

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**« ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΚΑΙ ΣΠΟΡΕΛΑΙΩΝ ΣΤΗΝ  
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ »**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**  
**ΜΠΟΥΜΠΟΥΚΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ**



**ΚΑΛΑΜΑΤΑ**  
**2018**

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ  
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**« ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΚΑΙ ΣΠΟΡΕΛΑΙΩΝ ΣΤΗΝ  
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ »**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΜΠΟΥΜΠΟΥΚΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΚΟΥΤΡΟΥΜΠΗΣ ΦΩΤΙΟΣ**



**ΚΑΛΑΜΑΤΑ**

**2018**

## **Ευχαριστίες**

Για την ολοκλήρωση της εργασίας συνέβαλλαν κάποιοι άνθρωποι που χωρίς την βοήθειά τους δε θα μπορούσε να ολοκληρωθεί. Πρώτα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου Κουτρομπή Φώτιο που βοήθησε στη δομή και στη καθοδήγηση της εργασίας. Επίσης, το Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Καλαμάτας για την παροχή εγκεκριμένων επιστημονικών ιστοσελίδων. Τέλος, ευχαριστώ ιδιαίτερα την οικογένειά μου.

## Περίληψη

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία δόθηκε ιδιαίτερη βάση στον τομέα της περιεκτικότητάς των φαινολικών ουσιών στο ελαιόλαδο και στα σπορέλαια. Οι πολυφαινόλες στο ελαιόλαδο λειτουργούν αντιοξειδωτικά και έχουν σπουδαίο ρόλο ως προς την ευεργετικότητα του στον τομέα της υγείας. Στο πρώτο κεφάλαιο της εργασίας υπάρχει η παρουσία των κατηγοριών του ελαιόλαδου, καθώς και της χημικής του σύστασης. Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά στα είδη των σπορέλαιων και των μεθόδων για τον έλεγχο ποιότητας και των προσδιορισμό σταθερών και συστατικών των ελαίων. Ακόμη, σε επόμενο κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση όλων των κατηγοριών στις οποίες ανήκουν οι πολυφαινόλες και η μελέτη του τρόπου μέσω του οποίου βρίσκονται εντός της φύσης. Τέλος, παρουσιάζεται και ένα τελευταίο κεφάλαιο για τις ευεργετικές ιδιότητες του ελαιόλαδου.

## **Abstract**

This thesis has been given a special base in the field of the content of phenolic substances in olive oil and seed oils. Polyphenols in olive oil function as antioxidants and have an important role to play in their health benefits. In the first chapter of the paper there is the presence of the categories of olive oil, as well as its chemical composition. Subsequently, reference is made to the types of seed oils and methods for quality control and the determination of oils and constituents. Furthermore, in a next chapter we present all the categories to which polyphenols belong and the study of how they are within nature. Finally, there is a final chapter on the beneficial properties of olive oil.

## Πίνακας περιεχομένων

Εισαγωγή.....	8
1. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	12
1.1 Ελαιόλαδο .....	12
1.2 Κατηγορίες Ελαιόλαδου .....	13
1.2.1 Παρθένο Ελαιόλαδο .....	13
1.2.2 Ραφιναρισμένο Ελαιόλαδο .....	14
1.2.3 Ελαιόλαδο που αποτελείται από Ραφιναρισμένα και Παρθένα Ελαιόλαδα .....	14
1.2.4 Ακατέργαστο Πυρηνέλαιο .....	14
1.2.5 Ραφιναρισμένο Πυρηνέλαιο.....	14
1.2.6 Πυρηνέλαιο .....	15
1.3 Χαρακτηριστικά του Ελαιόλαδου .....	15
1.4 Χημική Σύσταση Ελαιόλαδου .....	16
1.4.1 Γενικά.....	16
1.4.2 Σαπωνοποιήσιμα Συστατικά .....	17
1.4.3 Ασαπωνοποίητα Συστατικά.....	19
1.4.3.1 Υδρογονάνθρακες.....	19
1.4.3.2 Καροτενοειδή .....	21
1.4.3.3 Χρωστικές Ουσίες.....	21
1.4.3.4 Αλκοόλες .....	21
1.4.3.5 Βιταμίνες .....	22
1.4.3.6 Άλλα Συστατικά .....	22
1.4.3.7 Μέταλλα .....	22
1.4.3.8 Στερόλες.....	23
1.4.3.9 Αρωματικά Συστατικά .....	24
1.4.3.10 Τοκοφερόλες.....	24
2. Σπορέλαια .....	27
2.1 Προσδιορισμός της τιμής οξέος.....	29
2.2 Προσδιορισμός της τιμής σαπωνοποίησης .....	30
2.3 Προσδιορισμός της τιμής του ιωδίου.....	31
2.4 Προσδιορισμός της τιμής του αριθμού των υπεροξειδίων .....	31
2.5 Προσδιορισμός δείκτη διάθλασης.....	32
3. Ορισμένες φυσικές και χημικές ιδιότητες των ελαίων / λιπών που εξάγονται από διάφορους σπόρους.....	34
4. Φαινολικές Ενώσεις .....	38
4.1 Απλές Φαινόλες και Φλαβονοειδή.....	42

4.2 Ταννίνες.....	45
4.3 Ανεύρεση στη Φύση .....	46
4.4 Σύσταση Φαινολικών Ενώσεων στα εδώδιμα φυτικά έλαια .....	50
5. Διαφορετικότητα του Ελαιόλαδου από τα Σπορέλαια.....	52
6. Ευεργετικές ιδιότητες του Ελαιόλαδου .....	54
7. Συζήτηση .....	55
8. Συμπεράσματα.....	58
9. Βιβλιογραφία .....	60

## Εισαγωγή

Έχει καταβληθεί ιδιαίτερη προσπάθεια για την εξέταση των φυτικών ελαίων αλλά και από σπόρους κυρίως λόγω των εκτεταμένων απαιτήσεων για τα έλαια που χρησιμοποιούνται τόσο για κατανάλωση από τον ίδιο τον άνθρωπο όσο και σε βιομηχανικές εφαρμογές κατά συνέπεια υπάρχει μια αυξανόμενη ανάγκη να αναζητήσουν έλαιο από μη συμβατικές πηγές για να αυξήσουν τα ήδη διαθέσιμα και επίσης για να χρησιμοποιηθούν σε συγκεκριμένες εφαρμογές.

Το φυτό με την ονομασία της ελαίας ή της ελιάς ανήκει στα αειθαλή καρποφόρα δέντρα και προέρχεται εκ του είδους *Olea Europea L.* Από την ποικιλία των σχεδόν 25 ειδών των τροπικών και των υποτροπικών περιοχών το μοναδικό από το οποίο παράγονται φαγώσιμοι καρποί είναι η ευρωπαϊκή ελιά που είναι αυτοφυής στις μεσογειακές χώρες. Αποτελεί τη βασικότερη καλλιέργεια από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα. Το λάδι της ελιάς ήταν πάντα μία από τις βασικές τροφές όλων των Μεσογειακών λαών. Οι θεραπευτικές ιδιότητες του ελαιόλαδου ήταν γνωστές στον Ιπποκράτη και στην Ιατρική επιστήμη της αρχαιότητας. Η κατανάλωση μιας κουταλιάς ελαιόλαδου κάθε πρωί αποτελούσε παλαιότερα, συνήθεια πρακτικής υγιεινής. Αυτό συνίσταται ακόμη και σήμερα, παρά την εξέλιξη της φαρμακολογίας, γιατί έχει ευεργετική επίδραση στο πεπτικό σύστημα του ανθρώπινου οργανισμού. Για το λόγο αυτό αποτέλεσε εμπορεύσιμο προϊόν, από τα πολύ παλιά χρόνια. Η πρώτη πληροφορία σχετικά με το εμπόριο του ελαιόλαδου αναφέρεται το 2500 π.Χ. στον εμπορικό κώδικα της εποχής.

Ο De Candolle (1883), αναφέρει πως είναι πιθανόν η καταγωγή της να προέρχεται από τα κράτη της Συρίας και της Μικράς Ασίας αφού η καλλιέργειά της εκεί πραγματοποιήθηκε σχεδόν 6.000 χρόνια πριν.

Από τους Loukas και Krimbas (1983), θεωρείται πως η ελιά κατάγεται από τα κράτη της Κάτω Αιγύπτου, της Ναμίμπιας ή της Αιθιοπίας, ωστόσο άλλοι θεωρούν πως



κατάγεται από την Αφρικανική ήπειρο (Ποντίκης, 2000), όπου ασχολήθηκαν με την καλλιέργειά της οι σημιτικοί λαοί και πως κατόπιν έγινε η διάδοση στα κράτη της Κύπρου, Μαρόκου, Αλγερίας και Τυνησίας από τους Φοίνικες της Τύρου.

Από τον Verdu (1989) υπάρχει ταύτιση με την παραπάνω γνώμη ενώ τονίζει πως η διάδοση του δέντρου πραγματοποιήθηκε μέσω των Φοινίκων στα κράτη της Κύπρου, της Ελλάδας και της Νότιας Ιταλίας και στη συνέχεια με τις κατακτήσεις διαδόθηκε από τους Ρωμαίους και τους Έλληνες στην Ευρωπαϊκή ήπειρο.

Στην χώρα μας βάσει των ευρημάτων από τις ανασκαφές στις πόλεις των Μυκηνών, Κνωσού και Φαιστού η καλλιέργεια της ελιάς γινόταν από παλαιότατων χρόνων.

Κατά τη Μινωική και Μυκηναϊκή εποχή το προϊόν της ελιάς, το ελαιόλαδο, λειτούργησε πολύ σημαντικά στον τομέα της οικονομίας αυτών των χωρών συντελώντας στον πλούτο τους (Θερίος, 2005, Σαρπάκη και Χατζηδημητρίου, 2006). Από τους Simari και Martinenghi (1950) αναφέρεται πως ο Όμηρος κάνει αναφορά στην ελιά και στο έλαιό της στα ομηρικά έπη (900 π.Χ.). Γενικότερα για τους Αρχαίους Έλληνες και ο καρπός της ελιάς αλλά και ο τομέας της καλλιέργειάς της είχαν μεγάλη σπουδαιότητα και εκτός της διατροφής της απέδιδαν την έννοια του συμβόλου για την ειρήνη, τη σοφία και τη νίκη, είχε σχέση με τη θρησκευτικότητα και αποτελούσε είδος διακόσμησης σε αγγεία, τοίχους κ.α.

Τη σημερινή εποχή η διάδοση της ελιάς πραγματοποιείται και εκτός Μεσογείου και η καλλιέργειά της πραγματοποιείται στις χώρες της Ν. Αφρικής, της Αυστραλίας και στα κράτη της Ιαπωνίας και της Κίνας (Μπαλατσούρας, 1999). Το λάδι της ελιάς έχει σημαντικό μερίδιο στις διατροφικές συνήθειες που έχουν αποκτήσει οι Μεσογειακοί λαοί (Ferro – Luzzi και Sette, 1989) γι' αυτό και οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής,

ο Καναδάς και οι λαοί της Ιαπωνίας και της Αυστραλίας αύξησαν με ραγδαίο ρυθμό τη χρήση της ελιάς και του ελαιόλαδου (Boskou, 1996).

Το ελαιόλαδο αποτελεί σημαντικό κομμάτι της ελληνικής οικονομίας καθώς καλύπτει το 9% της αξίας αγροτικής παραγωγής στην Ελλάδα (έναντι 1% στην Ευρώπη). Η Ελλάδα είναι η τρίτη μεγαλύτερη παραγωγός ελαιόλαδου παγκοσμίως (μετά την Ισπανία και την Ιταλία), με παραγωγή της τάξης των 0,3 εκατ. τόνων, συνεισφέροντας στο 0,4% του ΑΕΠ. Η διεθνής ελαιοπαραγωγή έχει διπλασιαστεί την τελευταία 25ετία, προσεγγίζοντας τους 3 εκατ. τόνους την τελευταία πενταετία από 1,5 εκατ. τόνους στις αρχές της δεκαετίας του 1990. Βασικές κινητήριες δυνάμεις τις αλματώδους ανάπτυξης ήταν: i ) η Ισπανία, η οποία διπλασιάζοντας την παραγωγή της καλύπτει πλέον άνω του 40% της παγκόσμιας παραγωγής και ii ) νέες χώρες – παραγωγοί (κυρίως Τουρκία, Τυνησία και Μαρόκο), οι οποίες αύξησαν το μερίδιό τους στην παγκόσμια παραγωγή στο 35% το 2014 από 25% το 1990.

Ολοένα και πιο πολύ γίνεται γνωστό το μέγεθος της αξίας που έχει το ελαιόλαδο ενώ ένας μεγάλος αριθμός ιατρικών ερευνών σε παγκόσμιο επίπεδο επιβεβαιώνουν την υπεροχή του ελαιόλαδου σε σχέση με τα υπόλοιπα έλαια αποδεικνύοντας ταυτόχρονα το σύνολο των ευεργετικών του ιδιοτήτων για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Ακόμη, με τη χρήση του ελαιόλαδου ισχυροποιείται ο τομέας της ανθρώπινης υγείας λειτουργώντας και με « θεραπευτικό τρόπο » στις περιπτώσεις χρόνιων ασθενειών.

Στη συγγραφή της παρούσας εργασίας θα επικεντρωθούμε στην ύπαρξη των πολυφαινολών στο ελαιόλαδο με άλλα λόγια εκείνων των αντιοξειδωτικών που λειτουργούν προστατευτικά σε αυτό, όταν υφίσταται υψηλή θερμοκρασία και των οποίων ο ρόλος είναι πολύ σπουδαίος ως προς την ευεργετικότητά του, στον τομέα της υγείας.

Αναφορικά με το περιεχόμενο του πρώτου κεφαλαίου της παρούσας εργασίας, αυτό ξεκινά με την παρουσία εισαγωγής που εμπεριέχει την παρουσίαση των κατηγοριών του ελαιόλαδου, των χαρακτηριστικών του καθώς και της χημικής σύστασής του, κάνοντας διάκριση των συστατικών ως σαπωνοποιήσιμων και ασαπωνοποίητων. Στη συνέχεια κατά τη διάρκεια του επόμενου κεφαλαίου θα υπάρχει παρουσίαση όλων των κατηγοριών στις οποίες ανήκουν οι πολυφαινόλες και μελέτη του τρόπου μέσω του οποίου βρίσκονται εντός της φύσης.

## **1. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση**

### **1.1 Ελαιόλαδο**

Η ονομασία του ελαιόλαδου αφορά το λάδι που προέρχεται από τους καρπούς των ευρωπαϊκών ελαιόδεντρων *Olea Europea* (Ανδρικόπουλος, 1999). Αποτελεί μια εκ των πρώτων λιπαρών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν από τους ανθρώπους στο πρόγραμμα διατροφής τους. Επί της ουσίας το ελαιόλαδο το χρησιμοποιούσαν οι μεσογειακοί λαοί στη διατροφή τους από την αρχαιότητα χωρίς ποτέ να είναι αιτία προβλημάτων στην υγεία τους, αντιθέτως αποτελούσε στοιχείο εξασφάλισης μακροζωίας, δραστηριότητας και προόδου (Μπαλατσούρας, 1997). Η εξαγωγή του ελαιόλαδου από την ελιά πραγματοποιείται μέσω μηχανικών ή φυσικών μέσων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτές που είναι πιθανή αιτία πρόκλησης αλλοιώσεων. Από τους Τζουβάρια και Καραγιάννη (1991), θεωρείται πως το όνομα και η περιγραφή που αφορούν το ελαιόλαδο είναι ουσιαστικά στοιχεία για το καθεστώς που πρέπει να υπάρχει στην αγορά αφού μέσω αυτών τίθενται ποιοτικά πρότυπα και ταυτόχρονα παρέχεται στον καταναλωτή επάρκεια πληροφοριών για το ελαιόλαδο. Χαρακτηριστικά στο Παράρτημα XVI του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1234/20076, υπάρχει η πρόβλεψη περιγραφής και ονομασίας του ελαιόλαδου που διακινείται μέσα στο κάθε κράτος – μέλος, όπως επίσης το σύνολο των εμπορικών συναλλαγών που πραγματοποιούνται είτε ενδοκοινοτικά είτε με άλλα κράτη. Οι περιγραφές αυτές είναι απόλυτα υποχρεωτικές.

## 1.2 Κατηγορίες Ελαιόλαδου

Εκ μέρους του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιόλαδου ορίστηκε η κατηγοριοποίηση ανάλογα με την ποιότητα που έχει το ελαιόλαδο η οποία έχει ισχύ τη σημερινή εποχή στη χώρα μας και που επιτρέπει τη διακίνηση και το λιανικό εμπόριο ενδοκοινοτικώς και επί των τρίτων χωρών. Το σύνολο των κυριότερων ποιοτικών κριτηρίων είναι : της οξύτητας, του βαθμού που είναι οξειδωμένο καθώς και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του, δηλαδή της οσμής, γεύσης και χρώματος. Βάσει των προαναφερθέντων και των υποστηριζόμενων από τον Αλεξάκη (1998), η κατηγοριοποίηση του ελαιόλαδου πραγματοποιείται ως εξής.

### 1.2.1 Παρθένο Ελαιόλαδο

Έλαιο που εξάγεται από τον καρπό της ελιάς αποκλειστικά μέσω μηχανικών μεθόδων ή άλλων φυσικών επεξεργασιών διαμέσου συνθηκών μη πρόκλησης αλλοίωσης του λαδιού το οποίο στερείται άλλες επεξεργασίες εκτός από την πλύση, τη μετάγγιση, τη φυγοκέντρωση και τη διήθηση. Η κατάταξη του παρθένου ελαιόλαδου και η περιγραφή του είναι η ακόλουθη:

**A) Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο :** είναι το παρθένο ελαιόλαδο, του οποίου η οξύτητα εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ δεν υπερβαίνει το 0,8%. Ο αριθμός υπεροξειδίων εκφρασμένος σε meqO<sub>2</sub>/kg ελαίου είναι μικρότερος ή ίσος του 20, η σταθερά K<sub>270</sub> μικρότερη ή ίση με 0,22 και η σταθερά ΔK μικρότερη ή ίση με 0,01.

**B) Παρθένο ελαιόλαδο :** είναι το παρθένο ελαιόλαδο, του οποίου η οξύτητα εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ δεν υπερβαίνει το 2%. Ο αριθμός των υπεροξειδίων και η τιμή ΔK καθορίζονται όπως στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο, ενώ η τιμή K<sub>270</sub> ορίζεται στα 0,25.

Γ) **Ελαιόλαδο λαμπάντε** : είναι το παρθένο ελαιόλαδο με οξύτητα εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, που υπερβαίνει το 2%. Το ελαιόλαδο λαμπάντε είναι ακατάλληλο για κατανάλωση ως έχει και προορίζεται για ραφινάρισμα ή για βιομηχανική χρήση.

### **1.2.2 Ραφιναρισμένο Ελαιόλαδο**

Είναι το ελαιόλαδο, το οποίο παραλαμβάνεται μετά από ραφινάρισμα παρθένων ελαιόλαδων και του οποίου η οξύτητα, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, δεν είναι δυνατόν να υπερβαίνει τα 0,3gr ανά 100gr ελαιόλαδου, ενώ παράλληλα δεν έχει υποστεί αλλαγές στην αρχική δομή των τριγλυκεριδίων. Ο αριθμός υπεροξειδίων εκφρασμένος σε meqO<sub>2</sub>/kg ελαίου είναι μικρότερος ή ίσος με 5, η σταθερά K<sub>270</sub> μικρότερη ή ίση με 1,1 και η σταθερά ΔK μικρότερη ή ίση με 0,16.

### **1.2.3 Ελαιόλαδο που αποτελείται από Ραφιναρισμένα και Παρθένα Ελαιόλαδα**

Είναι έλαιο το οποίο προκύπτει μετά από ανάμιξη ραφιναρισμένου και παρθένου (εκτός από λαμπάντε) και του οποίου η οξύτητα, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει το 1%. Ο αριθμός των υπεροξειδίων εκφρασμένος σε meqO<sub>2</sub>/kg ελαίου είναι μικρότερος ή ίσος με 15, η σταθερά K<sub>270</sub> μικρότερη ή ίση με 0,9 και η σταθερά ΔK μικρότερη ή ίση με 0,15.

### **1.2.4 Ακατέργαστο Πυρηνέλαιο**

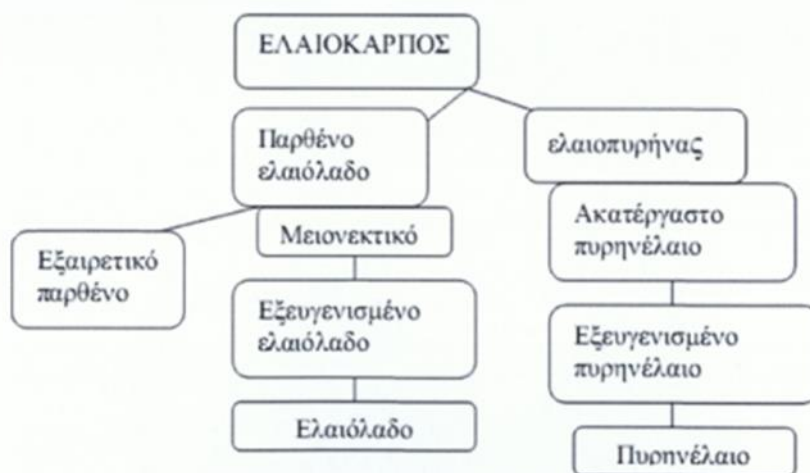
Είναι το έλαιο το οποίο εξάγεται από τον ελαιοπυρήνα ως υποπροϊόν της ελαιουργίας, με την χρησιμοποίηση διαλύτη. Το έλαιο αυτό δεν μπορεί να καταναλωθεί όπως είναι και πρέπει να υποστεί την επεξεργασία του εξευγενισμού.

### **1.2.5 Ραφιναρισμένο Πυρηνέλαιο**

Είναι το έλαιο το οποίο λαμβάνεται από ραφινάρισμα του ακατέργαστου πυρηνέλαιου του οποίου η οξύτητα, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει το 0,3%. Ο αριθμός υπεροξειδίων εκφρασμένος σε meqO<sub>2</sub>/kg ελαίου είναι μικρότερος ή ίσος με 10, η σταθερά K<sub>270</sub> μικρότερη ή ίση με 2 και η σταθερά ΔK μικρότερη ή ίση με 0,2.

### 1.2.6 Πυρηνέλαιο

Είναι το έλαιο το οποίο αποτελείται από μίγμα ραφιναρισμένου πυρηνέλαιου και παρθένου (σε μικρό ποσοστό) του οποίου η οξύτητα, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει το 1% και του οποίου τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή.



Εικόνα 1: Κατηγορίες ποιότητας ελαιόλαδου και πυρηνέλαιου (Λυδάκης, 2006)

### 1.3 Χαρακτηριστικά του Ελαιόλαδου

Για να μπορούν να διαχωριστούν οι διάφοροι τύποι του ελαιόλαδου πραγματοποιήθηκε καθορισμός των φυσικοχημικών και οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του παρθένου ελαιόλαδου για την εξασφάλιση της γνησιότητας και της ποιότητας του, διατηρώντας επιφυλάξεις για τις υπόλοιπες διατάξεις του θέματος. Εντός του Παραρτήματος 1 του Κανονισμού (ΕΟΚ) 2568/91, έχει παρατεθεί το σύνολο των τιμών που πρέπει να έχουν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά σε όλες τις κατηγορίες που ανήκει το ελαιόλαδο και το πυρηνέλαιο και των τιμών που πρέπει να έχουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του παρθένου ελαίου (Παράρτημα, Τμήμα 1 & II).

## 1.4 Χημική Σύσταση Ελαιόλαδου

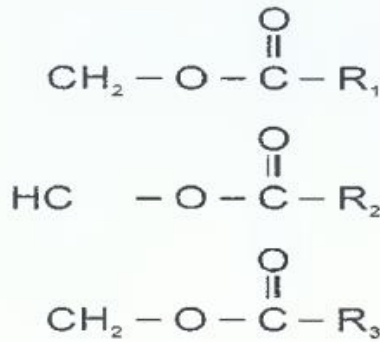
### 1.4.1 Γενικά

Η σύσταση του ελαιόλαδου αλλά και κάθε λιπαρής ύλης είναι αποτέλεσμα ενός μίγματος από τριγλυκερίδια τα οποία είναι γνωστά και με την ονομασία των ουδέτερων λιπών. Πρόκειται περί οργανικών χημικών ενώσεων, το μόριο των οποίων απαρτίζεται εξ ενός μορίου από γλυκερόλη το οποίο έχει ενωθεί μετά τριών μορίων από ανώτερα λιπαρά οξέα. Από αυτήν ακριβώς τη σύνθεση λαμβάνουν και το χαρακτηριστικό τους όνομα τριγλυκερίδια (Bezerianos και Tzia, 2003). Για να σχηματιστούν τα διάφορα τριγλυκερίδια πραγματοποιείται χρήση 50 διαφορετικών λιπαρών οξέων. Εξαιτίας του γεγονότος της δυνατότητας ύπαρξης τριών μορίων από το ίδιο λιπαρό οξύ εντός του κάθε μορίου τριγλυκεριδίων ή δύο ή τριών μορίων από διαφορετικά λιπαρά οξέα υπάρχει η δυνατότητα πολλών συνδυασμών, επομένως υπάρχει πληθώρα ειδών στα τριγλυκερίδια.

Τα τριγλυκερίδια δομούνται με τη συμμετοχή 50 λιπαρών οξέων κατά προσέγγιση, εκ των οποίων 16 κορεσμένων που σημαίνει πως εντός του μορίου τους περιέχεται το σύνολο των ατόμων του υδρογόνου που μπορούν να κρατούν και περίπου 34 ακόρεστων που σημαίνει πως από τη σύσταση του μορίου τους λείπουν 2 ή 4 ή 6 άτομα υδρογόνου. Ο καθορισμός της θερμοκρασίας μέσω της οποίας υφίσταται μεταβολή της κατάστασης του τριγλυκεριδίου, όπου από στερεής γίνεται υγρής μορφής εξαρτάται από τον λόγο της αναλογίας σε κορεσμένα και ακόρεστα λιπαρά οξέα του μορίου του τριγλυκεριδίου.

Επομένως, κάποια είδη τριγλυκεριδίων είναι δυνατόν να είναι στέρεης μορφής σε συνήθεις θερμοκρασίες που επικρατούν σε ένα δωμάτιο άρα να είναι λίπος ή υγρής μορφής και να έχουν την ονομασία έλαιο.





Εικόνα 2: Δομή τριγλυκεριδίου (Κυριτσάκης, 2007)

Από ένα μεγάλο αριθμό συγγραφέων (Fedeli, 1977, Kiritsakis και Dugan, 1985, Kiritsakis, 1998), θεωρείται πως πέραν των τριγλυκεριδίων, στο λάδι ελιάς εμπεριέχεται και ένα σύνολο μικρών ποσοτήτων και άλλων συστατικών που εκπορεύονται από τον καρπό της ή ο σχηματισμό τους πραγματοποιείται την ώρα της παραλαβής του. Τα συστατικά αυτά που περιέχει το ελαιόλαδο είναι: των ελεύθερων λιπαρών οξέων, των φωσφολιπιδίων, των στερολών, των αλειφατικών αλκοολών, των χρωστικών, των πτητικών οργανικών ενώσεων, διάφορων ρητινοειδών και ζελατινοειδών ουσιών, των τοκοφερολών και των φαινολών. Για τις φαινόλες και πιο γενικά με τις πολυφαινόλες θα υπάρξει εκτενής αναφορά στη συνέχεια αυτής της εργασίας αφού είναι και το κύριο μέρος αυτής.

#### 1.4.2 Σαπωνοποιήσιμα Συστατικά

Το σύνολο των συστατικών του λαδιού της ελιάς μπορούν να διακριθούν σε σαπωνοποιούμενα και μη σαπωνοποιούμενα. Ένα ποσοστό 98-99,5 % από τα συστατικά του είναι των σαπωνοποιούμενων και το υπόλοιπο των μη σαπωνοποιούμενων. Εκ των βασικότερων σαπωνοποιούμενων συστατικών είναι τα εξής.

### 1.4.2.1 Λιπαρά Οξέα

Από ένα σημαντικό αριθμό ερευνητών (Christakis, κ.ά., 1980, Frezzoti και Manni, 1956), η περιεκτικότητα λιπαρών οξέων στο ελαιόλαδο είναι κυμαινόμενη και εξαρτώμενη από τις ακόλουθες συνθήκες:

- A) της ποικιλίας στην οποία ανήκει η ελιά,
- B) των εδαφικών και κλιματολογικών συνθηκών του τόπου καλλιέργειας,
- Γ) του βαθμού ωρίμανσης που έχει ο καρπός.

Ο Μπαλατσούρας (1997), θεωρεί πως το περιεχόμενο των περισσότερων λιπαρών οξέων, που περιέχει το ελαιόλαδο έχουν μεγαλύτερο αριθμό ακόρεστων οξέων και μικρότερο αριθμό κορεσμένων. Με απόφαση της επιτροπής Codex Alimentarius (1970), καθορίστηκε το ακόλουθο – ελάχιστο και ανώτατο – όριο για την ποσότητα λίπους και ελαίου των βασικών λιπαρών οξέων του λαδιού της ελιάς: του ελαϊκού 56-83 %, του παλμιτικού 7-20% και του λινελαϊκού 3-20%.

Το σύνηθες όριο αυξομείωσης του ποσοστού των διάφορων λιπαρών οξέων στο ελαιόλαδο, δίνεται ως χαρακτηριστική ένδειξη:

**Μονογλυκερίδια:** 0,1-0,2 %

**Διγλυκερίδια:** 2-3 %

**Τριγλυκερίδια:** Ανάμεσα σε τρία υδροξύλια της γλυκερίνης, τα λιπαρά οξέα κατανέμονται ως ακολούθως:

- A) OOO = 41% (όπου O: ελαϊκό οξύ)
- B) POO = 21% (όπου P: παλμιτικό οξύ)
- Γ) OLO = 8% (όπου L: λινελαϊκό οξύ)
- Δ) OLL = 7%
- E) PLO = 7%

ΣΤ) SOO = 4% (όπου S: στεατικό οξύ)

Z) POP = 3% .

(Bezerianos και Tzia, 2003).

#### **1.4.2.2 Φωσφολιπίδια**

Στο λάδι της ελιάς περιέχονται λίγα φωσφολιπίδια 40-135mg/kg. Ο πυρήνας του καρπού της ελιάς είναι πηγή του μεγαλύτερου ποσοστού τους. Τα συνηθέστερα φωσφολιπίδια είναι αυτά με την ονομασία της λεκιθίνης και της κεφαλίνης

#### **1.4.3 Ασαπωνοποίητα Συστατικά**

Το μέγεθος της ποσότητας και της σύστασης που έχει το κλάσμα στα ασαπωνοποίητα συστατικά του ελαίου της ελιάς, έχουν άμεση σχέση κυρίως με τη μέθοδο παραλαβής του. Η παραλαβή του με υδραυλική πίεση έχει σαν αποτέλεσμα την ύπαρξη χαμηλότερης περιεκτικότητας ασαπωνοποίητων συστατικών σε σχέση με την παραλαβή του μέσω εκχύλισης (Fedeli, 1997).

Η έννοια του ασαπωνοποίητου κλάσματος αφορά την ύπαρξη ενός κοινά αποδεκτού ποιοτικού κριτηρίου το οποίο έχει συχνή χρήση αφού εμφανίζει την ολική ποσότητα που αφορά τα σημαντικότερα μη γλυκεριδικά συστατικά.

Εκ των βασικότερων ασαπωνοποίητων συστατικών είναι τα εξής:

##### **1.4.3.1 Υδρογονάνθρακες**

Στο τμήμα του ασαπωνοποίητου τμήματος του ελαίου της ελιάς βρέθηκε η παρουσία υδρογονανθράκων, για παράδειγμα ναφθαλινίου και των παραγώγων του (150-800 mg/100 gr), κορεσμένων ευθύγραμμων αλειφατικών υδρογονανθράκων (11-30 άτομα άνθρακα), διακλαδισμένων και του τριτερπενικού υδρογονάνθρακα σκουαλένιο (125-800 mg/100gr) με τριάντα άτομα άνθρακα που χρησιμοποιείται για τη βιοσύνθεση των στερολών.

Από τους Ciusa και Morgante (1974) προσδιορίστηκαν 14 πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (200-700 mg/kg ελαιόλαδου) οι οποίοι απομονώθηκαν από τον καρπό πράσινων και ώριμων ελιών. Η έρευνά τους έδειξε την ύπαρξη μεγαλύτερου ποσοστού υδρογονανθράκων στον άγουρο καρπό σε σύγκριση με τον ώριμο καρπό, ενώ μεγαλύτερη περιεκτικότητα έχει ο φλοιός και λιγότερη το τμήμα της σάρκας.

Σύμφωνα με τους Gutfinger και Letan (1974), η περιεκτικότητα του ελαιόλαδου σε σκουαλένιο κυμαίνεται από 250-952mg/100gr. Ο προσδιορισμός του σκουαλενίου στο ελαιόλαδο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξακρίβωση πιθανής νοθείας του με άλλα έλαια.

<b>Λιπαρή ύλη</b>	<b>Αριθμός δειγμάτων</b>	<b>Σκουαλένιο (mg/100gr ελαίου)</b>
<b>Παρθένο Ελαιόλαδο</b>	44	136-108
<b>Βαμβακέλαιο</b>	12	4-12
<b>Αραβοσιτέλαιο</b>	9	19-36
<b>Αραχιδέλαιο</b>	11	13-49
<b>Ηλιέλαιο</b>	3	8-19
<b>Σογιέλαιο</b>	9	7-17
<b>Σησαμέλαιο</b>	1	3
<b>Αμυγδαλέλαιο</b>	1	21

**Πίνακας 1.** Περιεκτικότητα διάφορων λιπαρών υλών σε σκουαλένιο.

### 1.4.3.2 Καροτενοειδή

Το κίτρινο χρώμα του ελαιόλαδου οφείλεται στην παρουσία διάφορων καροτενοειδών. Ένα από τα βασικότερα καροτενοειδή είναι αυτό με την ονομασία της λουτεΐνης ( $C_{40}H_{56}O_2$ ) η οποία είναι μέρος των οργανικών κυκλικών χημικών ενώσεων των ξανθόφυλλων. Υπάρχει επίσης η παρουσία και άλλων σημαντικών καροτενοειδών όπως το α-καροτένιο, β-καροτένιο και γ-καροτένιο που ανήκουν στην ομάδα των ακόρεστων υδρογονανθράκων.

Το συνηθέστερο είναι το β-καροτένιο σε ποσοστό 85% στο σύνολο των καροτενοειδών ενώ α-καροτένιο έχει ποσοστό 15% (Αλυγιζάκης, 1982).

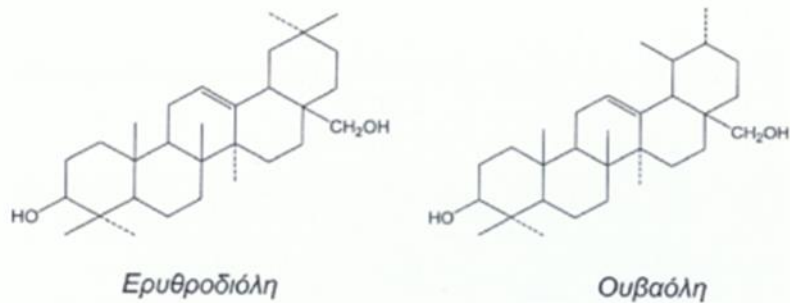
### 1.4.3.3 Χρωστικές Ουσίες

Στο ελαιόλαδο απαντούν και άλλες χρωστικές, όπως η χλωροφύλλη a και b. Η χλωροφύλλη b διαφέρει από την a στο ότι έχει αλδεϋδική ομάδα (CHO) αντί μεθύλιο ( $CH_3$ ) στο τρίτο άτομο άνθρακα. Η χλωροφύλλη a έχει κυανοπράσινο χρώμα, ενώ η χλωροφύλλη b είναι κιτρινοπράσινη και είναι αυτές που δίνουν το χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα στο ελαιόλαδο. Ωστόσο, αποτελούν και παράγοντα στον οποίο οφείλεται η υποβάθμιση της ποιότητάς του, όταν αυτό έλθει σε επαφή με το φως. Οι χρωστικές αυτές αποικοδομούνται εύκολα και μετατρέπονται στις αντίστοιχες φαιοφυτίνες.

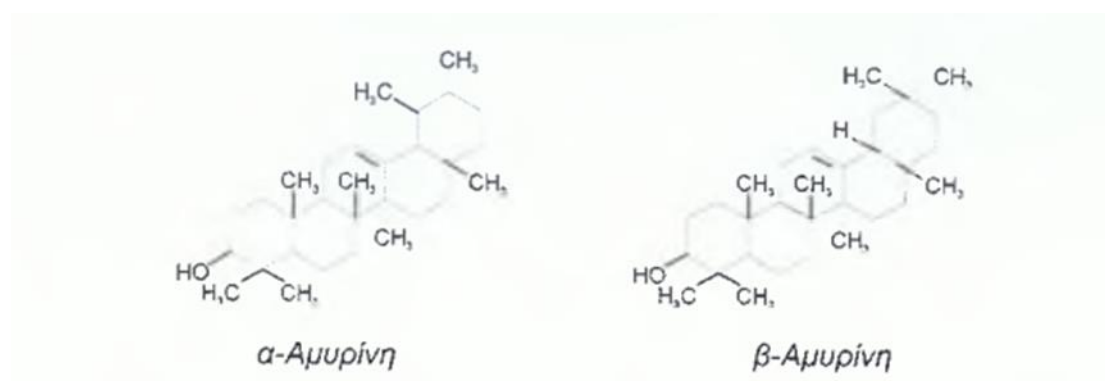
### 1.4.3.4 Αλκοόλες

Στο έλαιο της ελιάς υπάρχει και η παρουσία αλκοολών σε ένα ποσοστό 20-30 % των οποίων είναι η διάκριση ως ακολούθως:

A) των τριτερπενικών διαλκοολών με βασικότερες αυτές της ερυθροδιόλης και της ουβαόλης, η απόλυτη ποσότητά τους κυμαίνεται από 120mg/100gr στο έλαιο της ελιάς και μέχρι 280mg/100gr στα πυρηνέλαια



Β) των τριτερπενικών αλκοολών, με κυριότερες τις α- και β- αμυρίνης και μερικών άλλων όπου συγκεντρώνονται σε ποσότητα από 100mg-150mg/100gr ελαιόλαδο.



Γ) των αλειφατικών αλκοολών, με παρουσία 1% στο σύνολο και 10-20mg/100gr ελαιόλαδο (Μπαλατσούρας, 1999).

#### 1.4.3.5 Βιταμίνες

Στο λάδι της ελιάς περιέχεται ποσότητα βιταμίνης Ε και προβιταμίνης Α (β-καροτένιο).

#### 1.4.3.6 Άλλα Συστατικά

Το ελαιόλαδο περιέχει ποσότητα 0-40mg/kg συνενζύμου Q ή αλλιώς Ουμπικικόνης.

#### 1.4.3.7 Μέταλλα

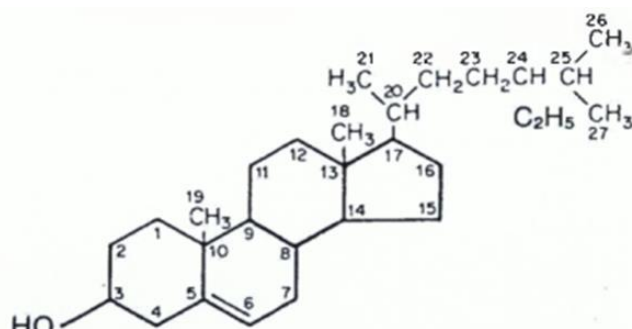
Περιέχει σίδηρο 5mg/kg ελαιόλαδου, χαλκό 0,4mg/kg ελαιόλαδου, μόλυβδο 0,1mg/kg ελαιόλαδου και αρσενικό 0,1mg/kg ελαιόλαδου.

### 1.4.3.8 Στερόλες

Όταν αναλύθηκε το κλάσμα από τις στερόλες μέσω αέριας υγραχρωματογραφίας με τη χρήση πολικού και μη πολικού διαλύτη, έγινε γνωστό πως ο σχηματισμός στο στερολικό κλάσμα του λαδιού της ελιάς, εκτός των βασικών συστατικών (σιτοστερόλης, στιγμαστερόλης και Δ5-ανεμοστερόλης) εμπεριέχεται και ελάχιστη χοληστερόλη, Δ7-ανεμοστερόλη και άλλα άγνωστα συστατικά.

Οι Boskou και Morton (1975), ανέφεραν πως το λάδι ελιάς της χώρας μας περιέχει ελάχιστη χοληστερόλη, 2% καμπεστερόλης, 0,5% σιγμαστερόλης, 89,5% β-σιτοστερόλης, 8% ανεμοστερόλης. Το σύνολο περιεκτικότητας στο ελαιόλαδο σε ποσότητα στερολών είναι 180-265mg/100gr.

Όταν αποθηκεύεται το ελαιόλαδο και όταν αυξάνεται η οξείδωση μειώνεται η ποσότητα των στερολών. Εφόσον προσδιοριστεί το στερολικό κλάσμα υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου στη νοθεία του λαδιού της ελιάς με την πρόσμιξη άλλων φυτικών λαδιών (Itoh, κ.ά., 1981). Η συνηθέστερη παρουσία στερολών σε όλα τα γνωστά φυτικά λάδια είναι της καμπεστερόλης, της στιγμαστερόλης και της β-σιτοστερόλης.



Εικόνα 3: Τύποι των στερόλων και της μπρασικαστερόλης

#### **1.4.3.9 Αρωματικά Συστατικά**

Από τους Fedeli και Jacini (1970) έγινε εντοπισμός 40 κατά προσέγγιση συστατικών τα οποία είναι υπεύθυνα του χαρακτηριστικού αρώματος του ελαιόκαρπου (Παράρτημα, Τμήμα IV).

Τα αρωματικά συστατικά περιλαμβάνουν ένα σύνολο κορεσμένων αλδευδών που αποτελούνται από 7-12 άτομα άνθρακα και από ένα σύνολο μονο-ακόρεστων αλδευδών και τερπενοειδών ενώσεων. Από μερίδα ερευνητών υποστηρίζεται πως όταν υπάρξει υπέρβαση συγκέντρωσης των φαινολικών συστατικών στο ελαιόλαδο υπάρχει δυσμενής επίδραση επί των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του ελαίου της ελιάς.

#### **1.4.3.10 Τοκοφερόλες**

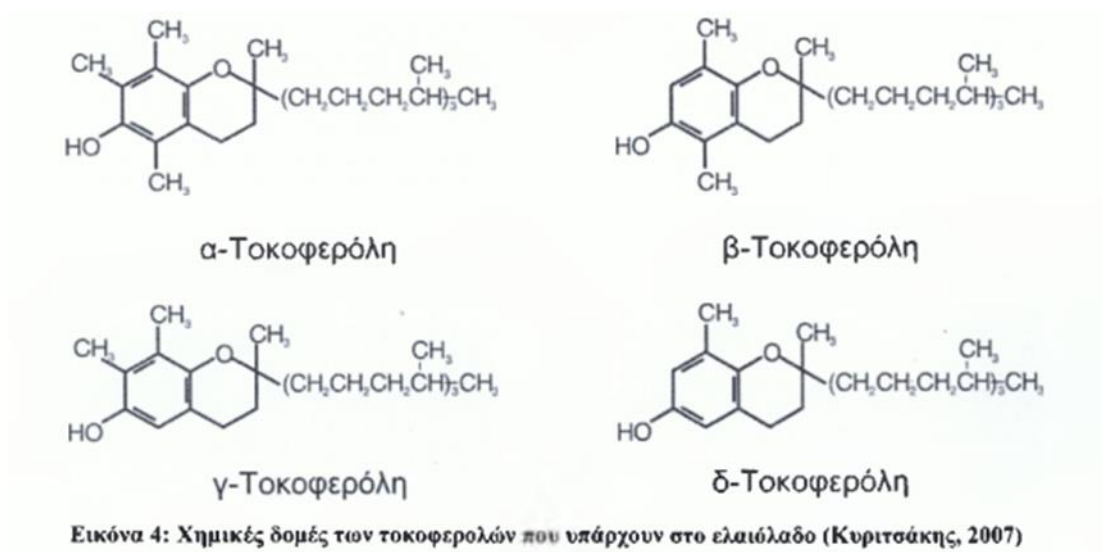
Θεωρούνται από τα πιο σημαντικά στοιχεία του ελαίου της ελιάς και αποτελούν το 2% έως 3% από τα ασαπωνοποιήτα συστατικά του.

Είναι συνθέσεις ετεροκυκλικών ενώσεων με μεγάλο μοριακό βάρος που συμβάλλουν στη διατήρηση της σταθερότητας του λαδιού της ελιάς, ενώ θεωρείται πλεονέκτημα ο βιολογικός τους ρόλος. Το σύνολο των διατροφικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζεται στο ελαιόλαδο προέρχεται από την δομή που έχουν τα λιπαρά οξέα και από τα φυσικά αντιοξειδωτικά.

Από το σύνολο των μεμονωμένων τοκοφερολών που βρέθηκαν στο λάδι της ελιάς, η κυριότερη είναι αυτή της α-τοκοφερόλης η οποία καταλαμβάνει το 88,5% από το σύνολο των τοκοφερολών. Η παρουσία της β-τοκοφερόλης και της γ-τοκοφερόλης συνολικά καλύπτει το 9,9% και της δ-τοκοφερόλης το 1,6% από το σύνολό τους (Fedeli, 1997).

Το ποσοστό της ολικής συγκέντρωσής τους στο λάδι της ελιάς είναι ποικίλο.





Επιπροσθέτως, το σύνολο των τοκοφερολών θεωρείται ως φυσικό αντιοξειδωτικό λόγω της αντιοξειδωτικής δράσης που είναι αυξητική από την α- προς τη δ- (Bezerianos και Tzia, 2003). Οι τοκοφερόλες είναι αιτία της σταθερότητας που εμφανίζει το ελαιόλαδο στο να οξειδώνεται εξαιτίας της εύκολης οξείδωσης που υφίστανται οι τοκοφερόλες.

Πέραν της αντιοξειδωτικής τους δράσης δρουν και σαν βιταμίνες με τρόπο αντίστροφο από αυτόν της αντιοξειδωτικής τους δράσης, δηλαδή δρουν αυξητικά από την δ- προς την α-.

Από τον Andrikopoulos (1989), πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των τοκοφερολών α- και γ- σε έλαια της ελιάς που ανήκαν σε διαφορετικές κατηγορίες καθώς και σε πυρηνέλαιο και βρέθηκαν πολλές διαφορές της περιεκτικότητας ανάμεσα στις διάφορες κατηγορίες.

Από τους Hernandez & Boatella (1987) διαπιστώθηκε πως η διάρκεια του εξευγενισμού του λαδιού της ελιάς χάνεται σημαντικό ποσοστό από την α-

τοκοφερόλη, μέχρι και 50% (Κυριτσάκης, 2007). Η ποσότητα τοκοφερολών που περιέχεται στο ελαιόλαδο είναι σχετική της ποικιλίας του.

Οι Fedeli και Cortesi (1993) αναφέρουν πως το ποσοστό συγκέντρωσης τοκοφερολών στο ελαιόλαδο είναι υψηλότερο όταν η συλλογή των ελιών πραγματοποιηθεί στην διάρκειά της πρώτης περιόδου που λαμβάνει χώρα η συγκομιδή, σε αντίθεση με την εμφάνιση μειωμένου ποσοστού τοκοφερολών αν η συλλογή γίνει όταν τελειώνει η περίοδος που πραγματοποιείται η συγκομιδή.

**Πολυφαινόλες:** Αναφορικά με αυτές καλύπτουν ένα ποσοστό 18-37% στα ασαπωνοποίητα συστατικά και 20-500mg/kg με την έκφραση του καφεϊκού οξέος. Εκτεταμένα θα αναλυθούν παρακάτω αφού καλύπτουν το κυριότερο τμήμα αυτής της εργασίας.

## 2. Σπορέλαια

Τα σπορέλαια αποτελούν τα έλαια τα οποία παράγονται είτε από ελαιούχους καρπούς είτε από σπόρους με πίεση ή εκχύλιση με κατάλληλους διαλύτες, για να διατεθούν προς την κατανάλωση, κατόπιν των προβλεπόμενων από το νόμο επιτρεπτών επεξεργασιών. Στις συσκευασίες των σπορέλαιων χρειάζεται να αναγράφεται η προέλευσή τους (βαμβακέλαιο, αραβοσιτέλαιο κλπ.) ενώ επί πρόσθετα χρειάζεται να πληρούνται οι ακόλουθοι όροι:

A) Η οξύτητα, σε ελαϊκό οξύ, δεν πρέπει να είναι πιο μεγάλη από 0,3% , εκτός από το παρθένο φοινικέλαιο που η μέγιστη τιμή είναι 5%, και το ποσοστό υγρασίας και πτητικών ουσιών στους 105 °C να μην ξεπερνά το 0,2%.

B) Η ποσότητα υπολείμματος σε πετρελαϊκό αιθέρα δεν πρέπει να ξεπερνά το 0,05% για άνυδρο σπορέλαιο.

Γ) Χρειάζεται να δίνεται αντίδραση σπορέλαιων (Bellier) θετική (εκτός του αραβοσιτελαίου).

Δ) Το ποσοστό της περιεκτικότητας σε σάπωνες δεν πρέπει να ξεπερνά το 0,015%.

Μερικά είδη σπορέλαιων αναλόγως την προέλευσή τους, αποτελούν:

Το **βαμβακέλαιο**, το οποίο παράγεται από τους σπόρους του βαμβακιού, το **αραβοσιτέλαιο** που παράγεται από τα φύτρα του αραβόσιτου, το **σογιέλαιο**, το οποίο προέρχεται από τους σπόρους της σόγιας, το **σησαμέλαιο** που προέρχεται από τους καρπούς του σησαμιού, το **ηλιανθέλαιο** που παράγεται από τους ηλιόσπορους και το **καπνέλαιο** που παράγεται από τους σπόρους του καπνού.

### Ειδικές διατάξεις:

- «Βαμβακέλαιο» ονομάζεται το έλαιο το οποίο δίνουν τα σπέρματα από τα διάφορα καλλιεργημένα είδη βαμβακιάς (*Gossypium*).
- «Αραβοσιτέλαιο» ονομάζεται το έλαιο που προέρχεται από τα φύτρα του αραβοσίτου (*Zea mays L.*).
- «Σογιέλαιο» ονομάζεται το έλαιο που προέρχεται από τα σπέρματα της σόγιας (*Glycine max (L) Merr*).
- «Σησαμέλαιο» ονομάζεται το έλαιο που προέρχεται από τα σπέρματα του σησαμιού (*Sesamum indicum L.*)
- «Ηλιανθέλαιο» ή «Ηλιέλαιο» ονομάζεται το έλαιο που προέρχεται από τα σπέρματα του ηλίανθου (*Helianthus annuus L.*).
- «Αραχιδέλαιο» ονομάζεται το έλαιο που προέρχεται από τα σπέρματα της αραχίδας (*Arachis hypogaea L.*)
- «Κραμβέλαιο χαμηλού ερουκικού οξέος» ονομάζεται το έλαιο που προέρχεται από τα ελαιούχα σπέρματα με χαμηλό ποσοστό ερουκικού οξέος ποικιλιών των ειδών *Brassica napus L* και *Brassica Campestris L*.
- «Σταφυλέλαιο», «Γιγαρτέλαιο» ή «Έλαιο σπόρων σταφυλής» ονομάζεται το έλαιο που προέρχεται από τα σπέρματα των σταφυλιών (*Vitis vinifera*).
- «Καρθαμέλαιο» ονομάζεται το έλαιο που προέρχεται από τα σπέρματα του κάρθαμου (*Carthamus tinctorius L.*)
- «Κοκόλιπος», «Λίπος κοκό» ή «Έλαιο κοκό» ονομάζεται η λιπαρή ύλη που παράγεται από τον πυρήνα της καρύδας κοκό (*Cocos unificera*).
- «Φοινικέλαιο» ονομάζεται το έλαιο που προέρχεται από το σαρκώδη μεσοκάρπιο του φρούτου που παράγει η ελαιοφοινικιά (*Elaeis guineensis*) και συμπεριλαμβάνει το κόκκινο αλλά και το αποχρωματισμένο φοινικέλαιο. Στο

κόκκινο φοινικέλαιο εμπεριέχονται ολικά καροτενοειδή από 50mg/kg έως 2000mg/kg, που υπολογίζονται ως β-καροτένιο.

- «Φοινικοπυρηνέλαιο» ονομάζεται το έλαιο που προέρχεται από τον πυρήνα του καρπού ελαιοφοινικιάς (*Elaeis guineensis*).
- «Έλαιο μπαμπασού» (Babassu) ονομάζεται το έλαιο που προέρχεται από τον πυρήνα του καρπού διαφορετικών ποικιλιών της φοινικιάς *Attalea funifera*.
- «Καπνέλαιο» ονομάζεται το έλαιο που προέρχεται από τα σπέρματα της νικοτιανής (*Nicotiana Tabacum*). Το καπνέλαιο παρουσιάζει τις περισσότερες φορές ένα χαρακτηριστικό κίτρινο-πράσινο οπαλισμό.

Είδος	Χρώμα	Αντίδραση HNO <sub>3</sub>	Αρ. Βουτυρο- διαθλ. 40°C	Αριθμός Ιωδίου	Αριθμός Σαπ/σης
Βαμβακέλαιο	Κίτρινο	Καστανοϊώδης	57,8-59,5	102-113	189-198
Αραβοσιτέλαιο	Κίτρινο	Καστανό μελανή	57,8-60,5	103-130	187-193
Σογιέλαιο	Κίτρινο	Πορτοκαλόχρωμη	60,8-63,0	120-138	189-195
Σησαμέλαιο	Κίτρινο	Καστανή ανοιχτή	58,2-60,5	103-116	188-195
Ηλιανθέλαιο	Κίτρινο	Καστανέρυθη	62,1-64,2	120-134	188-194
Καπνέλαιο	Ερυθροκίτρινο με πράσινο φθορισμό	Σκούρα καστανοϊώδης			189-196

**Πίνακας 1.** Απαιτούμενα χαρακτηριστικά διαφόρων σπορέλαιων.

## 2.1 Προσδιορισμός της τιμής οξέος

Ο βαθμός υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων του ελαιόλαδου και των λιπαρών υλών, υπολογίζεται με τον προσδιορισμό της οξύτητας, δηλαδή των ελεύθερων λιπαρών οξέων τα οποία περιέχονται στο έλαιο. Η οξύτητα διαμορφώνει την εμπορική αξία του ελαιόλαδου και αποτελεί το κυριότερο κριτήριο ποιοτικής αξιολόγησής του.

Για να προσδιοριστεί η τιμή του οξέος προσθέτουμε 25ml διαιθυλαιθέρα και 25ml αιθανόλης σε ένα ποτήρι ζέσεως των 250ml. Το μίγμα που προκύπτει προστίθεται σε 10g ελαίου, σε κωνική φιάλη των 25ml προσθέτουμε και μερικές σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης στο μίγμα. Το μίγμα ογκομετρείται με 0,1 m NaOH στο τελικό σημείο με σταθερή ανάδευση μέχρι να παρατηρηθεί σκούρο ροζ χρώμα και ο όγκος του είναι 0,1 m NaOH (Vo). Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA) υπολογίζονται ως  $V_o/W_o = 82-100$ , όπου  $100 \text{ ml } 0.1 \text{ N NaOH} = 2.83 \text{ gr ελαϊκού οξέος}$ ,  $W_o = \text{βάρος δείγματος}$ , τότε η τιμή του οξέος = FFA-2.

## 2.2 Προσδιορισμός της τιμής σαπωνοποίησης

Ο αριθμός σαπωνοποίησης του ελαιόλαδου και των υπόλοιπων λιπαρών υλών, εκφράζει τα mg KOH τα οποία είναι αναγκαία για την πλήρη σαπωνοποίηση 1gr λιπαρής ύλης.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η τιμή σαπωνοποίησης, η μέθοδος που χρησιμοποιείται σύμφωνα με το ISO 3657 (1988) είναι η εξής: Ζυγίζουμε 2g του δείγματος σε κωνική φιάλη. Στη συνέχεια, προστίθενται 25ml 0,1N αιθανικού υδροξειδίου του καλίου. Το περιεχόμενο που αναδεύεται συνεχώς επιτρέπεται να βράσει για 60 λεπτά. Ένας κάθετος ψυκτήρας τοποθετείται στη φιάλη που περιέχει το μίγμα και μερικές σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης προστίθενται σε θερμό διάλυμα, στη συνέχεια ογκομετρείται με 0,5 M HCL στο τελικό σημείο μέχρι να εξαφανιστεί το ροζ χρώμα. Η ίδια διαδικασία χρησιμοποιείται και για άλλα δείγματα και ένα κενό.

Η έκφραση για την τιμή σαπωνοποίησης (SV) δίνεται από:  $SV = 56.1 \text{ N } (V_o - V_i)/m$ , όπου  $V_o$ : ο όγκος του διαλύματος που χρησιμοποιείται για τη δοκιμή,  $V_i$ : ο όγκος του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό,  $N$ : η πραγματική κανονικότητα του HCL που χρησιμοποιήθηκε,  $m$ : η μάζα του δείγματος (Laboratory Handbook, 1997).

### 2.3 Προσδιορισμός της τιμής του ιωδίου

Ο αριθμός ιωδίου του ελαιόλαδου και των άλλων λιπαρών υλών δείχνει τον ακόρεστο χαρακτήρα τους και εκφράζεται σε γραμμάρια ιωδίου που δεσμεύονται από 100gr της λιπαρής ύλης, κάτω από ορισμένες συνθήκες.

Για να προσδιοριστεί η τιμή του ιωδίου ζυγίζουμε 0,4gr του δείγματος σε κωνική φιάλη και προσθέτουμε 20ml τετραχλωριούχου άνθρακα για να διαλυθεί το έλαιο. Μετά προσθέτουμε 20ml διαυγαστικού αντιδραστηρίου στη φιάλη χρησιμοποιώντας μια πιπέτα ασφαλείας στον θάλαμο. Στη συνέχεια, τοποθετούμε ένα πώμα και το περιεχόμενο της φιάλης στροβιλίζεται δυνατά. Η φιάλη κατόπιν τοποθετείται στο σκοτάδι για 2 ώρες και 30 λεπτά. Μετά το πέρας του συγκεκριμένου χρόνου, 20ml από 10% υδατικό ιωδιούχο κάλιο και 125ml νερού προστίθενται χρησιμοποιώντας έναν κύλινδρο μέτρησης. Το περιεχόμενο ογκομετρείται με 0,1M διάλυμα θειοθειικού νατρίου μέχρι να εξαφανιστεί το κίτρινο χρώμα. Μερικές σταγόνες 1% αμύλου προστίθενται και η ογκομέτρηση συνεχίζεται προσθέτοντας θειοθειικό μέχρι να εξαφανιστεί ο μπλε χρωματισμός μετά από έντονη ανάδευση. Η διαδικασία χρησιμοποιείται για την τυφλή δοκιμή και για άλλα δείγματα. Η τιμή του ιωδίου (IV) δίνεται από:  $IV = 12.69c (V1-V2)m$ , όπου: c: η συγκέντρωση του θειοθειικού νατρίου που χρησιμοποιείται, V1: ο όγκος θειοθειικού νατρίου για το τυφλό, V2: ο όγκος θειοθειικού νατρίου που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό και m: η μάζα του δείγματος.

### 2.4 Προσδιορισμός της τιμής του αριθμού των υπεροξειδίων

Η τιμή του αριθμού των υπεροξειδίων βασίζεται στον προσδιορισμό των πρωτογενών και των δευτερογενών προϊόντων της οξειδωσης. Η μέθοδος προσδιορισμού του αριθμού των υπεροξειδίων έχει το πλεονέκτημα ότι είναι γρήγορη και σχετικά ακριβής και δεν χρειάζεται πολυδάπανο εργαστηριακό εξοπλισμό. Παρουσιάζει όμως το

μειονέκτημα ότι προσδιορίζονται μόνο τα υπεροϋπεροξειδία και όχι τα προϊόντα διάσπασής τους (π.χ. αλδεϋδες, κετόνες). Η διάσπαση αυτή σε δευτερογενή προϊόντα γίνεται σχετικά εύκολα ιδίως στις υψηλές θερμοκρασίες.

Για το προσδιορισμό της τιμής του υπεροξειδίου, σε 1gr του δείγματος ελαίου, προσθέτουμε 1gr ιωδιούχου καλίου και 20ml δείγματος διαλυτών (παγόμορφο οξικό οξύ/χλωροφόρμιο, 2/1 όγκο) και το μίγμα βράζει για ένα λεπτό. Μετά, το θερμό διάλυμα ρίχνεται σε μια φιάλη που περιέχει 20ml 5% ιωδιούχου καλίου. Μερικές σταγόνες διαλύματος αμύλου προστίθενται στο μίγμα και το τελευταίο ογκομετρείται με 0,025 Nθειοθειϊκο νάτριο και η τιμή υπεροξειδίου προσδιορίζεται ως εξής:

$PV = S N 10^3 / W$ , όπου S - ml  $Na_2S_2O_3$ , N – κανονικότητα  $Na_2S_2O_3$ , W – βάρος δείγματος ελαίου (gr).

## 2.5 Προσδιορισμός δείκτη διάθλασης

Ο δείκτης διάθλασης συνδέεται με τον ακόρεστο χαρακτήρα των λιπαρών υλών και επηρεάζεται από την οξύτητά τους, το βαθμό οξείδωσης και τη θερμοκρασία μέτρησης. Όσο πιο ακόρεστο είναι ένα έλαιο τόσο μεγαλύτερος είναι ο δείκτης διάθλασης.

Για τον προσδιορισμό του δείκτη διάθλασης χρησιμοποιείται ένα διαθλασίμετρο. Το δείγμα μεταφέρεται στη γυάλινη πλευρά του διαθλασίμετρου. Το κιβώτιο πρίσματος είναι ανοιχτό και λίγες σταγόνες του ελαίου τοποθετούνται στην επιφάνεια του κάτω πρίσματος. Κλείνουμε φροντίζοντας ότι το έλαιο δεν θα πέσει. Τα εγκάρσια σύρματα του τηλεσκοπίου εστιάζουν περιστρέφοντας το κομμάτι των ματιών και ρυθμίζοντας τον καθρέπτη για να υπάρχει καλός φωτισμός. Με τη βοήθεια του κάτω κουμπιού, το κιβώτιο πρίσματος γυρίζει αργά προς τα πίσω και προς τα εμπρός έως ότου το οπτικό πεδίο γίνει έγχρωμο. Με τη βοήθεια του περιστρεφόμενου διακόπτη ο αντισταθμιστής περιστρέφεται μέχρι που το έγχρωμο περιθώριο να εξαφανιστεί και η φωτιζόμενη



εικόνα να δείξει μια αιχμηρή άκρη. Το κιβώτιο πρίσματος περιστρέφεται μέχρι την αιχμηρή άκρη με τη διασταύρωση των σταυροειδών καλωδίων στο τηλεσκόπιο. Στη συνέχεια διαβάζεται ο δείκτης διάθλασης στην κλίμακα μέσα από το κομμάτι των ματιών. Το τρίτο δεκαδικό ψηφίο στο οποίο ο δείκτης διάθλασης θα μπορούσε να διαβαστεί απευθείας και το τέταρτο υπολογίζεται με ακρίβεια περίπου  $\pm 0,0002$ .

<b>Είδος λιπαρής ύλης</b>	<b>Δείκτες Διάθλασης</b>
Αραβοσιτέλαιο	1,4765-1,4768
Βαμβακέλαιο	1,4643-1,4679
Καστορέλαιο	1,4659-1,4730
Αραχιδέλαιο	1,4600-1,4643
Σογιέλαιο	1,4675-1,4736
Σησαμέλαιο	1,4698-1,4731
Ελαιόλαδο	1,4606-1,4633
Φοινικοπυρηνέλαιο	1,4492-1,4517
Καρυδέλαιο	1,4690-1,4710
Κοκόλιπος	1,4565-1,4570

**Πίνακας 2.** Τιμές δείκτη διάθλασης ορισμένων λιπαρών υλών, στους 40 °C.

### 3. Ορισμένες φυσικές και χημικές ιδιότητες των ελαίων / λιπών που εξάγονται από διάφορους σπόρους

Οι σπόροι που εξετάστηκαν, σύμφωνα με τον παρακάτω Πίνακα 1., έδειξαν ποικίλα επίπεδα ελαίων, κυρίως στο εύρος 26-42%, με εξαίρεση το *Detarium microcarpum*. Ο χαρακτηρισμός των ελαίων με πρότυπες τεχνικές υποδεικνύει ότι περιέχουν υψηλά επίπεδα κορεσμένων λιπαρών οξέων, κρίνοντας από τις χαμηλές τιμές ιωδίου τους (IV) που δεν υπερβαίνει το 88 σε όλες τις περιπτώσεις. Συνεπώς, δεν είναι κατάλληλες αλκυδικές ρητίνες για τη σύνθεση χρωμάτων, αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή σαπουνιού σύμφωνα με τις υψηλές τιμές σαπωνοποίησης (SV) στην περιοχή 199-261. Το *Lophira lanceolata* παρουσίασε σημαντική μείωση IV και αύξηση σε PV σε διάστημα ενός μήνα υπό συνθήκες αποθήκευσης φωτός, σκοταδιού και ψύξης. Οι βαθιές μεταβολές που παρατηρούνται προκύπτουν από την οξειδωτική τάγγιση των ελαίων. Το θρεπτικό μη πετρελαϊκό υπόλειμμα του *Lophira lanceolata* μπορεί να είναι κατάλληλο ως ζωοτροφή κρίνοντας από την ισορροπία της θρεπτικής του σύνθεσης.

Parameters	<i>Butyrospermum parkii</i>	<i>Lophira lanceolata</i>	<i>Sterculia setegera</i>	<i>Detarium microcarpum</i>	<i>Blighia sapida</i>	<i>Schorocarya birrea</i>
Oil content (%)	34	40	33	7.42	26	42
Acid value (mg NOH g <sup>-1</sup> of oil)	0.463	0.034	0.504	0.204	0.340	0.250
Saponification value (mg KOH g <sup>-1</sup> of oil)	223	219	212.8	123.3	261	199.3
Iodine value (I <sub>2</sub> g 100 g <sup>-1</sup> of oil)	61.0	65.0	67.3	55.9	87.6	69.0
Peroxide (ml g <sup>-1</sup> of oil )	77.5	95.0	35.0	150.0	135.0	25.0
Refractive index (30-40°C)	1.453	1.459	1.465	1.465	1.449	1.422

Πίνακας 1. Ιδιότητες των ελαίων / λιπών που εξάγονται από διάφορους σπόρους.

Η τιμή για τα επίπεδα ελαίου του 34% για το *Butyrospermum parkii* συμφωνεί με την τιμή του 32,8 % που αναφέρθηκε από τους Kar και Mital (1999). Επίσης, οι τιμές οξέος είναι χαμηλότερες από 1% σε όλες τις περιπτώσεις των ελαίων που ερευνήθηκαν.

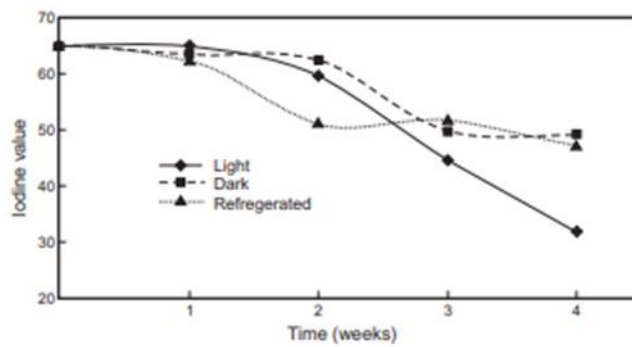
Έτσι, σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχουν αντίστοιχα χαμηλά επίπεδα ελεύθερων λιπαρών οξέων στα έλαια, γεγονός που υποδηλώνει ότι υπάρχουν και χαμηλά επίπεδα υδρολυτικών και λιπολυτικών δραστηριοτήτων στα έλαια.

Η τιμή σαπωνοποίησης (SV) για τα έλαια που εξετάστηκαν είναι από 199-261, με εξαίρεση την τιμή 123,3 του *Detarium microcarpum*. Η εμβέλεια για το SV είναι σύμφωνη με εκείνη που αναφέρεται για το κοινά έλαια, για παράδειγμα, το SV για το φοινικέλαιο είναι 200, για το αραχιδέλαιο είναι 193 και για το λάδι καρύδας είναι 257. Έτσι, τα έλαια του παραπάνω πίνακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή σαπουνιού.

Οι τιμές του ιωδίου για όλους τους σπόρους που εξετάστηκαν είναι της τάξεως των 55-87 gr 100g<sup>-1</sup>, με τη χαμηλότερη τιμή του *Detarium microcarpum* και την υψηλότερη τιμή από το *Blighia sapida*, η τιμή ιωδίου ίση με 61 για το *Butyrospermum parkii* επιβεβαιώνει την τιμή 60 που αναφέρεται στην βιβλιογραφία (Kar et al, 1999), εκτός από το λάδι από *Blighia sapida*, οι τιμές ιωδίου για άλλα έλαια σπόρων υποδηλώνουν ότι είναι πολύ κορεσμένα. Η τιμή του ιωδίου είναι 89,6 για το *B.sapida*, η οποία προσεγγίζει στη βιβλιογραφία την τιμή των καστορέλαιων και των ελαιόλαδων, τα οποία και τα δύο είναι μη ξηραντικά έλαια. Ένα καλό λάδι ξήρανσης θα πρέπει να έχει την τιμή ιωδίου 180 και άνω. Έτσι, όλα τα έλαια στον Πίνακα 1. δεν είναι κατάλληλα ως ρητίνες αλκυλίου για τη σύνθεση χρωμάτων ή τη χρήση τους ως βερνίκια. Αυτά μπορεί, ωστόσο, να βρουν χρήσεις σε συνδυασμό με άμυνο – ρητίνες ως φινίρισμα για ορισμένες συσκευές και στην περίπτωση αυτή τα έλαια μπορούν επίσης να δρουν ως πλαστικοποιητές. Οι τιμές υπεροξειδίου (PV) είναι σε όλες τις περιπτώσεις υψηλές αλλά συγκριτικά χαμηλές στην περίπτωση της *Sterculia setegera* και της *Schorocarya birrea*. Οι υψηλές τιμές PV είναι ενδεικτικές των υψηλών επιπέδων οξειδωτικής τάγγισης των ελαίων και επίσης δείχνουν απουσία ή χαμηλά

επίπεδα αντιοξειδωτικού, ορισμένα αντιοξειδωτικά μπορεί, ωστόσο, να χρησιμοποιηθούν για τη μείωση της τάγγισης, όπως είναι το προπυγδαλικό και η βουτυλο-υδροξυανισόλη. Οι τιμές στον δείκτη διάθλασης είναι στο εύρος που βρέθηκε για τα κοινά έλαια.

Το σχήμα Α είναι μια γραφική παράσταση της τιμής του ιωδίου έναντι του χρόνου αποθήκευσης του λαδιού της *Lophira lanceolate*. Τις πρώτες δύο εβδομάδες της αποθήκευσης, το IV μειώθηκε πολύ πιο γρήγορα για το ψυχρό έλαιο, αλλά και στο τέλος της τέταρτης εβδομάδας το IV ήταν πολύ χαμηλότερο για το έλαιο που εκτίθεται στο φως.



Σχήμα Α. Τιμή ιωδίου έναντι χρόνου αποθήκευσης του λαδιού *Lophira lanceolate*.

Method of storage	Iodine value (I <sub>2</sub> g 100 g <sup>-1</sup> of oil)	Peroxide value (ml kg <sup>-1</sup> of oil)
Control		
Light	65	90
Dark	65	90
Refrigerated	65	90
after 1 week		
Light (ambient)	64.77	207.5
Dark	63.50	57.5
Refrigerated	62.23	72.5
after 2 weeks		
Light (ambient)	59.42	890.0
Dark	62.23	75.0
Refrigerated	50.90	80.0
after 3 weeks		
Light (ambient)	44.45	1110
Dark	49.53	80.0
Refrigerated	51.44	80.0
after 4 weeks		
Light (ambient)	31.75	597.0
Dark	49.00	55.0
Refrigerated	46.99	100.0

**Πίνακας 2.** Τιμές ιωδίου και υπεροξειδίου του *Lophira lanceolate* κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης.

Τα συνολικά αποτελέσματα δείχνουν σημαντική απώλεια εγκατάστασης του ελαίου με φωτοκαταλυόμενες αντιδράσεις, γεγονός που υποδηλώνει ότι το έλαιο αποθηκεύεται καλύτερα στο σκοτάδι (Πίνακας 2.). Οι ψυχοτρόποι οργανισμοί που εκκρίνουν οξειδωτικά ένζυμα μπορούν να αναπτυχθούν σε χαμηλά επίπεδα θερμοκρασίας (ακόμη και στους 5°C), οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε πτώση του IV στο κρύο.

Η αύξηση στις αντίστοιχες τιμές υπεροξειδίου (PV) είναι πολύ μεγαλύτερη για το έλαιο που αποθηκεύτηκε στο φως. Αυτό υποδηλώνει υψηλό επίπεδο φωτοκαλυμμένης οξείδωσης του ελαίου. Οι τιμές IV και PV για τα δύο έλαια που αποθηκεύονται στο σκοτάδι και ψύχονται δε διαφέρουν σημαντικά.

#### 4. Φαινολικές Ενώσεις

Φαινόλες ονομάζονται οι ενώσεις που περιέχουν τουλάχιστον ένα βενζολικό δακτύλιο και ένα ή περισσότερα υδροξύλια στο βενζολικό δακτύλιο. Μπορεί να είναι απλές φαινόλες (με ένα βενζολικό δακτύλιο), φαινολικά οξέα, φλαβονοειδή ή φαινολικές αλκοόλες.

Δημιουργούνται από τον δευτερογενή μεταβολισμό που πραγματοποιείται στα φυτά με ταυτοποιημένο μέγεθος μεγαλύτερο των 8.000 φαινολικών δομών (Harborne, 1993).

Επί της διεθνούς βιβλιογραφίας με την επικράτηση του όρου « πολυφαινόλες » εννοείται « η παρουσία μιας μεγάλης ομάδας ενώσεων μετά ενός ή περισσότερων υδροξυλίων τα οποία συνδέονται κατευθείαν επί ενός ή περισσότερων αρωματικών δακτυλίων » (Harborne, 1989).

Οι απλές φαινόλες είναι άχρωμες στερεές ενώσεις όταν είναι καθαρές, αλλά συνήθως οξειδώνονται και αποκτούν σκούρο χρώμα όταν εκτίθενται στον αέρα. Η ιδιότητά τους να διαλύονται στο νερό αυξάνεται ανάλογα με τον αριθμό των φαινολικών υδροξυλικών ομάδων που έχουν στο μόριο τους, αλλά η διαλυτότητά τους σε πολικούς οργανικούς διαλύτες είναι μεγαλύτερη. Ακόμη, πρόκειται περί εκείνων των αντιοξειδωτικών, τα οποία σε συνδυασμό με αυτά των μονοακόρεστων λιπαρών οξέων, λειτουργούν προστατευτικά για το λάδι της ελιάς κατά την παρουσία υψηλών θερμοκρασιών ενώ ο ρόλος που διαδραματίζουν στον τομέα που αφορά το σύνολο των ευεργετικών ιδιοτήτων του λαδιού, είναι πολύ σημαντικός (αναλυτική αναφορά θα πραγματοποιηθεί κατά τη διάρκεια του τελευταίου κεφαλαίου της εργασίας).

Η διάρθρωσή τους είναι δυνατόν να είναι απλής μορφής (π.χ. η διάρθρωση των φαινολικών οξέων) αλλά και ιδιαίτερα πολύπλοκης και πολυμερούς (π.χ. η διάρθρωση των ταννίνων).

Στο φυσικό περιβάλλον συναντώνται προσαρτημένες επί των υδατανθράκων με διαμεσολάβηση που πραγματοποιείται από τα υδροξύλια τους. Οι υδατάνθρακες στους οποίους προσαρτάται είναι μονοσακχαρίτες ή δισακχαρίτες ή ολιγοσακχαρίτες. Η πιο κοινή μορφή σακχάρου που συναντάται είναι της γλυκόζης ενώ η παρουσία των άλλων σακχάρων αφορά αυτήν της γαλακτόζης, της ραμνόζης, των γλυκουρονικών, των γαλακτουρονικών οξέων, της ξυλόζης, της αραβινόζης κ.λπ.

Πολλές φαινολικές ενώσεις με απλή ή πολύπλοκη δομή έχουν εντοπιστεί στον καρπό της ελιάς (Κυριτσάκης, 1993). Μάλιστα η σάρκα της ελιάς είναι ιδιαίτερα πλούσια σε φαινολικά συστατικά υπολογίσιμες ποσότητες των οποίων έχουν βρεθεί και στο ελαιόλαδο. Οι Montedoro και Cantarelli (1969), ισχυρίστηκαν ότι στα φύλλα και στον ελαιόκαρπο απαντούν φαινολικά αντιοξειδωτικά, μέρος των οποίων μεταφέρεται στο ελαιόλαδο.

Το υψόμετρο όπου καλλιεργούνται τα ελαιόδεντρα επηρεάζει το συνολικό φορτίο του καρπού. Το χαμηλό υψόμετρο δίνει υψηλότερο φαινολικό περιεχόμενο. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι σε χαμηλότερα ύψη επικρατούν υψηλότερες θερμοκρασίες που αυξάνουν τη βιοσύνθεση των υδατανθράκων και των ακυλικών πλεγμάτων και περαιτέρω των πολυφαινολών.

Γενικά η συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών, που απαντούν στο παρθένο ελαιόλαδο, εξαρτάται από:

- Την ποικιλία του ελαιόκαρπου
- Τις καλλιεργητικές φροντίδες

- Τους περιβαλλοντικούς παράγοντες
- Το βαθμό ωριμότητας του ελαιόκαρπου
- Τις συνθήκες διατήρησης του ελαιόκαρπου πριν από την επεξεργασία στο ελαιουργείο
- Τον τύπο του ελαιουργείου
- Τις συνθήκες (θερμοκρασία, ποσότητα νερού) που εφαρμόζονται στο ελαιουργείο (Kiritsakis, 1998).

Ελαιόλαδα που είχαν παραληφθεί με μηχανικά μέσα (εφαρμογή υδραυλικής πίεσης ή φυγοκέντρωσης) παρουσίασαν μικρότερη αντοχή στην οξείδωση απ' ό,τι ελαιόλαδα που η παραλαβή τους είχε γίνει με τη χρήση διαλύτη, εξαιτίας της μεγαλύτερης περιεκτικότητας των τελευταίων σε ολικές φαινόλες σε επίπεδα 50-157 mg/kg, ενώ αυτά που είχαν παραληφθεί με εκχύλιση περιείχαν ολικές φαινόλες 321-574 mg/kg (Gutfinger, 1981). Ελαιόλαδο το οποίο παραλήφθηκε με φυγοκέντρωση βρέθηκε να περιέχει ολικές φαινόλες σε συγκέντρωση 120 mg/kg (Kiritsakis και Dugan, 1985).

Οι κυριότερες από τις φαινόλες που απαντούν στο ελαιόλαδο σε ελεύθερη ή δεσμευμένη μορφή είναι η τυροσόλη και η υδροξυ-τυροσόλη. Η τελευταία παρουσιάζει αξιόλογη αντιοξειδωτική δράση (Vazquez και οι συνεργάτες του, 1976). Εκτός από τις δύο αυτές φαινολικές ενώσεις στο ελαιόλαδο έχουν ανιχνευθεί και φαινολικά οξέα, όπως το καφεϊκό, το πρωτοκατεχικό και διάφορα άλλα οξέα (Vazquez και οι συνεργάτες του, 1976, Fedeli, 1977). Η τυροσόλη απαντά σε ελεύθερη μορφή σχεδόν σε όλα τα ελαιόλαδα. Σύμφωνα με τον Gomez-Alonso και τους συνεργάτες του (2003), τα κύρια συστατικά του φαινολικού κλάσματος του παρθένου ελαιόλαδου είναι η υδροξυ-τυροσόλη (3,4-DHPEA), η τυροσόλη (HPEA) και τα παράγωγά τους με την αλδεϋδική και διαλδεϋδική μορφή



του ελενολικού οξέος. Τα συστατικά αυτά παρέχουν σημαντική αντιοξειδωτική σταθερότητα στα παρθένα ελαιόλαδα κατά την αποθήκευσή τους στο σκοτάδι (Kiritsakis, 1998, Gomez-Alonso και οι συνεργάτες του, 2003).

Μάλιστα η υψηλή αντιοξειδωτική σταθερότητα των παρθένων ελαιόλαδων σε σύγκριση με άλλα έλαια οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση του ελαϊκού οξέος και τη χαμηλή περιεκτικότητα των τριγλυκεριδίων σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, καθώς και στα επίπεδα των φαινολικών συστατικών με αντιοξειδωτική δράση (Kiritsakis, 1998, Gomez-Alonso και οι συνεργάτες του, 2003).

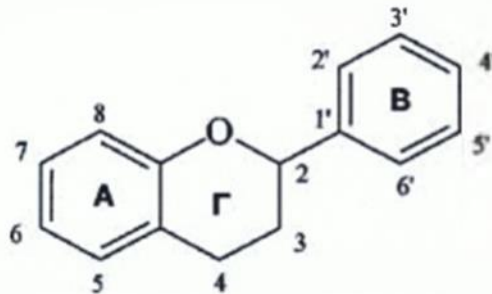
#### 4.1 Απλές Φαινόλες και Φλαβονοειδή

Οι ενώσεις των απλών φαινολών, για παράδειγμα της φαινόλης, της θυμόλης, της κρεσόλης, της ορκινόλης, της ρεζορκινόλης, της υδροκινόνης και διαφόρων παραγώγων όπως της αρμπουτίνης και της σησαμόλης έχουν ευρεία διάδοση στο φυσικό περιβάλλον. Παρουσία φαινολικών παραγόντων π.χ. των υδροξυβενζοϊκών ή φαινολικών οξέων (βανιλικού, γαλλικού) και των αλδευδών για παράδειγμα της βανίλλης, συναντάται επί των ανωτέρων φυτών και στο καλλωπιστικό φυτό της φτέρης. Τις βρίσκουμε στο φυσικό περιβάλλον σε ελεύθερη μορφή ή ως μεθυλο- και αιθυλο- εστέρες και γλυκοζίτες (Harborne, 1989)

Οι ενώσεις των φαινυλοπροπανοειδών και των υδροξυκιναμικών οξέων έχουν μικρό μοριακό βάρος, ενώ οι σημαντικότεροι εκπρόσωποι τους είναι αυτές του πικουμαρικού, του καφεϊκού και του σιναπικού και το σύνολο των παραγόντων τους. Οι οργανικές ενώσεις των ναφθοκινόνων απαρτίζονται από ποσότητα 10 ατόμων άνθρακα, των ξανθονών αποτελούνται από ποσότητα 13 ατόμων άνθρακα, ενώ των στυλβενίων από ποσότητα 14 ατόμων άνθρακα. Το βασικότερο από τα συστατικά που υπάρχουν στις λιγνίνες είναι της κιναιμικής αλκοόλης. Οι χρωμόνες είναι πιο γνωστές από τις κουμαρίνες που τις βρίσκουμε ως γλυκοζίτες (π.χ. σκοπολετίνη).

Οι ενώσεις των φλαβονοειδών είναι η πιο μεγάλη τάξη από τις φαινολικές ενώσεις (Manach, κ.ά., 2004). Έχουν ευρεία διάδοση στο φυσικό περιβάλλον ενώ αποτελούνται από ποσότητες χαλκονών, διϋδροχαλκονών, χρυσονών, φλαβονών, φλαβονολών, διϋδροφλαβονολών, φλαβανονών, φλαβανοδιολών, ανθοκυανιδινών, ισοφλαβονοειδών, διφλαβονοειδών και προανθοκυανιδινών ή συμπυκνωμένων ταννινών, που έχουν διαφορά κυριότερα επί του ετεροκυκλικού C- δακτυλίου (Heim, κ.ά., 2002). Η γενικότερη διάρθρωση που έχουν τα φλαβονοειδή είναι εμφανής στην

εικόνα που ακολουθεί, ενώ στον επόμενο πίνακα παρουσιάζεται ο τρόπος κατάταξής τους βάσει του Harborne (1993).



Εικόνα 6: Βασική δομή και σύστημα αρίθμησης των φλαβονοειδών (Παπαγεωργίου, 2005)

Χαλκόνες		
Διϋδροχαλκόνες		
Χρυσόνες		
Φλαβόνες		Απιγενίνη, λουτεολίνη, δισομιτίνη, Ο-γλυκοζίτες και C-γλυκοζίτες
Φλαβονόλες		Κερκετίνη, μυρισετίνη. Συνήθως ως Ο-γλυκοζίτες
Διϋδροφλαβονόλες		
Φλαβανόνες		Ναριγγενίνη, εοπεριδίνη
Φλαβανόλες		
Φλαβανοδιόλες		
Ανθοκυανιδίνες		Σημαντικά υδατοδιαλυτά πιγμέντα λουλουδιών πελαργονιδίνη, δελφινιδίνη κλπ
Ισοφλαβονοειδή		γενισεΐνη κλπ
<b>Διφλαβονοειδή, Προανθοκυανιδίνες ή συμπυκνωμένες ταννίνες</b>		

Εικόνα 7: Κατάταξη φλαβονοειδών τροφίμων (κατάταξη βάσει Harborne, 1993)

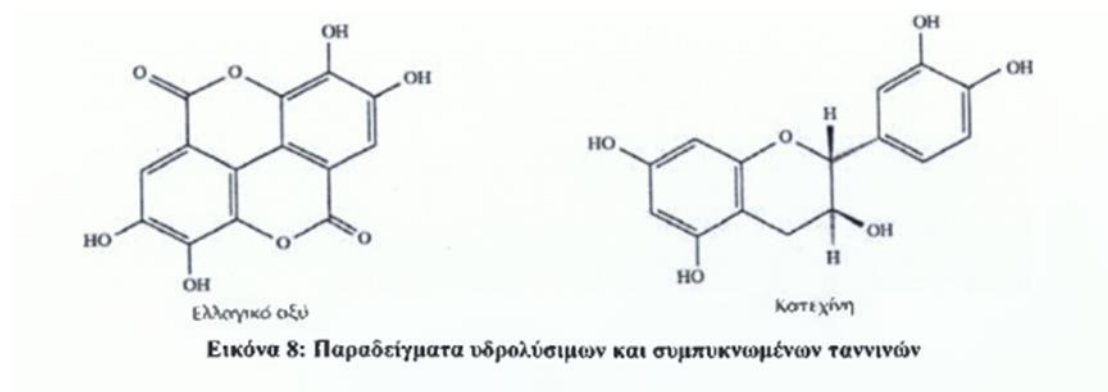
Το μοριακό βάρος των φλαβονοειδών είναι σχετικώς μικρό ενώ διαλύονται με ευκολία αναλόγως της πολικότητάς τους και της χημικής τους δομής (βαθμός που πραγματοποιείται υδροξυλιώση, γλυκοζυλιώση, ακυλιώση, κ.ά.). Το σύνολο των διαφορών ανάμεσα στις επιμέρους τάξεις έγκειται επί του δακτυλίου πυρόνης, δηλαδή της παρουσίας ή απουσίας διπλού δεσμού ή 3υδροξυ ή 2-οξο ομάδων) και στην ποσότητα που εμφανίζουν τα υδροξύλια επί των δακτυλίων A και B (Vinson, 1998). Ανάμεσα σε αυτές η ένωση της φλαβόνης, λουτεονίνης και της φλαβονόλης κερκετίνης, είναι οι πιο γνωστές τις οποίες και μπορούμε να βρούμε σε πολλά φυτά. Οι φλαβονόλες απαντώνται με τη μορφή O-γλυκοζιτών και C-γλυκοζιτών (Hermann, 1988).

Τα τελευταία χρόνια, παρουσιάζεται αυξημένο ενδιαφέρον για τις βιολογικές δράσεις των φλαβονοειδών, που είναι άμεσα συνδεδεμένες με τις καρδιακές παθήσεις. Διάφορα φλαβονοειδή έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία ως αναστολείς της οξειδωσης των λιποπρωτεϊνών χαμηλής πυκνότητας με αποτέλεσμα τη μείωση της τάσης για θρόμβωση. Τα φλαβονοειδή έχουν επίσης την ιδιότητα να προστατεύουν τα λιπίδια των τροφίμων από την οξειδωση (Skerget και οι συνεργάτες του, 2004). Γενικά τα φλαβονοειδή χαρακτηρίζονται ως υψηλού επιπέδου αντιοξειδωτικά εξαιτίας της ικανότητάς τους να απενεργοποιούν τις ελεύθερες ρίζες αλλά και να προκαλούν απόσβεση του οξυγόνου απλής κατάστασης (Hall και Currett, 1997). Σε σύγκριση με τα φαινολικά οξέα, παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση (Zheng και Wang, 2001).

## 4.2 Ταννίνες

Αποτελούν είδος στυπτικών φυτικών πολυφαινολών που έχουν την ικανότητα της δέσμευσης και της διάλυσης των πρωτεϊνών. Δύο εκ των κυριότερων κατηγοριών οι οποίες έχουν σχέση με τον τομέα της διατροφής είναι αυτή των υδρολύσιμων ταννινών (των γαλλικών εστέρων της γλυκόζης του ταννικού οξέος, που εμφανίζονται στο φύλλο και στον φλοιό σε πολλά φυτικά είδη) και των συμπυκνωμένων ταννινών (Porter, 1989).

Στην αρχή όταν επί των υδρολίσιμων ταννινών επιδράσουν οξέα ή ένζυμα πραγματοποιείται διάσπαση σε μορφή απλούστερων μορίων για παράδειγμα των γαλλοταννινών (γαλλικού οξέος και σακχάρου) και των ελλαγιταννινών (σακχάρου, γαλλικού και ελλαγικού οξέος). Στη συνέχεια το σύνολο των συμπυκνωμένων ταννινών όταν επιδράσουν οξέα ή ένζυμα, δημιουργούν ποσότητες αδιάλυτων σύμπλοκων προϊόντων χωρίς περιεκτικότητα σακχάρων (ταννινών, κατεχίνης και προανθοκυανιδίνες). Γενικότερα, είναι το αποτέλεσμα του πολυμερισμού που πραγματοποιεί μια φλαβαν-3-όλη μετά ενός μορίου φλαβαν-3,4-διόλης ή λευκοανθοκυανιδίνης. Η διαδικασία οξειδωτικής συμπύκνωσης λαμβάνει χώρα ανάμεσα στον άνθρακα C4 του ετεροκυκλικού δακτυλίου και τους άνθρακες C6 ή Cg των γειτονικών μονάδων (Porter, 1989)



### 4.3 Ανεύρεση στη Φύση

Οι ενώσεις των πολυφαινολών υπάρχουν σε μεγάλη ποικιλία εδώδιμων φυτών π.χ. των λαχανικών, δημητριακών, οσπρίων, φρούτων, ξηρών καρπών, κ.ά. καθώς και ποτών (οίνου, μπύρας, τσαγιού, κακάο, κ.ά.). Ωστόσο, υπάρχει διαφοροποίηση στην ποσότητα συγκέντρωσης στις πολυφαινόλες ακόμα και ανάμεσα σε καλλιέργειες που αποτελούν ίδιος είδος, αφού στις πολυφαινόλες που συγκεντρώνονται σε όλα τα είδη των φυτών δρα επιρροή πολλών παραγόντων π.χ. γενετικών, βλάστησης, ωρίμανση, είδος, μορφή επεξεργασίας και ο τρόπος αποθήκευσης (Hermann, 1988, Porter, 1989, Mazza, 1995).

Τα φυτικά τρόφιμα περιέχουν ενώσεις πολυφαινολών με αυξομείωση ανάμεσα σε μεγάλα όρια. Στην κατηγορία των οσπρίων και των δημητριακών οι σπουδαιότερες των ενώσεων αυτών είναι των φλαβονοειδών, των φαινολικών οξέων και των ταννινών, ενώ περιέχουν λιγότερο του 1% της ξηρής ύλης. Από τα είδη των οσπρίων μεγαλύτερη ποσότητα περιεκτικότητας υπάρχει σε αυτά των σκούρων ποικιλιών π.χ. των κόκκινων και των μαύρων φασολιών. Η παρουσία ισοφλαβόνων π.χ. της γενιστεΐνης υφίσταται εντός των περισσότερων οσπρίων, ενώ στο περιεχόμενο των λαχανικών υπάρχει η παρουσία των φλαβονοειδών γλυκοζιτών. Όσον αφορά τα είδη των φρούτων, όπως των μήλων και των εσπεριδοειδών περιέχουν υψηλή ποσότητα φαινολικών οξέων και φλαβονοειδών, ενώ η ποσότητα των φλαβονονών είναι πολύ μεγάλη σε όλα τα είδη των εσπεριδοειδών (παρουσία εσπεριδίνης) και των δαμάσκηνων. Η παρουσία στα φρούτα της φλαβονόλης, η οποία αποτελεί το σπουδαιότερο είδος φαινολικής ένωσης εντός των φρούτων, και η μεγαλύτερη συγκέντρωση της υφίσταται εντός του φλοιού (Kuhnau, 1976).

Όσον αφορά το τσάι έχει κερδίσει την προσοχή των καταναλωτών εξαιτίας της ξεχωριστής του γεύσης, της ευεργετικής επίδρασης που φαίνεται να έχει στην υγεία

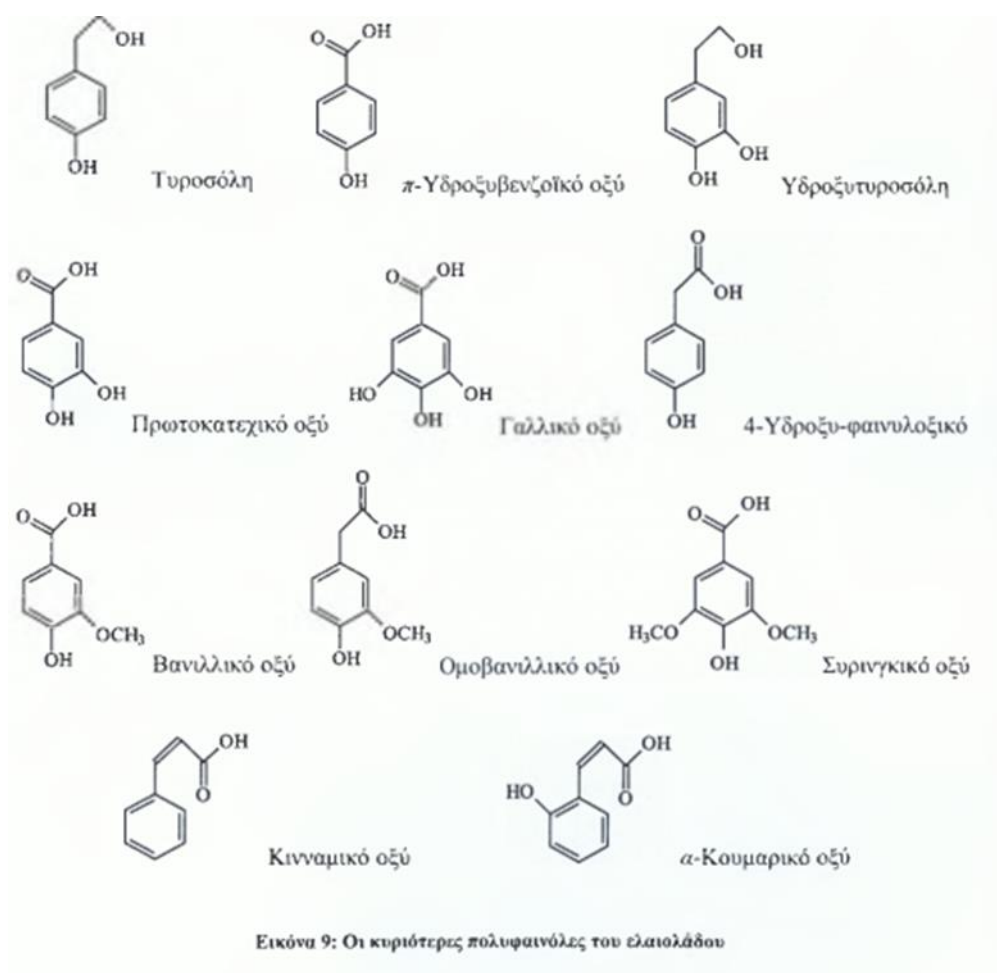
του ανθρώπου ως αντιοξειδωτικός και αντικαρκινικός παράγοντας και του ρόλου του στην προστασία των αγγείων από την αρτηριοσκλήρυνση (Γκολιάρης και Ρουπακιάς, 2002). Τα συστατικά του τσαγιού που θεωρούνται ευεργετικά για τις παραπάνω δράσεις είναι τα διάφορα флаβονοειδή (Yang, 1997). Τα αφεψήματα του μαύρου τσαγιού περιέχουν διάφορα флаβονοειδή που είναι κυρίως флаβονόλες (3%), θειοφλαβίνες (4%), κατεχίνες (9%) και πολυμερή κατεχινών ή συμπυκνωμένες ταννίνες κατεχινών (15%). Οι κατεχίνες είναι άχρωμες, υδατοδιαλυτές ενώσεις που προσδίδουν στο τσάι τη χαρακτηριστική γεύση του, το χρώμα και το άρωμά του. Τα αφεψήματα του πράσινου τσαγιού περιέχουν επί ξηρού флаβονοειδή (περίπου 33%), κυρίως κατεχίνες (30%) και флаβονόλες(3%). Ένα συνηθισμένο φλιτζάνι τσάι περιέχει 200 mg флаβονοειδών (Wiseman και οι συνεργάτες του, 1997). Οι κύριες флаβονόλες του τσαγιού είναι η κερκετίνη και η μυρικετίνη. Σύμφωνα με τον Sarahi και τους συνεργάτες του (2004), η οξειδωτική σταθερότητα του τσαγιέλαιου κατά την αποθήκευση, είναι παρόμοια με αυτή του ελαιόλαδου και οφείλεται στη χαμηλή περιεκτικότητα σε γλυκερίδια που περιέχουν λινολενικό και λινελαϊκό οξύ και στην παρουσία флаβονοειδών.

Οι σπόροι του κακάο έχουν πληθώρα флаβανόλης επικατεχίνης που είναι και η βασικότερη από τις πολυφαινόλες που περιέχει, ωστόσο περιέχει μεγάλη ποσότητα ανθοκυανινών και ταννινών. Όσον αφορά τον οίνο υπάρχει παρουσία φαιολικών οξέων, ανθοκυανίνων, ταννινών κ.λπ.

Το έλαιο της ελιάς περιέχει ποσότητες φαιολικών οξέων και υδρολυόμενων ταννινών (Visioli και Galli, 1998). Έχει αφθονία πολυφαινολών, που είναι και το περιεχόμενο του « πολικού κλάσματος » του, οι οποίες λειτουργούν ως εμπόδιο στις διεργασίες αυτοοξειδωσής του και έτσι αποδίδεται η ιδιότητα της θερμικής του

σταθερότητας, καθώς και της συνεισφοράς στα χαρακτηριστικά του αρώματος και της γεύσης (Tsimidou, κ.ά., 1992).

Στον ακόλουθο πίνακα αναγράφονται οι κυριότερες πολυφαινόλες:



Φαινολικές ενώσεις περιέχονται και στο σησάμι, οι οποίες μεταφέρονται και στο σησαμέλαιο. Η πιο αντιπροσωπευτική φαινολική ένωση του μη εξευγενισμένου σησαμελαίου που παραλαμβάνεται από φρυγμένους (καβουρτισμένους) σησαμόσπορους είναι η σησαμόλη. Η σησαμόλη είναι προϊόν της θερμικής διάσπασης της σησαμόλης (δεν είναι φαινολική), από την οποία κατά τον αποχρωματισμό με όξινη αποχρωστική γη προκύπτει κυρίως μια άλλη φαινολική ένωση η σησαμινόλη (με



τέσσερα ισομερή). Στη σησαμόλη βασίζονται οι χρωστικές αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση της προσθήκης σησαμελαίου σε άλλα έλαια.

Πολλά φαινορικά αντιοξειδωτικά έχουν ανιχνευθεί και στη σόγια, όπως φλαβονοειδή και φαινορικά οξέα. Τα φλαβονοειδή της σόγιας είναι τρεις ισοφλαβόνες, που απαντούν με τη μορφή 7-0-μονογλυκοζιτών (Κυριτσάκης και Game1, 1997). Το χλωρογενικό, το ισοχλωρογενικό, το καφεϊκό, το φερουλικό, το π-κουμαρικό, το συριγγικό, το βανιλλικό και το π-υδροβενζοϊκό οξύ, είναι μερικά από τα φαινορικά οξέα με αντιοξειδωτική δράση που έχουν βρεθεί στη σόγια. Το χλωρογενικό οξύ, καθώς και το προϊόν υδρόλυσής του, δηλαδή το καφεϊκό οξύ, είναι τα βασικότερα φυσικά αντιοξειδωτικά της σόγιας. Τα δύο αυτά φαινορικά οξέα θεωρούνται πιο ενεργά από τις ισοφλαβόνες της σόγιας και απαντούν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Οι σπόροι του βαμβακιού περιβάλλονται από ίνες και συνήθως χνούδι (κοντές ίνες). Οι γυμνοί (χωρίς χνούδι) σπόροι περιέχουν περισσότερο λάδι. Ο σπόρος περιβάλλεται από το περισπέρμιο και περιέχει ελάχιστα υπολείμματα του ενδοσπερμίου. Το έμβρυο έχει δύο μεγάλες αναδιπλωμένες κοτυληδόνες, που καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο όγκο του σπόρου, το ριζίδιο και το βλαστίδιο. Στις κοτυληδόνες συγκεντρώνονται αποθησαυριστικές ουσίες για τη διατροφή του νεαρού φυταρίου όταν ο σπόρος αρχίζει να φυτρώνει. Σε όλη την επιφάνεια των κοτυληδόνων υπάρχουν διεσπαρμένοι ελαιούχοι αδένες και αδένες που περιέχουν μία χρωστική, φαινολικής προέλευσης, η οποία ονομάζεται γκοσσυπόλη και είναι τοξική για τα περισσότερα είδη ζώων. Η γκοσσυπόλη επηρεάζει και την ποιότητα του λαδιού γιατί του δίνει ανεπιθύμητο ειδικό χρωματισμό.

Το ακατέργαστο φοινικέλαιο περιέχει ποικίλα φαινορικά συστατικά, όπως π-υδροξυβενζοϊκό, βανιλλικό, συριγγικό, π-κουμαρικό και φερουλικό οξύ, βανιλίνη,

π-υδροξυβενζαλδεΐδη, συρινγκαλδεΐδη, κωνιφερόλη κ.ά. σε συγκέντρωση μέχρι και 100 mg/kg (Berger, 2005).

#### **4.4 Σύσταση Φαινολικών Ενώσεων στα εδώδιμα φυτικά έλαια**

Το ολικό περιεχόμενο φαινολών στο ελαιόλαδο φαίνεται να ποικίλει από 800 mg/kg και 1 gr/kg (F. Visioli, 1998), να υπερβαίνει τα 500 mg/kg, να φτάνει τα  $232 \pm 15$  mg/kg στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο και τα  $62 \pm 12$  mg/kg στο ραφιναρισμένο ελαιόλαδο (R.W. Owen et al., 2000). Έχει ακόμα αναφερθεί ότι η συγκέντρωση του ολικού περιεχομένου φαινολών ποικίλει από 100-800 mg/kg (R. Maestro – Duran et al., 1994) και 6,5 mg/kg για το ηλιέλαιο (Andrikopoulos et al., 2002). Σύμφωνα με άλλη πηγή το ολικό περιεχόμενο φαινολών αναφέρεται 78,5 mg/kg για το παρθένο ελαιόλαδο, 3 mg/kg για μίγμα φυτικών ελαίων.

Χρησιμοποιώντας ως μέσο όρο το ολικό περιεχόμενο φαινολών των 500 mg/kg η μέση κατανάλωση φαινολών ανά άτομο το χρόνο είναι 9gr για την Ελλάδα, 7,5gr για την Ιταλία και 5,5gr για την Ισπανία. (G. Montedoro, 1992).

Τα κυριότερα φαινολικά παράγωγα είναι η υδροξυτυροσόλη, η τυροσόλη και η ελευρωπαΐνη. Η περιεκτικότητα των φαινολικών παραγώγων στα διάφορα έλαια ποικίλει, όπως και το ολικό περιεχόμενο φαινολών. Η συγκέντρωση της υδροξυτυροσόλης στο ελαιόλαδο αναφέρεται ως : 1,2-5,6 mg/kg (G. Montedoro, 1992), 1.63-0.25 mg/kg (E. Coni et al., 2000) και  $14,42 \pm 3,01$  mg/kg στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο και  $1,74 \pm 0,84$  mg/kg στο ραφιναρισμένο ελαιόλαδο (R. W. Owen et al., 2000). Η συγκέντρωση της τυροσόλης στο ελαιόλαδο αναφέρεται ως :  $4,69 \pm 0,77$  mg/kg και  $27.45 \pm 4.05$  mg/kg στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο και  $2,98 \pm 1,33$  mg/kg στο ραφιναρισμένο ελαιόλαδο (E. Coni et al., 2000). Η συγκέντρωση της ελευρωπαΐνης στο ελαιόλαδο αναφέρεται ως : 2,3-9 mg/kg (G. Montedoro, 1992) και  $2,04 \pm 0,78$

mg/kg στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο και  $18,64 \pm 3,36$  mg/kg στο ραφινρισμένο ελαιόλαδο (E. Coni et al., 2000).

## **5. Διαφορετικότητα του Ελαιόλαδου από τα Σπορέλαια**

Το ελαιόλαδο μπορεί να έχει την ίδια θερμιδική αξία με άλλες λιπαρές ουσίες, όμως σε μεγάλο βαθμό υπερέχει από αυτές καθώς η προέλευσή του δεν είναι από ελαιούχους σπόρους αλλά από το μεσοκάρπιο. Το λάδι όταν διαχωρίζεται λειτουργεί σαν απολικός διαλύτης και βοηθά στην εκχύλιση από το μεσοκάρπιο ουσιών που είναι αρωματικές και γευστικές, στην πλειοψηφία τους αυτές οι ουσίες είναι είτε απολικές είτε ελάχιστα πολικές και συχνά είναι αντιοξειδωτικές.

Επίσης, αποκλειστικά με φυσικές μεθόδους όπως είναι η πίεση, η αποστάλαξη, η φυγοκέντρωση ή ο συνδυασμός τους, το ελαιόλαδο θα διαχωριστεί από την ελαιοζύμη που είναι προϊόν άλεσης όλου του καρπού και δεν θα υποβληθεί σε διαδικασία εξευγενισμού (εξουδετέρωση της οξύτητας, αποχρωματισμός, απόσπηση), όπως συμβαίνει με όλα τα άλλα σπορέλαια, αν η οξύτητά του είναι 5% και κάτω από 3% σε ελαιικό οξύ. Ως παρθένο θα χαρακτηριστεί το ελαιόλαδο που ανήκει σε αυτή την κατηγορία και διαχωρίζεται από το πυρηνέλαιο και το υποβαθμισμένο, που είναι τύποι ελαιόλαδου που έχουν υποβληθεί σε διαδικασία εξευγενισμού.

Το παρθένο ελαιόλαδο είναι ελαιούχος μούστος και όχι καθαρή λιπαρή ουσία, όπως οι υπόλοιπες και περιέχει 300 συστατικά κατά προσέγγιση (αλκοόλες, αλειφατικές και αρωματικές, αιθέρες, εστέρες, στερόλες, βιταμίνες, φαινολικές ουσίες). Από τα παραπάνω συνεπάγεται πως το άρωμα και η γεύση του είναι ποιοτικά χαρακτηριστικά που δεν σχετίζονται με τα τριγλυκερίδια αλλά με τα μικροσυστατικά. Τα τριγλυκερίδια δεν έχουν γεύση και είναι άοσμα, εξαιτίας του ότι έχουν αυξημένο μοριακό βάρος. Στο σύνολο των σπορέλαιων μόνο το σησαμέλαιο, όπως και το παρθένο ελαιόλαδο αποτελούν τις μόνες λιπαρές ουσίες που τρώγονται ακατέργαστες.

Αρμονική χημική σύσταση έχει το ελαιόλαδο και ιδιαιτέρως το παρθένο που περιέχει σε μεγάλο ποσοστό το μονοακόρεστο ελαιικό οξύ (63-83% του συνόλου των λιπαρών

του οξέων), ενώ παράλληλα έχει ουσιώδη λιπαρά οξέα που είναι απαραίτητα για τον ανθρώπινο οργανισμό. Έχει πληθώρα τοκοφερολών, φαινολών και ασαπωνοποιήτων συστατικών. Ακόμη, έχει μέση ακορεστότητα με αριθμό ιωδίου 80-81, ενώ τα κοινά σπορέλαια έχουν 130-200. Τέλος, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες λιπαρές ουσίες έχει ιδιαίτερη αντοχή στο τάγγισμα που αποτελεί βαριάς μορφής αλλοίωση.

Το ελαιόλαδο έχει υψηλή βιολογική αξία και υπερέχει σε σχέση με τα λίπη και τα σπορέλαια καθώς η αναλογία μεταξύ των πολυακόρεστων (λινελαϊκό, λινολενικό και αραχιδονικό) και των κορεσμένων είναι ιδανική και βρίσκεται σε ισορροπία, και λόγω της ύπαρξης της βιταμίνης E μπορούν να αξιοποιηθούν. Το ότι η αναλογία είναι η ιδανική αναδεικνύεται και από το γεγονός πως το μητρικό γάλα περιέχει 3-4% λίπος, όπου το 8% είναι τα πολυακόρεστα και το ελαιόλαδο έχει 10% πολυακόρεστα, συνεπώς βρίσκεται πολύ κοντά σε αυτήν την αναλογία.

Το ελαιόλαδο έχει 10% λινελαϊκό οξύ, δίνει στον οργανισμό τον ίδιο αριθμό σε θερμίδες, ο οποίος είναι το 9,3 για το κάθε γραμμάριο, μπορεί να καταναλωθεί άμεσα μετά την παραλαβή του και δεν χρειάζεται να υποστεί καμία επεξεργασία, όπως συμβαίνει και με το σησαμέλαιο. Η περιεκτικότητα σε κορεσμένα λιπαρά οξέα είναι πολύ χαμηλή της τάξεως του 14%. Από τη στιγμή που εκθλίπεται ο ελαιόκαρπος το ελαιόλαδο δεν αλλοιώνει τα συστατικά του όσον αφορά στη γεύση και στο άρωμα, το ελαϊκό οξύ είναι 60-80% και είναι πλούσιο σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα. Επίσης, σε κάθε κουταλιά της σούπας περιέχεται το 10% της απαραίτητης ημερήσιας ποσότητας βιταμίνης E, η περιεκτικότητά του σε αντιοξειδωτικά και θρεπτικά συστατικά όπως είναι οι πολυφαινόλες, τα φλαβονοειδή και τα καροτένια είναι υψηλή.

Η περιεκτικότητά του σε σκουαλένιο είναι μεγάλη και βοηθά την ρύθμιση του μεταβολισμού. Δεν περιέχει πρόσθετα συντηρητικά, ούτε νερό, πρωτεΐνες, γλουτένη,

υδατάνθρακες και αλάτι. Είναι αποδεδειγμένο ότι πέρα από το ελαιόλαδο μόνο το μητρικό γάλα αφομοιώνεται σε μεγαλύτερο ποσοστό. Είναι μια από τις πιο ιδανικές ουσίες για την πέψη του οργανισμού και λόγω της σύνθεσης του σε λιπαρά οξέα αλλά και η ύπαρξη χλωροφύλλης βοηθούν να λειτουργήσει ο πεπτικός σωλήνας. Βοηθά στην διέγερση του ενζύμου παγκρεατική λιπάση, διευκολύνει τη λειτουργία της χολής και είναι ευνοϊκό για τον μεταβολισμό της ενδογενούς χοληστερόλης. Τέλος, είναι αφομοιώσιμο από τον οργανισμό στο 98% και απορροφούνται οι λιποδιαλυτές βιταμίνες του.

## **6. Ευεργετικές ιδιότητες του Ελαιόλαδου**

Το ελαιόλαδο αποτελεί κύρια πηγή μονοακόρεστων λιπαρών οξέων και βοηθά στο να διατηρηθεί η περιεκτικότητα του αίματος με καλή χοληστερίνη, μειώνει την κακή χοληστερίνη στο αίμα, συμβάλλει στην καλή λειτουργία του εντέρου, βοηθά στην αποφυγή καρδιαγγειακών παθήσεων και προστατεύει τον οργανισμό από τη στεφανιαία νόσο, καθώς περιέχει ισχυρά αντιοξειδωτικά. Ακόμη, βοηθά την θεραπεία του έλκους και του δωδεκαδάκτυλου. Από τη στιγμή που βοηθά στην πέψη μειώνει τα γαστρικά υγρά και συμβάλλει στην καλύτερη απορρόφηση του ασβεστίου. Αναζωογονεί το δέρμα, προλαμβάνει μορφές καρκίνου και εξισορροπεί τις τιμές σακχάρου, βοηθώντας στον μεταβολισμό των διαβητικών.

## 7. Συζήτηση

Τον Ιανουάριο του 2018, με την απόφαση EU Decision No. 2017/2373 της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι επιτρεπτό να προστίθενται πολυφαινόλες στο σπορέλαιο, και ειδικά η υδροξυτυροσόλη, η οποία είναι γνωστή μέσω του ισχυρισμού της υγείας που αφορά το λάδι της ελιάς. Με τη λήψη αυτής της απόφασης είναι επιτρεπτή η παρουσία της πολυφαινόλης αυτής στο σπορέλαιο σε αρκετή ποσότητα (215mg.kg), με άλλα λόγια πλησιάζει το σύνολο της ποσότητας σε φαινόλες που επιβάλλεται να περιέχονται στο λάδι της ελιάς (250mg/kg) για την ισχύ του ισχυρισμού υγείας. Ωστόσο, επί του ισχυρισμού υγείας που αφορά το ελαιόλαδο εμπεριέχεται ποσότητα και άλλων φαινολών (της τυροσόλης και των παραγώγων τους), όμως δεν αναφέρεται η ανάγκη να εμπεριέχονται συγκεκριμένες φαινόλες ή ένα ελάχιστο μέγεθος της ποσότητάς τους αλλά συνολικά η περιεκτικότητά τους (250mg/kg). Είναι φανερό πως η λήψη αυτής της απόφασης δεν είναι η καλύτερη για το λάδι που παράγεται από τον καρπό της ελιάς. Θεωρείται βέβαιο πως οι Ισπανοί παραγωγοί σπορέλαιου θα πραγματοποιήσουν μεγάλη διαφημιστική καμπάνια όπου θα γίνεται αναφορά πως το εμπλουτισμένο με την προσθήκη υδροξυτυροσόλης και α- τοκοφερόλης (βιταμίνης E-Της οποίας είναι από καιρό επιτρεπτή η προσθήκη) σπορέλαιο, δεν οξειδώνεται, γεγονός το οποίο μέχρι πρότινος ήταν η αιτία να υπερέχει το ελαιόλαδο έναντι του σπορέλαιου. Το λάδι της ελιάς όμως και ειδικά αυτό που ανήκει στην κατηγορία του εξαιρετικού παρθένου, υπερέχει και διαφοροποιείται από τα υπόλοιπα, εξαιτίας της μοναδικής και μεθυστικής φρουτώδους οσμής και γεύσης. Το μοναδικό αυτό γνώρισμα δεν μπορεί να αντιγραφεί, να αγοραστεί ή να πωληθεί και είναι ο λόγος που το ελαιόλαδο αναδεικνύεται ως « ο βασιλιάς του λαδιού ». Όλα αυτά τα στοιχεία του φρουτώδους, του πικρού και του πικάντικου, με το σύνολο των βιταμινών και των αντιοξειδωτικών του στοιχείων κάνουν το ελαιόλαδο να υπερτερεί στην προτίμηση των

καταναλωτών σε παγκόσμιο επίπεδο. Άλλωστε σε περίπτωση αναζήτησης πολλών πολυφαινόλων για να χρησιμοποιηθούν ως « φάρμακο » δεν είναι απαραίτητο να δοθούν 20 ή 30 ή 40 ευρώ για την αγορά ενός λίτρου πικρού ελαίου, με μέτρια έως χαμηλή φρουτώδη γεύση γιατί με αυτόν τον τρόπο εμπλεκόμαστε στο « παιχνίδι » με τα ισπανικά σπορέλαια στα οποία έχει πραγματοποιηθεί προσθήκη φαινόλων. Ο ανταγωνισμός των αγορών στις χώρες Ιταλίας, Ισπανίας και Κροατίας και της Τυνησίας πραγματοποιείται μεταξύ των ακόλουθων κατηγοριών ελαιόλαδων: ισχυρών και πολύπλοκων φρουτώδων, ισχυρών, πικρών και πικάντικων, με το φρουτώδες να είναι πρωταρχικής σημασίας. Στην Ελλάδα υφίσταται η διακίνηση αυτής της θεωρίας επίμονα, και κλίμα έντονης πολεμικής, για τη μη συμμετοχή των Ελληνικών ελαιόλαδων στην διενέργεια διαγωνισμών, στους οποίους η ποιότητα των ελαιόλαδων κρίνεται μέσω επιτροπών τις οποίες απαρτίζουν εμπειρογνώμονες ως προς τη γεύση του φρουτώδους, του πικρού και του πικάντικου καθώς και της εναρμόνισης που έχουν αυτά τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα. Αντιθέτως, πραγματοποιείται προώθηση διαγωνισμών στους οποίους γίνεται βράβευση της περιεκτικότητας σε φαινόλες στα ελαιόλαδα, η οποία μετράται μέσω συγκεκριμένου οργάνου και συγκεκριμένης, όχι όμως αναγνωρισμένης εργαστηριακής μεθόδου, με άλλα λόγια ο σημαντικός παράγοντας « της ποιότητας » δεν λαμβάνεται καθόλου υπόψιν. Σε πολλά κράτη πληθώρα πανεπιστημιακών εργαστηρίων προχώρησαν την τελευταία τριακονταετία σε δημιουργία δικών τους μη αναγνωρισμένων μεθόδων για την μέτρηση της περιεκτικότητας σε φαινόλες στο ελαιόλαδο, οι οποίες ωστόσο χρησιμοποιούνται εντός των πανεπιστημίων και για ερευνητικό σκοπό.

Η ύπαρξης μια εγκεκριμένης μεθόδου για τη μέτρηση της περιεκτικότητας του ελαιόλαδου σε φαινόλες είναι μοναδική και έχει διεθνή εφαρμογή:



Χρησιμοποιεί HPLC, βάσει του εγκεκριμένου πρωτοκόλλου από τον IOC. Με την λήψη της πρόσφατης ανατρεπτικής απόφασης της Ευρωπαϊκής Ένωσης, όπου είναι επιτρεπτό να προστίθεται η φαινόλη « υδροξυτυροσόλη » στο σπορέλαιο και σε ότι επαλείφεται (spreads), δημιουργείται η αρχή μιας εποχής για το λάδι της ελιάς και του σπορέλαιου. Το ελαιόλαδο υπερέχει στην φρουτώδη αίσθηση που προσφέρουν οι πολλές του ποικιλίες σε εναρμόνιση με την πικρή και πικάντικη γεύση του. Οι μικροί και νέοι παραγωγοί που έχουν ως στόχο να παράγουν ελαιόλαδο με υψηλή περιεκτικότητα φαινολών κατά κύριο λόγο, λανθάνουν αφού έχουν την αίσθηση πως με αυτό τον τρόπο έχουν μεγάλη εμπορική επιτυχία, ιδιαίτερα στις χώρες του εξωτερικού. Μέσω παγκόσμιων μελετών γίνεται προσπάθεια να ανακαλυφθούν και να βελτιωθούν τεχνικές για την παραγωγή ελαιόλαδων (ταχείας μετάδοσης θέρμανση, χρήση υπερήχων), με τη χρήση των οποίων θα είναι δυνατόν να εξαχθούν πιο πολλά αρώματα από τον ελαιόκαρπο στο λάδι της ελιάς. Η παγκόσμια αγορά απαιτεί το ελαιόλαδο να είναι δυνατό και στα τρία γνωρίσματά του, πρώτα απ' όλα στο φρουτώδες συνάμα με το πικρό και το πικάντικο, σε πλήρη εναρμόνιση. Αυτός είναι ο μοναδικός τρόπος της κατάκτησης των αγορών στα κράτη του εξωτερικού και της επιβίωσης των επιχειρήσεων.

## 8. Συμπεράσματα

Το ελαιόλαδο υπερέχει σε μεγάλο βαθμό έναντι των υπολοίπων φυτικών ελαίων λόγω της σύστασής του σε λιπαρά οξέα και σε πολύτιμα αντιοξειδωτικά μικροσυστατικά που περιέχει τις ολικές πολυφαινόλες. Επίσης, σε αντίθεση με άλλα εδώδιμα έλαια (σπορέλαια), το παρθένο ελαιόλαδο δεν υποβάλλεται σε εξευγενισμό. Έτσι, το έλαιο αυτό περιέχει φαινολικές ενώσεις που τα σπορέλαια και το εξευγενισμένο ελαιόλαδο δεν περιέχουν (ή περιέχουν σε αμελητέες ποσότητες). Αυτό συμβαίνει γιατί ακόμα και αν υπάρχουν οι ενώσεις αυτές στην ακατέργαστη μορφή των ελαίων, αυτές απομακρύνονται κατά τη διαδικασία του εξευγενισμού. Αξίζει να σημειωθεί πως το ελαιόλαδο και το σησαμέλαιο δε χρειάζονται καμία επεξεργασία. Μια αξιοσημείωτη διαφορά μεταξύ του ελαιόλαδου και των σπορέλαιων, όπου δείχνει την υπεροχή του ελαιόλαδου σε αντιοξειδωτικά, είναι η διαδικασία του τηγανίσματος. Οι ολικές πολυφαινόλες που περιέχονται στο νωπό ελαιόλαδο μειώνονται σημαντικά κατά το τηγάνισμα, ωστόσο συνεχίζουν να υπάρχουν σε ικανές ποσότητες έτσι ώστε να προστατεύσουν από περαιτέρω οξείδωση. Αντίθετα, τα νωπά σπορέλαια δεν περιέχουν αξιοπρόσεκτη ποσότητα ολικών πολυφαινολών, παρά μόνο ίχνη τους. Ακόμη, τα υψηλά επίπεδα πολυακόρεστων λιπαρών οξέων που περιέχονται στα σπορέλαια, συμβάλλουν στην αστάθεια τους κατά της οξείδωσης αφού τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα παρεμποδίζουν την ευεργετική αντιοξειδωτική δράση των όποιων πολυφαινολών περιέχουν.

Μετρήσεις που έγιναν σε διάφορα έλαια που εξήχθη από διάφορους φυτικούς σπόρους έδειξαν υψηλές τιμές υπεροξειδίων, οι οποίες είναι ενδεικτικές των υψηλών επιπέδων τάγγισης των ελαίων και επίσης δείχνουν απουσία ή χαμηλά επίπεδα αντιοξειδωτικών. Οι χαμηλές τιμές ιωδίου δείχνουν υψηλά επίπεδα κορεσμένων

λιπαρών οξέων. Επίσης, λόγω των υψηλών τιμών σαπωνοποίησης των ελαίων μπορεί να γίνει χρήση τους για την παραγωγή σαπουνιού.

Τέλος, πολλά σπορέλαια όπως το ηλιέλαιο και το αραβοσιτέλαιο περιέχουν αποτελεσματικά συστατικά που βοηθούν στον τομέα της υγείας λόγω των υψηλών επιπέδων σε πολυακόρεστα λίπη. Ωστόσο, λόγω των υψηλών αυτών επιπέδων έχει ως αποτέλεσμα να υπόκεινται τα σπορέλαια σε οξείδωση πιο εύκολα από το ελαιόλαδο.

## 9. Βιβλιογραφία

- Abaka J.A., Ameh D.D and Ameh F.A., 1989. Nutritional and Industrial Qualities of rubber seed oils. Negerian J. Techn. Res., 11, 1-21.
- Adesomoju A. Akinbo, 1996. Fatty acid composition of the seed oil of chlorophiexcella. Bull. Chem. Soc. Nigerian, 21, 12-69.
- Akpan U.G., Jimoh A. and Mohammed A.D., 1999. Extraction, characterization and modification of castor seed oil. Leonardo J. Sci., 4, 1-8.
- Deferne J.L. and Pate D.W., 1998. Hemp seed oil; a source of valuable essential fatty acids. J. Int. Hemp Ass., 3, 1, 4-7.
- Idigo M.C.,1989. Potential suitability of some local seed oils for paint alkyl resin synthesis. Nigerian J. Techn. Educ., 11, 6-7.
- Kar A. and Mital H.C., 1999. The study of shear buter, quall. Plant Food Human Nutr., 15, 31-67.
- Laboratory Handbook, 1997. For oil and fat analysis (Eds L.V Cooks and C. van Rede). Academic Press, London – New York.
- E.U.R No 2568/91 d.d July (1991), Annex XVII. Determination of sigmastadienes in vegetable oils.
- Fedeli E, (1993). Olive Oil Technology.
- Inversion, J.L., Eisner, J. and Firestone, D. (1965). Fatty composition of olive oil. J. Assoc. Argic. Chen. 48:1191.
- IOOC (2001). Method of analysis. Determination of stigmastadienes in vegetable oils.
- <https://eclass.teicrete.gr/modules/document/file.php/TGH183/1%CE%B2.%20%CE%92%CE%B1%CE%BC%CE%B2%CE%AC%CE%BA%CE%B9%20%CE%92.ppt>

- Ranalli, A. (1992). Carotenoids in virgine olive oils. Effect on technology.
- Kiosseoglou, B., Vlachopoulou, I. and Boskou, D.(1987). Esterified 4-monomethyl and 4,4 dimethyl-sterols in some vegetable oils.
- Tuck, K. and Hayball, P. (2002). Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 13, 636-639.
- Κυριτσάκης Α. (2007). Ελαιόλαδο Συμβατικό και Βιολογικό, Βρώσιμη Ελιά – Πάστα Ελιάς. Θεσσαλονίκη.
- Κυριτσάκης Α. (1984). Εργαστηριακές Ασκήσεις Τεχνολογίας και Ποιοτικού Ελέγχου Λιπαρών Υλών. Θεσσαλονίκη.
- Nefeli.lib.teicrete.gr
- Nbg.gr/el/thegroyp/press-office/e-spot/reports/olive-oil-2015