



Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Χημείας
Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας



Βιοδραστικό περιεχόμενο ελαιολάδου της Περιφέρειας Βορείου Αιγαίου

Νατάσα Καλογιούρη

Μεταδιδακτορική Ερευνήτρια ΕΚΠΑ

18 Μαρτίου 2018

Βιοδραστικά συστατικά

Ελάσσονα συστατικά του ελαιολάδου με βιολογική δράση



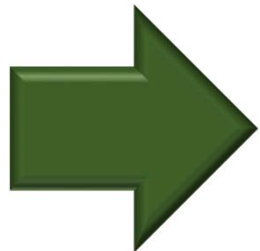
Προσδίδουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες στο ελαιόλαδο



Οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται ανάλογα με την ποικιλία, την ωρίμανση της ελιάς, το κλίμα, το είδος του ελαιολάδου



Έχουν ευεργετική δράση προς τον ανθρώπινο οργανισμό



Βιοδραστικές Ενώσεις



Ενδείξεις για την αυθεντικότητα- Ισχυρισμός Υγείας



Ελαιόλαδο: Λειτουργικό τρόφιμο

Ελαιοκανθάλη: αντιφλεγμονώδης δράση
αντίστοιχη της ιβουπροφαίνης

G.K. Beauchamp et al., Nature, vol. 437, 2005, pp. 45-46



Αναγραφή στην ετικέτα

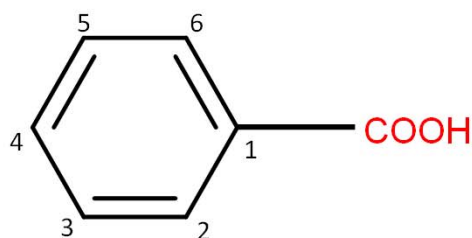
EFSA (432/2012): η κατανάλωση πολυφαινολών ελαιολάδου διατηρεί υψηλά τα επίπεδα της HDL, προστατεύει τη χοληστερόλη LDL από την οξείδωση, και προστατεύει από καρδιαγγειακές νόσους

- ✓ Αντικαρκινική δράση
- ✓ Αντιοξειδωτική δράση
- ✓ Αντιική δράση
- ✓ Αντιγηραντική δράση
- ✓ Αντιβακτηριακή δράση
- ✓ Προστασία δέρματος
- ✓ Ελαττώνουν τον κίνδυνο εμφάνισης ρευματοειδούς αρθρίτιδας
- ✓ Νευροπροστατευτικοί παράγοντες: νόσος Alzheimer
- ✓ Μείωση αρτηριακής πίεσης
- ✓ Αντιφλεγμονώδης δράση



Κατηγορίες φαινολικών ενώσεων

Φαινολικά Οξέα



Βενζοϊκό οξύ

3-Υδροξύ βενζοϊκό οξύ: 3-OH

p-Υδροξύ βενζοϊκό οξύ: 4-OH

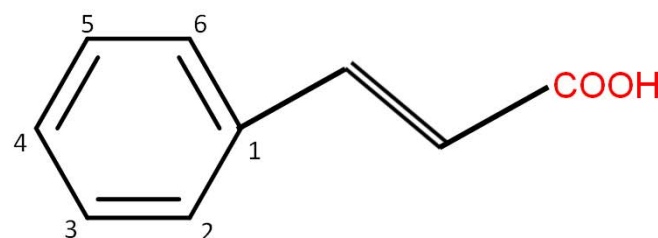
3,4-Διυδροξύ βενζοϊκό οξύ: 3,4-OH

Γεντιστικό οξύ: 2,5-OH

Βανιλλικό οξύ: 3-OCH₃, 4-OH

Συριγγικό οξύ: 3,5-OCH₃, 4-OH

Γαλλικό οξύ: 3,4,5-OH



Κιναμωμικό οξύ

o-Κουμαρικό οξύ: 2-OH

p-Κουμαρικό οξύ: 4-OH

Καφεϊκό οξύ: 3,4-OH

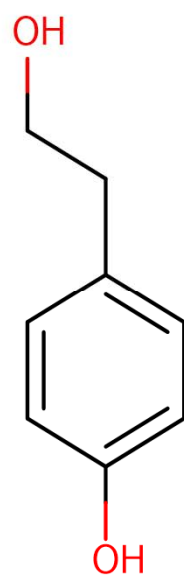
Φερουλικό οξύ: 3-OCH₃, 4-OH

Σιναπικό οξύ: 3,5-OCH₃, 4-OH

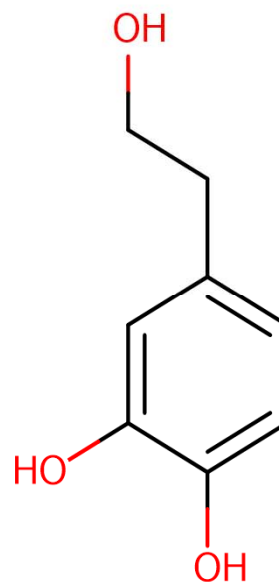
Ομοβανιλλικό οξύ: 5-OCH₃, 4-OH

Κατηγορίες φαινολικών ενώσεων

Φαινυλικές Αλκοόλες



Τυροσόλη

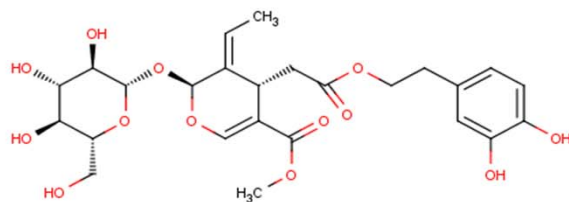


Υδροxyτυροσόλη

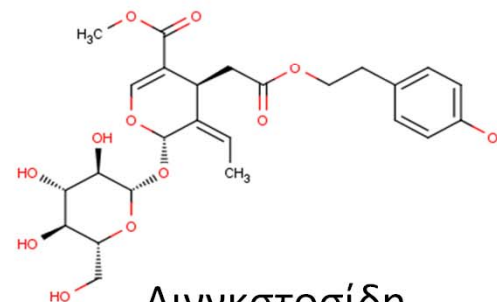


Κατηγορίες φαινολικών ενώσεων

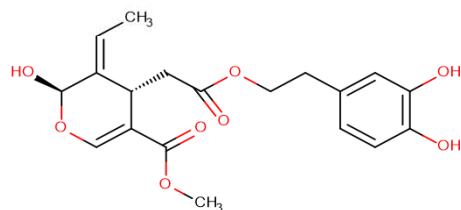
Σεκοϊριδοειδή



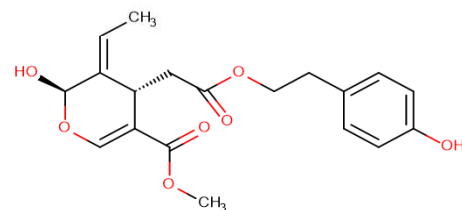
Ελεοευρωπαΐνη



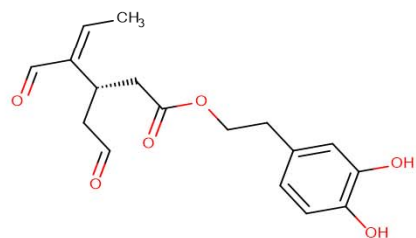
Λινγκστοσίδη



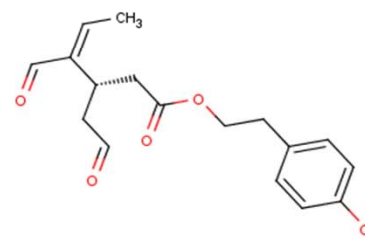
Άγλυκη Ελεοευρωπαΐνη



Άγλυκη Λινγκστοσίδη



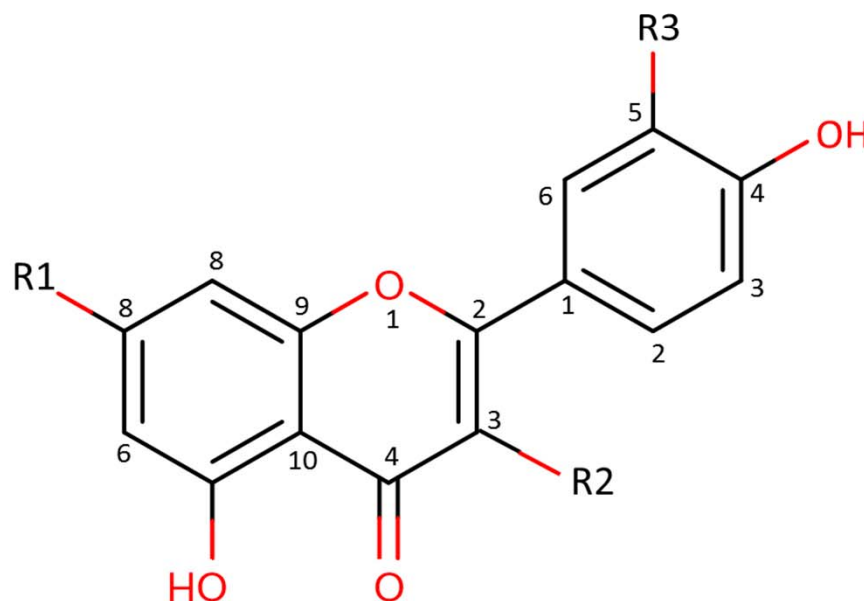
Ολεασίνη



Ελαιοκανθάλη

Κατηγορίες φαινολικών ενώσεων

Φλαβονοειδή



Λουτεολίνη: R1-OH, R2-H, R3-OH

Κερκετίνη: R1-OH, R2-OH, R3-OH

Απιγενίνη: R1-OH, R2-H, R3-H

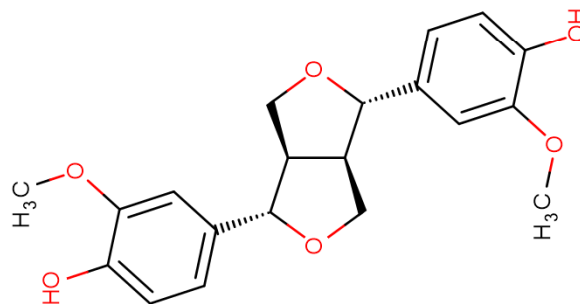
Ρουτίνη: R1-OH, R2-o-rutinoside, R3-H

Γλυκοζίτης της Λουτεολίνης: R1-o-glucose, R2-H, R3-OH

Γλυκοζίτης της Απιγενίνης: R1-o-glucose, R2-H, R3-H

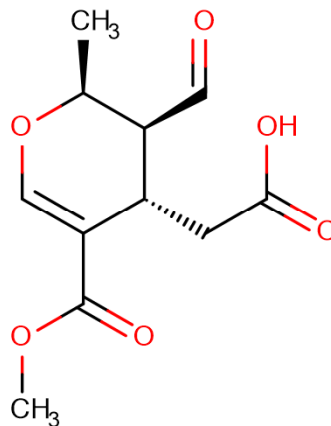
Κατηγορίες φαινολικών ενώσεων

Λιγνάνες



Πινορεζινόλη

Ψευδοφαινόλες

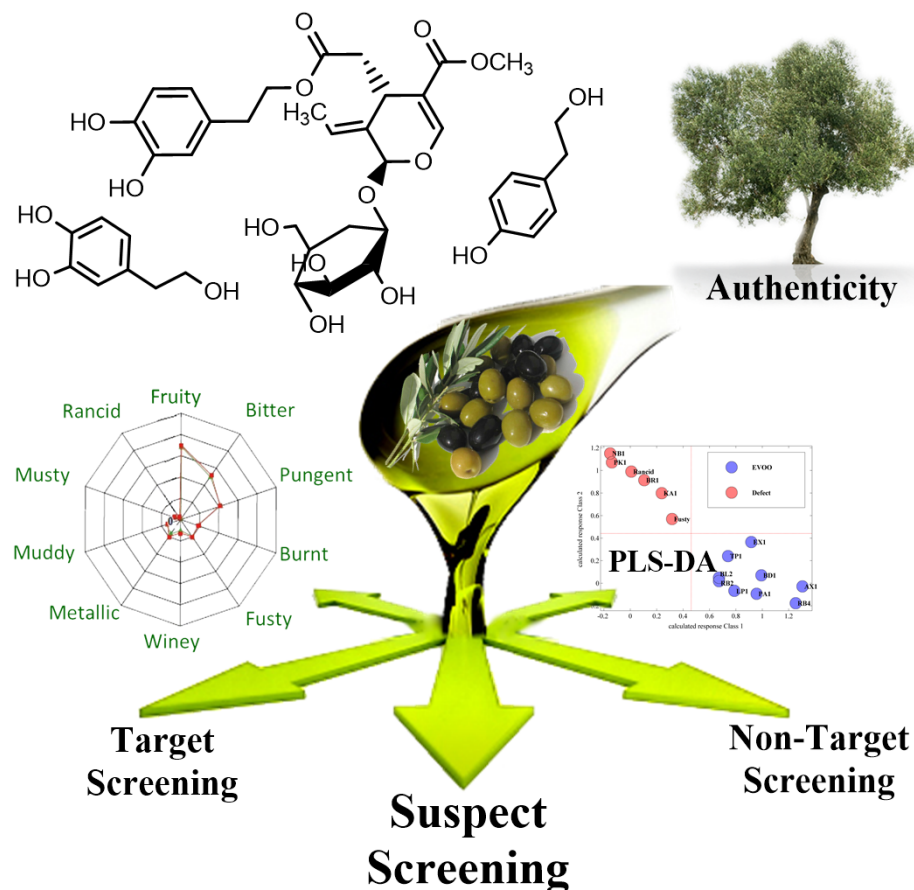


Ελενολικό οξύ

Οι παράγοντες που επηρεάζουν το προφίλ των βιοδραστικών ενώσεων

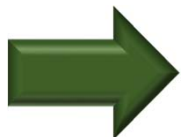
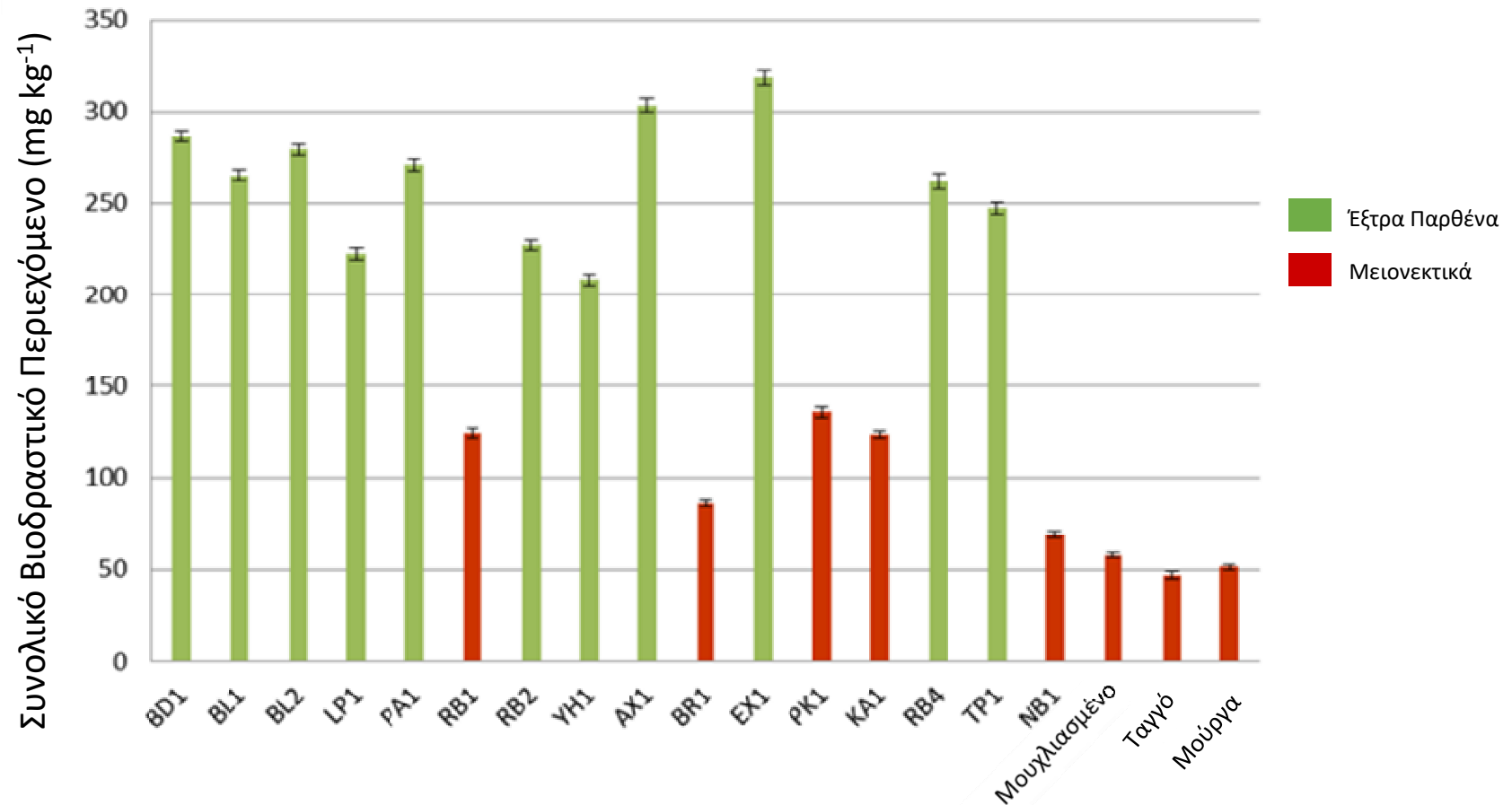


Μελέτη του οργανοληπτικού προφίλ ελαιολάδων



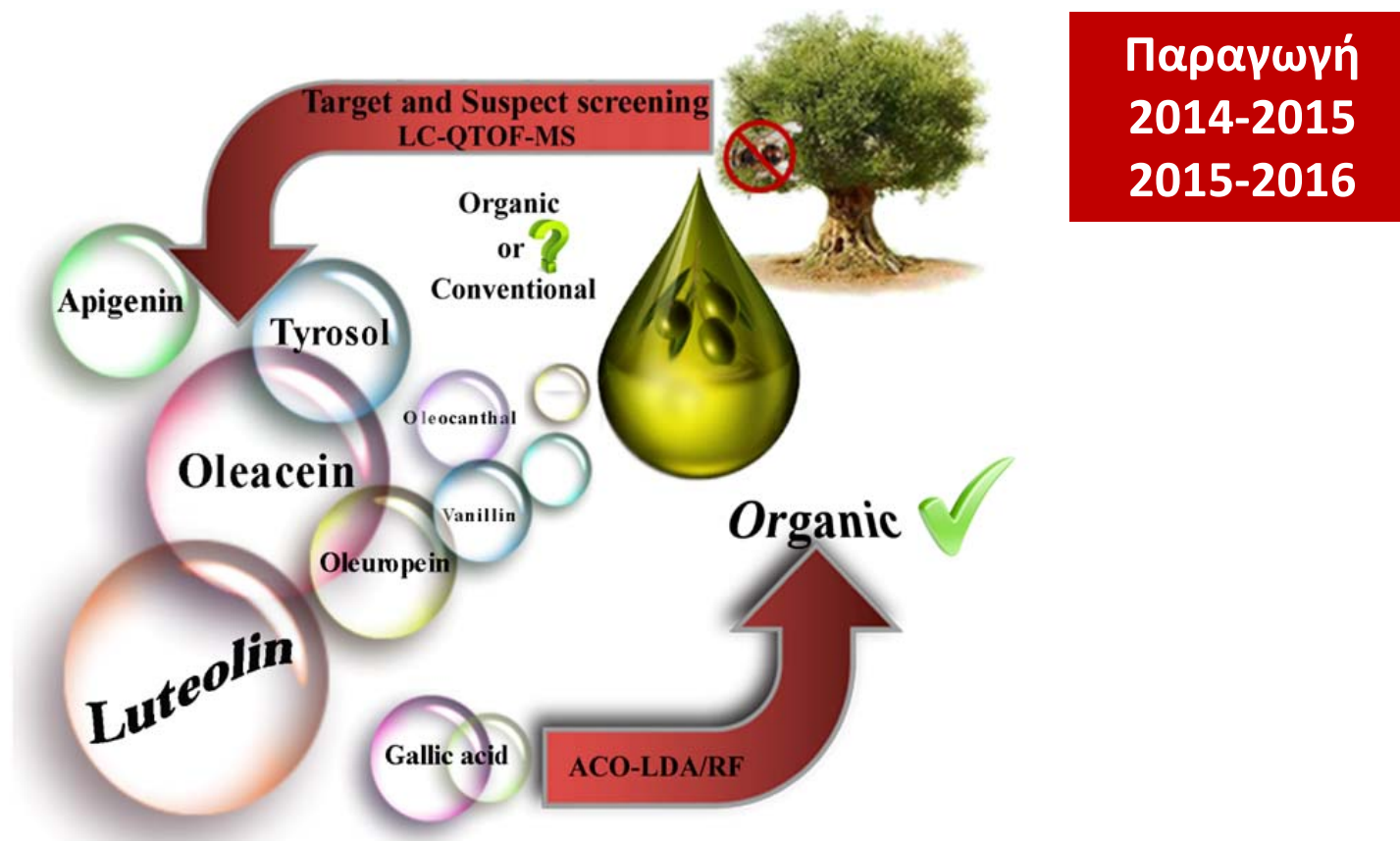
Natasa P. Kalogiouri, Nikiforos A. Alygizakis, Reza Aalizadeh, Nikolaos S. Thomaidis, “Olive oil authenticity studies by target and nontarget LC-QTOF-MS combined with advanced chemometric techniques” **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2016, 408(28),7955-7970

Ποσοτικά Αποτελέσματα



Διαφορά στο συνολικό φαινολικό περιεχόμενο μεταξύ έξτρα παρθένων και μειονεκτικών ελαιολάδων

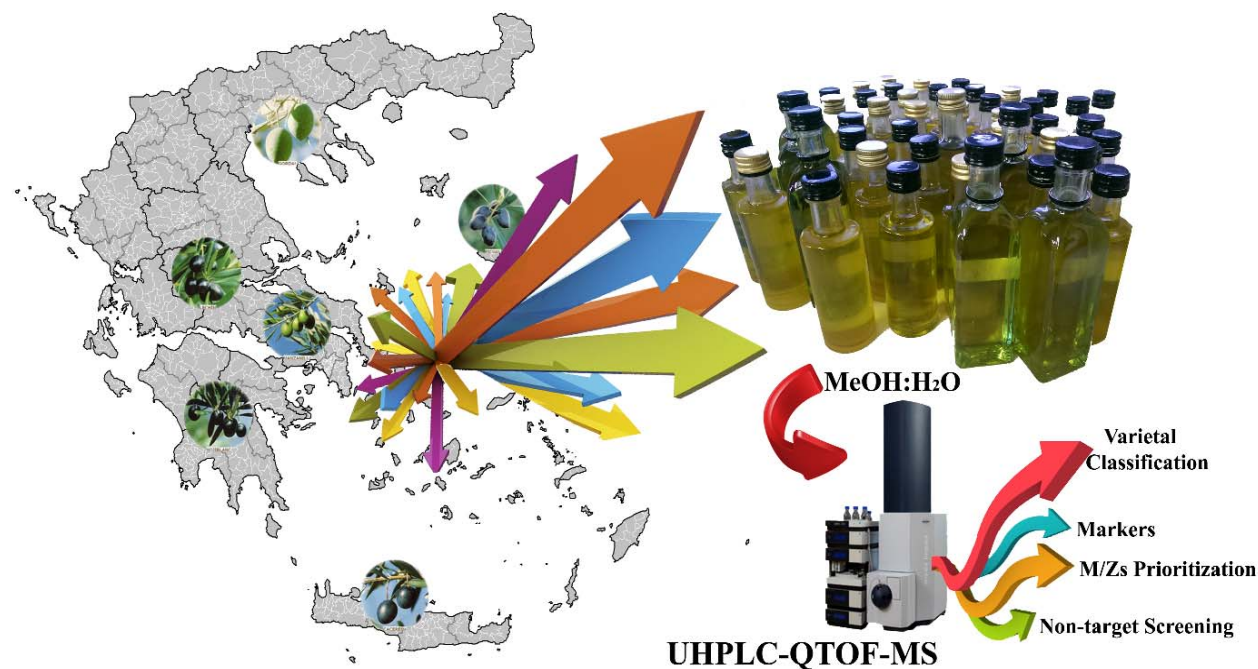
Διερεύνηση του τύπου καλλιέργειας (βιολογική – συμβατική) με LC-QTOF-MS
σε συνδυασμό με στοχευμένη, ύποπτη σάρωση και προηγμένες
χημειομετρικές τεχνικές



Natasa P. Kalogiouri, Reza Aalizadeh, Nikolaos S. Thomaidis, "Investigating the organic and conventional production type of olive oil with target and suspect screening by LC-QTOFMS, a novel semi-quantification method using chemical similarity and advanced chemometrics", **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2017, doi:10.1007/s00216-017-0395-6

Ταξινόμηση των ελληνικών ποικιλιών ελαιολάδου με UHPLC-QTOF-MS σε συνδυασμό με μη στοχευμένη σάρωση και χημειομετρικές τεχνικές

Παραγωγή
2015-2016



Natasa P. Kalogiouri, Nikiforos A. Alygizakis, Reza Aalizadeh, Nikolaos S. Thomaidis, "Olive oil authenticity studies by target and nontarget LC-QTOF-MS combined with advanced chemometric techniques" **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2016, 408(28),7955-7970

Ταξινόμηση των ελαιολάδων με UHPLC-QTOF-MS σύμφωνα με το υψόμετρο

**Παραγωγή
2016-2017**

39 δείγματα από διάφορες περιοχές της Λέσβου

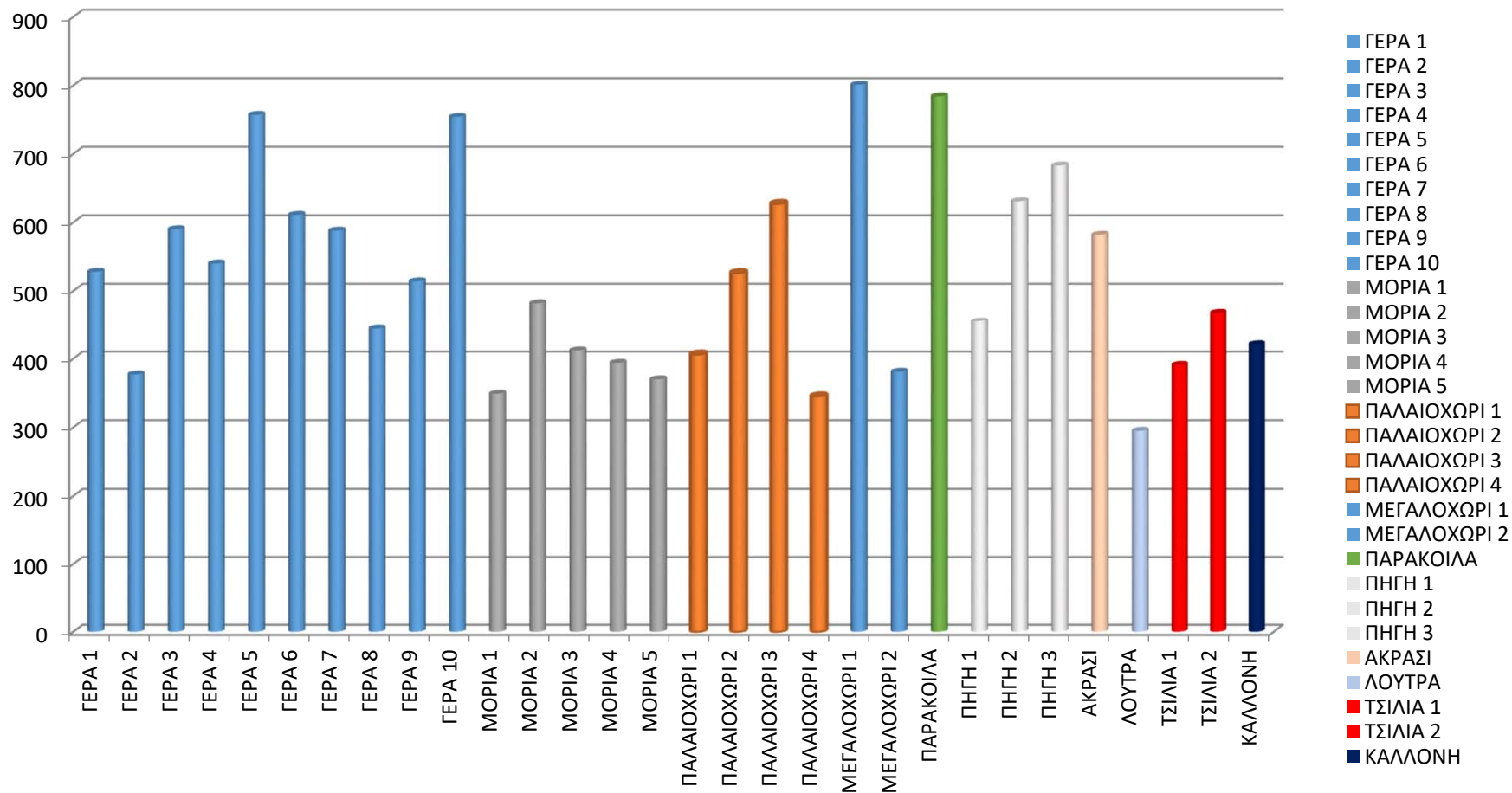
Ομαδοποιήθηκαν ανάλογα με το υψόμετρο καλλιέργειας του ελαιόδεντρου

Υψόμετρο	Γεωγραφική Περιοχή
Ορεινό (>500 m)	Μεγαλοχώρι(1)
Ημιορεινό (150-499 m)	Ακράσι(2), Παλιοχώρι(3), Πηγή(4), Γέρα(5)
Πεδινό (<149 m)	Λουτρά(6), Παράκοιλα(7), Μόρια(8), Τσίλια(9), Καλλονή(10)



Βιοδραστικό Περιεχόμενο

mg kg⁻¹



FoodDB

Παραπροϊόντα

Τοπική βάση δεδομένων 1608 ΕΝΩΣΕΙΣ

Compound	link	SMILES	InChi	cod_name	curated_SMILES
(+)-Cycloolivil	FDB006299	<chem>COC1=CC2=C(C=C1C)C=C(C=C2)C</chem>	InChi=1S/C20H24O7/c1-26-17-5-11(3-4-15)S1		<chem>COc1cc2c(cc1O)[C@@H]([C@H](CO)[C@@H](O)(CO)C2)c1cc(OC)c(O)cc1</chem>
(+)-Pinoresinol	FDB002760	<chem>COC1=CC(=CC=C1O)C=C(C=C2)C=C(C=C2)C</chem>	InChi=1S/C20H22O6/c1-23-17-7-11(3-5-15)S2		<chem>COc1cc(ccc1O)[C@@H](C1OC[C@@H]2[C@H]1CO[C@@H]2c1ccc(O)c(OC)c1</chem>
(-)-Matairesinol	FDB014417	<chem>COC1CC(CCC2COC(=C)C=C1)C=C(C=C2)C</chem>	InChi=1S/C20H34O6/c1-24-18-9-12(3-5-16)S3		<chem>CO[C@@H](C)[C@@H](C)[C@@H]2COC(=O)[C@@H]2C[C@H]2CC[C@@H](O)[C@H](C2)OC</chem>
1,4-Benzoquinone	FDB005755	<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>	InChi=1S/C6H4O2/c7-5-1-2-6(8)4-3-5/h1-4tS10		<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>
1-(3,4-Dihydroxyphenyl)-1,2-ethanediol	FDB013147	<chem>OCC(O)C1=CC(O)=C(C=C1)C</chem>	InChi=1S/C8H10O4/c9-4-8(12)5-1-2-6(10)7S11		<chem>OC[C@H](O)c1cc(O)c(O)cc1</chem>
2',3'-Dihydro-phytomenadione	FDB013405	<chem>CC(C)CCCC(C)CCCC</chem>	InChi=1S/C31H48O2/c1-22(2)12-9-13-23(3)S12		<chem>CC(C)CCC[C@@H](C)CCC[C@H](C)CCC[C@H](C)CCC1=C(C)C(=O)c2ccccc2C1=O</chem>
2,4-Dihydroxybenzoic acid	FDB000842	<chem>OC(=O)C1=CC(O)=C(C=C1)C</chem>	InChi=1S/C7H6O4/c8-4-1-2-5(7(10)11)6(9)S13		<chem>OC(=O)c1c(O)cc(O)cc1</chem>
2,6-Dihydroxybenzoic acid	FDB000845	<chem>OC(=O)C1=C(C(O)C=C1)C=C(C=C1)C</chem>	InChi=1S/C7H6O4/c8-4-2-1-3-5(9)6(4)7(10)S14		<chem>OC(=O)c1c(O)ccccc1O</chem>
2-(4-Hydroxyphenyl)ethanol	FDB012695	<chem>OCCc1=CC=C(C(O)C=C1)C</chem>	InChi=1S/C8H10O2/c9-6-5-7-1-3-8(10)4-2-1S15		<chem>OCCc1ccc(O)cc1</chem>
3,4-Dihydroxyphenylacetic acid	FDB000316	<chem>OC(=O)CC1=CC(O)=C(C=C1)C</chem>	InChi=1S/C8H8O4/c9-6-2-1-5(3-7(6)10)4-8S17		<chem>OC(=O)Ccc1cc(O)c(O)cc1</chem>
3,4-Dihydroxyphenylethanol-4-diglucoside	FDB006301	<chem>OCCCC1CC(O)=C(O)[C@@H](C=C1)C</chem>	InChi=1S/C20H30O13/c21-4-3-8-1-2-10(9)2S18		<chem>OCCc1cc(O)c(O)[C@@H]2O[C@H](C1O[C@@H]3O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]3O)C2</chem>
3,4-Dimethoxybenzoic acid	FDB000222	<chem>COC1=C(OC)C=C(C=C1)C</chem>	InChi=1S/C9H10O4/c1-12-7-4-3-6(9(10)11)S19		<chem>COc1c(OC)cc(cc1)C(=O)O</chem>
3-(3,4-Dihydroxyphenyl)propanoic acid	FDB008857	<chem>OC(=O)CCC1=CC=C(C=C1)C</chem>	InChi=1S/C9H10O4/c10-7-3-1-6(5-8(7)11)2S20		<chem>OC(=O)CCc1ccc(O)c(O)c1</chem>
3-Methoxy-4-hydroxyphenylacetic acid	FDB001783	<chem>COC1=CC(C(C(O)=O)=C1)C</chem>	InChi=1S/C9H10O4/c1-13-8-4-6(5-9(11)12)S21		<chem>COc1cc(CCC(=O)O)ccc1O</chem>
3beta-Myrianthnic acid	FDB014722	<chem>CC1CCC2(CC3C(C)C=C1)C=C(C=C3)C</chem>	InChi=1S/C30H48O6/c1-17-9-12-30(24)34)S22		<chem>C[C@H](C1CC[C@H]2[C@@H](C)C=C(C=C2)[C@H]3C(C)C=C(C=C3)C[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)C4</chem>

Natural Products Database: 262504 ΕΝΩΣΕΙΣ



Έναρξη Προγράμματος Οκτώβριος 2017 - Σήμερα

- Πάνω από 500 Δείγματα ελαιολάδων από Β. Αιγαίο
 - Ανάλυση αντιοξειδωτικών, 1,2-διγλυκερίδια, πυροφαιοφυτίνη, οργανοληπτική αξιολόγηση, υπεροξείδια, κήροι-αιθυλεστέρες, οξύτητα, δείκτες Κ/ΔΚ
- Πειράματα σε Ελαιοτριβεία **81** δείγματα (ελιές, ελαιόλαδο, ελαιοπυρήνα, καtsίγαρος, νερό διαχωριστήρα)
 - Μελέτη βέλτιστων συνθηκών (διφασικό/τριφασικό: θερμοκρασία, χρόνος μάλαξης, προσθήκη νερού)
- Πειράματα σταθεροποίησης ελαιολάδων χωρίς απώλεια βιοδραστικών συστατικών (**σύνολο 64 δείγματα**)

Προκαταρκτικά Πειράματα

Δοκιμές Ελαιοτριβείων

Βελτιστοποίηση Παραγωγικής Διαδικασίας

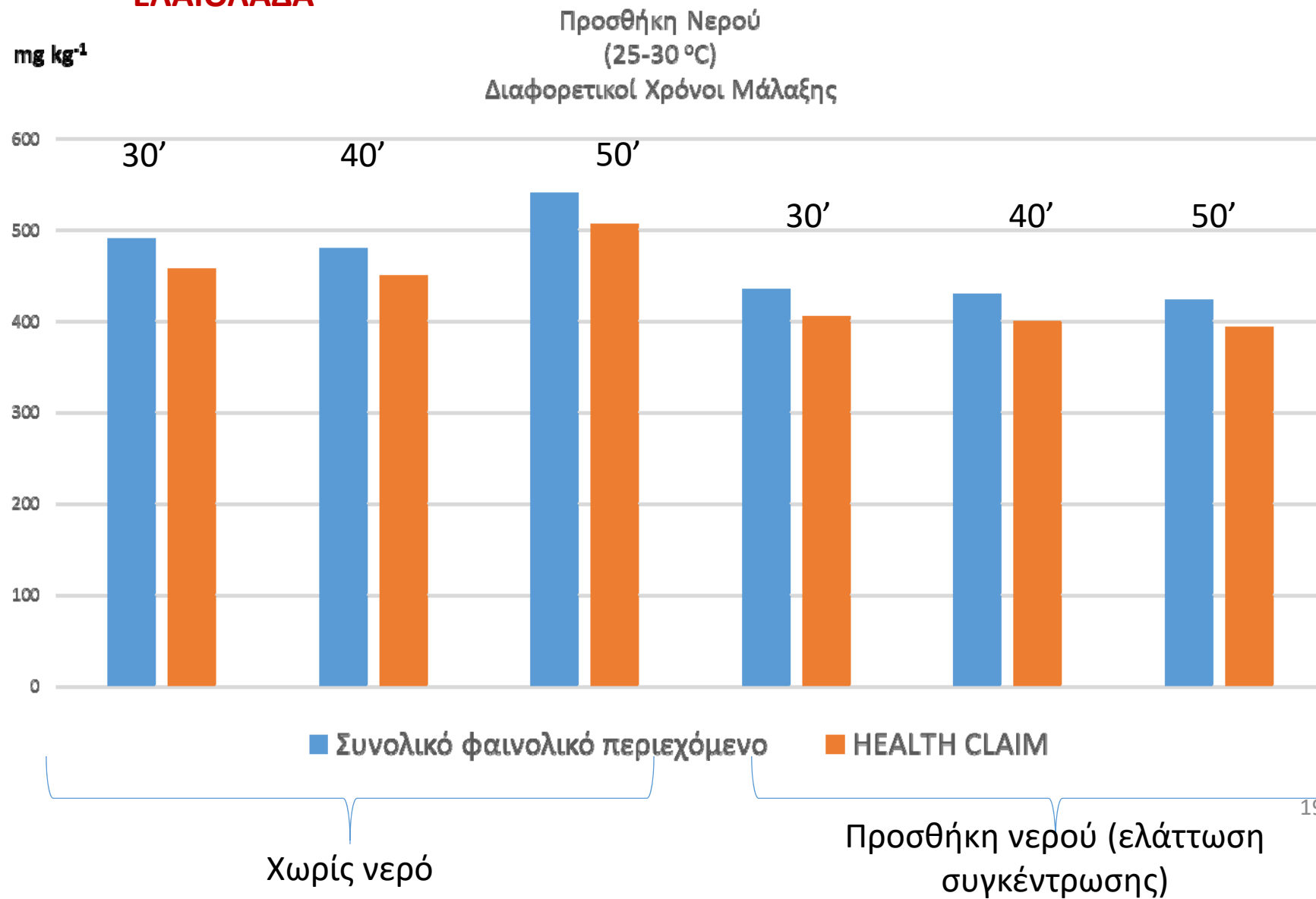
- Μελέτη Κολοβής και Αδραμυτιανής
- Διφασικά και Τριφασικά ελαιοτριβεία
- Θερμοκρασία μάλαξης (25 – 35 °C)
- Χρόνος μάλαξης (30 – 60 λεπτά)
- Προσθήκη ή όχι νερού στον μαλακτήρα

Μελέτη

- Αρχικού ελαιοκάρπου
- Ελαιολάδου
- Ελαιοπυρήνα
- Κατσίγαρου
- Νερού διαχωριστήρα

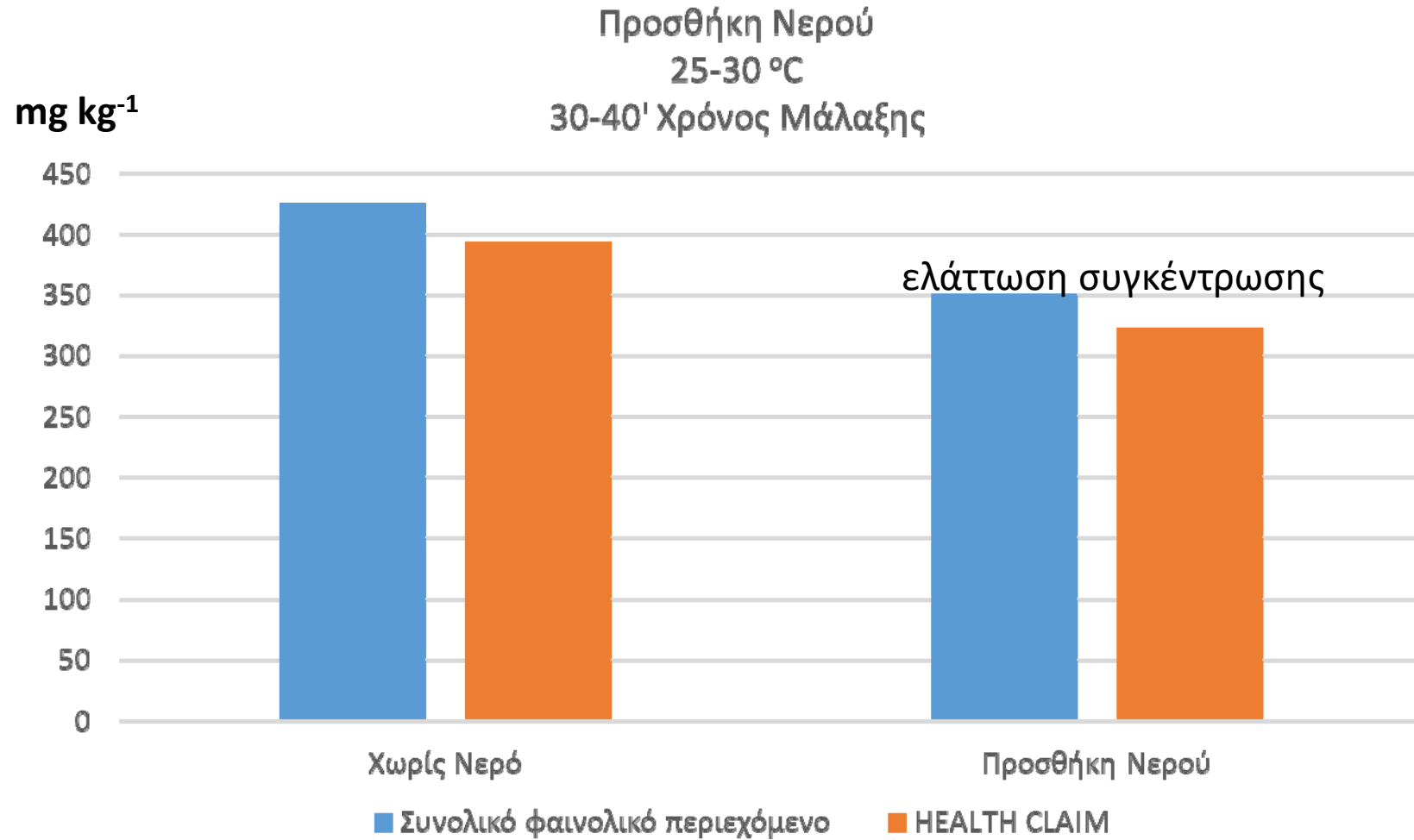
Ενδεικτικά Αποτελέσματα Δοκιμών Τριφασικού Ελαιοτριβείου Κολοβή

ΕΛΑΙΟΛΑΔΑ

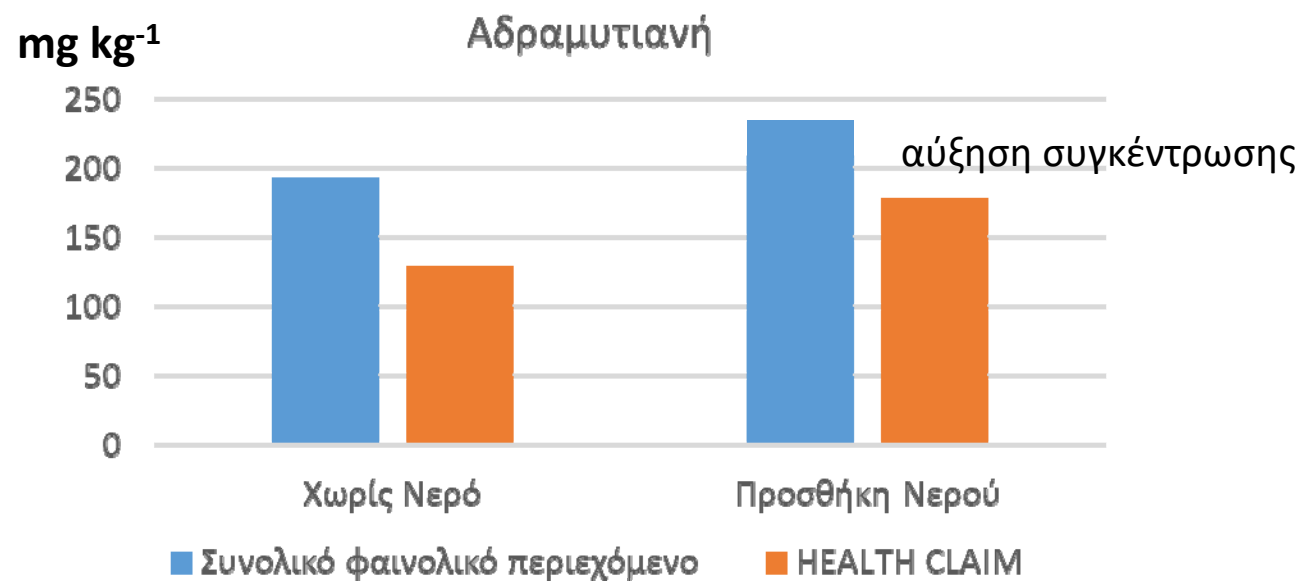
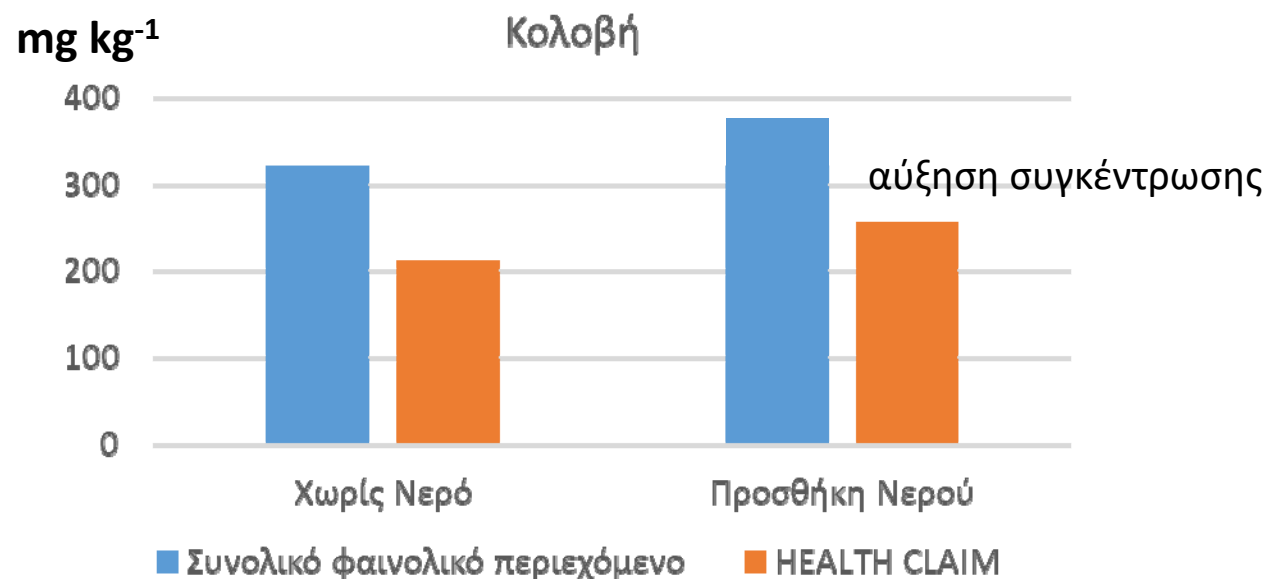


Ενδεικτικά Αποτελέσματα Δοκιμών Τριφασικού Ελαιοτριβείου Αδραμυτιανή

ΕΛΑΙΟΛΑΔΑ

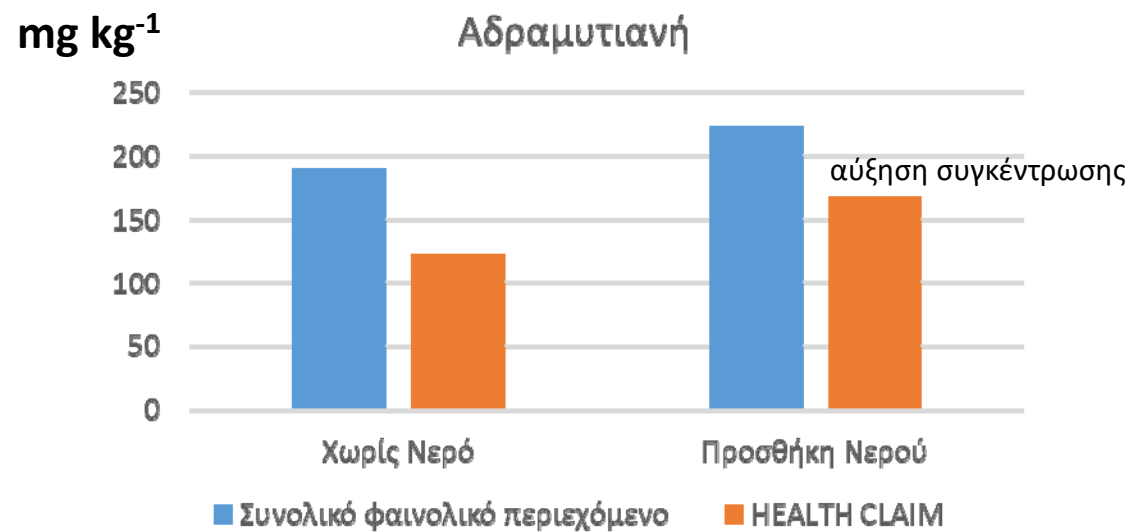
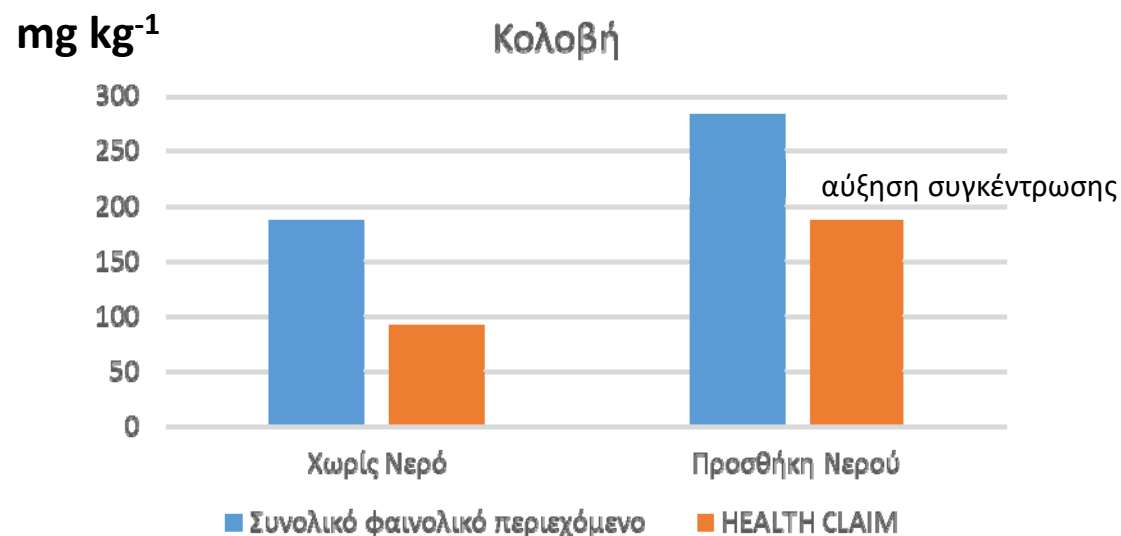


Ενδεικτικά Αποτελέσματα Δοκιμών Τριφασικού Ελαιοτριβείου ΚΑΤΣΙΓΑΡΟΣ



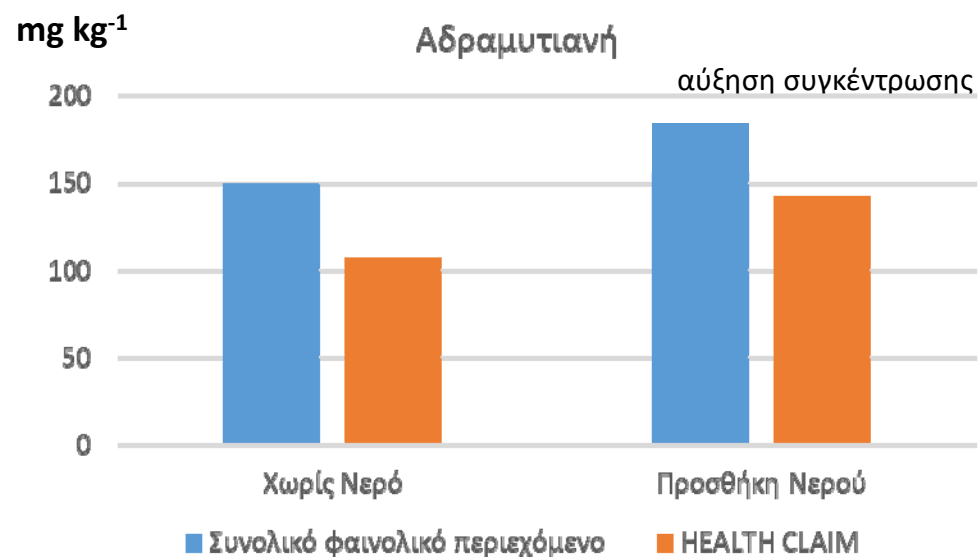
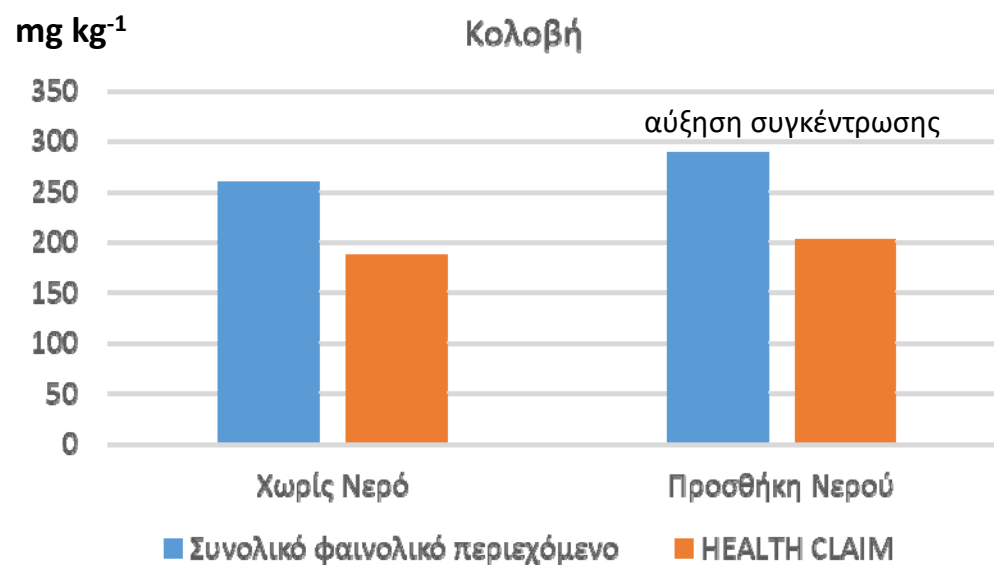
Ενδεικτικά Αποτελέσματα Δοκιμών Τριφασικού Ελαιοτριβείου

ΝΕΡΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΗΡΑ



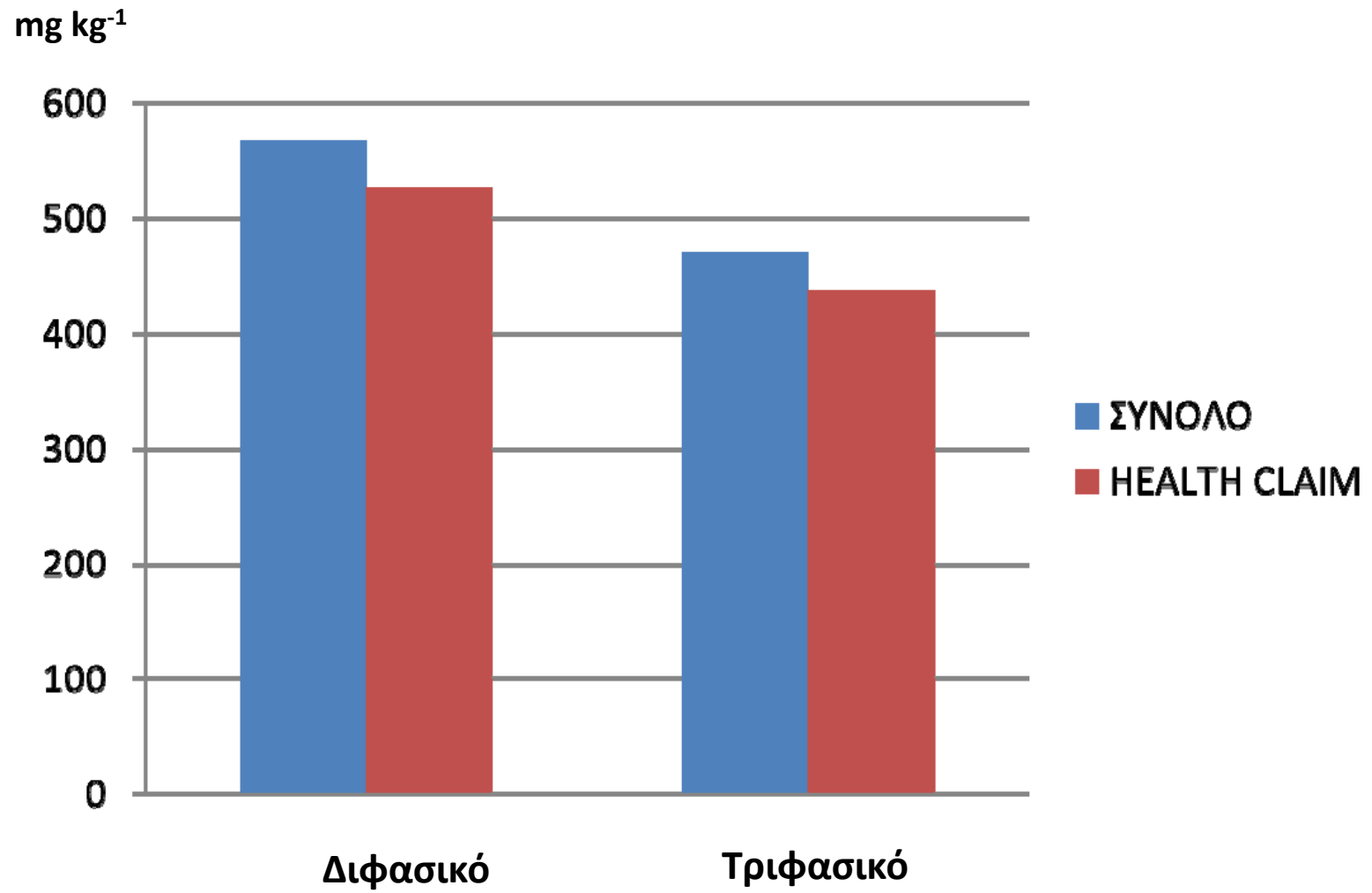
Ενδεικτικά Αποτελέσματα Δοκιμών Τριφασικού Ελαιοτριβείου

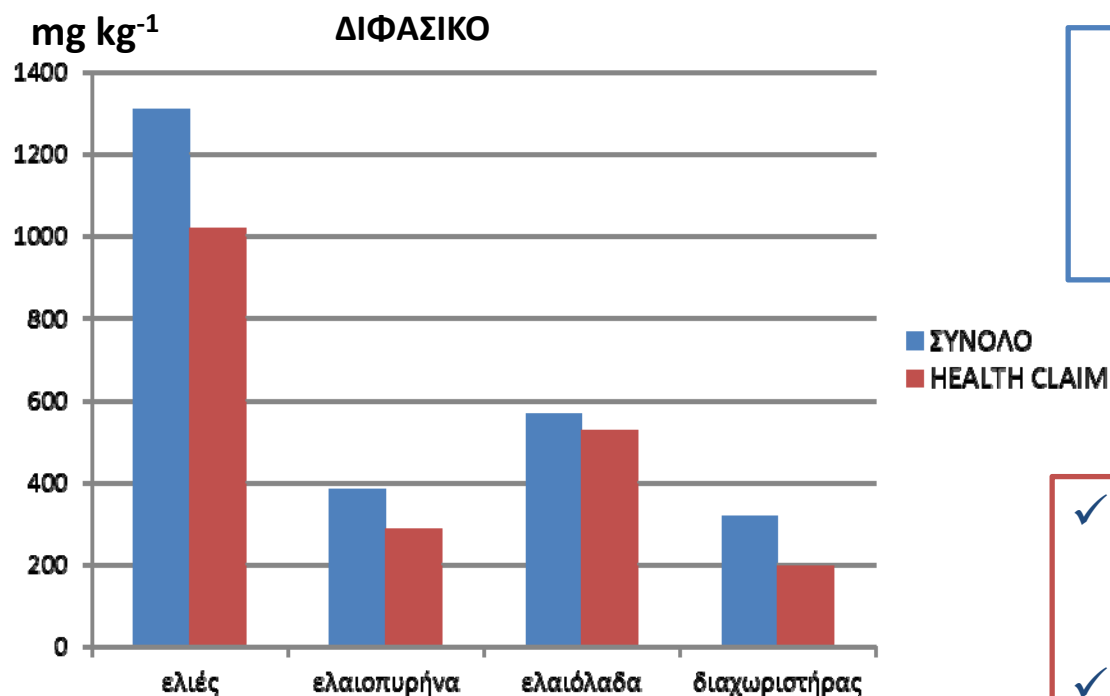
ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ



Σύγκριση Διφασικού - Τριφασικού Ελαιοτριβείου

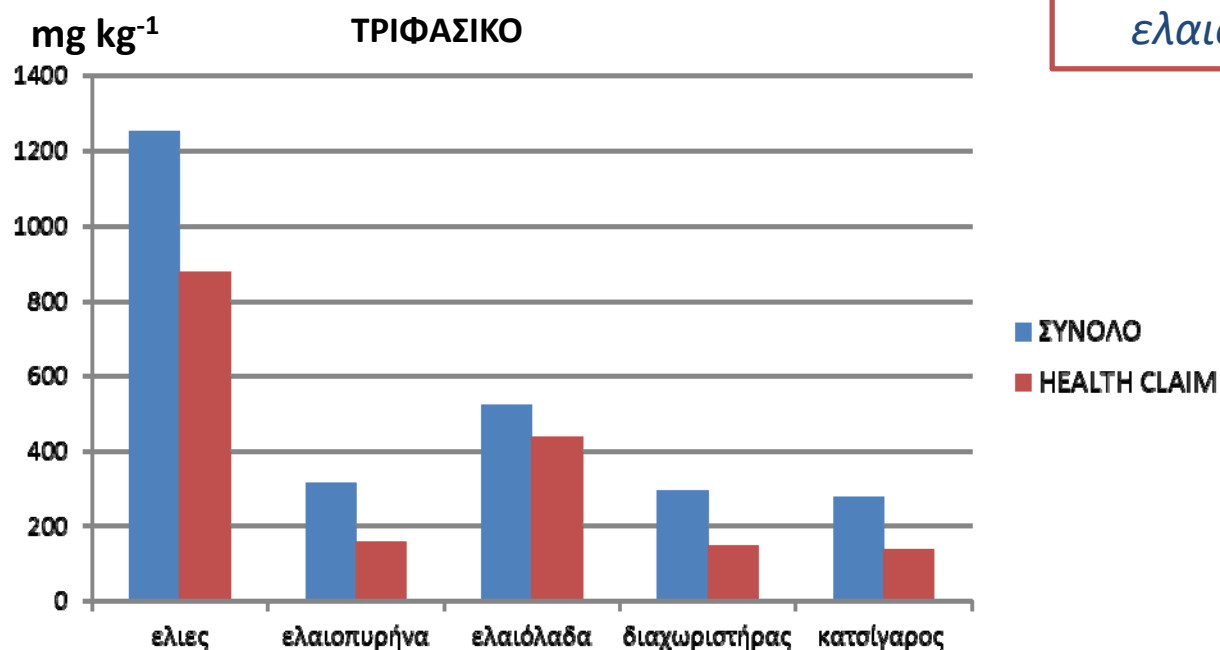
ΕΛΑΙΟΛΑΔΑ



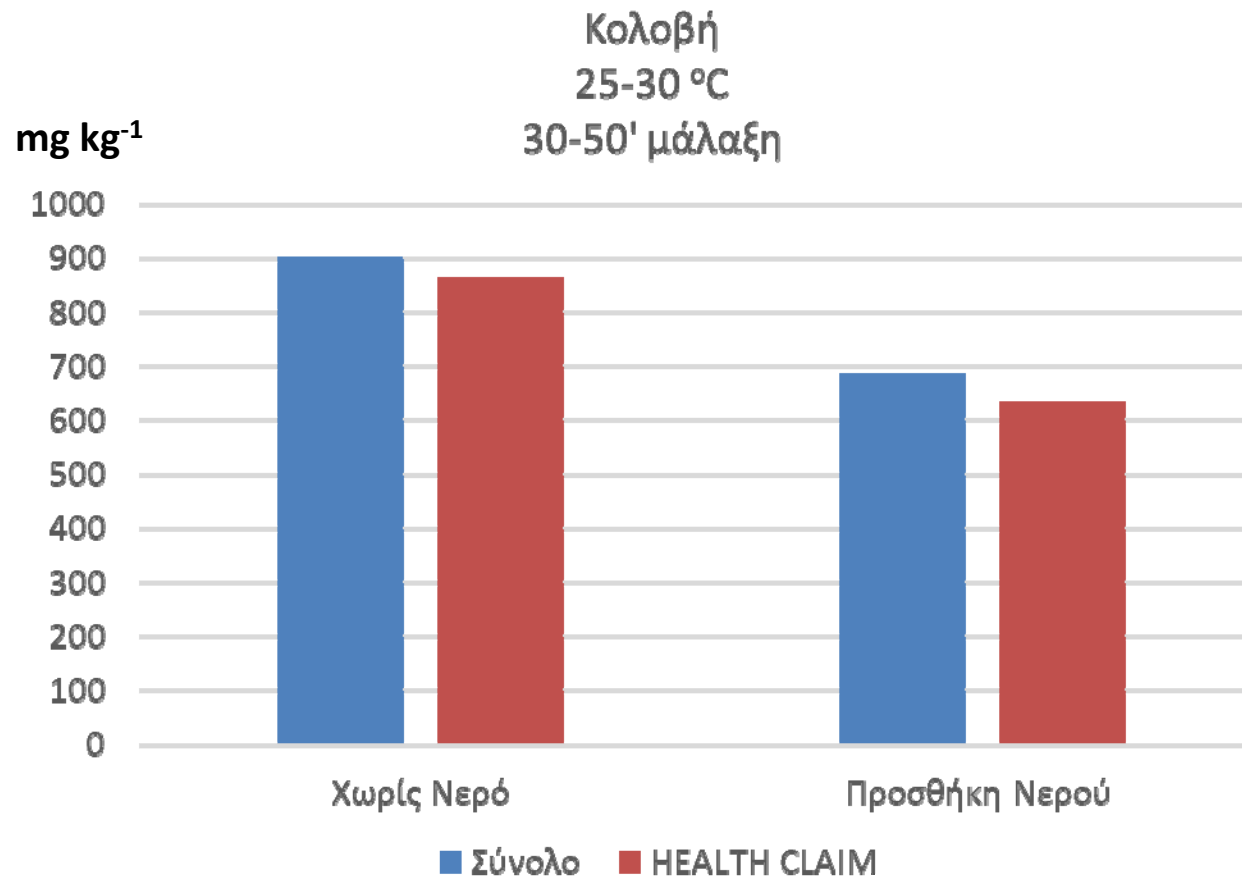


Κατανομή των ενώσεων κατά την παραγωγική διαδικασία

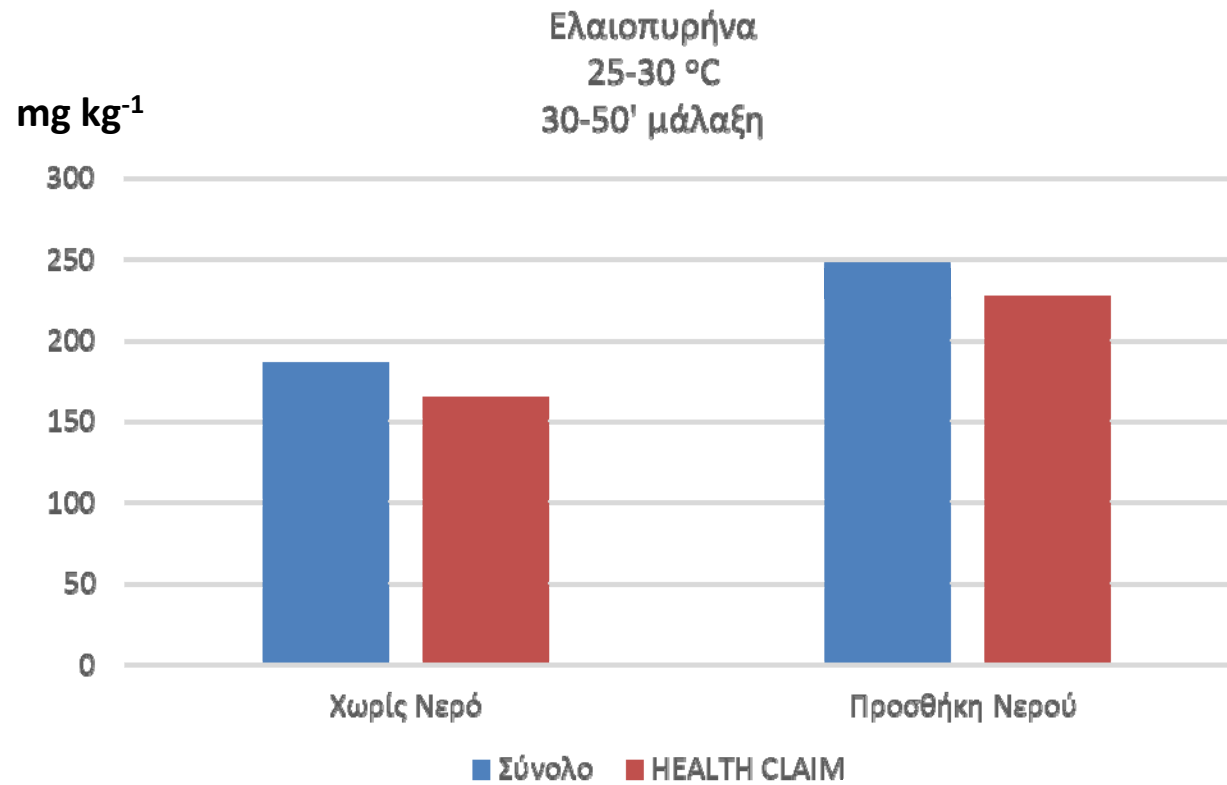
- ✓ Υψηλότερες συγκεντρώσεις στο ελαιόλαδο από το διφασικό
- ✓ Υψηλότερες συγκεντρώσεις στην ελαιοπυρήνα από το διφασικό



Ελαιόλαδα Διφασικού Ελαιοτριβείου

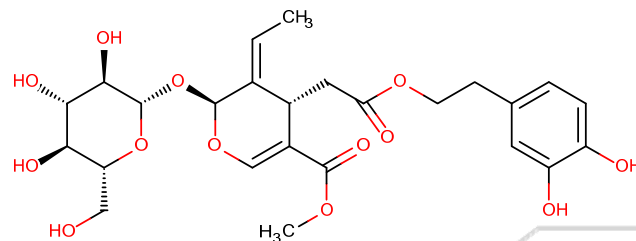


Ελαιοπυρήνα Διφασικού Ελαιοτριβείου



Σημαντικά Βιοδραστικά Συστατικά

Ελαιοευρωπείνη



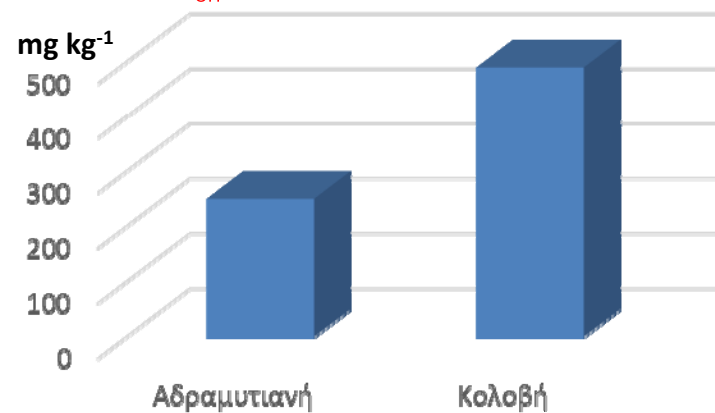
Καρπός: 245-485 mg kg⁻¹

Κασιίγαρος: 10-25 mg kg⁻¹

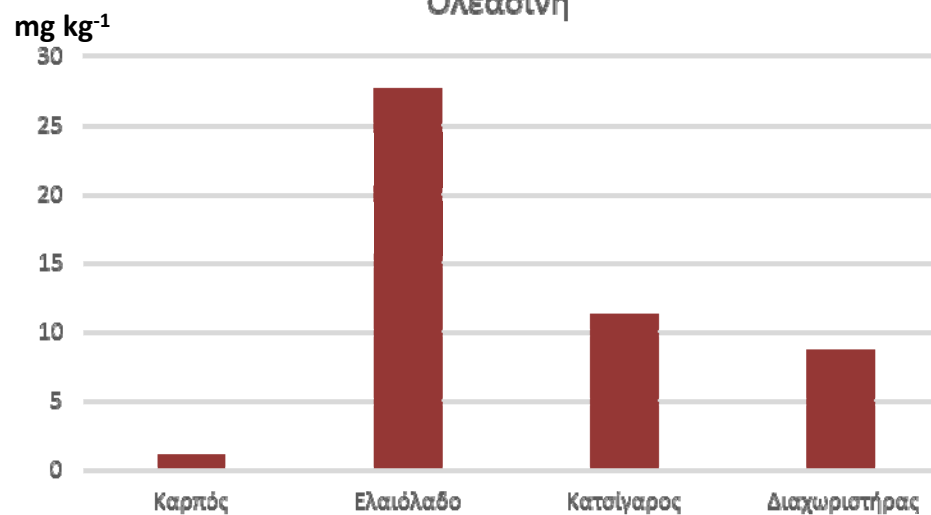
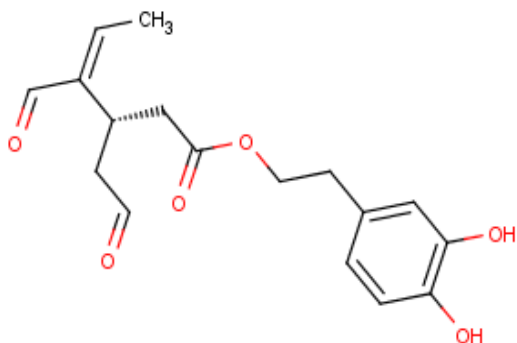
Νερό διαχωριστήρα: 11-30 mg kg⁻¹

Ελαιοπυρήνα: 12-28 mg kg⁻¹

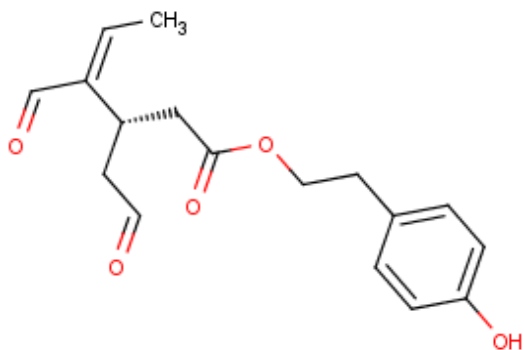
Ελαιόλαδο: -



Ολεασίνη

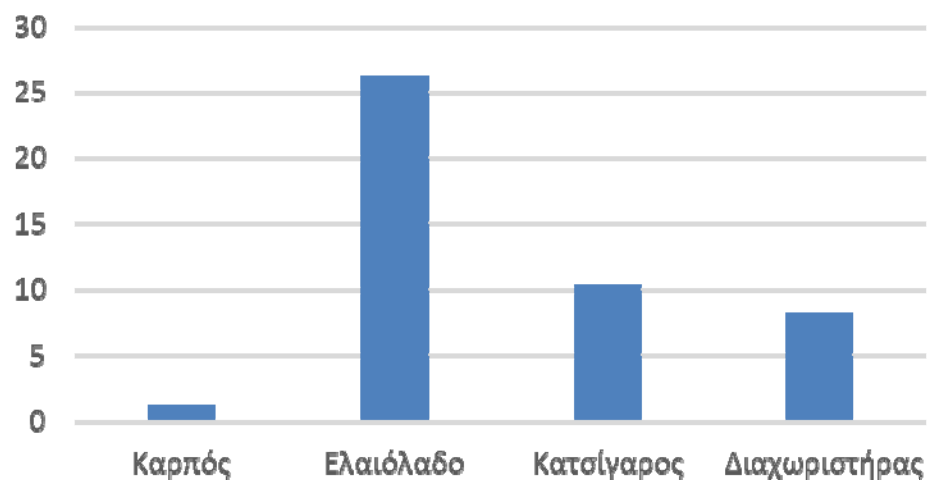


Ελαιοκανθάλη

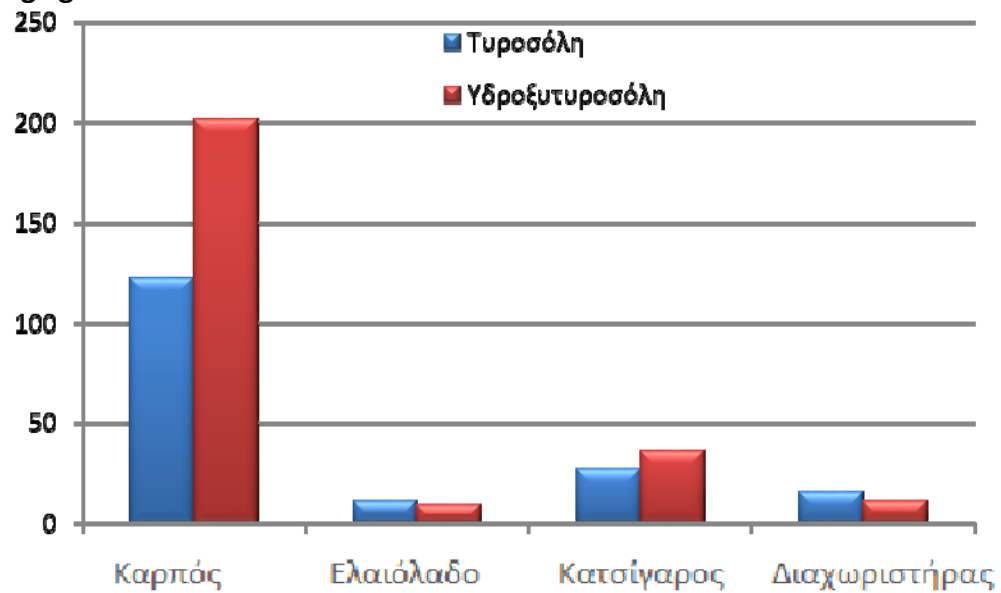


mg kg⁻¹

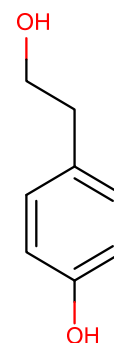
Ελαιοκανθάλη



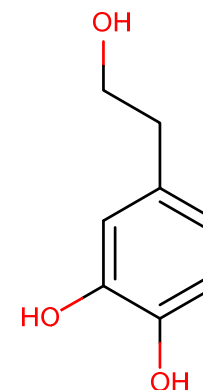
mg kg⁻¹



Τυροσόλη



Υδροxyτυροσόλη



Χαρακτηριστικά Παραδείγματα

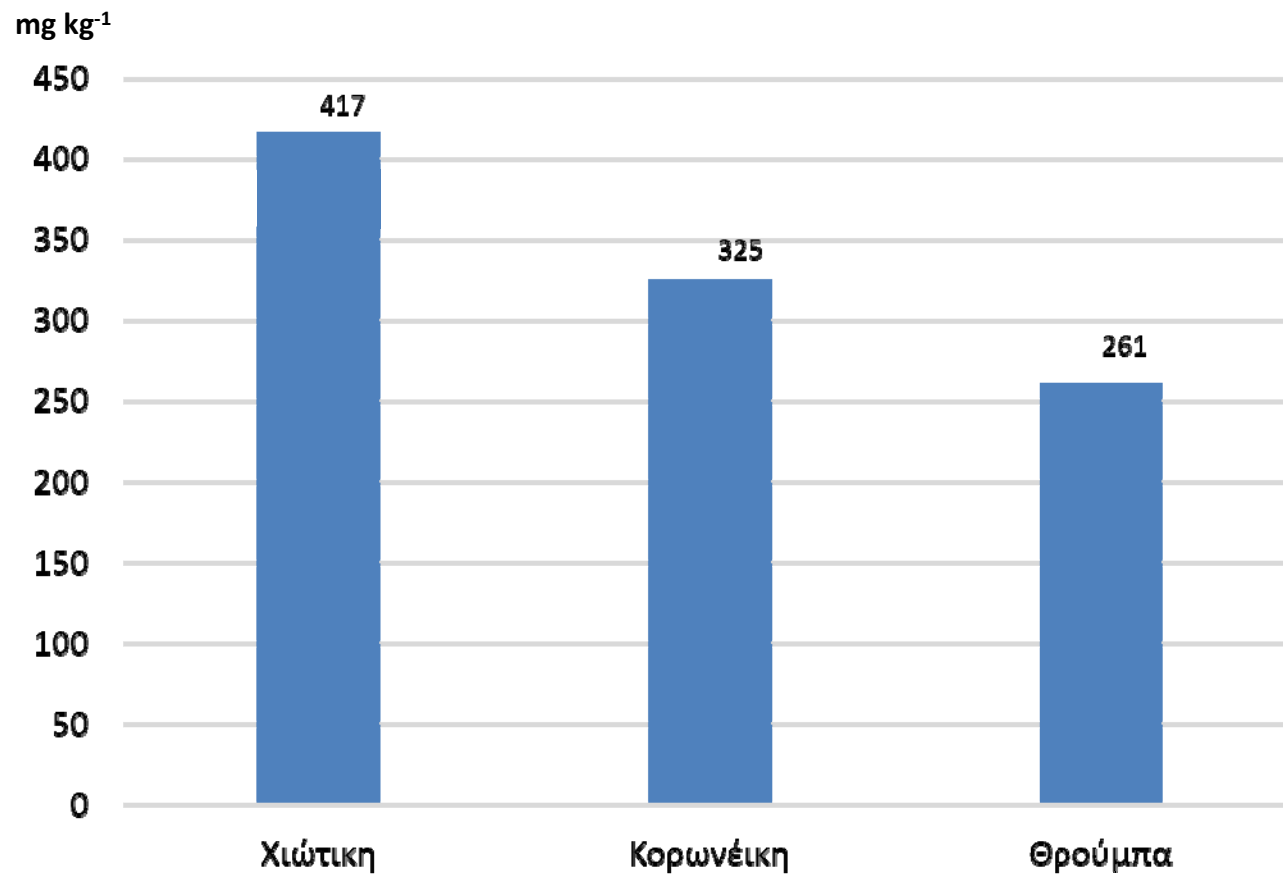
ΑΓΡΟΣ - Διαφορετική Ποικιλία

Χίος

Ίδιος Παραγωγός

Ίδιο Χωράφι

Ίδιο Ελαιοτριβείο

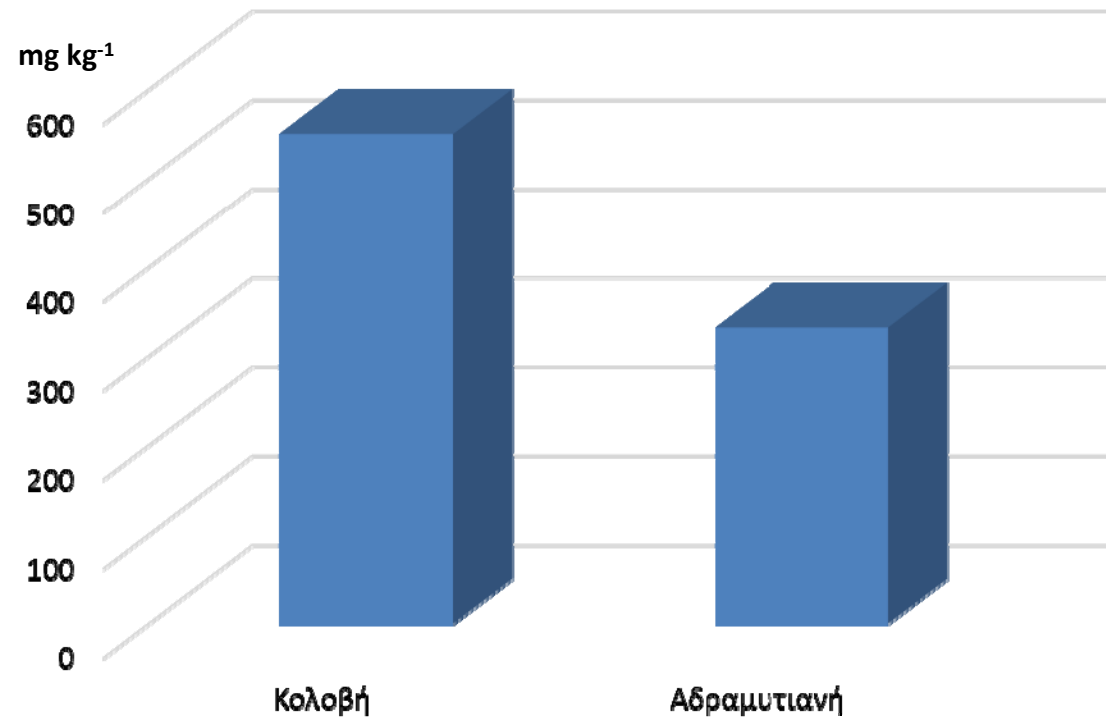


Χαρακτηριστικά Παραδείγματα

ΑΓΡΟΣ - Διαφορετική Ποικιλία

Ίδιος Παραγωγός
Ίδιο Χωράφι
Ίδιο Ελαιοτριβείο

Λέσβος



Χαρακτηριστικά Παραδείγματα

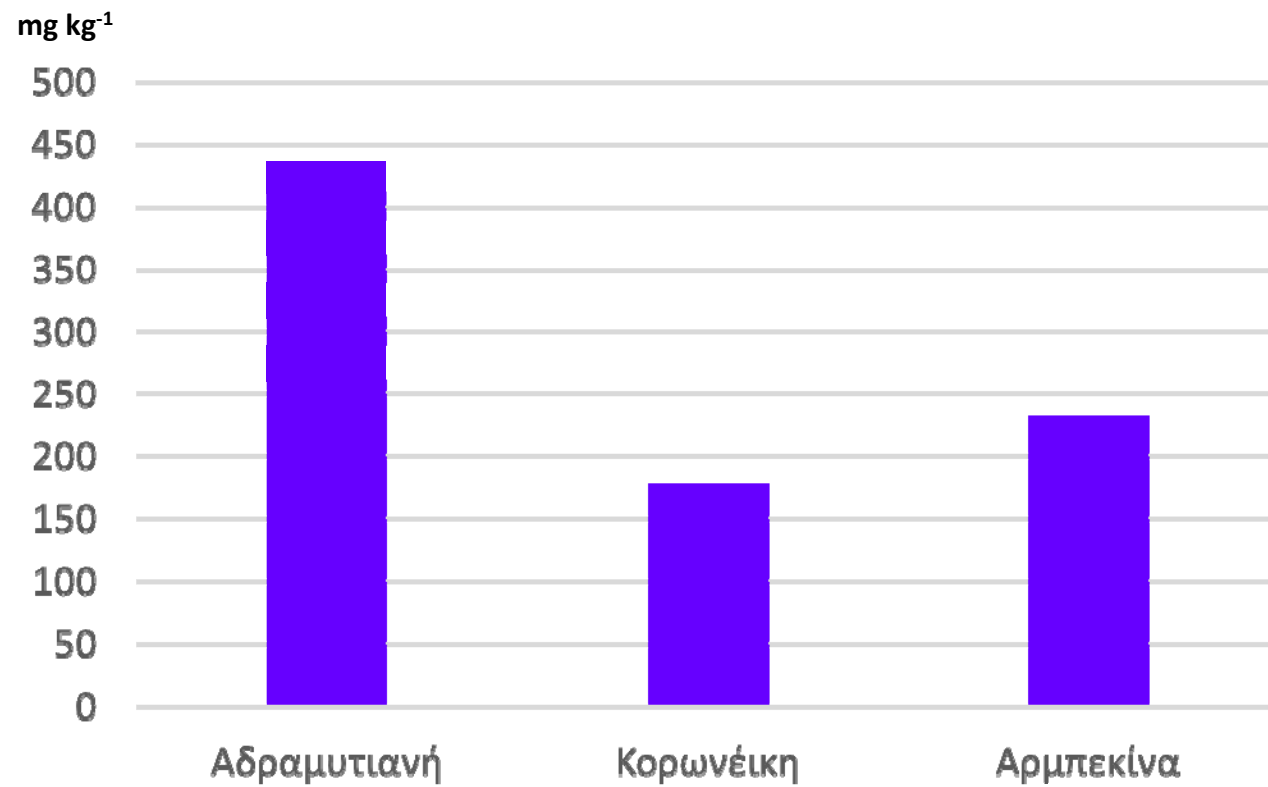
ΑΓΡΟΣ - Διαφορετική Ποικιλία

Ίδιος Παραγωγός

Ίδιο Χωράφι

Ίδιο Ελαιοτριβείο

Λέσβος



Χαρακτηριστικά Παραδείγματα

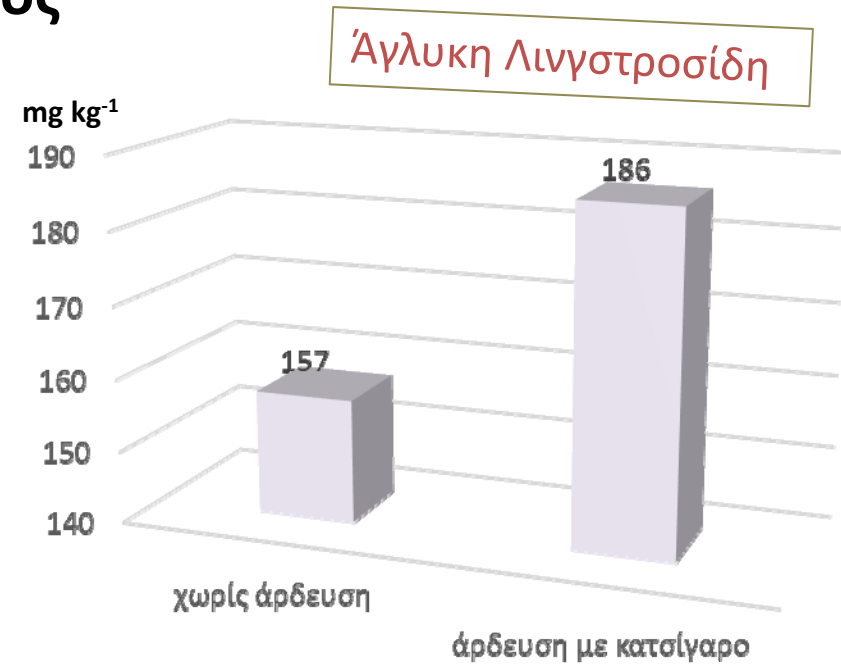
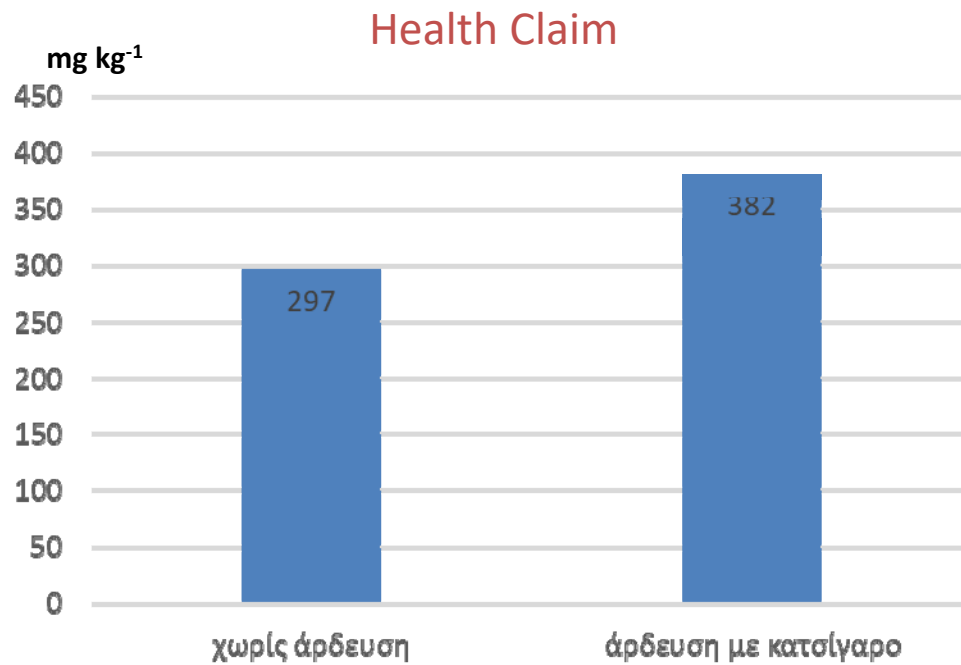
ΑΓΡΟΣ - Διαφορετική Άρδευση

Ίδιος Παραγωγός

Ίδιο Χωράφι

Ίδια Ποικιλία (Αδραμυτιανή)

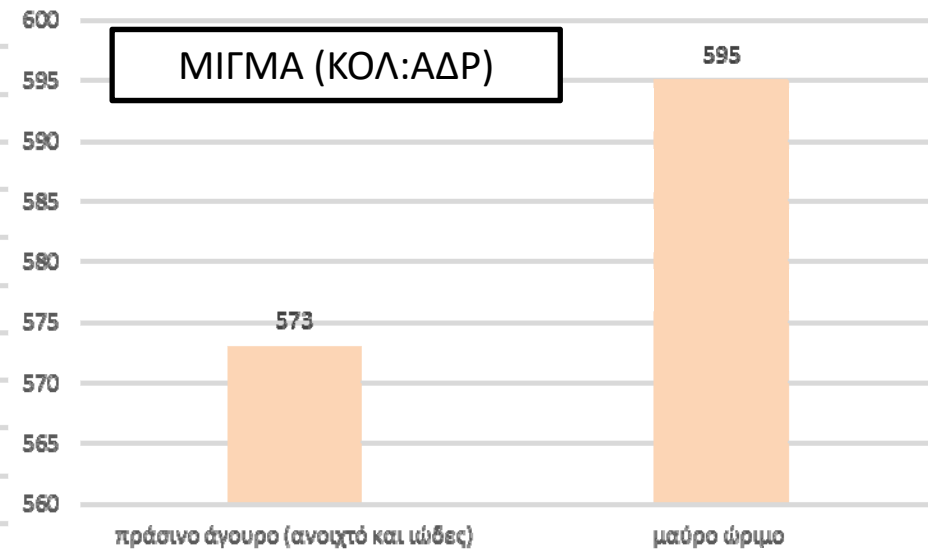
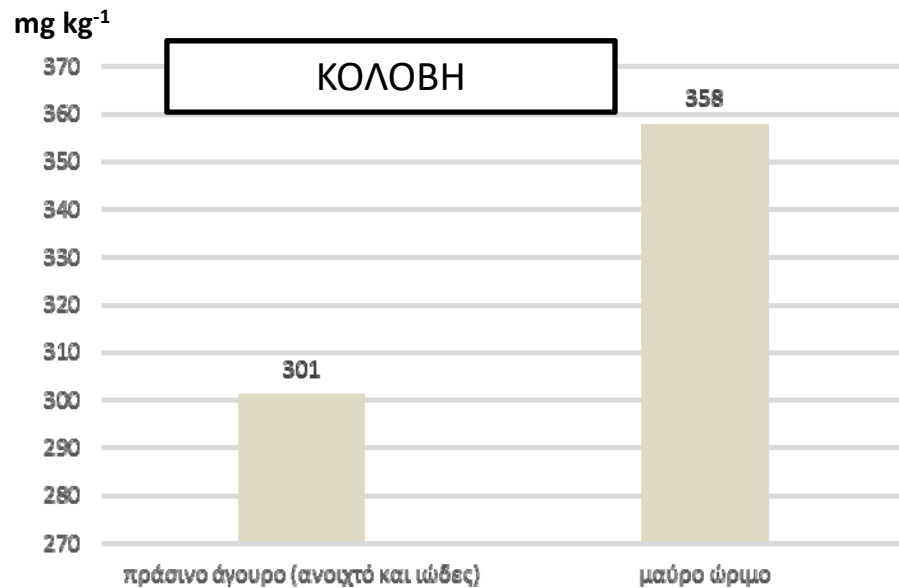
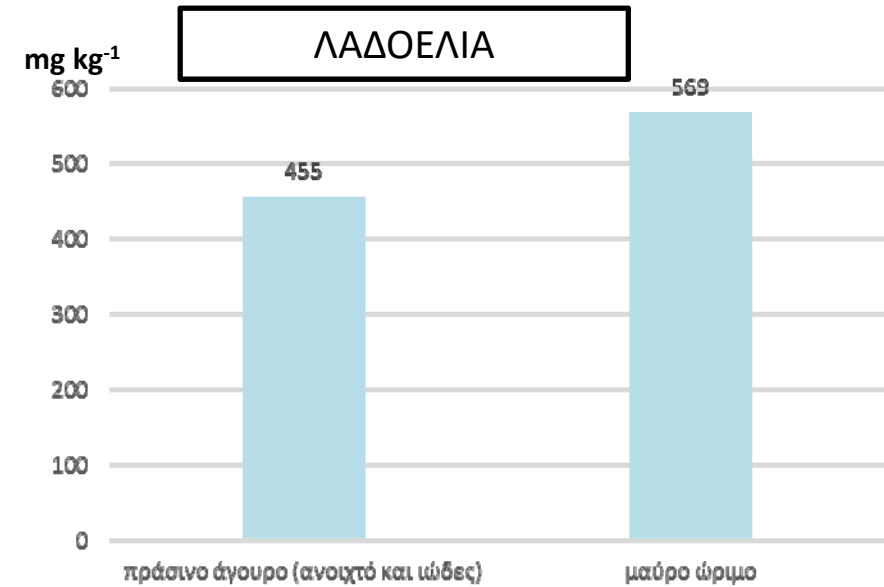
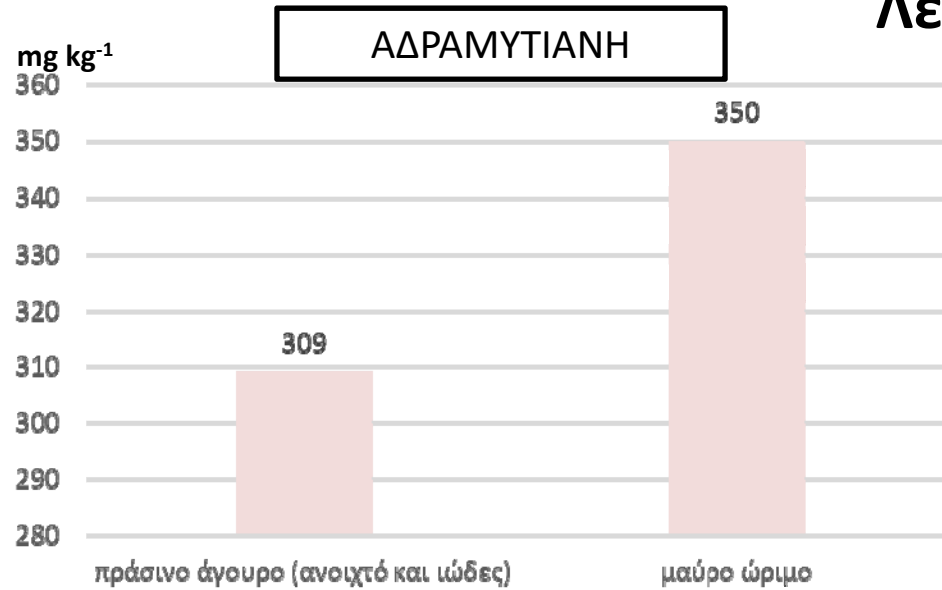
Λέσβος



Χαρακτηριστικά Παραδείγματα

ΑΓΡΟΣ – Διαφορετικό Στάδιο Ωρίμανσης

Λέσβος



Χαρακτηριστικά Παραδείγματα

ΠΑΡΑΓΩΓΗ – Διαφορετικό Στάδιο Ωρίμανσης

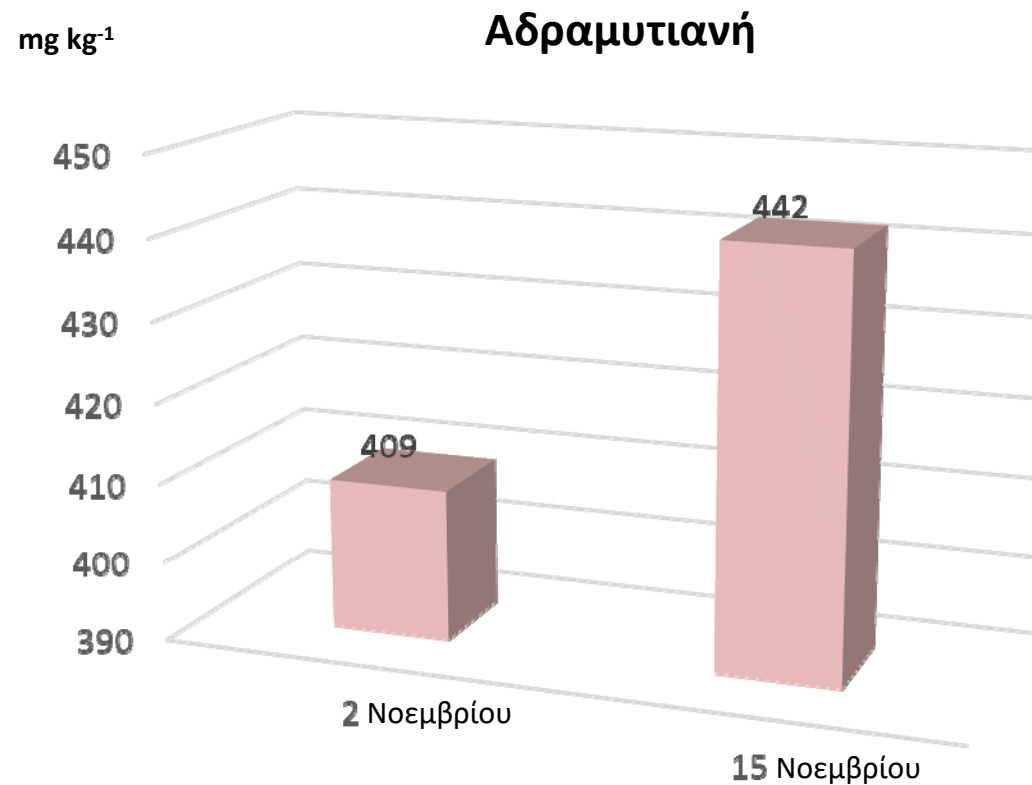
Ίδιος Παραγωγός

Ίδιο Χωράφι

Ίδια Ποικιλία

Διαφορετική Ημερομηνία Συγκομιδής

Λέσβος



Χαρακτηριστικά Παραδείγματα

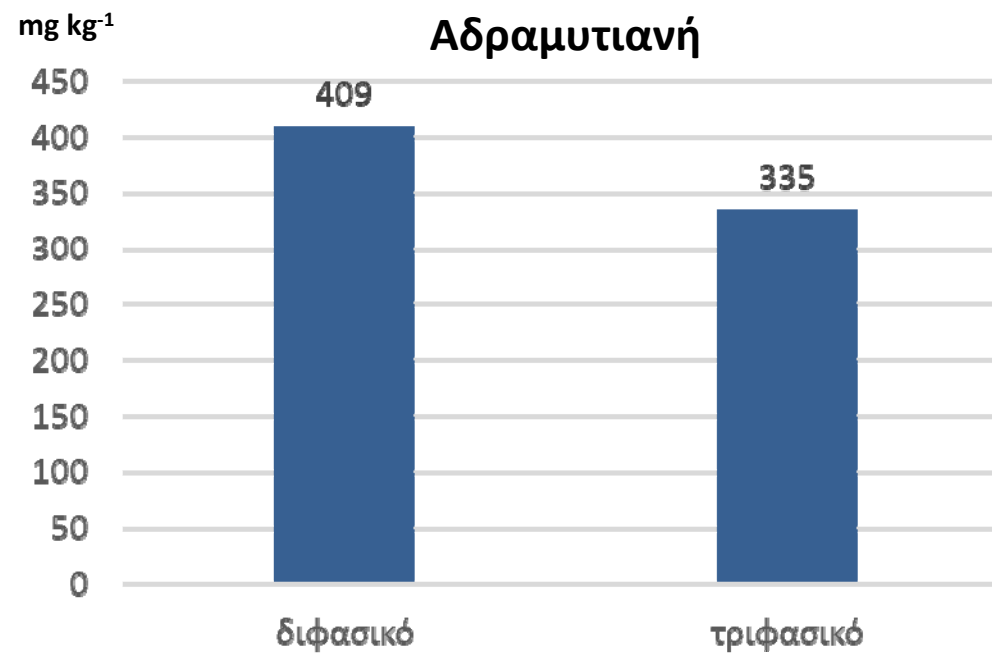
ΠΑΡΑΓΩΓΗ – Διαφορετικά Ελαιοτριβεία

Ίδιος Παραγωγός

Ίδιο Χωράφι

Ίδια Ποικιλία

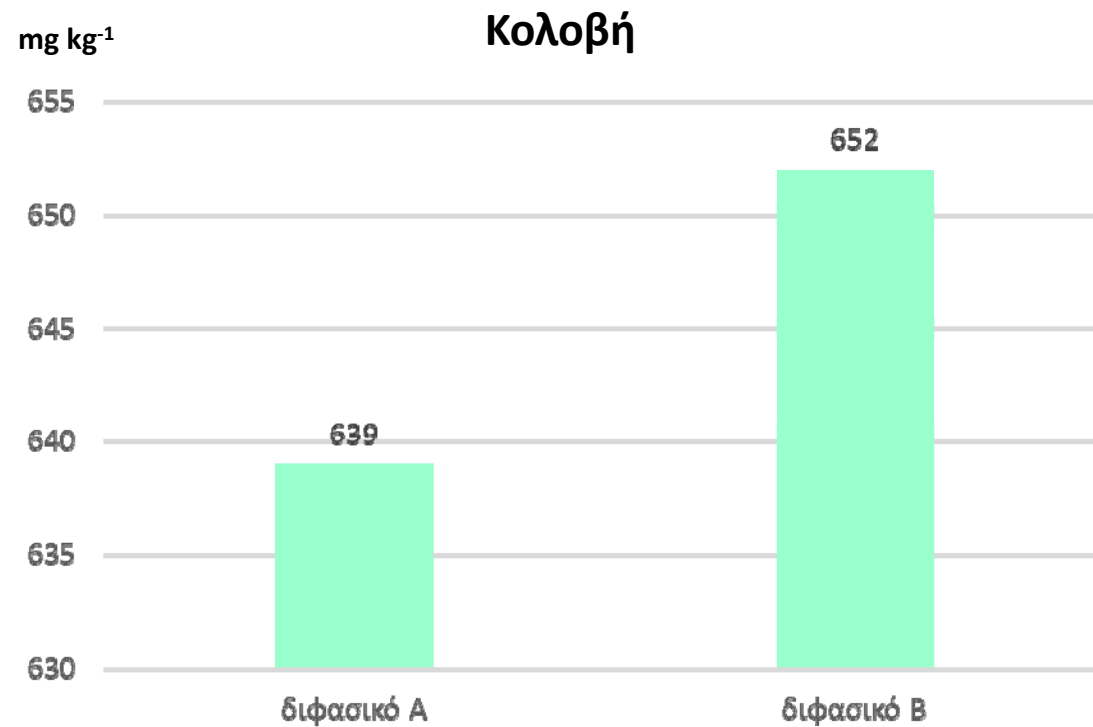
Λέσβος



ΠΑΡΑΓΩΓΗ – Διαφορετικά Ελαιοτριβεία

Ίδιος Παραγωγός
Ίδιο Χωράφι
Ίδια Ποικιλία
Διαφορετικά Διφασικά

Λέσβος



Συμπεράσματα

- Τα πειράματα σε διφασικά και τριφασικά ελαιοτριβεία έδειξαν πως με την προσθήκη νερού ελαττώνεται η συγκέντρωση των βιοδραστικών συστατικών στο παραγόμενο ελαιόλαδο, ενώ αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των παραπροϊόντων
- Τα παραπάνω αποτελέσματα δεν επηρεάζουν τη συγκέντρωση των βιοδραστικών για τον Ισχυρισμό Υγείας σε τριφασικά ελαιοτριβεία
- Τα ελαιόλαδα που προέρχονται από διφασικά ελαιοτριβεία εμφάνισαν πλουσιότερο βιοδραστικό περιεχόμενο σε σύγκριση με εκείνα των τριφασικών
- Παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις των βιοδραστικών ανάλογα με την ποικιλία, αλλά και σε σχέση με την ωρίμανση του καρπού
- Η άρδευση ή όχι της καλλιέργειας με κατσίγαρο διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο βιοδραστικό προφίλ