των τριτερπενικών οξέων σε υψηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να εξηγηθεί, σύμφωνα με τους Cert *et al.* (1999), από το γεγονός ότι στις υψηλότερες θερμοκρασίες μειώθηκε το ιξώδες του ελαιολάδου ευνοώντας την εξαγωγή αυτών των ενώσεων από την ελαιόπαστα. Η επί της εκατό αύξηση είναι διαφορετική για κάθε τριτερπενικό οξύ αλλά και για κάθε ποικιλία. Για το ελαιόλαδο της ποικιλίας Arbequina το μασλινικό και ελεανολικό οξύ αυξήθηκε από 20,65% στο 37,23% και για τη ποικιλία Picual από το 23,88% έφτασε στο 34,44%. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι και για τις δύο ποικιλίες η αύξηση της συγκέντρωσης του μασλινικού οξέος ήταν χαμηλότερη από αυτή του ελεανολικού οξέος.

Στην εργασία των Allouche *et al.* (2010a) βρέθηκε ότι η επίδραση της διάρκειας μάλαξης είναι διαφορετική ανάλογα με τη ποικιλία της ελιάς. Για τα ελαιόλαδα που προήλθαν από την ποικιλία Arbequina παρατήρησαν μια σημαντική αύξηση στη σύσταση των τριτερπενικών οξέων του ελαιολάδου όταν αυξανόταν ο χρόνος μάλαξης. Η μάλαξη της ελαιόπαστας για 40 λεπτά αύξησε την ποσότητα του ελεανολικού οξέος στο παραγόμενο ελαιόλαδο στο 40.98% και του μασλινικού οξέος στο 37.59%. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι μπορεί να επιμηκυνθεί το χρονικό διάστημα που πραγματοποιείται η διαδικασία της μάλαξης αφού με τον τρόπο αυτό οι τριτερπενικές ενώσεις ελευθερώνονται σε μεγαλύτερο βαθμό από την επιφάνεια της ελιάς και διαλύονται μεγαλύτερες ποσότητες στο ελαιόλαδο που παραλαμβάνεται τελικά (Ranalli *et al.*, 2003).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΕΥΕΡΓΕΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΤΡΙΤΕΡΠΕΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ

3.1. Διατροφική αξία της ελιάς

Η βιολογική αξία της ελιάς προσδιορίζεται από ορισμένα συστατικά με μηδαμινή θερμιδική αξία που όμως είναι απαραίτητα για την σωστή διατροφή του ανθρώπου. Συστατικά τα οποία προσδιορίζουν την βιολογική αξία της ελιάς είναι κάποια αμινοξέα, λιπαρά οξέα, βιταμίνες, ανόργανα συστατικά και η ελευρωπαΐνη (Μπαλατσούρας, 1995).

Στην υψηλή βιολογική αξία της ελιάς συμβάλουν τα χαμηλά επίπεδα από διαλυτή και αδιάλυτη πρωτεΐνη που περιέχονται στη σάρκα της, σε συγκέντρωση 1.5% w/w. Διαλυτές πρωτεΐνες μπορούν να μεταφερθούν στην άλμη εξασφαλίζοντας αμινοξέα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών που επιτελούν τη ζύμωση. Η επεξεργασία των ελιών με υδροξείδιο του νατρίου οδηγεί σε χαμηλότερα επίπεδα πρωτεΐνης στη σάρκα της ελιάς όταν τις συγκρίνουμε με ακατέργαστες ελιές (Kailis *et al.*, 2007).

Οι επιτραπέζιες ελιές είτε πράσινες είτε ώριμες θεωρούνται πηγές βιταμινών για τον άνθρωπο. Οι βιταμίνες χωρίζονται σε υδατοδιαλυτές και σε λιποδιαλυτές. Οι υδατοδιαλυτές βιταμίνες χάνονται κατά την διαδικασία της επεξεργασίας της επιτραπέζιας ελιάς ενώ οι διαλυτές στο λάδι διατηρούνται στο προϊόν έως την κατανάλωσή του. Υδατοδιαλυτές βιταμίνες είναι το ασκορβικό οξύ, η θειαμίνη, η ριβοφλαβίνη και η νιασίνη. Οι διαλυτές στο λάδι βιταμίνες (λιποδιαλυτές) είναι οι καροτενοειδείς και οι τοκοφερόλες όπου είναι και αντιοξειδωτικές (Kailis *et al.*, 2007). Η παρουσία των παραπάνω βιταμινών στη σάρκα προσθέτει στη βιολογική αξία της ελιάς ως τροφή του ανθρώπου (Μπαλατσούρας, 1995).

Ακόμα τα ανόργανα συστατικά σε φρέσκιες ακατέργαστες ελιές περιλαμβάνουν μακροστοιχεία και ιχνοστοιχεία. Στα μακροστοιχεία περιλαμβάνονται ο φώσφορος, το ποτάσιο, το νάτριο, το κάλιο και το μαγνήσιο που βρίσκεται σε ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση στην ελιά και είναι πολύτιμο συστατικό για τη σωστή διατροφή του ανθρώπου. Όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία που απαντώνται στην ελιά και είναι απαραίτητα για τον άνθρωπο, περιλαμβάνουν το βόρειο, το χαλκό, το σίδηρο, τον ψευδάργυρο και το μαγγάνιο. Τα επίπεδα αυτών των στοιχείων εξαρτώνται από τις συνθήκες καλλιέργειας, την ποιότητα του εδάφους, τη διαθεσιμότητα του νερού

και την ποσότητα των λιπασμάτων που χρησιμοποιούνται. Οι φυσικές ελιές είναι μια καλή πηγή πρόσληψης 14 ιχνοστοιχείων που εξαρτώνται βέβαια από την ποικιλία, την ωρίμανση και τη μέθοδο επεξεργασίας (Kailis *et al.*, 2007).

Η επιτραπέζια ελιά είναι η μόνη τροφή του ανθρώπου που περιέχει την πικρή ουσία ελευρωπαΐνη. Η ελευρωπαΐνη είναι από τις ουσίες των εσπεριδοειδών που επιζητούνται ιδιαίτερα από το καταναλωτικό κοινό σε μικροποσότητες γιατί αποτελεί ένα σημαντικό ποιοτικό χαρακτηριστικό (Μπαλατσούρας, 1995). Σύμφωνα με έρευνες η ποικιλία της ελιάς καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την περιεκτικότητα του καρπού σε ελευρωπαΐνη. Οι μικρόκαρπες ποικιλίες ελιάς χαρακτηρίζονται από μεγάλη περιεκτικότητα σε ελευρωπαΐνη, σε αντίθεση με τις ποικιλίες με μεγάλο μέγεθος καρπού. Η ποσότητα της ουσίας αυτής μειώνεται κατά την ωρίμανση του καρπού, αν και σε θερμά κλίματα που η ωρίμανση γίνεται πιο γρήγορα, παραμένουν μεγαλύτερες ποσότητες στον καρπό (Visioli *et al.*, 2002).

Η σάρκα της επιτραπέζιας ελιάς περιέχει ελαιόλαδο 20% - 30% σε νωπό βάρος. Το κύριο ακόρεστο λιπαρό οξύ του ελαιολάδου είναι το ελαϊκό οξύ το οποίο κατέχει πλεονεκτική θέση έναντι των λιπαρών οξέων διότι παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στο τάγγισμα. Τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα και κυρίως το λινελαϊκό, έχουν βιταμινική αξία για τον ανθρώπινο οργανισμό και θα πρέπει να καλύπτουν το 1-2% της ολικής θερμιδικής αξίας του διαιτολογίου του ιδιαίτερα για τα μικρά παιδιά. Τα κορεσμένα λιπαρά οξέα αυξάνουν την χοληστερίνη, τα πολυακόρεστα την μειώνουν και τα μονοακόρεστα δρουν κατά ουδέτερο τρόπο (Μπαλατσούρας, 1995).

3.2. Η συμβολή των τριτερπενικών οξέων στην υγεία

Σειρά μελετών σε όλο τον κόσμο έχει καταδείξει ότι η ευεργετική δράση της παραδοσιακής Μεσογειακής διατροφής εκφράζεται από το σύνολο της και όχι από μεμονωμένα τρόφιμα και θρεπτικές ουσίες. Οι ευεργετικές συνέπειες, κατεξοχήν έκδηλες στον Ελληνικό πληθυσμό και την παραδοσιακή διατροφή του, μπορούν σε κάποιο βαθμό να αποδοθούν στα παραδοσιακά τρόφιμα τα οποία αποτελούν τον κορμό της παραδοσιακής Μεσογειακής διατροφής. Τα Μεσογειακά τρόφιμα με βασικότερο την ελιά, αποτελούν χαρακτηριστικά υγιεινής διατροφής.

Στις περισσότερες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η παχυσαρκία, τα καρδιαγγειακά νοσήματα, η υπέρταση, ο σακχαρώδης διαβήτης τύπου 2 αλλά και ο καρκίνος αποτελούν σημαντικά προβλήματα δημόσιας υγείας, αλλά η επίπτωσή τους

διαφέρει από χώρα σε χώρα. Υπάρχουν ορισμένα θρεπτικά συστατικά που είναι σημαντικά από πλευράς δημόσιας υγείας για τους πληθυσμούς της Ένωσης, καθώς παρεκκλίσεις στην κατανάλωσή τους μπορούν να επηρεάσουν την εμφάνιση των καταστάσεων που προαναφέρθηκαν. Η ελιά και το ελαιόλαδο αποτελεί ένα στοιχείο της διατροφής που είναι συνδεδεμένο με την βελτίωση της υγείας αλλά και την πρόληψη ασθενειών (ΕΦΕΤ 2010). Το τριτερπενικό περιεχόμενο αυτών των προϊόντων συμβάλει σημαντικά στην ευεργετική για την υγεία του ανθρώπου δράση τους, λόγω της αντικαρκινικής, αντιδιαβητικής, αντιφλεγμονώδους δράσης τους αλλά και πολλών άλλων ιδιοτήτων τους με ευεργετική επίδραση στην υγεία του ανθρώπου.

3.2.1. Αντικαρκινικές ιδιότητες των τριτερπενικών οξέων

Σε χώρες όπως η Ελλάδα, η Ισπανία και η Ιταλία, όπου η κατανάλωση ελαιολάδου είναι υψηλή τα ποσοστά θνησιμότητας από καρκίνο του παχέος εντέρου είναι σχετικά χαμηλά. Παρά το γεγονός όμως ότι υπάρχουν ευρήματα που υποδηλώνουν μια προστατευτική δράση του ελαιολάδου έναντι του καρκίνου, τα στοιχεία είναι περιορισμένα, επειδή ο αριθμός των μελετών είναι μικρός και τα αποτελέσματά τους δεν μπορούν να είναι παρά ένδειξη για μια πιθανή προστατευτική δράση του ελαιολάδου από την δημιουργία όγκων (Κυριτσάκης 2007).

Η εμφάνιση και η αντιμετώπιση του καρκίνου είναι ζήτημα πολυπαραγοντικό. Μεταξύ των παραγόντων οι οποίοι υπεισέρχονται στο παραπάνω ζήτημα, η διατροφή κατέχει πρωτεύουσα θέση. Οι σύγχρονες επιστημονικές απόψεις τεκμηριώνουν, συστηματικά, την αιτιατή σχέση διατροφής και καρκίνου σε ποσοστά τα οποία κυμαίνονται από 30 έως 40% (για το ποσοστό θανάτων από καρκίνο), αναλόγως με τη μορφή τύπο της ασθένειας και τη συνύπαρξη ορισμένων άλλων παραγόντων διαβίωσης οι οποίοι δρουν συνεργιστικά (Σφλώμος, 2011).

Η μεσογειακή διατροφή που είναι πλούσια σε ελιές και ελαιόλαδο έχει διαπιστωθεί ότι παρέχει αρκετά πλεονεκτήματα στην υγεία, με τη μείωση του κινδύνου εμφάνισης καρκίνου να περιλαμβάνεται σε αυτά (Owen *et al.*, 2004). Στην έρευνα που πραγματοποίησαν οι Juan *et al.* (2008) προσπάθησαν να καθορίσουν ποιες από τις τριτερπενικές ενώσεις που εκχυλιστήκαν από τις ελιές έχουν αντικαρκινικές ιδιότητες και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το μασλινικό οξύ θεωρείται σημαντικός παράγοντας για την προστασία από τον καρκίνο του παχέος εντέρου.

Στην ίδια εργασία οι ερευνητές ισχυρίζονται πως η πρόκληση της απόπτωσης (διεργασία κυτταρικού θανάτου) σε προκαρκινικά κύτταρα μπορεί να παρέχει προστασία από την ανάπτυξη του καρκίνου, και ίσως να προωθεί τη βάση για μια νέα διατροφική στρατηγική για την πρόληψη του καρκίνου. Το πρακτικό αποτέλεσμα που επισημαίνουν είναι ότι η κατανάλωση μασлинικού οξέος μέσω μιας διατροφής που περιέχει ελιά ή ελαιόλαδο μπορεί να προκαλέσει το θάνατο των προκαρκινικών κυττάρων μέσω της απόπτωσης.

Σύμφωνα με δεδομένα της διεθνούς βιβλιογραφίας, η μέση ημερήσια κατανάλωση επιτραπέζιων ελιών και ελαιολάδου στη Μεσογειακή περιοχή αντιστοιχεί σε περίπου 40 g ελιές και 33 g ελαιολάδου. Συνεπώς στη περιοχή της Μεσογείου μέσω της κατανάλωσης της ελιάς και του ελαιολάδου μπορεί να εξασφαλιστεί μια ημερήσια πρόσληψη μασлинικού οξέος περίπου 34 mg (Juan *et al.*, 2008).

Από μια ακόμα έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Reyes *et al.*, (2006) έγινε αξιολόγηση της αντικαρκινικής δράσης του μασлинικού οξέος. Τα δεδομένα της έρευνας παρέχουν στοιχεία ότι το μασлинικό οξύ ασκεί αντιπολλαπλασιαστική επίδραση στα καρκινικά κύτταρα του παχέος εντέρου. Ακόμα το μασлинικό οξύ επηρεάζει τις μορφολογικές αλλαγές όπως είναι η κυτταρική συρρίκνωση που είναι χαρακτηριστικές της απόπτωσης (διεργασία κυτταρικού θανάτου). Η επίδραση του μασлинικού οξέος στη κυτταρική ζωή και η διαδικασία της απόπτωσης είναι επιλεκτική για τα κακοήθη κύτταρα. Οι ερευνητές αυτοί χαρακτηρίζουν το μασлинικό οξύ ως πιθανώς ενδιαφέρουσα ουσία για τους καρκινοπαθείς (Reyes *et al.*, 2006).

Ακόμα οι Reyes-Zurita *et al.* (2009) μελέτησαν το μηχανισμό που δρα το μασлинικό οξύ σε σχέση με την ανασταλτική επίδραση εναντίον των καρκινικών κυττάρων του παχέος εντέρου. Τα αποτελέσματα της έρευνάς τους έδειξαν ότι το μασлинικό οξύ μπορεί να περιορίσει σημαντικά τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων και να προκαλέσει τον θάνατο των καρκινικών κυττάρων του παχέος εντέρου. Ακόμα σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές, το μασлинικό οξύ ενδεχομένως να παρέχει μια ιδιαίτερα σημαντική φυσική άμυνα κατά του καρκίνου του παχέος εντέρου.

3.2.2. Αντιδιαβητικές, αντιφλεγμονώδεις, αντιοξειδωτικές και καρδιοπροστατευτικές ιδιότητες των τριτερπενικών οξέων

Όταν στην ημερήσια διατροφή του ο άνθρωπος συμπεριλάβει μια ποσότητα ελιών, αυτό μπορεί να συμβάλλει στην προστασία του ανθρώπινου οργανισμού από καρδιολογικά προβλήματα. (Akbar and Bilal, 2004). Από τα παλαιότερα χρόνια ένας από τους κύριους στόχους για την βελτίωση της διατροφής ήταν η μειωμένη κατανάλωση λιπαρών ουσιών. Συγκεκριμένα σύμφωνα με την έρευνα του Keys (1980) η κατανάλωση κορεσμένων και πολυακόρεστων λιπαρών οξέων μπορεί να οδηγήσει σε κίνδυνο για σοβαρά καρδιαγγειακά προβλήματα.

Οι Allouche *et al.* (2010b) πραγματοποίησαν μια έρευνα κατά την οποία μελέτησαν την καρδιοπροστατευτική ιδιότητα των τριτερπενικών οξέων και συγκεκριμένα του ελεανολικού και του μασλινικού οξέος. Το μασλινικό οξύ διαπίστωσαν πως έχει πιο ισχυρές αντιοξειδωτικές και αντιθρομβωτικές ιδιότητες σε σύγκριση με το ελεανολικό. Επιπλέον προσδιόρισαν τον αντιοξειδωτικό μηχανισμό δράσης των τριτερπενικών οξέων. Συμπερασματικά προέκυψε από την έρευνά τους πως η διατροφή που περιλαμβάνει τριτερπενικά οξέα ίσως ασκεί καρδιοπροστατευτική επίδραση μέσω των διαφόρων μηχανισμών δράσης που συνδέουν τις αντιοξειδωτικές και αντιθρομβωτικές ιδιότητες των οξέων αυτών.

Στο επίκεντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος βρίσκεται τα τελευταία χρόνια η συσχέτιση της κατανάλωσης λιπαρών υλών με τη βελτίωση των επιπέδων σακχάρου των διαβητικών και την αντιμετώπιση των επιπλοκών του σακχαρώδη διαβήτη. Έχει βρεθεί ότι ακόμα και σε πληθυσμούς που εμφανίζουν προδιάθεση για εκδήλωση διαβήτη αλλά στο διαιτολόγιό τους υπάρχει η συχνή κατανάλωση ελιάς και ελαιολάδου, παρατηρείται μικρότερη συχνότητα εμφάνισης της νόσου σε σύγκριση με άλλους που η κατανάλωση είναι περιορισμένη. Σε επίπεδο αντιμετώπισης του διαβήτη βρέθηκε ότι στους ασθενείς στους οποίους χορηγήθηκαν διάφορες λιπαρές ύλες, το επίπεδο σακχάρου στο αίμα βελτιώθηκε σημαντικά στα άτομα που κατανάλωναν ελιές και ελαιόλαδο (Κυριτσάκης 2007).

Οι Xu-Zhen *et al.* (2008) σε έρευνά τους μελέτησαν την επίδραση του μασλινικού οξέος στα επίπεδα της γλυκόζης στο αίμα καθώς και των ηπατικών γλυκογόνων σε φυσιολογικά και υπεργλυκαιμικά δείγματα (ποντίκια). Από την εργασία τους αυτή συμπεράναν την αντιδιαβητική δράση του μασλινικού οξέος προτείνοντας και το σχετικό μηχανισμό αυτής της δράσης.

Το ελεανολικό οξύ, σύμφωνα με τον Liu (1995), έχει διατεθεί στο εμπόριο στη Κίνα ως φάρμακο που σχετίζεται με τη προστασία από διαταραχές του ήπατος. Στην ίδια εργασία αναφέρεται ότι το ελεανολικό οξύ προστατεύει το συκώτι και ο μηχανισμός αυτής της προστατευτικής ιδιότητας πιθανολογείται ότι περιλαμβάνει την αναστολή της ενεργοποίησης τοξικών ουσιών και την ενίσχυση συστημάτων άμυνας του οργανισμού. Ακόμα το ελεανολικό οξύ αναγνωρίστηκε πως έχει αντιφλεγμονώδεις και αντιδιαβητικές ιδιότητες σε ζώα του εργαστηρίου. Το συγκεκριμένο οξύ είναι σχετικά μη τοξικό και έχει χρησιμοποιηθεί σε καλλυντικά και προϊόντα που σχετίζονται με την υγεία.

Η επίδραση του ελεανολικού οξέος στη προστασία του ήπατος αναφέρθηκε πρώτα το 1975 στη μελέτη του βοτάνου *Swertia mileensis* που χρησιμοποιείται ως ένα παραδοσιακό φυτικό φάρμακο εναντίον της ηπατίτιδας. Από τρεις ενώσεις που απομονώθηκαν από αυτό το βότανο, το ελεανολικό οξύ ήταν το πιο αποτελεσματικό έναντι σε ηπατικές βλάβες σε ποντίκια. (Hunan Med. Inst., 1975)

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι επιτραπέζιες ελιές είναι ένα προϊόν πλούσιο σε μασλινικό και ελεανολικό οξύ. Τα δύο αυτά τριτερπενικά οξέα αποτελούν χημικές ενώσεις που έχουν ευεργετικές ιδιότητες για την υγεία του καταναλωτή. Η ανάλυση βιβλιογραφικών δεδομένων που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσης εργασίας αυτής κατέδειξε ότι κατά τη διαδικασία της φυσικής ζύμωσης των ελιών σε άλμη, η συγκέντρωση του μασλινικού και ελεανολικού οξέος δεν παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές. Αντίθετα η επεξεργασία των ελιών με καυστικό διάλυμα που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των ελιών ισπανικού τύπου βρέθηκε ότι προκαλεί αύξηση της διαλυτότητας των τριτερπενικών οξέων με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της συγκέντρωσής τους. Κατά συνέπεια οι φυσικές μαύρες ελιές θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν μια πιο πλούσια πηγή τριτερπενικών οξέων σε σχέση με τις ελιές Ισπανικού τύπου. Στη διεθνή βιβλιογραφία ωστόσο δεν υπάρχει ακόμη ικανοποιητικός αριθμός εργασιών που να ισχυροποιεί αυτό τον ισχυρισμό.

Σχετικά με το ελαιόλαδο και τα τριτερπενικά οξέα που περιέχονται σε αυτό η ανάλυση των βιβλιογραφικών δεδομένων κατέδειξε ότι η συγκέντρωση των δύο αυτών τριτερπενικών οξέων μεταβάλλεται ανάλογα με την επεξεργασία που πραγματοποιείται για την εξαγωγή του ελαιολάδου. Προέκυψε το συμπέρασμα ότι ανάλογα με την επεξεργασία που γίνεται για την παραλαβή του ελαιολάδου διαφοροποιείται και η ποιότητά του αναφορικά με το περιεχόμενο του σε μασλινικό και ελεανολικό οξύ. Επίσης γενετικοί παράγοντες επηρεάζουν κατά κύριο λόγο το τριτερπενικό περιεχόμενο της κάθε ποικιλίας ελιάς.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

ΕΦΕΤ (2010). Εγχειρίδιο συνεδρίου, επιστημονικές προκλήσεις και κατευθύνσεις στη χάραξη διατροφικής πολιτικής. Διαθέσιμο στη σελίδα:
http://www.efet.gr/images/efet_res/docs/nutrition/Hmerida/Abstract_brochure.pdf

Κυριτσάκης Κ. Α. (1993). Το ελαιόλαδο. Χημική σύνθεση, τεχνολογία, ποιοτικός έλεγχος, βιολογική αξία. Θεσσαλονίκη: Αυτοέκδοση.

Κυριτσάκης Κ. Α. (1988). Το ελαιόλαδο. Θεσσαλονίκη: Αγροτικές συνεταιριστικές εκδόσεις Α.Ε.

Κυριτσάκης Κ. Α. (2007). Ελαιόλαδο, Συμβατικό και βιολογικό βρώσιμη, ελιά πάστα ελιάς. Αθήνα: Αγροτύπος.

Μπαλατσούρας Δ. Γ. (1995). Η επιτραπέζια ελιά. Αθήνα: Αυτοέκδοση.

Μπαλατσούρας Δ. Γ. (2006). Μικροβιολογία Τροφίμων. Αθήνα: Εκδόσεις Έμβρυο.

Μπαλατσούρας Δ. Γ. (1997). Το ελαιόλαδο. Αθήνα: Αυτοέκδοση.

Σφλώμος Κ. Σ. (2011). Χημεία τροφίμων. (Β' Έκδοση). Αθήνα: Αυτοέκδοση.

Ξενόγλωσση

Akbar N., and Bilal N. (2004). Olives and health. *International Journal of Pathology*, 2, pp. 117-120.

Alexandraki V., Georgalaki M., Papadimitriou K., Anastasiou R., Zoumpoulou G., Chatzipavlidis I. et al. (2014). Determination of triterpenic acids in natural and alkaline-treated Greek table olives throughout the fermentation process, *LWT-Food Science and Technology*, 58, pp. 609-613.

Allouche Y., Jimenez A., Uceda M., Paz Aguilera M., Juan Gaforio, J., & Beltran, G. (2009). Triterpenic Content and Chemometric Analysis of Virgin Olive Oils from Forty Olive Cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry Article*, 57, pp. 3604-3610.

Allouche Y., Jimenez A., Uceda M., Paz Aguilera M., Juan Gaforio J., and Beltran G. (2010a). Influence of olive paste preparation conditions on virgin olive oil triterpenic compounds at laboratory-scale. *Food Chemistry*, 119, pp. 765-769.

Allouche Y., Beltran G., Gaforio J.J., Uceda M., Mesa M.D. (2010b). Antioxidant and antiatherogenic activities of pentacyclic triterpenic diols and acids. *Food and Chemical Toxicology*, 48, pp. 2885-2890.

Balatsouras G.D. (1990). Edible olive cultivars, chemical composition of fruit, harvesting, transportation, processing, sorting and packaging, styles of black olives, deterioration, quality standards, chemical analysis, nutritional and biological value of the end product. In *Olio d'oliva e olive da tavola: tecnologia e qualita*. Istituto Sperimentale per la Elaiotecnica, Pescara, Italy, 25–28 April, pp. 291–330.

Baldini E. and Scaramuzzi F. (1963). *Le olive da tavola*. Edagricole. Via Emilia Levante 31, Bologna, Italia.

Besnard G., Khadari B., Navascues M., Fernandez-Mazuecos M., El Bakkali A., Arrigo N., (2013). The complex history of the olive tree: from late quaternary diversification of Mediterranean lineages to primary domestication in the northern Levant. *Proceedings of the royal society*. pp. 2-7.

Bianchi G., Pozzi N. and Vlahov G. (1994). Pentacyclic triterpene acids in olives. *Phytochemistry*, 37(1), pp. 205-207.

Bianchi G. (2003). Lipids and phenols in table olives. *European Journal of Lipids Science and Technology*, 105, pp. 229–242.

Cert A., Alba J., Perez-Camino M. C., Ruiz-Gomez A., Hidalgo F., Moreda W., et al. (1999). Influencia de los sistemas de extraccion sobre las características y los componentes menores del aceite de olive virgin extra. *Olivae*, 79, pp 41-50.

Flemming H.P., Mc Feeters R.F., and Daeschel M.A. (1985) The lactobacilli, pediococci, and leuconostocs: vegetable products. In *Bacterial Starter Cultures for Food* (Ed. Gilliland S.E.), CRC Press.

IOOC (International Olive Oil Council) (1990). *Table olive processing*. Madrid: IOOC.

Garrido Fernandez G., A., P. Garcia Garcia, y M. Brenes Balbuena (1995). Olive Fermentations in Biotechnology (Eded by G. Reed and T. W. Nagodawithana). Weinheim, New York Basel, Cambridge, Tokyo.

Gracian, J., G. Arevalo, and Fca Albi. (1961). Alteraciones del orujo graso de aceitunas, durante el transcurso de su almacenamiento. I. Transformaciones quimicas. *Grasas y Aceites*, 12:174.

Gomez A. H. S., Garcia P. G., & Navarro L. R. (2006). Elaboration of table olives. *Gracas y Aceites*, 57, pp. 86-94.

Hartmann, H.T. (1962). Olive growing in Australia. *Econ. Bot.* 16:31.

Hartmann, H.T. and Bougas, P.C. (1970). Olive production in Greece. *Econ. Bot.* 24:443.

Hartmann, H.T. and Opitz, K.W. (1977). Olive production in California. Division of Agricultural Sciences, University of California. Leaflet 2474.

Hunan Med. Inst. (1975). Pharmacological studied of hepatoprotective compounds from *Swertia mileensis*. *Traditional Medicine (Zhong Chao Yao)* 6, 47-62.

Juan M.E., Planas M.J., Ruiz-Gutierrez V., Daniel H. & Wenzel U. (2008). Antiproliferative and apoptosis-inducing effects of maslinic and oleanolic acids, two pentacyclic triterpenes from olives, on HT-29 colon cancer cells. *British Journal of Nutrition.* 100, pp. 36–43.

Kailis S. and Harris D. (2007). Producing Table olives. Landlinks Press.

Keys A. (1980). Seven countries: a multivariate analysis of death and coronary heart disease. Cambridge MA : Harvard university press.

Liu J. (1995). Pharmacology of oleanolic acid and ursolic acid. *Journal of Ethnopharmacology*, 49, pp. 57-68.

Martel J., and Alba Mendoza J. (1981). Influencia del metodo de obtencion de aceites de olive por centrifugation de pastas sobre su contenido en alcohols grasos superiors. *Grasas y Aceites*, 32, pp. 233-237.

Maldonado M.B., Zuritz C.A., Wuillound R.G., Bageta C.R., Terreni J., & Sanchez M.J. (2011). A simple model of the diffusion phenomena taking place during the debittering process of green table olives. *Grasas Y Aceites*, 62(1), pp. 39-48.

Nychas G.-J.E., Panagou E.Z., Parker M.L., Waldron K.W., & Tassou C.C. (2002). Microbial colonization of naturally black olives during fermentation and associated biochemical activities in the cover brine. 34, pp. 173-177.

Ozay G. and Borcakli M. (1996). Effect of brine replacement and salt concentration on the fermentation of naturally black olives. *Food Research International*, 28, pp. 553–559.

Owen R.W., Haubner R., Wurtele G., Hull E., Spiegelhalder B. and Bartsch H. (2004). Olives and olive oil in cancer prevention. *Eur J Cancer Prev*, 13, pp. 319–326.

Perez-Camino M.C., and Cert A. (1999). Quantitative Determination of Hydroxy Pentacyclic Triterpene Acids in Vegetable Oils. 47, pp. 1558–1562.

Pollier, J., & Goossens, A. (2012). Oleanolic acid. *Phytochemistry*, 77, pp. 10-15.

Power F., and Tutin M., (1908). L'acido oleanolico nel frutto acerbo dell' olivo. *Chem. Soc.*, 93:I, 891, 904.

Ranalli A., Pollastri L., Contento S., Ianucci E., & Lucera L. (2003). Effect of olive paste kneading process time on the overall quality of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 105, pp. 57-67.

Reyes-Zurita F.J., Rufino –Palomares, Lupianez J.A., Lupianez J.A., Cascante M. (2009). Maslinic acid, a natural triterpene from *Olea europaea* L., induces apoptosis in HT29 human colon-cancer cells via the mitochondrial apoptotic pathway. *Cancer Letters*, 273, pp. 44-54.

Reyes F.J., Centelles J.J., Lupianez J.A., Cascante M. (2006). (2 α ,3 β)-2,3-Dihydroxyolean-12-en-28-oic acid, a new natural triterpene from *Olea europea*, induces caspase dependent apoptosis selectively in colon adenocarcinoma cells. *FEBS Letters*, 580, pp. 6302-6310.

Romero C., Garcia A., Medina E., Ruiz-Mendez M.V., De Castro A., Brenes M. (2010). Triterpenic acids in table olives. *Food chemistry*, 118, pp. 670-674.

Spyropoulou K.E., Chorianoopoulos N.G., Skandamis P.N. and Nychas G.-J.E. (2001). Control of *Escherichia coli* O157: H7 during the fermentation of Spanish-style green table olives (conservolea variety) supplemented with different carbon sources. *International Journal of Food Microbiology*, 66, pp. 3–11.

Standish, R. (1960). *The first of trees. The story of the olive.* Pheonix House Ltd, London.

Van der Haar. (1924). La formula chimica del acido oleanolico. *Chem. Zentr.*, 25:476.

Vioque, E., L.J. Morris, and R.T. Holman. (1961). Minor components of olive oils. 11 trans-9:10 epoxystearic acid in orujo oil. *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, 38:489-492.

Visioli, F., Poli, A., and Galli, C. (2002). Antioxidant and other biological activities of phenols from olives and olive oil. *Med Res Rev.* pp. 22-65.

Vlahov G., Rinaldi G., Del Re P., Giuliani A.A., (2008). ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy for determining the different components of epicuticular waxes of olive fruit (*olea europea*) Dritta cultivar. *Anal. Chim. Acta* 624, pp. 184-194.

Xu-Zhen T., Teng G., Yi-Song Q., Yun-Man L., Hong-Bin S., Jing-Hui H., et al. (2008). Effects of Maslinic Acid as a Novel Glycogen Phosphorylase Inhibitor on Blood Glucose and Hepatic Glycogen in Mice. *Chinese Journal of Natural Medicines*, 6, pp. 0053-0056.