

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ NMR

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ ΤΟΥ ΓΕΝΙΚΟΥ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ

ΔΙΑΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΠΟΙΚΙΛΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΧΗΣ
ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΑΡΘΕΝΩΝ
ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ ΜΕ ΤΟ NMR ΧΗΜΙΚΟ ΑΠΟΤΥΠΩΜΑ
ΚΑΙ ΤΙΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
ΔΙΑΚΡΙΤΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΔΕΝΔΡΩΝ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗΣ

ΑΓΙΟΜΥΡΓΙΑΝΑΚΗ ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΦΩΤΗΣ ΝΤΑΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2008

UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
LABORATORY OF NMR SPECTROSCOPY

MASTER THESIS

GEOGRAPHICAL AND BOTANICAL
CLASSIFICATION OF GREEK VIRGIN OLIVE OILS
USING THE NMR FINGERPRINTING AND THE
STATISTICAL METHODS OF DISCRIMINANT
ANALYSIS AND CLASSIFICATION TREES

AGIOMYRGIANAKI ALEXANDRA

SUPERVISOR: PHOTIS DAIS

HERAKLION 2008

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	i
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	iv
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	vii
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	x
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	xi
ABSTRACT	xii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ.....	1
1.2 ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΕΣ ΣΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ.....	2
1.3 ΕΛΑΙΟΛΑΔΑ ΠΟΠ ΚΑΙ ΠΓΕ	7
1.4 ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ.....	9
1.5 ΒΟΤΑΝΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	20
2.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....	20
2.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ	20
2.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟΥ.....	20
2.4 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΤΟΥ ΠΟΛΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ.....	21
2.5 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΑΡΘΕΝΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ	21
2.6 ΦΑΣΜΑΤΑ NMR	22
2.6.1 ΦΑΣΜΑΤΑ ¹ H NMR	22
2.6.2 ΦΑΣΜΑΤΑ ³¹ P NMR.....	23
Φάσματα άπολου τμήματος του ελαιολάδου.....	23
Φάσματα πολικού τμήματος του ελαιολάδου.....	25
2.7 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΦΩΣΦΥΤΙΛΙΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΜΟΝΟ-, ΔΙΓΛΥΚΕΡΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΩΝ	28
2.7.1 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΓΛΥΚΕΡΙΔΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ³¹ P-NMR.....	29
2.7.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΤΕΡΟΛΩΝ ΜΕ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ³¹ P NMR	30

2.7.3 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΩΝ ΜΕ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ^{31}P NMR	30
2.8 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΠΑΡΘΕΝΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΜΕ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ^1H NMR	31
2.8.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ	31
2.8.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΡΙΘΜΟΥ ΙΩΔΙΟΥ	34
2.9 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΡΙΤΟΤΗΤΑΣ (DISCRIMINANT ANALYSIS, DA)	35
Εισαγωγή	35
Το μοντέλο της ανάλυσης διάκρισης.....	35
Προϋποθέσεις για την επιτυχή εφαρμογή της DA.....	36
Σημαντικότητα των συναρτήσεων διάκρισης.....	37
Εγκυρότητα ή εξακρίβωση (validation) του μοντέλου ταξινόμησης	39
Ταξινόμηση των δειγμάτων	40
2.10 ΔΥΑΔΙΚΑ ΔΕΝΔΡΑ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗΣ (CLASSIFICATION BINARY TREES, CBTS)	41
Γενικά.....	41
Βασικές αρχές της μεθόδου ΔΤ	43
Κατασκευή ή ανάπτυξη του δένδρου	44
Μείωση του μεγέθους (κλάδεμα) δένδρου (tree pruning)	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	48
3.1 ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ	48
3.1.1 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ	48
Προσδιορισμός του φαινολικού περιεχομένου των παρθένων ελαιολάδων με τη φασματοσκοπία ^{31}P NMR	48
Προσδιορισμός διγλυκεριδίων, στερολών και οξύτητας με τη φασματοσκοπία ^{31}P NMR.....	57
Προσδιορισμός λιπαρών οξέων και αριθμού ιωδίου με τη φασματοσκοπία ^1H NMR	63
3.1.2 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ.....	70

3.2 ΒΟΤΑΝΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ.....	82
3.2.1 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ.....	86
Προσδιορισμός του φαινολικού περιεχομένου των παρθένων ελαιολάδων με τη φασματοσκοπία ^{31}P NMR.....	86
Προσδιορισμός διγλυκεριδίων, στερολών και οξύτητας με τη φασματοσκοπία ^{31}P NMR.....	96
Προσδιορισμός λιπαρών οξέων και αριθμού ιωδίου με τη φασματοσκοπία ^1H NMR.....	103
3.2.2 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΒΟΤΑΝΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ.....	111
3.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	128
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	131

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Χημικές δομές των απλών φαινολών, λιγνάνων και φλαβονοειδών ενώσεων.	4
Σχήμα 1.2: Ενζυματική υδρόλυση της ελευρωπαΐνης (R=R ₁), του λιγκστροσιδίου (R=R ₂) και του ελενολικού οξέος (R=H)	5
Σχήμα 1.3: Διάγραμμα PCA ιταλικών έξτρα παρθένων ελαιολάδων από διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές που καθορίστηκε από τις δυο πρώτες κύριες συνιστώσες.	11
Σχήμα 1.4: Διάγραμμα LDA ιταλικών έξτρα παρθένων ελαιολάδων από διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές (PU: Puglia, LI: Liguria, SI: Sicily) της χρονιάς 1996.	12
Σχήμα 1.5: Διάγραμμα LDA ιταλικών έξτρα παρθένων ελαιολάδων από διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές (TUAR: Arezzo-Tuscany, TUS: Seggiano-Tuscany, TUA: Lucca-Tuscany, LA: Lazio, GA: Lake Garda) της χρονιάς 1998.	13
Σχήμα 1.6: Δενδροδιάγραμμα ελαιολάδων βασισμένο στη συγκέντρωση των λιπαρών οξέων, των στερολών και των τριακυλογλυκερολών (GC).	15
Σχήμα 1.7: Δενδροδιάγραμμα ελαιολάδων βασισμένο στην ολοκλήρωση κορυφών σε φάσματα ¹³ C NMR.	15
Σχήμα 1.8: Διάγραμμα των συναρτήσεων ταξινόμησης ιταλικών ελαιολάδων με τη γραμμική ανάλυση διακριτότητας	18
Σχήμα 1.9: Τρισδιάστατο διάγραμμα των συναρτήσεων ταξινόμησης ιταλικών ελαιολάδων με τη γραμμική ανάλυση διακριτότητας.	18
Σχήμα 2.1: Φάσμα ¹ H NMR δείγματος εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου	23
Σχήμα 2.2: Φάσμα ³¹ P NMR δείγματος εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου. Η κυκλοεξανόλη είναι το εσωτερικό πρότυπο	24
Σχήμα 2.3: Χημική δομή του μασλινικού οξέος.	25
Σχήμα 2.4 : Φάσμα ³¹ P NMR πολυφαινολών δείγματος εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου – Αλειφατική περιοχή	26
Σχήμα 2.5 : Φάσμα ³¹ P NMR πολυφαινολών δείγματος εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου – Αρωματική περιοχή	27
Σχήμα 2.6 Χημικοί τύποι των κυριότερων λιπαρών οξέων του παρθένου ελαιολάδου.	31
Σχήμα 2.7: Παράδειγμα δέντρου ταξινόμησης	42
Σχήμα 2.8: Ανάπτυξη ενός δένδρου ταξινόμησης	46

Σχήμα 3.1.1: Μέσες τιμές των πολυφαινολών (εκτός της συνολικής υδροξυτυροσόλης και συνολικής τυροσόλης), 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης, από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, 5 ελαιοκομικών περιόδων	54
Σχήμα 3.1.2: Μέσες τιμές των πολυφαινολών (συνολική υδροξυτυροσόλη και συνολική τυροσόλη), 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης, από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, 5 ελαιοκομικών περιόδων	55
Σχήμα 3.1.3: Μέσες τιμές διγλυκεριδίων, λόγου D, στερολών και οξύτητας 131 έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης, από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, 5 ελαιοκομικών περιόδων	62
Σχήμα 3.1.4: Μέσες τιμές των λιπαρών οξέων 131 έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης, από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, 5 ελαιοκομικών περιόδων	68
Σχήμα 3.1.5: Μέσες τιμές του αριθμού ιωδίου 131 έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης, από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, 5 ελαιοκομικών περιόδων	69
Σχήμα 3.1.7: Διάγραμμα των συναρτήσεων διάκρισης CDA-1 και CDA-2 για τη γεωγραφική ταξινόμηση 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων	73
Σχήμα 3.1.8: Διάγραμμα τριών συναρτήσεων διάκρισης CDA-1, CDA-2 και CDA-3 για τη γεωγραφική ταξινόμηση 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, 5 ελαιοκομικών περιόδων	76
Σχήμα 3.1.9: Λεπτομέρεια του διαγράμματος 3.1.8 στην περιοχή των έξτρα παρθένων ελαιολάδων από την Κρήτη	77
Σχήμα 3.1.10: Δέντρο ταξινόμησης 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης από έξι τοποθεσίες και 5 ελαιοκομικών περιόδων. Τα αγγλικά γράμματα στους κανόνες θραύσης, αντιστοιχούν στις μεταβλητές του πίνακα 3.1.7	80
Σχήμα 3.2.1: Μέσες τιμές των πολυφαινολών (εκτός της συνολικής υδροξυτυροσόλης και συνολικής τυροσόλης), 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων	94
Σχήμα 3.2.2: Μέσες τιμές των πολυφαινολών συνολική υδροξυτυροσόλη και συνολική τυροσόλη, 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων	95

Σχήμα 3.2.3: Μέσες τιμές διγλυκεριδίων, λόγου D , στερολών και οξύτητας 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων.....	102
Σχήμα 3.2.4: Μέσες τιμές των λιπαρών οξέων 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων.....	109
Σχήμα 3.2.5: Μέσες τιμές του αριθμού ιωδίου 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων.....	110
Σχήμα 3.2.6: Διάγραμμα των συναρτήσεων διάκρισης CDA-1, CDA-2 και CDA-3 για τη βοτανική ταξινόμηση 173 έξτρα παρθένων ελαιολάδων. Στην ανάλυση δε λαμβάνεται υπόψη η ελαιοκομική περίοδος	117
Σχήμα 3.2.7: Λεπτομέρεια του διαγράμματος 3.2.6. Η αντιστοιχία συμβόλων-ποικιλιών παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2.6.....	118
Σχήμα 3.2.8: Διάγραμμα των συναρτήσεων διάκρισης CDA-1, CDA-2 και CDA-3 για τη βοτανική ταξινόμηση 173 έξτρα παρθένων ελαιολάδων. Στην ανάλυση λαμβάνεται υπόψη η ελαιοκομική περίοδος (τα σύμβολα είναι τα ίδια με εκείνα του σχήματος 3.2.6)	123
Σχήμα 3.2.9: Λεπτομέρεια του διαγράμματος 3.2.8. Η αντιστοιχία συμβόλων-ποικιλιών παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2.6.....	124
Σχήμα 3.2.9: ΔT για τη βοτανική ταξινόμηση 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων από 8 ποικιλίες.....	126

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Ελαιόλαδα ΠΟΠ και ΠΓΕ.....	8
Πίνακας 2.1 Χημική μετατόπιση και ανάθεση των κύριων κορυφών του φάσματος ¹ H NMR εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου	32
Πίνακας 3.1.1: Περιεκτικότητα (μmol/100 g) πολυφαινολών 131 δειγμάτων παρθένων ελαιολάδων, ποικιλίας κορωνέικης, από 6 περιοχές της Ελλάδας και πέντε καλλιεργητικών περιόδων. Ο προσδιορισμός έγινε με τη φασματοσκοπία ³¹ P NMR ...	49
Πίνακας 3.1.2: Μέσες τιμές (μmol/100g) και αποκλίσεις (σε παρένθεση) των πολυφαινολών του πίνακα 3.1.1	53
Πίνακας 3.1.3: Περιεκτικότητα (g/100 g) 1,3-διγλυκεριδίων (1,3-DGs), 1,2-διγλυκεριδίων (1,2-DGs), ολικών διγλυκεριδίων (TDGs), λόγου <i>D</i> (1,2-DGs/TDGs), ολικών ελεύθερων στερολών (mg/0.1 g) και οξύτητας (g ελαϊκού οξέος/100g ελαιολάδου) 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, πέντε ελαιοκομικών περιόδων. Ο προσδιορισμός έγινε με τη φασματοσκοπία ³¹ P NMR	57
Πίνακας 3.1.4: Μέσες τιμές (g/100 g) και αποκλίσεις (σε παρένθεση) των συστατικών του πίνακα 3.1.3.....	61
Πίνακας 3.1.5: Περιεκτικότητα (g/100 g) λιπαρών οξέων και αριθμού Ιωδίου (g Ιωδίου/100 g ελαιολάδου) 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης, από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, 5 ελαιοκομικών περιόδων. Ο προσδιορισμός έγινε με τη φασματοσκοπία ³¹ P NMR	64
Πίνακας 3.1.6: Μέσες τιμές (g/100 g) και αποκλίσεις (σε παρένθεση) των συστατικών του πίνακα 3.1.5.....	67
Πίνακας 3.1.7: Σημαντικές μεταβλητές της CDA για την ταξινόμηση 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης στις τρεις περιοχές προέλευσης (Κρήτη, Πελοπόννησο, Ζάκυνθο).....	71
Πίνακας 3.1.8: Πίνακας ταξινόμησης των 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων στις τρεις περιοχές προέλευσης.	72

Πίνακας 3.1.9: Σημαντικές μεταβλητές της CDA για την ταξινόμηση 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης στις έξι τοποθεσίες προέλευσης (Χανιά, Ηράκλειο, Σητεία, Λακωνία, Μεσσηνία, Ζάκυνθο).....	74
Πίνακας 3.1.10: Πίνακας ταξινόμησης των 131 δειγμάτων ελαιολάδου για τις έξι διαφορετικές τοποθεσίες προέλευσης.....	74
Πίνακας 3.1.11: Πίνακας ταξινόμησης 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης από 6 τοποθεσίες της Ελλάδας, 5 ελαιοκομικών περιόδων	78
Πίνακας 3.1.12: Ενώσεις που συμμετέχουν στην κατασκευή του δέντρου ταξινόμησης (Γεωγραφική προέλευση)	79
Πίνακας 3.2.1: Ταυτότητα 173 έξτρα παρθένων ελαιολάδων από διαφορετικές ποικιλίες, διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων.....	82
Πίνακας 3.2.2: Περιεκτικότητα ($\mu\text{mol}/100 \text{ g}$) πολυφαινόλων 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών ελιάς από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, τεσσάρων ελαιοκομικών περιόδων.....	87
Πίνακας 3.2.3: Μέσες τιμές ($\mu\text{mol}/100 \text{ g}$) και αποκλίσεις (σε παρένθεση) των πολυφαινόλων του πίνακα 3.2.2.	92
Πίνακας 3.2.4: Περιεκτικότητα ($\text{g}/100 \text{ g}$) 1,3-διγλυκεριδίων (1,3-DGs), 1,2-διγλυκεριδίων (1,2-DGs), ολικών διγλυκεριδίων (TDGs), λόγου D (1,2-DGs/TDGs), ολικών ελεύθερων στερολών ($\text{mg}/0.1 \text{ g}$) και οξύτητας (g ελαϊκού οξέος/ 100 g ελαιολάδου) 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων.....	97
Πίνακας 3.2.5: Μέσες τιμές ($\text{g}/100 \text{ g}$) και αποκλίσεις (σε παρένθεση) των συστατικών του πίνακα 3.2.4.....	101
Πίνακας 3.2.6: Περιεκτικότητα ($\text{g}/100 \text{ g}$) λιπαρών οξέων και αριθμού Ιωδίου (g Ιωδίου/ 100 g ελαιολάδου) 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων	104
Πίνακας 3.2.7: Μέσες τιμές ($\text{g}/100 \text{ g}$) και αποκλίσεις (σε παρένθεση) των συστατικών του πίνακα 3.2.6.....	108
Πίνακας 3.2.8: Οι σημαντικότερες μεταβλητές στη CDA για τη γεωγραφική ταξινόμηση 173 ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από 5 περιοχές της Ελλάδας (Κρήτη, Πελοπόννησος, Ζάκυνθος, Μακεδονία, Λέσβος), 4 ελαιοκομικών περιόδων	112

Πίνακας 3.2.9: Πίνακας ταξινόμησης 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από 5 περιοχές της Ελλάδας (Κρήτη, Πελοπόννησος, Ζάκυνθος, Μακεδονία, Λέσβος), 4 ελαιοκομικών περιόδων	113
Πίνακας 3.2.10: Οι πιο σημαντικές μεταβλητές στη CDA για τη γεωγραφική ταξινόμηση 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από 9 τοποθεσίες της Ελλάδας (Χανιά, Ηράκλειο, Σητεία, Ρέθυμνο, Μεσσηνία, Λακωνία, Χαλκιδική, Ζάκυνθος, Λέσβος), 4 ελαιοκομικών περιόδων	113
Πίνακας 3.2.11: Πίνακας ταξινόμησης 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από 9 τοποθεσίες της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων ..	114
Πίνακας 3.2.12: Οι πιο σημαντικές μεταβλητές που χρησιμοποιήθηκαν στη CDA	115
Πίνακας 3.2.13: Πίνακας ταξινόμησης των 173 δειγμάτων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων	115
Πίνακας 2.3.14: Πίνακας ταξινόμησης 173 δειγμάτων έξτρα παρθένου ελαιολάδου διαφορετικών ποικιλιών από 9 τοποθεσίες της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων ..	120
Πίνακας 2.3.14 (Συνέχεια)	121
Πίνακας 3.2.13: Ενώσεις που συμμετέχουν στην κατασκευή του δέντρου ταξινόμησης (βοτανική προέλευση).....	125

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα Καθηγητή κ. Φώτη Νταή για την ανάθεση αυτής της εργασίας. Χωρίς τη συνεχή παρακολούθηση, ενθάρρυνση και επιστημονική καθοδήγησή του δε θα μπορούσαν να ξεπεραστούν οι δυσκολίες που παρουσιάστηκαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής του μεταπτυχιακού μου διπλώματος.

Ευχαριστώ τον καθηγητή κ. Πάνο Πετράκη από το Ινστιτούτο Δασικών Ερευνών της Αθήνας για την πολύτιμη βοήθειά του και την άψογη συνεργασία σχετικά με τις στατιστικές μεθόδους.

Ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον καθηγητή κ. Φώτη Νταή, τον Αναπληρωτή καθηγητή κ. Γιώργο Φρουδάκη και τον Επίκουρο καθηγητή κ. Απόστολο Σπύρο, που δέχτηκαν να κρίνουν την παρούσα εργασία

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Απόστολο Σπύρο για τη διδασκαλία χρήσης του φασματογράφου NMR και για τις συμβουλές του σε τεχνικά ζητήματα.

Ακόμη, ευχαριστώ το τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης που με δέχτηκε στο Γενικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα, καθώς και για την υλικοτεχνική δομή που μου παρείχε.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω τα τωρινά και παλαιότερα μέλη του εργαστηρίου NMR Δρ. Γεωργία Φραγκάκη, Δρ. Μανώλη Χατζάκη και Γιώργο Νταγκουνάκη για τη βοήθεια, τις συμβουλές αλλά και για όλες τις όμορφες στιγμές εντός και εκτός του εργαστηρίου. Ακόμη ευχαριστώ τους μεταπτυχιακούς αλλά και τους προπτυχιακούς φοιτητές του τμήματος Χημείας για τη δημιουργία ευχάριστου κλίματος.

Ευχαριστώ βαθύτατα την οικογένειά μου, που είναι δίπλα μου σε κάθε βήμα, για την οικονομική και ηθική υποστήριξη αλλά κυρίως για την υπομονή που έδειξαν όλο αυτόν τον καιρό.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους: Ευαγγελία, Χριστίνα, Εύη, Μαρία, Γιώργο, Παναγιώτη, Νίκο, Στέλιο για αυτά που πέρασαν αλλά και για όλα εκείνα που θα έρθουν.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένας συνδυασμός φασματοσκοπίας ^1H και ^{31}P NMR και στατιστικών μεθόδων για τη γεωγραφική και βοτανική ταξινόμηση ελληνικών έξτρα παρθένων ελαιολάδων. Αρχικά προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε διγλυκερίδια, ολικές ελεύθερες στερόλες, ελεύθερα οξέα, πολυφαινόλες, λιπαρά οξέα και ο αριθμός ιωδίου. Στη συνέχεια έγινε γεωγραφική ταξινόμηση 131 εξαιρετικά παρθένων ελαιολάδων που προέρχονταν από μια ποικιλία (κορωνέικη) και από διάφορες περιοχές της Κρήτης, της Πελοποννήσου και της Ζακύνθου. Πιο συγκεκριμένα, τα ελαιόλαδα προήλθαν από τη Σητεία, το Ηράκλειο, τα Χανιά, τη Λακωνία, τη Μεσσηνία και τη Ζάκυνθο και ήταν 5 ελαιοκομικών περιόδων (2001-2005). Η ταξινόμηση έγινε με τις στατιστικές μεθόδους της ανάλυσης διακριτότητας και δένδρων ταξινόμησης. Το ποσοστό σωστής ταξινόμησης έφθασε το 87% για τις τρεις ευρύτερες περιοχές προέλευσης (Κρήτη, Πελοπόννησος, Ζάκυνθος) και το 74% για τις έξι τοποθεσίες (Χανιά, Ηράκλειο, Σητεία, Λακωνία, Μεσσηνία, Ζάκυνθος). Όταν στην ανάλυση συμπεριλήφθηκε η ελαιοκομική περίοδος, το ποσοστό σωστής ταξινόμησης έφθασε το 92%.

Στη συνέχεια έγινε βοτανική και γεωγραφική ταξινόμηση 173 δειγμάτων που προέρχονταν από 8 διαφορετικές ποικιλίες (κορωνέικη, τσουνάτη, κολοβή, αδραμυτινή, κουτσουρολιά, μαυρολιά, πρασινολιά και μια τοπική ποικιλία της Χαλκιδικής) και από διάφορες περιοχές της Κρήτης (Σητεία, Ηράκλειο, Χανιά), της Ζακύνθου, της Πελοποννήσου (Λακωνία, Μεσσηνία), της Λέσβου και της Χαλκιδικής. Τα ελαιόλαδα ήταν 4 ελαιοκομικών περιόδων (2002-2005). Χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες στατιστικές μέθοδοι όπως στη γεωγραφική ταξινόμηση προηγουμένως. Το ποσοστό σωστής ταξινόμησης ήταν 77% για τις 5 περιοχές πρέλευσης (Κρήτη, Πελοπόννησος, Ζάκυνθος, Λέσβος, Μακεδονία), 75% για τις 9 τοποθεσίες προέλευσης (Χανιά, Ηράκλειο, Σητεία, Ρέθυμνο, Χαλκιδική, Ζάκυνθος, Λέσβος, Λακωνία, Μεσσηνία), 84% για τις 8 διαφορετικές ποικιλίες προέλευσης, ενώ όταν στην ανάλυση συμπεριλήφθηκε η ελαιοκομική περίοδος το ποσοστό σωστής ταξινόμησης έφθασε το 80%.

ABSTRACT

In the present study a combination of ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy and statistical methods was used for the geographical and botanical classification of greek extra virgin olive oils. For the geographical classification, 131 samples of extra virgin olive oils, extracted from one olive cultivar (koroneiki), were used. The olive oils originated from three regions (Crete, Peloponnesus, Zakynthos) and collected in five consecutive harvesting periods (2001-2005). All samples were chemically analyzed by means of ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy and characterized according to their content in fatty acids, phenolic compounds, diacylglycerols, total free sterols, free acidity, and iodine number. Classification of the regions and the sites of origin were achieved upon application of canonical discriminant analysis (CDA) and Classification Binary Trees (CBTs) on the compositional data (variables). The overall correct classification of the samples is 87% for the three regions, 74% for the six sites of origin (Chania, Heraklion, Siteia, Lakonia, Messinia, Zakynthos) and 92% (for the six sites of origin) with inclusion of the harvesting period in the analysis.

Hundred-seventy-three virgin olive oil samples were extracted from eight olive cultivars (koroneiki, tsunati, adramitiani, kolovi, prasinolia, maurolia, koutsourolia and a local variety of Chalkidiki) originated from various regions of Greece (Crete, Peloponnesus, Zakynthos, Lesvos and Chalkidiki) and collected in four consecutive harvesting periods (2002-2005) All samples were chemically analyzed as previously by means of ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy. Classification of cultivars and the sites of origin were achieved upon application of canonical discriminant analysis (CDA) and Classification Binary Trees (CBTs) on the compositional data (variables). The overall correct classification of the samples is 77% for the five geographic regions, and 75% for the nine local sites (Sitia, Heraklion, Chania, Rethymnon, Laconia, Messinia, Chalkidiki, Lesvos, and Zakynthos). Classification in accordance to cultivars is much better (84%), whereas the classification efficiency of CDA, in terms of groups formed by the inclusion of the harvesting year, is also high (80%).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

Το ελαιόλαδο είναι ένα εμπορικό προϊόν με μεγάλη θρεπτική και θεραπευτική αξία. Αποτελεί το βασικό συστατικό της μεσογειακής διατροφής και προέρχεται εξ ολοκλήρου από τους καρπούς του ελαιόδεντρου. Είναι γνωστό για τα εξαιρετικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του (άρωμα, γεύση), καθώς και για τις αντιοξειδωτικές του ιδιότητες. Σε σχέση με τα υπόλοιπα φυτικά έλαια, η παραγωγή του έξτρα παρθένου ελαιόλαδου αντιστοιχεί σε ένα μικρό ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής, της τάξης 2-2,5%. Η οικονομική του όμως σπουδαιότητα, έναντι άλλων φυτικών ελαίων όπως σογιέλαιο, ηλιέλαιο, οφείλεται στα εξαιρετικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του, καθώς επίσης και στην θρεπτική και θεραπευτική αξία του¹, όπως προαναφέρθηκε. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο θεωρείται σαν «φυσικός χυμός φρούτου» από τη στιγμή που παράγεται από την κατεργασία της ελιάς μόνο με φυσικούς τρόπους (άλεσμα, πολτοποίηση, φυγοκέντριση, φιλτράρισμα)².

Η υψηλή θρεπτική αξία του έξτρα παρθένου ελαιόλαδου αποδίδεται στη χημική του σύνθεση, η οποία περιλαμβάνει κυρίως τριγλυκερίδια, διγλυκερίδια και ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα οποία αποτελούν το σαπωνοποιήσιμο κλάσμα, και σε μικρότερες ποσότητες τριτερπενικά οξέα, φωσφολιπίδια, ανθοκυάνες, στερόλες, φαινόλες, ανώτερες αλκοόλες και τοκοφερόλες, τα οποία ανήκουν στο μη σαπωνοποιήσιμο κλάσμα. Μερικές από τις ουσίες του μη σαπωνοποιήσιμου κλάσματος έχουν πολύτιμες βιολογικές λειτουργίες, αν και δεν αντιπροσωπεύουν μια σημαντική αναλογία από ποσοτική άποψη (αποτελούν το 0,5-2%)³. Ιδιαίτερη σημασία για την αξία του ελαιόλαδου, ως πηγή λιπαρών οξέων αποδίδεται στην παρουσία των μονοακόρεστων ελεύθερων λιπαρών οξέων (ελαϊκό οξύ) και των φαινολικών ενώσεων, οι οποίες θεωρούνται υπεύθυνες για την αντιοξειδωτική του δράση.

1.2 ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΕΣ ΣΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

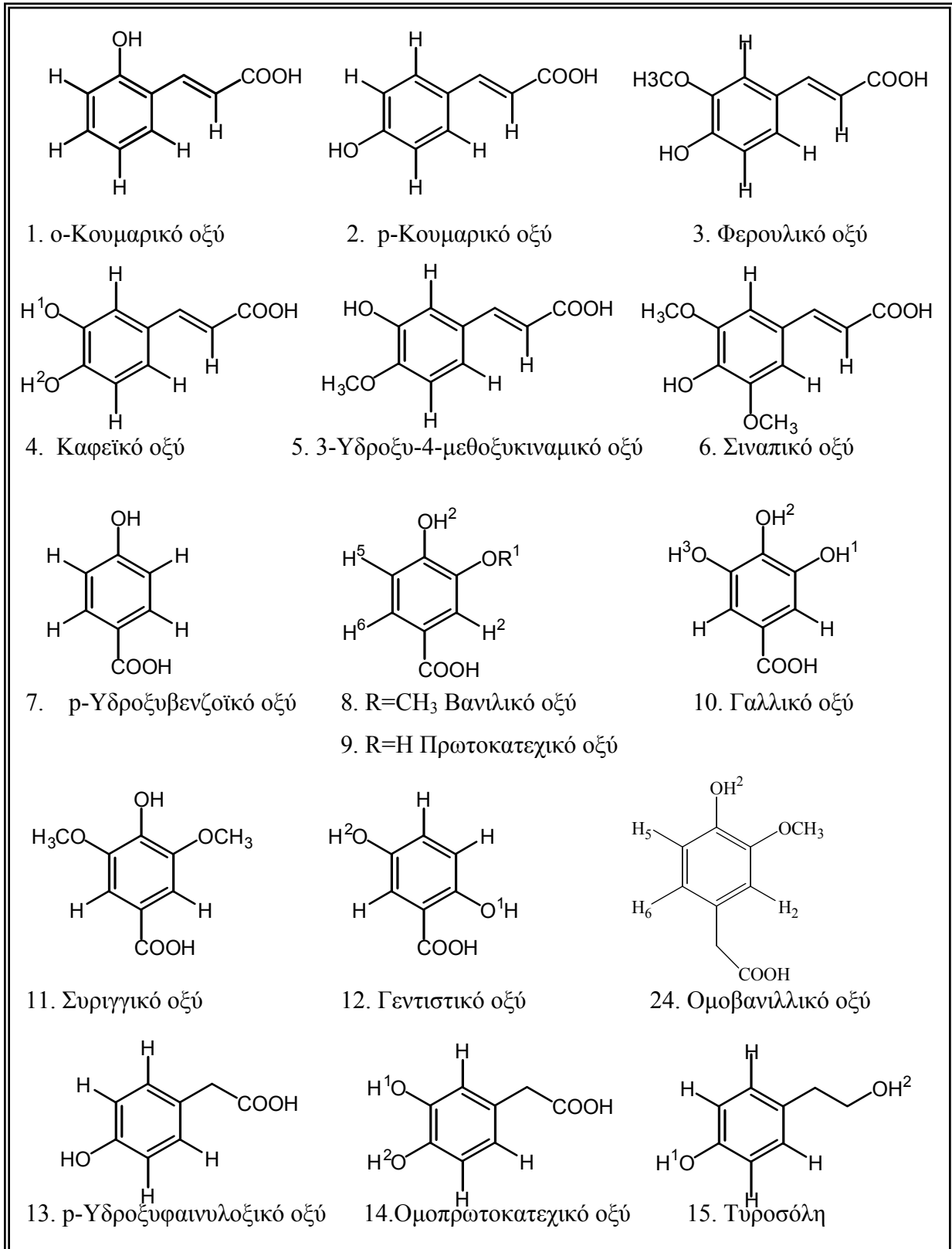
Φαινολικές ονομάζονται οι ενώσεις που περιέχουν τουλάχιστον ένα βενζολικό δακτύλιο και ένα ή περισσότερα υδροξύλια στο βενζολικό δακτύλιο. Μπορεί να είναι απλές φαινόλες, φαινολικά οξέα ή φαινολικές ενώσεις.

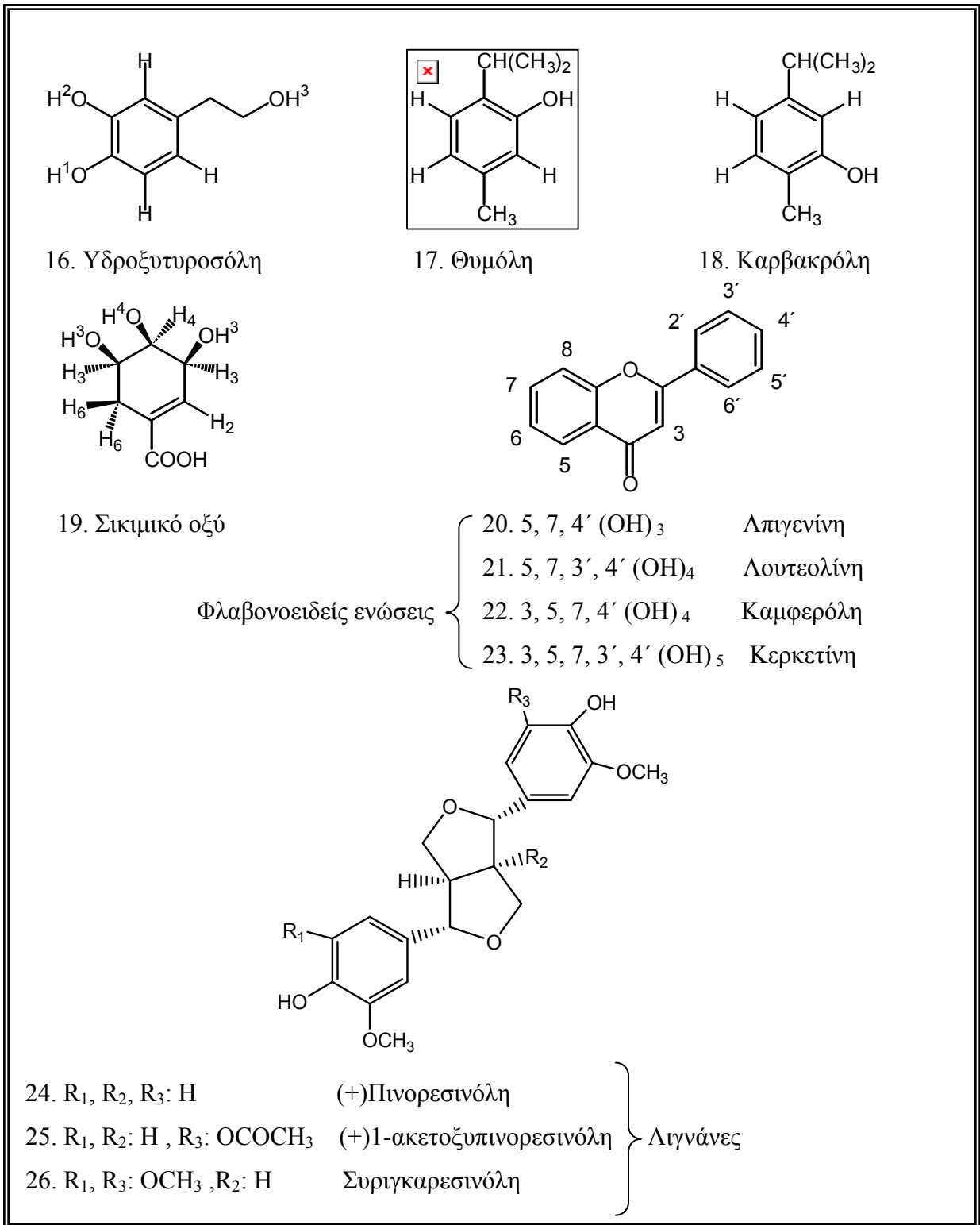
Οι απλές φαινόλες είναι άχρωμες στερεές ενώσεις όταν είναι καθαρές, αλλά συνήθως οξειδώνονται και αποκτούν σκούρο χρώμα όταν εκτίθενται στον αέρα. Η ιδιότητά τους να διαλύονται στο νερό αυξάνεται ανάλογα με τον αριθμό των φαινολικών υδροξυλικών ομάδων που έχουν στο μόριό τους, αλλά η διαλυτότητά τους σε πολικούς οργανικούς διαλύτες είναι μεγαλύτερη.

Οι φαινόλες, ως πολικές ενώσεις, είναι κατά κανόνα υδατοδιαλυτές, ελάχιστα λιποδιαλυτές και παρουσιάζουν έντονη αντιοξειδωτική δράση. Λόγω της αντιοξειδωτικής τους δράσης συμβάλλουν στην παρεμπόδιση ή την επιβράδυνση της οξείδωσης των ελαίων. Η εισαγωγή δεύτερης ή τρίτης φαινολικής υδροξυλικής ομάδας στο μόριό τους, αυξάνει σε ανάλογο βαθμό την αντιοξειδωτική τους δράση. Στο ελαιόλαδο απαντούν φαινολικές ενώσεις οι οποίες προέρχονται από τον ελαιόκαρπο, αλλά σε μικρό βαθμό και από τα φύλλα της ελιάς που πιθανόν να μην έχουν απομακρυνθεί στο αποφυλλωτήριο του ελαιουργείου και αλέθονται μαζί με τον καρπό⁴.

Οι πολυφαινόλες στο παρθένο ελαιόλαδο διακρίνονται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες: τις απλές φαινόλες, τις φλαβονοειδείς ενώσεις, τις λιγνάνες και τις σκεοϊριδοειδείς ενώσεις⁵. Οι κυριότερες από τις απλές φαινόλες που απαντούν στο ελαιόλαδο σε ελεύθερη και δεσμευμένη μορφή είναι η τυροσόλη και η υδροξυτυροσόλη. Η τελευταία, η οποία είναι δομικό συστατικό της ελευρωπαΐνης, παρουσιάζει μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση *in vitro* και *in vivo* από τα πρόσθετα συνθετικά αντιοξειδωτικά BHA (βουτυλο-υδροξυ-ανιθόλη) και BHT (βουτυλο-υδροξυ-τολουόλιο)^{6,7}. Άλλες πολυφαινόλες στο ελαιόλαδο είναι τα παράγωγα του κινναμικού οξέος (ο-κουμαρικό οξύ, p-κουμαρικό οξύ, φερουλικό οξύ, καφεϊκό οξύ, σιναπικό οξύ, 3-υδροξυ-4-μεθοξυκινναμικό οξύ), τα παράγωγα του βενζοϊκού οξέος (p-υδροξυβενζοϊκό οξύ, βανιλλικό οξύ, πρωτοκατεχικό οξύ, γαλλικό οξύ, συριγγικό οξύ, γεντιστικό οξύ), το σικιμικό οξύ, παράγωγα του φαινυλοξικού οξέος (p-υδροξυφαινυλοξικό οξύ, ομοβανιλλικό οξύ, ομοπρωτοκατεχικό οξύ), τα μονοτερπένια θυμόλη, καρβακρόλη και οι

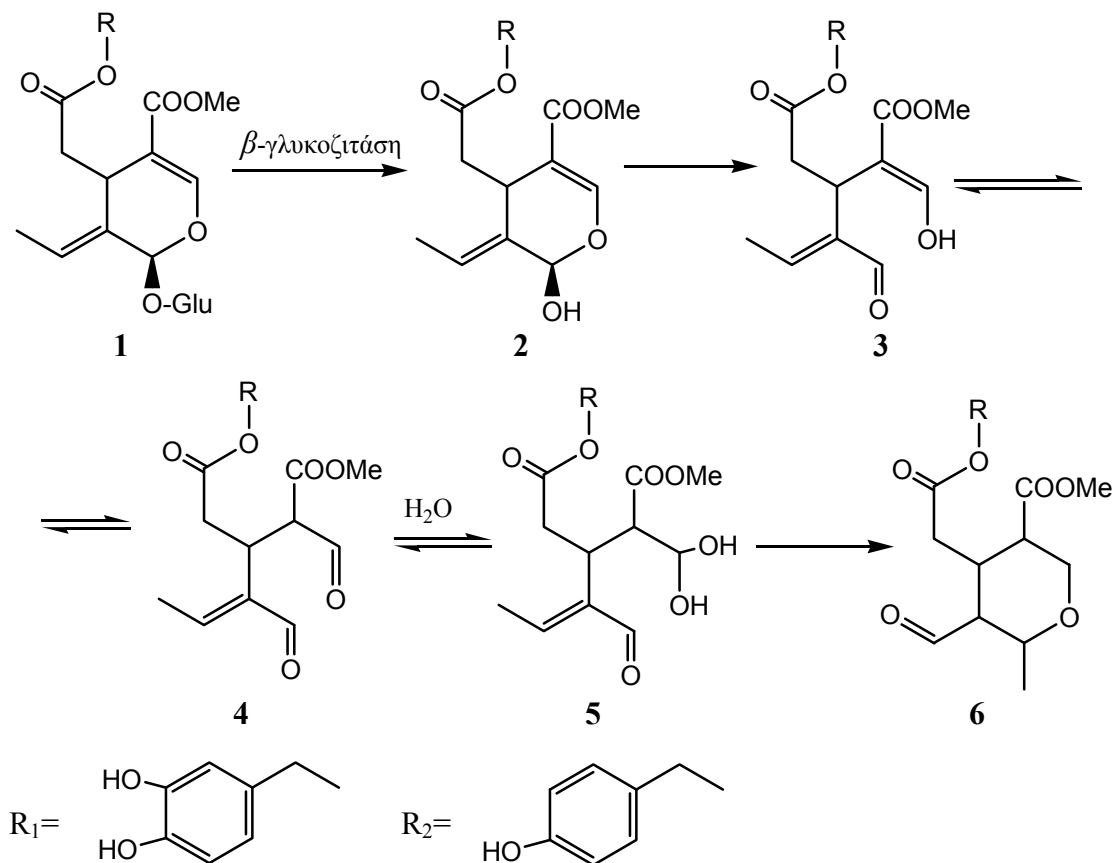
φλαβονόλες καμφαρόλη, και κερκετίνη. Οι χημικοί τύποι των απλών πολυφαινολών παρουσιάζονται στο σχήμα 1.1.





Σχήμα 1.1: Χημικές δομές των απλών φαινολών, λιγνάνων και φλαβονοειδών ενώσεων

Στις φλαβονοειδείς ενώσεις ανήκουν η απιγενίνη και η λουτεολίνη, στις λιγνάνες ανήκουν η πινορεσινόλη, 1-ακέτοξυπινορεσινόλη^{8,9} και η εσχάτως ανακαλυφθείσα⁵ συριγκαρεσινόλη (σχήμα 1.1). Στις σεκοϊριδοειδείς ενώσεις ανήκουν τα προϊόντα υδρόλυσης της ελευρωπαΐνης και λιγκστροσιδίου. Έχει διαπιστωθεί^{10,11} ότι οι σεκοϊριδοειδείς ενώσεις δεν παρουσιάζονται με τη γλυκοζιτική τους μορφή, λόγω ενζυμικής υδρόλυσης με το ένζυμο β-γλυκοζιτάση, το οποίο έχει ανιχνευτεί στον ελαιόκαρπο. Στο σχήμα 1.2 παρουσιάζονται τα στάδια της υδρόλυσης της ελευρωπαΐνης, του λιγκστροσιδίου και του ελενολικού οξέος από τη β-γλυκοζιτάση. Μετά από την απομάκρυνση της D-γλυκόζης (δομή 2, άγλυκο της ελευρωπαΐνης/λιγκστροσιδίου), ο ελενολικός δακτύλιος ανοίγει και προκύπτουν οι μορφές 3 – 6. Η δομή 4 απεικονίζει τη διαλδεϋδική μορφή, ενώ η δομή 6 την αλδεϋδική μορφή της ελευρωπαΐνης ή/και του λιγκστροσιδίου χωρίς την καρβοξυμέθυλο ομάδα.



Σχήμα 1.2: Ενζυματική υδρόλυση της ελευρωπαΐνης ($\text{R}=\text{R}_1$), του λιγκστροσιδίου ($\text{R}=\text{R}_2$) και του ελενολικού οξέος ($\text{R}=\text{H}$)

Η συγκέντρωση των πολυφαινολών, που απαντούν στο παρθένο ελαιόλαδο, εξαρτάται από την ποικιλία του ελαιοκάρπου, την αγροτική πρακτική, τους περιβαλλοντικούς παράγοντες, το βαθμό ωριμότητας του ελαιοκάρπου, τις συνθήκες διατήρησης του ελαιοκάρπου πριν από την επεξεργασία στο ελαιουργείο, τον τύπο του ελαιουργείου και τις συνθήκες (θερμοκρασία, ποσότητα νερού) που εφαρμόζονται στο ελαιουργείο. Η συνολική ποσότητα των πολυφαινολών μειώνεται κατά την αποθήκευση λόγω οξειδωτικών και υδρολυτικών διαδικασιών⁴.

Ελαιόλαδα που είχαν παραληφθεί με μηχανικά μέσα (εφαρμογή υδραυλικής πίεσης ή φυγοκέντρισης) παρουσίασαν μικρότερη αντοχή στην οξείδωση από ότι ελαιόλαδα που η παραλαβή τους είχε γίνει με χρήση διαλύτη, εξαιτίας της μεγαλύτερης περιεκτικότητας των τελευταίων σε ολικές φαινόλες⁴.

Η συνολική ποσότητα των πολυφαινολών έχει σχέση με τη σταθερότητα του ελαιολάδου στην οξείδωση (τάγγισμα) από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, η οποία σε μεγάλο βαθμό χαρακτηρίζει και την ποιότητά του^{12,13}. Οι πολυφαινόλες είναι φυσικά αντιοξειδωτικά και δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες στο ελαιόλαδο, συντελώντας έτσι στη σταθερότητα του. Εξέχουσα θέση έχουν οι φαινολικές ενώσεις με υδροξύλια στην όρθο- και πάρα- θέση του δακτυλίου τους επειδή εμφανίζουν περισσότερες δομές συντονισμού αυξάνοντας περαιτέρω τη σταθερότητά τους¹⁴. Μελέτες έχουν δείξει ότι οι πολυφαινόλες του ελαιολάδου σχετίζονται με την αυτοοξείδωση των λιπαρών οξέων και λιγότερο με την οξείδωση, η οποία προκαλείται μέσω δραστικών ενώσεων οξυγόνου^{15,16}.

Τα αντιοξειδωτικά του παρθένου ελαιολάδου ωφελούν το ανθρώπινο καρδιαγγειακό σύστημα. Ακόμη παρεμποδίζουν οξειδωτικά ένζυμα, τα οποία μπορεί να προκαλέσουν πολλούς τύπους καρκίνων. Πιο συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί¹⁷ ότι από η υδροξυτυροσόλη από μόνη της μειώνει το ενδεχόμενο στεφανιαίας νόσου και αρτηριοσκλήρυνσης. Επιπροσθέτως, η υδροξυτυροσόλη αναστέλλει τη λιποξυγενάση του αραχιδονικού οξέος και τη συσσώρευση αιμοπεταλίων (θρόμβωση)¹⁷. Πειράματα in vivo έδειξαν ότι η κατανάλωση ελαιολάδου μειώνει την κατανάλωση φαρμάκων για υπερτασικά άτομα¹⁸. Επίσης έχει αποδειχθεί in vivo^{7,19}, ότι οι πολυφαινόλες υδροξυτυροσόλη, ελευρωπαΐνη, καμφερόλη, και κερκετίνη, έχουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες σχετιζόμενες με καρδιαγγειακές παθήσεις και καρκίνο. Ακόμη βρέθηκε¹⁷ ότι η

υδροξυτυροσόλη και η ελευρωπαΐνη έχουν αντιμικροβιακή δραστηριότητα εναντίον μικροβίων που προκαλούν εντερικές και αναπνευστικές μολύνσεις του ανθρώπου.

Στο εργαστήριό μας έχουν γίνει πειράματα για τον ποιοτικό αλλά και ποσοτικό προσδιορισμό των πολυφαινόλων του ελαιολάδου με εφαρμογή μονοδιάστατης και δυσδιάστατης φασματοσκοπίας NMR. Επίσης έχει γίνει σύγκριση της περιεκτικότητας σε πολυφαινόλες εξαιρετικά παρθένων ελαιολάδων, ελαιολάδων κατώτερης ποιότητας (λαμπάντε, ραφιναρισμένο) και φουντουκέλαιων.

1.3 ΕΛΑΙΟΛΑΔΑ ΠΟΠ ΚΑΙ ΠΓΕ

Ελαιόλαδα από διαφορετικές χώρες ή από διαφορετικές περιοχές της ίδιας χώρας αναμένεται να έχουν διαφορετική ποιότητα και ιδιομορφίες. Αυτό εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η ποικιλία ελιάς, το περιβάλλον, το έδαφος και οι μέθοδοι καλλιέργειας της ελιάς (π.χ. πότισμα) και εξαγωγής του ελαιολάδου. Σε χώρες της Ευρωπαϊκής ένωσης, τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά προστατεύονται από μια νομοθεσία, την Προστατευμένη Ονομασία Προέλευσης (ΠΟΠ) (Protected Designation of Origin, PDO), η οποία περιλαμβάνει χαρακτηρισμό των ελαιολάδων με βάση την ποικιλία και τη γεωγραφική προέλευσή τους. Αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν κριτήριο για την πιστοποίηση της αυθεντικότητας και της ποιότητάς τους και να επιτρέψει σε κάποια Ευρωπαϊκά έξτρα παρθένα ελαιόλαδα να πάρουν το όνομα της περιοχής στην οποία παράγονται. Για την Ελλάδα, υπάρχουν 12 ελαιόλαδα Προστατευμένης Ονομασίας Προέλευσης και 10 ελαιόλαδα Προστατευμένης Γεωγραφικής Ένδειξης (ΠΓΕ) (Protected Geographical Indication, PGI). Αυτά συγκεντρώνονται στον πίνακα 1.1.²⁰

Η κορωνέικη είναι η πιο «διάσημη» ποικιλία ελιάς στην Ελλάδα. Ονομάζεται και κορώνη, κρητικιά, λαδολιά και ψιλολιά. Είναι πολύ ανθεκτική στην υγρασία αλλά όχι στο κρύο. Ο ελαιόκαρπος είναι ωσειδής και ελαφρά ασυμμετρικός. Ωριμάζει σχετικά νωρίς και η περιεκτικότητά του σε ελαιόλαδο φτάνει μέχρι και 27% του βάρους του. Ακόμα, έχει μικρές απαιτήσεις για ποιότητα εδάφους και φροντίδα. Η κορωνέικη είναι η ποικιλία που κυριαρχεί σε Κρήτη, Πελοπόννησο και Ζάκυνθο, περιοχές οι οποίες παράγουν τη μεγαλύτερη ποσότητα ελαιολάδου στην Ελλάδα. Το ελαιόλαδο από κορωνέικη είναι προϊόν Προστατευμένης Ονομασίας Προέλευσης στις δυο πρώτες

περιοχές, ενώ στη Ζάκυνθο έχει χαρακτηριστεί ως προϊόν Προστατευμένης Γεωγραφικής Ένδειξης (πίνακας 1.1). Το ελαιόλαδο που προέρχεται από ποικιλία κορωνέικη είναι εξαιρετικό και προικισμένο με ιδιαίτερη γεύση και άρωμα σε σχέση με άλλα εδάδιμα ελαιόλαδα από διαφορετική ποικιλία. Επίσης είναι πολύ σταθερό, έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε ελαϊκό οξύ και φυσικά είναι ίσως το πιο ακριβό ελαιόλαδο που πωλείται στο εμπόριο. Έτσι, η ανάμιξή του με σπορέλαια, με κατώτερης ποιότητας ελαιόλαδα ακόμη και με εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα διαφορετικής ποικιλίας, είναι συχνό φαινόμενο.

Πίνακας 1.1: Ελαιόλαδα ΠΟΠ και ΠΓΕ

Προστατευμένη ονομασία προέλευσης (ΠΟΠ)	Προστατευμένη γεωγραφική Ένδειξη (ΠΓΕ)
1. Αποκόρωνας, Χανιά, Κρήτη	1. Θάσσος
2. Αρχάνες, Ηράκλειο, Κρήτη	2. Κεφαλλονιά
3. Βιάννος, Ηράκλειο, Κρήτη	3. Λακωνία
4. Βόρειος Μυλοπόταμος, Ρέθυμνο	4. Λέσβος
5. Καλαμάτα, Μεσσηνία	5. Ολυμπία
6. Κολυμπάρι, Χανιά, Κρήτη	6. Πρέβεζα
7. Κρανίδι, Αργολίδα	7. Ρόδος
8. Κροκεές, Λακωνία	8. Χανιά
9. Λιγούριο, Ασκληπιίου	9. Σάμος
10. Πεζά, Ηράκλειο, Κρήτη	10. Ζάκυνθος
11. Πέτρινα, Λακωνία	
12. Σητεία, Λασιίθι, Κρήτη	

Η τσουνάτη είναι μια ελληνική ποικιλία ελιάς αρκετά διαδεδομένη, κυρίως στην Κρήτη. Ονομάζεται και μουρατολιά, αθηνολιά, μαστοειδής ή ματσολιά. Το δέντρο της ποικιλίας αυτής φτάνει τα 10 μέτρα ύψος και έχει μυτερά φύλλα. Ο καρπός της είναι κωνικός, λίγο καμπουρωτός και μαύρος ή μαύρος-μωβ όταν είναι ώριμος. Η ελιές της ποικιλίας αυτής χαρακτηρίζονται όψιμες, επειδή η ωρίμανση τους καθυστερεί. Η

περιεκτικότητα του ελαιοκάρπου σε λάδι είναι 28-35%. Ακόμη, η ποικιλία αυτή αντέχει στο ψύχος, ευδοκίμει και αποδίδει ακόμα και σε μεγάλο υψόμετρο (1000 μέτρα).

Ελιές της ποικιλίας κολοβή καλλιεργούνται κυρίως στη Λέσβο. Διαφορετικά ονόματα της ποικιλίας αυτής είναι βαλανολιά, μυτιληνιά, βαλάνα ή μηλολιά. Το δέντρο της συγκεκριμένης ποικιλίας είναι μέτρια ζωνρό, με κόμη ακανόνιστη. Το κυριότερο χαρακτηριστικό είναι ότι η ανθοφορία του διαρκεί 3 – 4 εβδομάδες, γεγονός το οποίο, σε ευνοϊκές συνθήκες, εξασφαλίζει τη γονιμοποίηση μεγάλου ποσοστού ανθών. Η κολοβή είναι μια ποικιλία με μέτριες απαιτήσεις όσον αφορά στο έδαφος και τις καλλιεργητικές φροντίδες. Η περιεκτικότητα του ελαιοκάρπου σε λάδι είναι αρκετά υψηλή (25-30%). Η ποικιλία κολοβή θεωρείται μια από τις καλύτερες ελαιοποιήσιμες ποικιλίες για την Ελλάδα, τόσο από πλευράς παραγωγικότητας όσο και ποιότητας λαδιού.

Μια ποικιλία που επίσης καλλιεργείται κατά κύριο λόγο στη Λέσβο είναι η αδραμυτινή. Καλείται επίσης και αδραμυτιανή, αϊβαλιώτικη και φραγκολιά και είναι μια ποικιλία που προέρχεται από το Αδραμύτιο της Μικράς Ασίας. Θεωρείται μέτριας παραγωγικότητας και η περιεκτικότητα σε λάδι φτάνει στο 22-25% του βάρους του καρπού. Η ποικιλία αυτή εξυπηρετεί τόσο την ελαιοποίηση όσο και την οικοτεχνία της επιτραπέζιας ελιάς. Δίνει λάδι λεπτό, με εξαιρετικό άρωμα. Όμως, η απόδοση είναι κατώτερη από εκείνη της καλλιεργούμενης στον ίδιο χώρο κολοβής

1.4 ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ

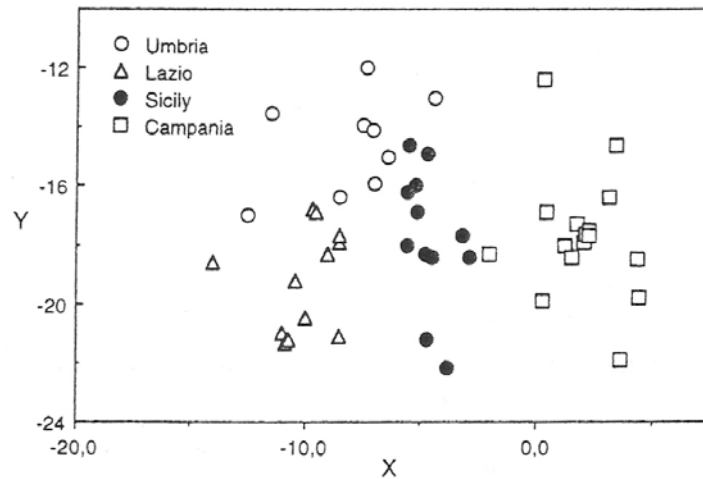
Μέχρι σήμερα, έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες κυρίως σε Ιταλία και Ισπανία, για τον προσδιορισμό της γεωγραφικής προέλευσης των εξαιρετικά παρθένων ελαιολάδων, με απώτερο σκοπό την πιστοποίηση της αυθεντικότητας (Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης) του ελαιολάδου. Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες αναλυτικές τεχνικές και συστατικά του ελαιολάδου σε συνδυασμό με στατιστικές μεθόδους για την επίτευξη γεωγραφικής ταξινόμησης.

Η φασματοσκοπία FTIR, σε συνδυασμό με πολυπαραμετρική στατιστική ανάλυση, είναι ικανή να ταξινομήσει έξτρα παρθένα ελαιόλαδα από διαφορετικές χώρες προέλευσης. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκαν 60 ελαιόλαδα από τέσσερις διαφορετικές χώρες της Ευρώπης και πιο συγκεκριμένα από Ελλάδα (10 δείγματα), Ιταλία (17 δείγματα), Πορτογαλία (8 δείγματα) και Ισπανία (25 δείγματα). Στην ανάλυση

των δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν δύο προσεγγίσεις: η μέθοδος μερικών ελαχίστων τετραγώνων «ολόκληρου φάσματος» (“whole spectrum” method of partial least squares, PLS) ακολουθούμενη από γραμμική ανάλυση διακριτότητας (Linear Discriminant Analysis, LDA) και ένας γενετικός αλγόριθμος (Genetic Algorithm, GA) για την επιλογή των κατάλληλων μεταβλητών, ακολουθούμενος από γραμμική ανάλυση διακριτότητας (LDA). Η πρώτη προσέγγιση (PLS–LDA) έδωσε ένα ποσοστό 96% σωστής ταξινόμησης, ενώ με τη δεύτερη μέθοδο (GA–LDA) το ποσοστό σωστής ταξινόμησης ήταν 100%. Αν και η μέθοδος επιλεγμένης μεταβλητής ή η προσέγγιση ολόκληρου φάσματος δεν κατάφεραν να προσδιορίσουν την προέλευση των ελαιολάδων με βιοχημικούς όρους, η αναλυτική μέθοδος FTIR, αποδείχθηκε ότι έχει την απαιτούμενη διακριτική ικανότητα για την επαλήθευση της χώρας προέλευσής τους.²¹

Η φασματοσκοπία ¹H NMR χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση 55 δειγμάτων έξτρα παρθένου ελαιολάδου από τέσσερις ιταλικές περιοχές και από διαφορετικές ποικιλίες. Πιο συγκεκριμένα τα ελαιόλαδα προήλθαν από τις εξής περιοχές: Campania, Lazio, Sicilia και Umbria, και τις ακόλουθες ποικιλίες ελιάς: Carboncella, Frantoio, Leccino, Rosciola, S. Vitesse, Pisciotana, Gentile, Romanella, Pendolino, Rotondella, Coratina, Maraiolo, Tonda Iblea, Moresca, Verdesse, Nocellara, FS-17 και μίγματα αυτών. Εφαρμόστηκαν πολυπαραμετρικές μέθοδοι στατιστικής ανάλυσης, όπως ανάλυση κυρίων συνιστωσών (Principal Component Analysis, PCA) και ιεραρχική ανάλυση συστάδων (Hierarchical Clustering) στις κανονικοποιημένες εντάσεις (ολοκληρώματα) των σημάτων ¹H NMR οι οποίες οφείλονταν στα ήσσονα συστατικά του ελαιολάδου (β -σιτοστερόλη, *n*-αλκενάλες, *trans*-2-αλκενάλες και άλλες πτητικές ενώσεις). Η μεθοδολογία αυτή, επέτρεψε μια καλή ταξινόμηση των δειγμάτων ελαιολάδου σε σχέση με την περιοχή προέλευσης (το 96% των ελαιολάδων ταξινομήθηκαν σωστά). Δείγματα τα οποία προήλθαν από μια νέα πειραματική ποικιλία (FS-17) δεν ταξινομήθηκαν σωστά, αφού η ποικιλία αυτή δεν είχε χαρακτηριστικά συγκεκριμένης περιοχής όπως οι υπόλοιπες, δείχνοντας έτσι την εξάρτηση της χημικής σύστασης και της γεωγραφικής προέλευσης των παρθένων ελαιολάδων από την ποικιλία της ελιάς. Στο σχήμα 1.3 παρουσιάζεται το διάγραμμα των 49 δειγμάτων ελαιολάδων (έχουν εξαιρεθεί τα δείγματα της ποικιλίας FS-17) με βάση τις δύο πρώτες κύριες συνιστώσες το οποίο προέκυψε από την ανάλυση κυρίων συνιστωσών που εφαρμόστηκε στις εντάσεις των κορυφών NMR

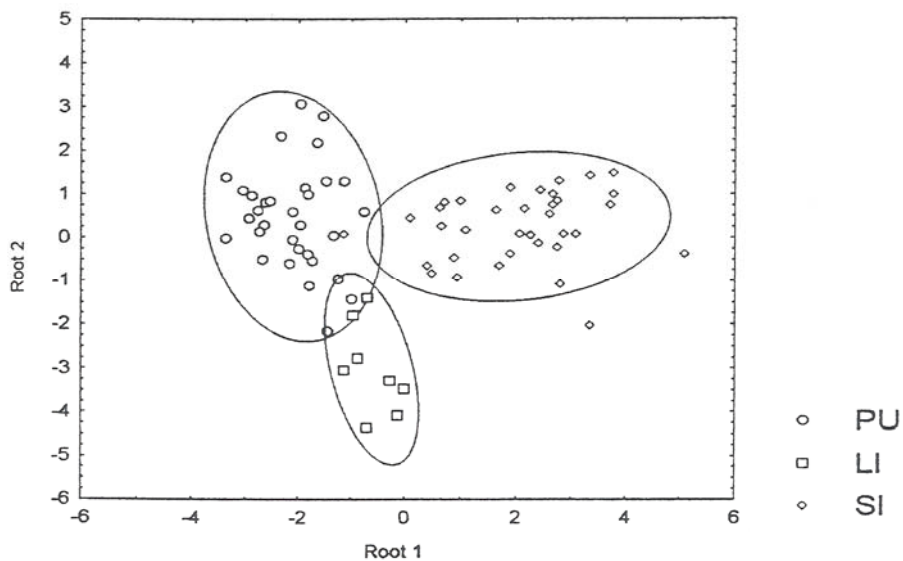
που λήφθησαν. Η διάκριση των ελαιολάδων ανάλογα με τις περιοχές από τις οποίες προήλθαν είναι ικανοποιητική.²²



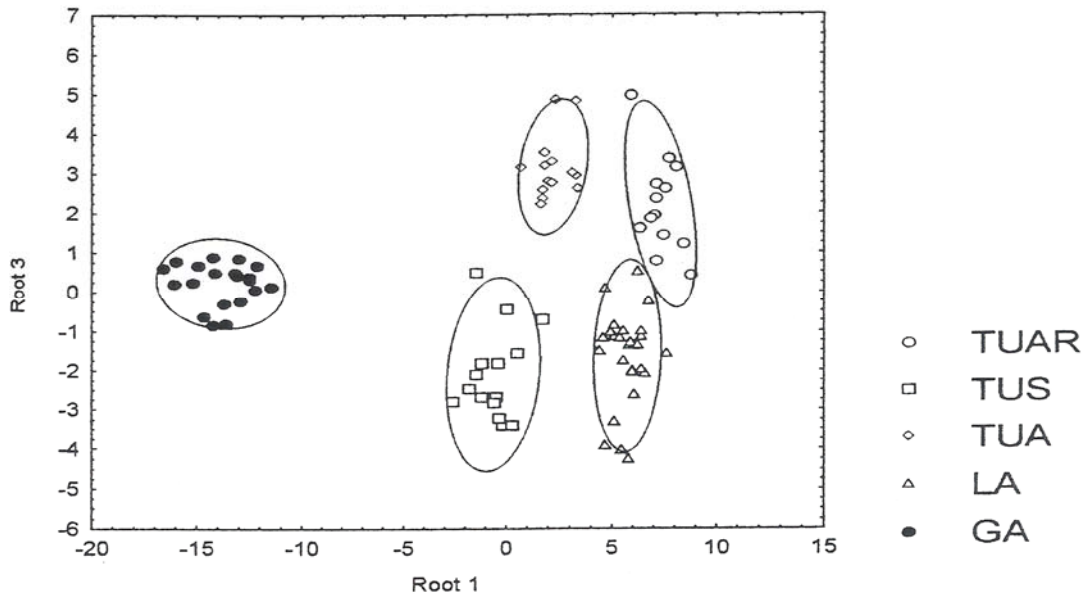
Σχήμα 1.3: Διάγραμμα PCA ιταλικών έξτρα παρθένων ελαιολάδων από διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές που καθορίστηκε από τις δυο πρώτες κύριες συνιστώσες

Ο συνδυασμός ^1H NMR και πολυπαραμετρικής στατιστικής ανάλυσης παρέχει μια προσέγγιση για τη μελέτη του «προφίλ» του ελαιολάδου σε σχέση με τη γεωγραφική προέλευσή του και την επεξεργασία την οποία έχει υποστεί. Συγκεκριμένα, με τη φασματοσκοπία ^1H NMR έγινε αποτίμηση της γεωγραφικής προέλευσης και του χρόνου παραγωγής ελαιολάδων από διάφορες περιοχές της Μεσογείου (Ιταλία, Τυνησία, Τουρκία, Ελλάδα, Ισπανία). Η ανάλυση κυρίων συνιστωσών εφαρμόστηκε στις ~12000 μεταβλητές (χημικές μετατοπίσεις στο φάσμα ^1H NMR) και προσδιορίστηκαν τέσσερα σαιτ δεδομένων στα οποία εφαρμόστηκε στη συνέχεια η γραμμική ανάλυση διακριτότητας. Η σωστή ταξινόμηση κυμάνθηκε μεταξύ 47% και 75% (τυχαία επιλογή), και μεταξύ 35% και 92% (επιλογή Kennard-Stone), η οποία εξαρτάτο από τη γεωγραφική προέλευση και τους χρόνους παραγωγής. Ο βαθμός σωστής ταξινόμησης βελτιώθηκε αξιοσημείωτα με χρήση πιθανοκρατικών νευρωνικών δικτύων (Probabilistic Neural Network, PNN). Η σωστή ταξινόμηση με πιθανοκρατικά νευρωνικά δίκτυα κυμάνθηκε μεταξύ 58% και 100%. Άλλες χημειομετρικές τεχνικές, όπως η πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση (Multiple Linear Regression) ή η γενικευμένη ανά ζεύγος συσχέτιση (Generalized Pair-wise Corellation) δεν έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα.²³

Η φασματοσκοπία ^1H NMR χρησιμοποιήθηκε επίσης, για την ανάλυση 216 έξτρα παρθένων ελαιολάδων τριών διαφορετικών ελαιοκομικών περιόδων (1996, 1997 και 1998) από διαφορετικές ιταλικές περιοχές (Puglia, Liguria, Sicily, Arezzo-Tuscany, Lucca-Tuscany, Seggiano-Tuscany, Lake Garda, Lazio). Σκοπός ήταν η αξιολόγηση της συμβολής της συγκεκριμένης μεθόδου στο γεωγραφικό χαρακτηρισμό των ελαιολάδων. Προτάθηκε η εφαρμογή στατιστικής ανάλυσης στην ένταση επιλεγμένων κορυφών NMR. Τρεις αναλύσεις συστάδων (cluster analysis) των δεδομένων NMR που έγιναν χωρίς προηγούμενη (*a priori*) υπόθεση, έδειξαν την ύπαρξη αξιόπιστων παραμέτρων, ικανών να ομαδοποιήσουν τα ελαιόλαδα ανάλογα με την περιοχή στην οποία παράχθηκαν. Γραμμική ανάλυση διακριτότητας που εφαρμόστηκε σε επιλεγμένες παραμέτρους NMR των ελαιολάδων ίδιας χρονιάς παραγωγής, επέτρεψε την ομαδοποίηση των δειγμάτων ανάλογα με τη γεωγραφική προέλευσή τους με ελάχιστα σφάλματα. Ενδεικτικά παρατίθενται τα διαγράμματα γραμμικής ανάλυσης διακριτότητας για τις ελαιοκομικές περιόδους 1996 (σχήμα 1.4) και 1998 (σχήμα 1.5). Είναι εμφανής ο διαχωρισμός των ελαιολάδων από τις διαφορετικές περιοχές. Από αυτή τη μελέτη εξήχθη το συμπέρασμα ότι η τοποθεσία παραγωγής του ελαιολάδου μπορεί να λειτουργήσει ως παράγοντας ταξινόμησης ανεξάρτητα από την ποικιλία της ελιάς από την οποία προέρχονται τα ελαιόλαδα.²⁴



Σχήμα 1.4: Διάγραμμα LDA ιταλικών έξτρα παρθένων ελαιολάδων από διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές (PU: Puglia, LI: Liguria, SI: Sicily) της χρονιάς 1996



Σχήμα 1.5: Διάγραμμα LDA ιταλικών έξτρα παρθένων ελαιολάδων από διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές (TUAR: Arezzo-Tuscany, TUS: Seggiano-Tuscany, TUA: Lucca-Tuscany, LA: Lazio, GA: Lake Garda) της χρονιάς 1998

Έχει, επίσης, ερευνηθεί ο καθορισμός της γεωγραφικής προέλευσης από τους πτητικούς τερπενοειδείς υδρογονάνθρακες του έξτρα παρθένου ελαιολάδου μιας περιοχής της νότιας Ιταλίας (δυτική Liguria) σε σχέση με ελαιόλαδα από άλλες περιοχές της Μεσογείου (Puglia, Ελλάδα, Ισπανία, Τυνησία). Η ανάλυση των ελαιολάδων έγινε με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας (GC-MS). Όταν οι τερπενοειδείς υδρογονάνθρακες λήφθηκαν υπόψη ατομικά, τρεις ενώσεις (α -κοπαένιο (α -copaene), α -μουουρολένιο (α -muurolene) και α -φαρνεσένιο (α -farnesene)), επέτρεψαν τη δημιουργία ενός απλού δένδρου ταξινόμησης (Classification Tree). Το δένδρο αυτό, ανάλογα με την περιεκτικότητα των δειγμάτων στις τρεις προαναφερθείσες ενώσεις, ταξινομούσε τα δείγματα σε τρεις κατηγορίες: (α) Έξτρα παρθένα ελαιόλαδα από την Ελλάδα, την Ισπανία και την Τυνησία, (β) Έξτρα παρθένα ελαιόλαδα από την Puglia και (γ) Έξτρα παρθένα ελαιόλαδα από τη δυτική Liguria. Τελικά οδήγησε στη διάκριση μόνο των ελαιολάδων που προέρχονταν από την περιοχή δυτική Liguria της Ιταλίας, από τα υπόλοιπα ελαιόλαδα. Επιπλέον, η πολυπαραμετρική στατιστική ανάλυση, όπως ανάλυση κύριων συνιστωσών και Soft Independent Modeling of Class Analogy (SIMCA) επέτρεψε τη δημιουργία μοντέλων με μεγάλη διακριτική ικανότητα, επιβεβαιώνοντας

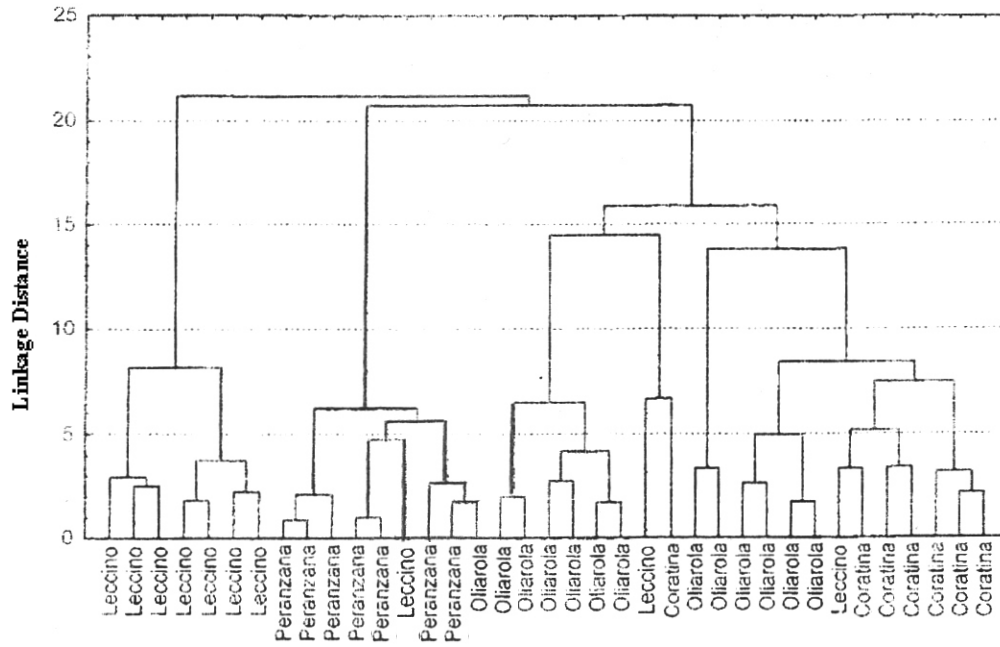
έτσι το θεμελιώδη ρόλο των πτητικών τερπενοειδών υδρογονανθράκων στο γεωγραφικό χαρακτηρισμό των λαδιών από την ιταλική περιοχή δυτική Liguria.²⁵

Εξετάστηκε η ικανότητα των φασμάτων ορατού και near-IR να ταξινομούν έξτρα παρθένα ελαιόλαδα με βάση τη γεωγραφική προέλευσή τους. Για το σκοπό αυτό αναλύθηκαν 65 δείγματα από την Κρήτη (18 δείγματα), την Πελοπόννησο (28 δείγματα) και άλλες περιοχές της Ελλάδας (19 δείγματα). Οι μέθοδοι ταξινόμησης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η παλινδρόμηση μερικών ελαχίστων τετραγώνων (Partial Least Squares Regression), η παραγοντική ανάλυση διακριτότητας (factorial discriminant analysis), καθώς και η ανάλυση των εγγύτερων γειτόνων (*k*-nearest neighbors analysis). Αναπτύχθηκαν μοντέλα διακριτότητας και αξιολογήθηκαν χρησιμοποιώντας φασματικά δεδομένα στο ορατό (400-750 nm), στο εγγύς-IR (1100-2498 nm) και σε όλο το εύρος μηκών κύματος (400-2498 nm). Με χρήση παραγοντικής ανάλυσης διακριτότητας επιτεύχθηκαν καλύτερα αποτελέσματα σε μη επεξεργασμένα φασματικά δεδομένα από την περιοχή 400-2498 nm και σωστή ταξινόμηση κατά 93,9%. Αν και το σύνολο των δειγμάτων ήταν περιορισμένο, τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν τη δυνατότητα της φασματοσκοπίας near-IR να ταξινομεί έξτρα παρθένα ελαιόλαδα με βάση τη γεωγραφική προέλευσή τους.²⁶

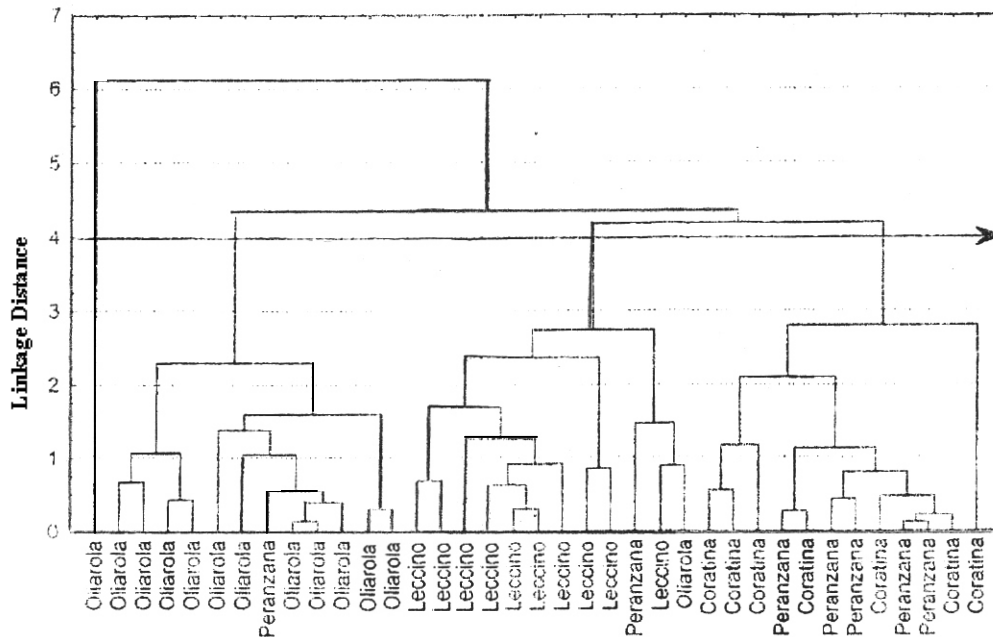
1.5 ΒΟΤΑΝΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ

Σχετικά με τη βοτανική ταξινόμηση των ελαιολάδων, έχει μελετηθεί πώς οι διαφορές στην οξύτητα, στις στερόλες και στις τριακυλογλυκερόλες μπορούν να προσδιορίσουν την ποικιλία ελαιολάδων που προήλθαν από την ιταλική περιοχή Apulia. Τα 37 δείγματα των ελαιολάδων που αναλύθηκαν ήταν της ελαιοκομικής περιόδου 1999-2000 και προήλθαν από τις εξής ποικιλίες: coratina, leccino, peranzana και oliarola. Η σύσταση σε τριακυλογλυκερόλες και λιπαρά οξέα παρείχε την καλύτερη βάση για τη διαφοροποίηση των ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών. Η ανάλυση έγινε με τη μέθοδο της αέριας φασματοσκοπίας (GC). Τα αποτελέσματα αυτά συγκρίθηκαν με εκείνα που λήφθηκαν από ανάλυση με φασματοσκοπία ¹³C NMR με την οποία επιτεύχθηκε παρόμοια διαφοροποίηση. Στα σχήματα 1.6 και 1.7 φαίνονται τα δένδροδιαγράμματα της ανάλυσης συστάδων που δημιουργήθηκαν λαμβάνοντας υπόψη (α) τη συγκέντρωση των λιπαρών οξέων, των στερολών και των τριακυλογλυκερολών (σχήμα 1.6) και (β) τα

αποτελέσματα που λήφθηκαν με χρήση της φασματοσκοπίας ^{13}C NMR (σχήμα 1.7). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, και στα δυο διαγράμματα η ομαδοποίηση δειγμάτων που προέρχονται από την ίδια ποικιλία είναι επιτυχής, με ελάχιστες εξαιρέσεις (ποσοστό σωστής ταξινόμησης 95%).²⁷



Σχήμα 1.6: Δενδροδιάγραμμα ελαιολάδων βασισμένο στη συγκέντρωση των λιπαρών οξέων, των στερολών και των τριακυλογλυκερολών (GC)

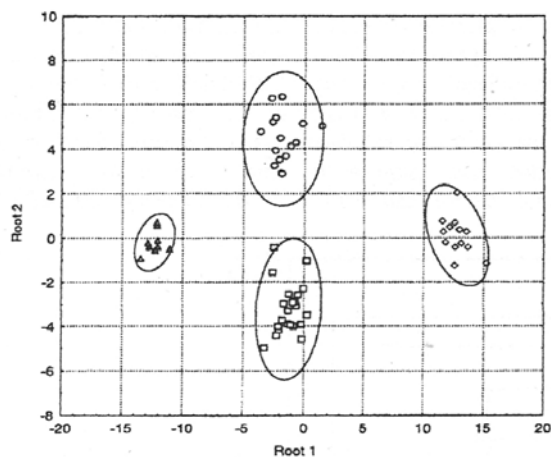


Σχήμα 1.7: Δενδροδιάγραμμα ελαιολάδων βασισμένο στην ολοκλήρωση κορυφών σε φάσματα ^{13}C NMR

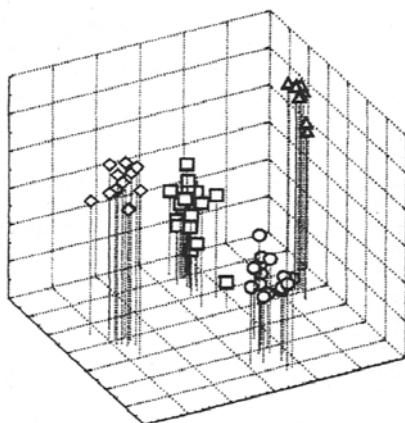
Η ακολουθία παλμών DEPT χρησιμοποιήθηκε για την ταξινόμηση ελαιολάδων ανάλογα με την ποικιλία ελιάς και την γεωγραφική προέλευσή τους. Η ακολουθία παλμών DEPT αυξάνει την ένταση σημάτων NMR πυρήνων με χαμηλό γυρομαγνητικό λόγο και χαμηλή φυσική αφθονία. Η μαγνήτιση των πυρηνικών σπιν μεταφέρεται από έναν περισσότερο ευαίσθητο πυρήνα (συνήθως πρωτόνιο) σε έναν λιγότερο ευαίσθητο πυρήνα, όπως για παράδειγμα ο πυρήνας ^{13}C , για την ανίχνευση του τελευταίου. Η αύξηση του σήματος στα φάσματα ^{13}C εγγυάται την ακρίβεια της ολοκλήρωσης των κορυφών, η οποία παρουσιάζει προβλήματα όταν πρόκειται να συγκριθούν οι εντάσεις κορυφών από διαφορετικά φάσματα. Η αξιοπιστία της παραπάνω μεθοδολογίας ερευνήθηκε σε συνδυασμό με τη χημειομετρία, αναλύοντας ελαιόλαδα από ιταλικές περιοχές και ποικιλίες. Συγκεκριμένα αναλύθηκαν 56 ελαιόλαδα από διάφορες ιταλικές περιοχές και από τις ποικιλίες Leccino (28 δείγματα), Moraiolo (8 δείγματα), I-77 (8 δείγματα) και Dritta (12 δείγματα). Έγινε ανάθεση των σημάτων ^{13}C των ανθρακικών αλυσίδων των τριγλυκεριδίων C18:1, C18:2 και C18:3. Στα 35 σήματα άνθρακα-13 που εμφανίστηκαν στο φάσμα εφαρμόστηκε πολυπαραμετρική στατιστική ανάλυση. Πιο συγκεκριμένα η εφαρμογή της ανάλυσης μερικών ελαχίστων τετραγώνων και της ανάλυσης κύριων συνιστωσών κατάφερε να ταξινομήσει κατά ένα μεγάλο ποσοστό δείγματα ελαιολάδων ανάλογα με την ποικιλία και την περιοχή από την οποία προέρχονταν. Με την απομάκρυνση μιας προβληματικής ποικιλίας (Leccino) επιτεύχθηκε 100% διάκριση για τις υπόλοιπες τρεις ποικιλίες.²⁸

Διεξήχθει μια μελέτη χαρακτηρισμού τυπικών ιταλικών τροφίμων με τη βοήθεια της χημειομετρίας. Ελαιόλαδα από κάποιες ποικιλίες της Καλαβρίας χαρακτηρίστηκαν ανάλογα με την προέλευσή τους και το γονότυπο της ελιάς. Χαρακτηρίστηκαν τα μοντέλα τριών ποικιλιών ελιάς της Καλαβρίας (Carolea, Cassanese και Dolce di Rossano). Αναλύθηκαν 322 ελαιόλαδα σύμφωνα με τις Επίσημες Ευρωπαϊκές Μεθόδους Ανάλυσης και προσδιορίστηκε η ελεύθερη οξύτητα, ο αριθμός υπεροξειδίων και η σύσταση σε λιπαρά οξέα. Βρέθηκε ότι το μικροκλίμα της Καλαβρίας έχει μικρότερη επίδραση στη σύνθεση των λιπαρών οξέων από ότι ο γονότυπος. Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων με ανάλυση κύριων συνιστωσών, Soft Independent Modeling of Class Analogy και ανάλυση διακριτότητας κατέστησε δυνατό το χαρακτηρισμό και την ταξινόμηση των ελαιολάδων σε ποσοστό σωστής ταξινόμησης 60-94%.²⁹

Αντικείμενο μελέτης έγινε η ύπαρξη ή όχι αποδείξεων οι οποίες σχετίζουν τη σύνθεση των λιπαρών οξέων των ελαιολάδων με συγκεκριμένες ποικιλίες ελιάς οι οποίες καλλιεργήθηκαν σε συγκεκριμένη γεωγραφική περιοχή. Για την ανάλυση και μετέπειτα βοτανική ταξινόμηση 60 έξτρα παρθένων ελαιολάδων χρησιμοποιήθηκαν η φασματοσκοπία ^{13}C NMR και η αέρια χρωματογραφία. Τα ελαιοάδα αυτά προήλθαν από την ίδια ιταλική περιοχή (νοτιοδυτική Σικελία) και από τέσσερις μονοποικιλιακές καλλιέργειες. Τα φάσματα ^{13}C NMR έδωσαν πληροφορίες για τα τριγλυκερίδια (τριεστέρες της γλυκερόλης) στο ελαιοάδο, π.χ. για την κατανομή των λιπαρών οξέων στο μόριο της γλυκερόλης. Η αέρια χρωματογραφία έδωσε το ολοκληρωμένο προφίλ των λιπαρών οξέων των δειγμάτων ελαιοάδου. Η επιλογή των κατάλληλων κορυφών στα φάσματα NMR και στα χρωματογραφήματα GC έγινε με βάση την ποικιλομορφία τους ανάλογα με την ποικιλία προέλευσης, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της πολυπαραμετρικής ανάλυσης διακύμανσης (MANOVA). Στις κορυφές που επιλέχθηκαν με τη MANOVA εφαρμόστηκε ανάλυση κύριων συνιστωσών, ανάλυση συστάδων, πολυδιάστατη βαθμονόμηση (Multidimensional Scaling, MDS) και γραμμική ανάλυση διακριτότητας. Τα αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν από τις τεχνικές της φασματοσκοπίας ^{13}C NMR και της αέριας χρωματογραφίας σε συνδυασμό με την πολυπαραμετρική στατιστική διαδικασία είναι σε καλή συμφωνία και αποδεικνύουν τη χρησιμότητα του προσδιορισμού των λιπαρών οξέων στην ομαδοποίηση ελαιολάδων που προέρχονται από διαφορετική ποικιλία ελιάς. Η ταξινόμηση των ελαιολάδων ανάλογα με την ποικιλία ελιάς βασίζεται κυρίως σε κορυφές στα φάσματα ^{13}C NMR οι οποίες αντιστοιχούν σε αλειφατικά οξέα στις θέσεις sn-1,3 στο μόριο της γλυκερόλης. Στα σχήματα 1.8 και 1.9 που ακολουθούν παρουσιάζεται το δυσδιάστατο και το τρισδιάστατο διάγραμμα των συναρτήσεων ταξινόμησης της γραμμικής ανάλυσης διακριτότητας με τη μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα. Να αναφέρουμε ότι τα κυκλικά σύμβολα αντιστοιχούν στην ποικιλία nocellara, τα τετραγωνικά σύμβολα στην ποικιλία biancolilla, οι ρόμβοι στην ποικιλία cerasuola και τα τρίγωνα στην tonda iblea. Όπως παρατηρείται και από τα σύμβολα που βρίσκονται μέσα στην κάθε έλλειψη, τα δείγματα ταξινομούνται επιτυχώς ανάλογα με την ποικιλία από την οποία προέρχονται.³⁰



Σχήμα 1.8: Διάγραμμα των συναρτήσεων ταξινόμησης ιταλικών ελαιολάδων με τη γραμμική ανάλυση διακριτότητας



Σχήμα 1.9: Τρισδιάστατο διάγραμμα των συναρτήσεων ταξινόμησης ιταλικών ελαιολάδων με τη γραμμική ανάλυση διακριτότητας

Σε μια άλλη μελέτη ταξινομήθηκαν έξτρα παρθένα ελαιόλαδα, από συγκεκριμένη περιοχή της Ιταλίας (Sabina), ανάλογα με την ποικιλία του ελαιοκάρπου. Τα ελαιόλαδα προήλθαν από πέντε από τις πιο διαδεδομένες ποικιλίες της Ιταλίας και πιο συγκεκριμένα από τις Carboncella, Frantoio, Leccino, Moraiolo και Pendolino. Προσδιορίστηκε η οξύτητα, το K_{270} , ο αριθμός υπεροξειδίων, η σύσταση των κυριότερων λιπαρών οξέων (παλμιτικό, παλμιτελαϊκό, ελαϊκό, λινελαϊκό και λινολενικό), η περιεκτικότητα σε τριλινελαΐνη καθώς και η σύσταση σε στερόλες. Χρησιμοποιήθηκαν Επίσημες Αναλυτικές Μέθοδοι όπως φασματοσκοπία UV, αέρια χρωματογραφία και υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC). Για την επεξεργασία των δεδομένων,

χρησιμοποιήθηκε ανάλυση κύριων συνιστωσών και η στατιστική μέθοδος one-way ANOVA η οποία βασίζεται στο λόγο Fischer F , για τη μείωση των μεταβλητών χωρίς σημαντική απώλεια των χημικών πληροφοριών. Για τη διαφοροποίηση των δειγμάτων εφαρμόστηκαν δυο χημειομετρικές μέθοδοι στα πειραματικά δεδομένα, η γραμμική ανάλυση διακριτότητας και τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα (ANN). Βρέθηκε ότι και οι δυο αυτές τεχνικές είναι ικανές να προβλέψουν σωστά την βοτανική προέλευση όλων των δειγμάτων. Τα αποτελέσματα αυτά επιτεύχθηκαν χρησιμοποιώντας 10 μεταβλητές για τη γραμμική ανάλυση διακριτότητας και 6 για τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα. Οι δυο αυτές στατιστικές μέθοδοι παρείχαν την καλύτερη ταξινόμηση των ποικιλιών ελαιολάδου.³¹

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

Οι διαλύτες NMR που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο περιεκτικότητας σε δευτέριο 99,8% και δευτεριωμένη πυριδίνη περιεκτικότητας σε δευτέριο 99,5%. Οι παραπάνω διαλύτες αγοράστηκαν από τη MERCK. Για την προστασία των προτύπων διαλυμάτων από την υγρασία χρησιμοποιήθηκαν Molecular SievesTM διαμέτρου οπών 0,5 nm και μεγέθους 2 mm οι οποίες αγοράστηκαν, επίσης, από την MERCK. Η κυκλοεξανόλη (99%), η πινακόλη, η πυριδίνη, ο τριχλωριούχος φώσφορος, το εξάνιο και το τρις (ακετυλοακετονικό) χρώμιο (97%) [Cr(acac)₃] αγοράστηκαν από την ALDRICH.

2.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

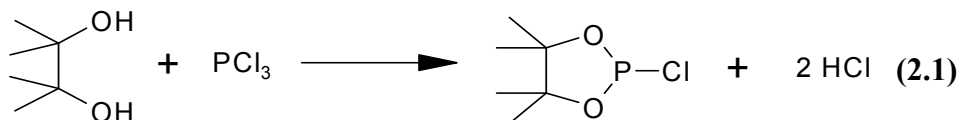
Σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL ζυγίστηκαν 33,75 mg κυκλοεξανόλης (14.47 μM). Σε άλλο φιαλίδιο ζυγίστηκαν 1,5 mg Cr(acac)₃ (0.165 μM), και προστέθηκαν 16 mL ξηρής πυριδίνης και 10 mL CDCl₃ (1.6:1 v/v). Το μίγμα των διαλυτών αναδεύτηκε και αποθηκεύτηκε για παραπέρα χρήση. Το πρότυπο διάλυμα προστατεύθηκε από την υγρασία με την προσθήκη 5A μοριακών κόσκινων.

2.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟΥ

Το αντιδραστήριο φωσφόρου (2-χλώρο-4,4,5,5-τετραμεθυλοδιοξαφωσφολάνιο) παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο της βιβλιογραφίας³², με αντίδραση της πινακόλης με τριχλωριούχο φώσφορο και απόσταξη σε χαμηλή πίεση (αντίδραση 2.1). Στο εργαστήριο μας έγιναν κάποιες αλλαγές με σκοπό την αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης. Αντί για βενζόλιο χρησιμοποιήσαμε εξάνιο και στη θέση της τριαιθυλαμίνης προσθέσαμε πυριδίνη.

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη των 500 mL με ψυκτήρα και προσθετική φιάλη των 100 mL προστέθηκαν 21,5 mL τριχλωριούχου φωσφόρου (0,1 mol=8.7 mL) διαλυμένα σε 180 mL n-εξανίου. Σε μία κωνική φιάλη τοποθετήθηκαν 24 g πινακόλης, τα οποία διαλύθηκαν σε 32 mL πυριδίνης και σε 150 mL εξανίου. Η προσθήκη του διαλύματος πινακόλης έγινε στάγδην, για μία ώρα υπό ανάδευση σε λουτρό πάγου γιατί η αντίδραση

ήταν εξώθερμη. Το μίγμα αφέθηκε για μία ώρα σε θερμοκρασία δωματίου να αντιδράσει και στη συνέχεια διηθήθηκε (με φίλτρο χαρτιού). Ακολούθησε έκπλυση του λευκού ιζήματος (C_5H_5N-Cl) που σχηματίστηκε με 200 mL εξάνιο. Το εξάνιο απομακρύνθηκε με απόσταξη από το διήθημα στους $30^{\circ}C$ και κατόπιν έγινε απόσταξη του προϊόντος σε αντλία κενού. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν ~45% σε σύγκριση με το ~19% της μεθόδου της βιβλιογραφίας.



2.4 ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΤΟΥ ΠΟΛΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

Η εκχύλιση του πολικού μέρους του ελαιολάδου πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία³³. Σε φιαλίδιο φυγοκέντρισης των 250 mL ζυγίστηκαν 35 g ελαιολάδου τα οποία διαλύθηκαν σε 50 mL εξανίου. Το διάλυμα εκχυλίστηκε με 3×30 mL μίγματος μεθανόλη:νερό (80:20 v/v) και στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκε για 15 λεπτά στις 2000 στροφές/min. Τα τρία εκχυλίσματα συνενώθηκαν σε νέο φιαλίδιο φυγοκέντρισης των 250 mL, εκχυλίστηκαν με 50 mL εξανίου και φυγοκεντρήθηκαν για 20 λεπτά στις 2000 στροφές/min. Η φάση MeOH/H₂O μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη των 250 mL και οι διαλύτες εξατμίστηκαν υπό κενό σε θερμοκρασία δωματίου.

2.5 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΑΡΘΕΝΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

Στο πρώτο μέρος της εργασίας (γεωγραφική ταξινόμηση) αναλύθηκαν 131 δείγματα εξαιρετικά παρθένων ελαιολάδων, τα οποία προέρχονταν από ποικιλία κορωνέικη, από διάφορες περιοχές της Κρήτης, της Πελοποννήσου και της Ζακύνθου. Πιο συγκεκριμένα αναλύθηκαν 15 δείγματα από τη Σητεία, 34 από το Ηράκλειο, 25 από τα Χανιά, 29 από τη Μεσσηνία, 9 από τη Λακωνία και 19 από τη Ζάκυνθο. Τα ελαιόλαδα αυτά προήλθαν από πέντε συνεχόμενες ελαιοκομικές περιόδους (2001-2006).

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας (βοτανική ταξινόμηση) αναλύθηκαν συνολικά 173 δείγματα εξαιρετικά παρθένων ελαιολάδων τα οποία συλλέχθηκαν σε τέσσερις συνεχόμενες ελαιοκομικές περιόδους (2002-2006). Τα 6 δείγματα ήταν από τη Σητεία, 26 από το Ηράκλειο, 22 από τα Χανιά, 44 από τη Μεσσηνία, 33 από τη Λακωνία, 6 από

τη Μακεδονία, 15 από τη Λέσβο και 20 από τη Ζάκυνθο. Τα δείγματα αυτά προήλθαν από 8 διαφορετικές ποικιλίες ελιάς: 117 δείγματα από ποικιλία κορωνέικη, 31 από τσουνάτη, 6 από αδραμυτινή, 9 από κολοβή, 3 από πρασινολιά, 2 από μαυρολιά, 2 από κουτσουρολιά και 3 από τοπική ποικιλία της Χαλκιδικής.

Όλα τα παραπάνω δείγματα χαρακτηρίστηκαν ως έξτρα παρθένα ελαιόλαδα σύμφωνα με τις προδιαγραφές του Παγκόσμιου Συμβουλίου Ελαιολάδου και του κανονισμού 2568/91 της Ευρωπαϊκής Ένωσης (οξύτητα $\leq 0,8\%$ σε ελαϊκό οξύ)³⁴.

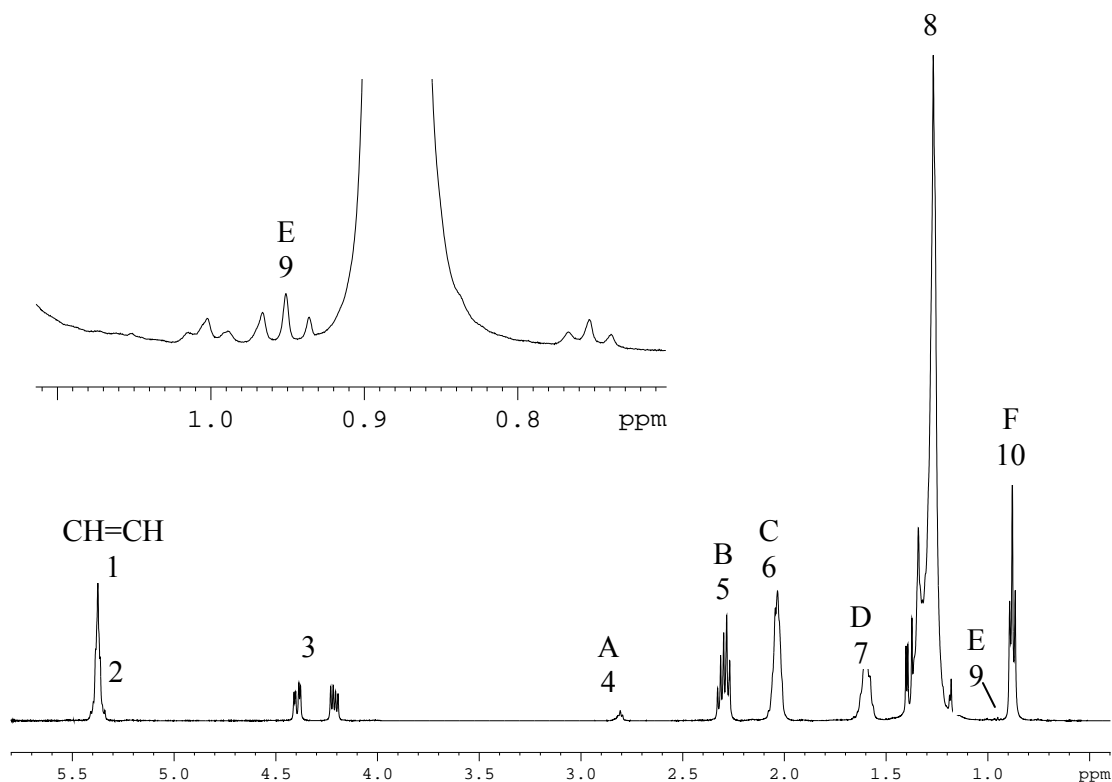
2.6 ΦΑΣΜΑΤΑ NMR

Όλα τα πειράματα NMR πραγματοποιήθηκαν σε φασματογράφο Bruker AMX500 λειτουργικής συχνότητας 500.1 MHz για το πρωτόνιο και 202.2 MHz για τον φώσφορο-31. Η θερμοκρασία στο δοκιμαστή ήταν 30 ± 1 °C και ελέγχθηκε με τη χρήση διαγράμματος βαθμονόμησης με αιθυλενογλυκόλη.

2.6.1 ΦΑΣΜΑΤΑ ¹H-NMR

Τα μονοδιάστατα φάσματα ¹H-NMR ελήφθησαν με 32 K πραγματικά δεδομένα (data points). Για κάθε φάσμα ελήφθησαν 32 FIDs οι οποίες αποθηκεύτηκαν στη μνήμη του υπολογιστή. Το φασματικό εύρος ήταν 12 ppm. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης 4 ψευδοσαρώσεις (dummy scans) ώστε το σύστημα των σπιν να φτάσει σε δυναμική ισορροπία πριν από την εφαρμογή της επόμενης ακολουθίας παλμών. Ο χρόνος ανάκτησης (acquisition time) ήταν 2,7 s, ενώ ο χρόνος αναμονής (relaxation delay) μεταξύ δυο συνεχόμενων ακολουθιών παλμών ήταν 1 s. Μετά τον μετασχηματισμό Fourier έγινε διόρθωση της γραμμής βάσης του φάσματος με ένα πολυώνυμο τέταρτης τάξης και ακολούθησε διόρθωση φάσης μηδενικής και πρώτης τάξης. Όλες οι χημικές μετατοπίσεις των σημάτων ¹H-NMR αναφέρονται στην κλίμακα δ με πρότυπη ουσία αναφοράς το TMS (δ 0.0). Στο σχήμα 2.1 παρουσιάζεται το φάσμα πρωτονίου ενός δείγματος παρθένου ελαιολάδου.

Οι ακριβείς χημικές μετατοπίσεις και η ανάθεση των κορυφών στο φάσμα πρωτονίου θα αναφερθούν παρακάτω.



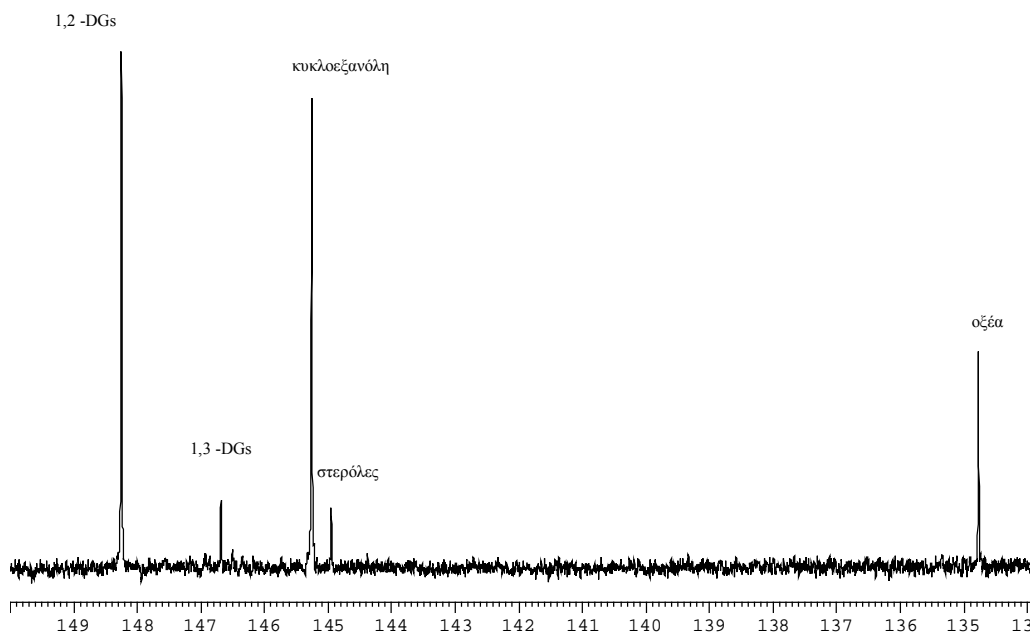
Σχήμα 2.1: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ δείγματος εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου

2.6.2 ΦΑΣΜΑΤΑ $^{31}\text{P-NMR}$

Φάσματα άπολου τμήματος του ελαιολάδου

Για τη λήψη ποσοτικών φασμάτων $^{31}\text{P-NMR}$, θα πρέπει να αποκλειστεί η αλληλεπίδραση NOE μεταξύ του πυρήνα του φωσφόρου και γειτονικών πρωτονίων των μορίων, διότι το NOE προκαλεί μεταβολές στις εντάσεις των κορυφών με αποτέλεσμα να μην είναι ποσοτικά τα αντίστοιχα φάσματα. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε η τεχνική inverse gated decoupling (αποσύζευξη αντίστροφης εισόδου), σύμφωνα με την οποία ο αποσυζευκτής πρωτονίων λειτουργεί μόνο κατά την διάρκεια του χρόνου ανάκτησης του σήματος, ενώ παραμένει κλειστός σε όλη την υπόλοιπη διάρκεια του πειράματος. Για την ελάττωση των χρόνων αποδιέγερσης T_1 των πυρήνων ^{31}P χρησιμοποιήθηκε το παραμαγνητικό αντιδραστήριο $\text{Cr}(\text{acac})_3$, με αποτέλεσμα οι χρόνοι αποδιέγερσης να μην υπερβαίνουν τα 5 s. Ο χρόνος αναμονής ήταν 25 s ίσως περίπου με $5T_1^{\text{max}}$, όπου T_1^{max} ο μεγαλύτερος χρόνος αποδιέγερσης (4,6 s) που ανήκει στον πυρήνα φωσφόρου του μορίου της φωσφυτυλιωμένης κυκλοεξανόλης (εσωτερικό πρότυπο). Οι τυπικές παράμετροι ενός πειράματος $^{31}\text{P-NMR}$ για ποσοτικές μετρήσεις ήταν: εύρος

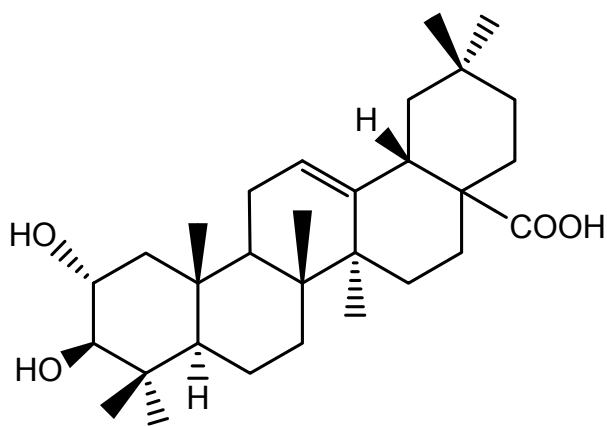
παλμού 90° $12.5 \mu\text{s}$, φασματικό εύρος 48.41 ppm , χρόνος αναμονής 25 s , χρόνος ανάκτησης $1,67 \text{ s}$, αριθμός δεδομένων (data points) 32 K . Για κάθε φάσμα συλλέχθηκαν 32 FIDs . Πριν από το μετασχηματισμό Fourier, η ελεύθερη επαγωγική απόσβεση (FID) πολλαπλασιάστηκε με μία εκθετική συνάρτηση με έκθετη $Lb=1 \text{ Hz}$ και τα δεδομένα αυξήθηκαν με την προσθήκη μηδενικών 32 K στη μνήμη του υπολογιστή. Πριν από την ολοκλήρωση η γραμμή βάσης του φάσματος διορθώθηκε χρησιμοποιώντας ένα πολυώνυμο τέταρτης τάξης και έγινε διόρθωση φάσης. Οι χημικές μετατοπίσεις σε ένα φάσμα $^{31}\text{P-NMR}$ έχουν ως αναφορά την κορυφή, η οποία οφείλεται στην φωσφιτυλίωση του νερού (υγρασία του δείγματος), η οποία παρουσιάζει μία στενή κορυφή σε $\delta 132.20$. Στο σχήμα 2.2 παρουσιάζεται το φάσμα $^{31}\text{P-NMR}$ ενός δείγματος παρθένου ελαιολάδου στην περιοχή που απορροφούν τα φωσφιτυλιωμένα 1,2-διγλυκερίδια (1,2-DGs) και 1,3-διγλυκερίδια (1,3-DGs), οι ολικές ελεύθερες στερόλες και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα. Τα μονογλυκερίδια δεν εμφανίζονται στο φάσμα γιατί βρίσκονται σε πολύ μικρή συγκέντρωση στο δείγμα ($\leq 0,3\% \text{ w/w}$).



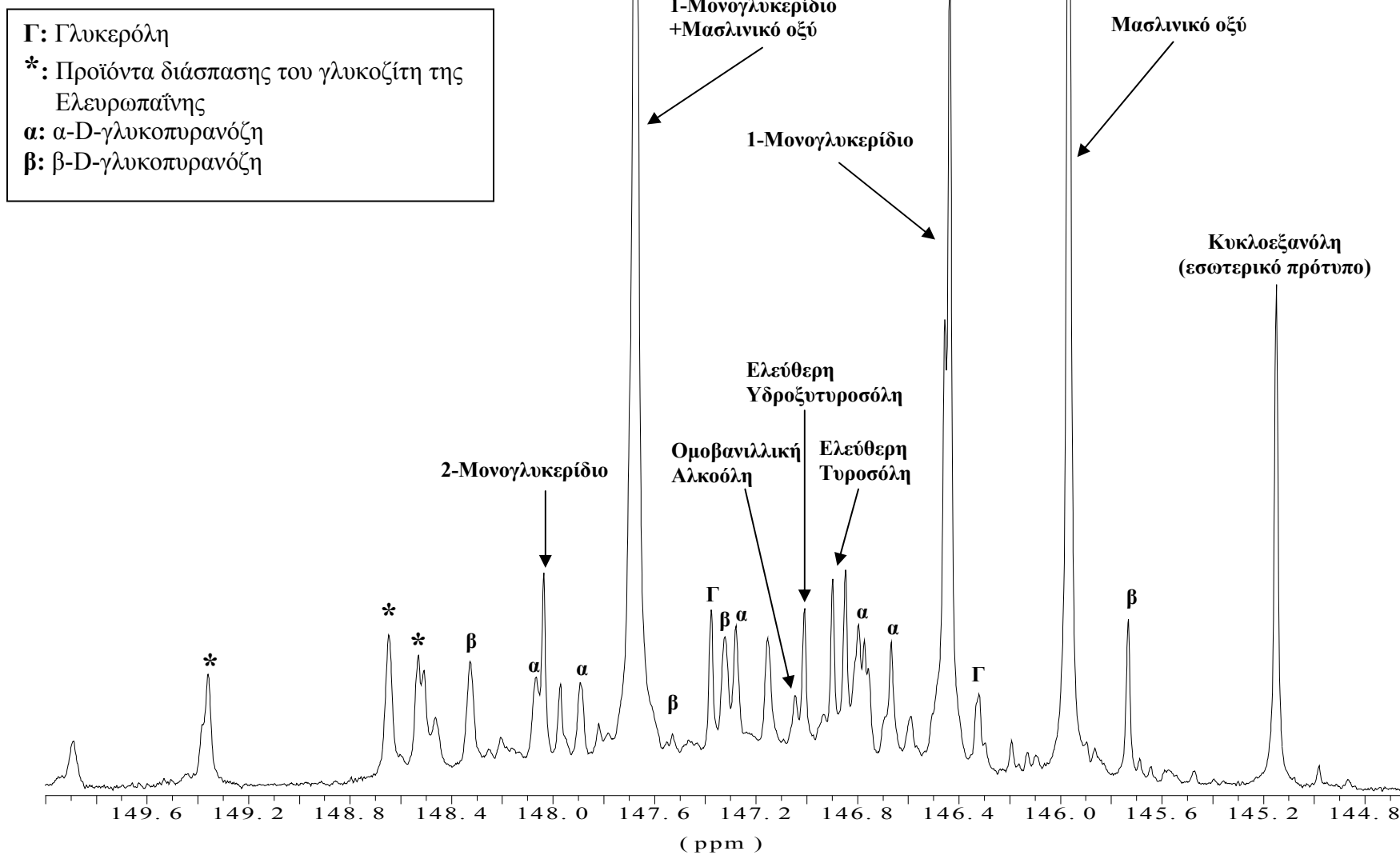
Σχήμα 2.2: Φάσμα $^{31}\text{P-NMR}$ δείγματος εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου. Η κυκλοεξανόλη είναι το εσωτερικό πρότυπο

Φάσματα πολικού τμήματος του ελαιολάδου

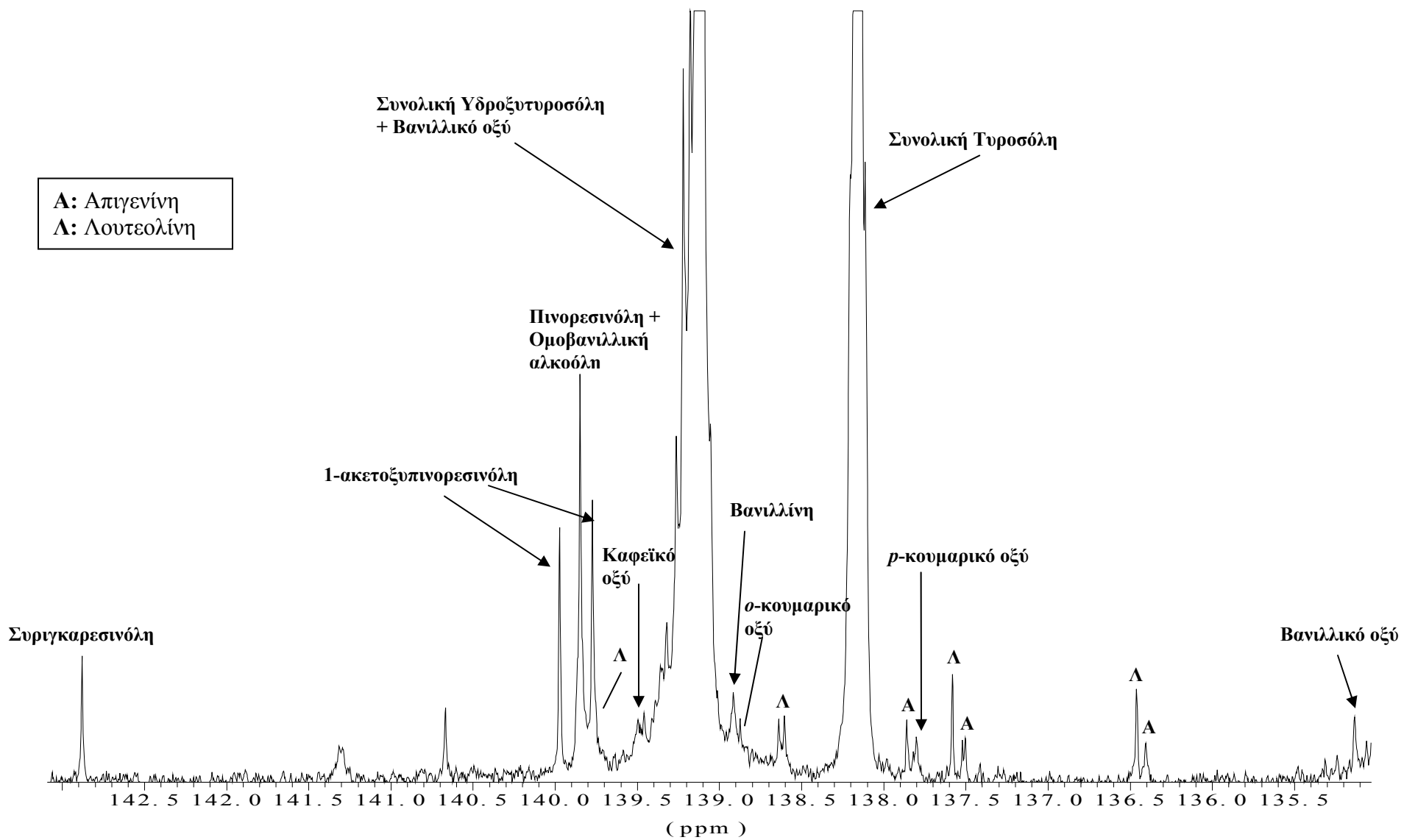
Για τα φάσματα του πολικού τμήματος του ελαιολάδου χρησιμοποιήσαμε τις ίδιες παραμέτρους που χρησιμοποιήσαμε για τη λήψη φασμάτων στο άπολο τμήμα με τη διαφορά ότι συλλέχθηκαν 200 FIDs για κάθε δείγμα. Ένα τυπικό φάσμα πολυφαινολών ενός δείγματος εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου φαίνεται παρακάτω. Η αρωματική περιοχή παρουσιάζεται χωριστά από την αλειφατική για να είναι πιο ευδιάκριτες οι κορυφές. Η ανάθεση των κορυφών βασίζεται σε εργασία⁵ που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο φασματοσκοπίας NMR του Πανεπιστημίου Κρήτης. Το μασλινικό οξύ (σχήμα 2.3) είναι ένα τριτερπενικό οξύ το οποίο ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά⁵ στο ελληνικό παρθένο ελαιόλαδο. Είναι προϊόν της έκθλιψης του κουκουτσιού της ελιάς κατά την εξαγωγή του ελαιολάδου και βρίσκεται σε μεγάλη ποσότητα στο πυρηνέλαιο.



Σχήμα 2.3: Χημική δομή του μασλινικού οξέος



Σχήμα 2.4 : Φάσμα ^{31}P -NMR πολυφαινόλων δείγματος εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου – Αλειφατική περιοχή

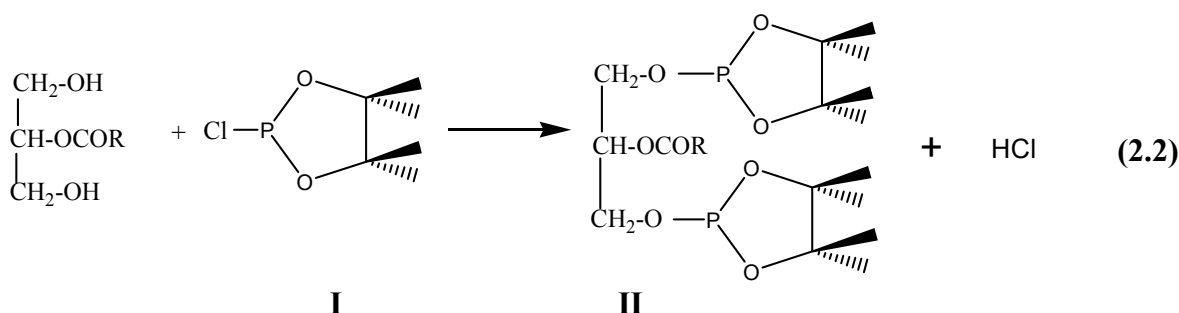


Σχήμα 2.5 : Φάσμα ^{31}P -NMR πολυφαινόλων δείγματος εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου – Αρωματική περιοχή

2.7 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΦΩΣΦΥΤΙΛΙΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΜΟΝΟ-, ΔΙΓΛΥΚΕΡΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΩΝ

Στο εργαστήριο φασματοσκοπίας NMR έχει αναπτυχθεί μια νέα αναλυτική μέθοδος για την ανίχνευση ήσσονων συστατικών του παρθένου ελαιολάδου (μονογλυκερίδια, διγλυκερίδια, στερόλες, πολυφαινόλες). Η μέθοδος βασίζεται στη φωσφυτιλίωση του δείγματος ελαιολάδου, με κατάλληλο αντιδραστήριο φωσφόρου και στη συνέχεια τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των συστατικών με τη φασματοσκοπία του πυρήνα ^{31}P - NMR.

Η τεχνική αυτή βασίζεται³⁵ στην αντικατάσταση των όξινων υδρογόνων χαρακτηριστικών ομάδων (υδροξύλια, καρβοξύλια, αλδεϋδικές ομάδες) με το αντιδραστήριο 2-χλώρο-4,4,5,5-τετραμεθυλοδιοξαφωσφολάνιο (I), σύμφωνα με την αντίδραση 2.2, και τη χρήση της φασματοσκοπίας NMR του πυρήνα φωσφόρου-31 για την ταυτοποίηση των φωσφυτιλιωμένων παραγώγων (II). Για τα διγλυκερίδια, η αντίδραση φωσφυτιλίωσης φαίνεται παρακάτω (αντίδραση 2.2). Η φωσφυτιλίωση των πολυφαινόλων γίνεται με τον ίδιο μηχανισμό.



Η αντίδραση γίνεται σε ήπιες συνθήκες (εντός του σωλήνα NMR σε θερμοκρασία δωματίου), είναι ποσοτική και ολοκληρώνεται σε λιγότερο από 20 λεπτά. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων της αντίδρασης γίνεται με ολοκλήρωση των κορυφών του φάσματος σε σχέση με ένα εσωτερικό πρότυπο που, στην περίπτωση μας, αυτό είναι η κυκλοεξανόλη. Τα σχήματα 2.2, 2.4 και 2.5 παρουσιάζουν τα φάσματα ^{31}P NMR των φωσφυτιλιωμένων παραγώγων των συστατικών του ελαιολάδου.

2.7.1 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΓΛΥΚΕΡΙΔΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ^{31}P -NMR

Ποσότητα 150 mg του παρθένου ελαιολάδου ζυγίστηκε σε σωλήνα NMR διαμέτρου 5 mm, και στη συνέχεια προστέθηκαν 0.3 mL του πρότυπου διαλύματος. Κατόπιν προστέθηκαν 50 μL αντιδραστηρίου I. Το μίγμα αφέθηκε να αντιδράσει για 20 περίπου λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου, και χρησιμοποιήθηκε απευθείας για τη λήψη των φασμάτων ^{31}P και ^1H NMR.

Για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας των διγλυκεριδίων κάνουμε τις εξής παραδοχές:

- Θεωρούμε ότι ένα mol διγλυκεριδίων αντιδρά με ένα mol αντιδραστηρίου,
- Θεωρούμε (προσεγγιστικά) ότι το οξύ που εστεροποιεί το μόριο της γλυκερόλης είναι το ελαϊκό οξύ δηλαδή τα διγλυκερίδια είναι 1,2- ή/και 1,3-διολεΐνη,
- Το ποσοστό των διγλυκεριδίων αναφέρεται σε 100 g ελαιολάδου.

Τελικά το ποσοστό των διγλυκεριδίων (1,2-DGs ή/και 1,3-DGs) υπολογίζεται από την σχέση :

$$\text{Διγλυκερίδια \%} = \frac{\frac{I_{\text{DG}}}{I_{\text{CH}}} \times A \times 10^{-3} M_{\text{διολεΐνη}}}{10 \times M_{\text{ελαιολάδου}}} \quad (2.3)$$

όπου,

I_{DG} : Η τιμή του ολοκληρώματος των κορυφών των φωσφιτυλιωμένων διγλυκεριδίων στο φάσμα ^{31}P - NMR

I_{CH} : Η τιμή του ολοκληρώματος της φωσφιτυλιωμένης πρότυπης ουσίας (κυκλοεξανόλης) στο φάσμα ^{31}P - NMR.

A: Η ποσότητα της πρότυπης ουσίας σε mmol.

$M_{\text{διολεΐνη}}$: Το μοριακό βάρος της διολεΐνης (621)

$M_{\text{ελαιολάδου}}$: Η μάζα ελαιολάδου σε g

2.7.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΤΕΡΟΛΩΝ ΜΕ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ³¹P NMR

Η οξύτητα του ελαιολάδου προσδιορίζεται από την κορυφή σε δ 134.80 στο φάσμα ³¹P NMR, η οποία οφείλεται στη φωσφιτυλίωση των ομάδων –COOH των ελεύθερων αλειφατικών οξέων. Ο ποσοτικός προσδιορισμός γίνεται σύμφωνα με τον επόμενο τύπο, ο οποίος εκφράζει την % οξύτητα σε ελαϊκό οξύ:

$$\text{Οξύτητα} = \frac{I_{\text{οξέα}} \times A \times 10^{-3} M_{\text{ελαϊκού οξέος}}}{I_{\text{CH}} \times 10 \times M_{\text{ελαιολάδου}}} \quad (2.4)$$

I_{οξέα} : Η τιμή του ολοκληρώματος της κορυφής σε δ 134.8 στο φάσμα ³¹P NMR (σχήμα 2.2).

M_{ελαϊκού οξέος}: Το μοριακό βάρος του ελαϊκού οξέος (282).

Το ποσοστό των συνολικών ελεύθερων στερολών υπολογίζεται από την κορυφή σε δ 144.98 στο φάσμα ³¹P NMR (σχήμα 2.2), σύμφωνα με τη σχέση :

$$\text{Στερόλες \%} = \frac{I_{\text{στερόλες}} \times A \times 10^{-3} M_{\beta\text{-σιτοστερόλη}}}{I_{\text{CH}} \times 10 \times M_{\text{ελαιολάδου}}} \quad (2.5)$$

όπου, **I_{στερόλες}**: Η τιμή του ολοκληρώματος της κορυφής στα 144.98 ppm στο φάσμα ³¹P NMR

M_{β-σιτοστερόλη}: Το μοριακό βάρος της β-σιτοστερόλης (415)

Για τον υπολογισμό των στερολών χρησιμοποιείται το μοριακό βάρος της β-σιτοστερόλης, προσεγγιστικά, γιατί είναι η κύρια στερόλη στα έλαια (αποτελεί περίπου το 90% του στερολικού κλάσματος)³⁴.

2.7.3 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΦΑΙΝΟΛΩΝ ΜΕ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ³¹P NMR

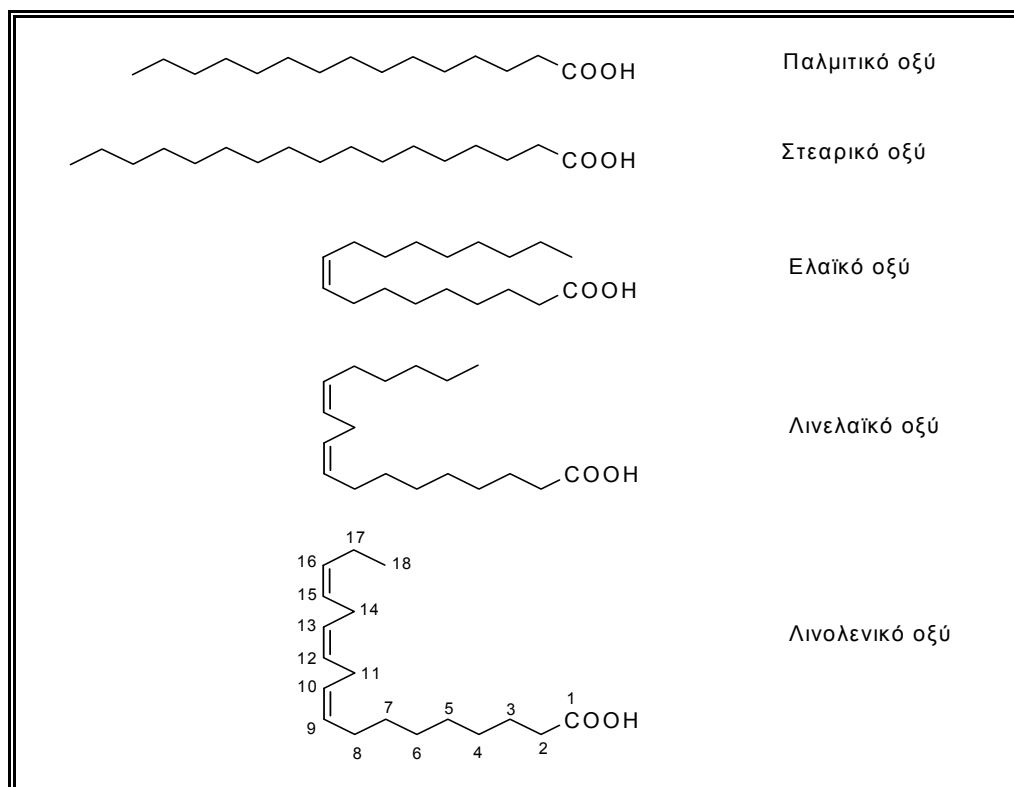
Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με βάση την ολοκλήρωση των κορυφών που φαίνονται στα σχήματα 2.4 και 2.5 σε σχέση με το εσωτερικό πρότυπο (κυκλοεξανόλη). Η εκχύλιση του πολικού μέρους του ελαιολάδου έγινε, όπως έχει ήδη αναφερθεί, από 35 g ελαιολάδου και η περιεκτικότητα των πολυφαινολών εκφράστηκε σε μmol/100 g ελαιολάδου.

2.8 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΠΑΡΘΕΝΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΜΕ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ $^1\text{H-NMR}$

Τα συστατικά τα οποία προσδιορίστηκαν με τη φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ είναι τα κορεσμένα λιπαρά οξέα (SFA), το λινολενικό οξύ, το ελαϊκό οξύ και το λινελαϊκό οξύ. Επίσης προσδιορίστηκε ο βαθμός ακορεστότητας (αριθμός ιωδίου).

2.8.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ

Οι εστέρες της γλυκερόλης με τα λιπαρά οξέα (γλυκερίδια) αποτελούν τα κύρια συστατικά του παρθένου ελαιολάδου. Στο παρθένο ελαιόλαδο συναντώνται κυρίως λιπαρά οξέα με 16 και 18 άτομα άνθρακα, τα κορεσμένα λιπαρά οξέα (SFA, παλμιτικό οξύ, στεαρικό οξύ), το μονοακόρεστο (MUFA, ελαϊκό οξύ) και τα πολυακόρεστα (PUFA, λινελαϊκό οξύ, λινολενικό οξύ). Τα γλυκερίδια των λιπαρών οξέων αποτελούν το 97-99% του βάρους του ελαιολάδου. Κυριαρχούν τα τριγλυκερίδια (απλά και μικτά), ενώ υπάρχουν και 1-3% διγλυκερίδια και $\leq 0.3\%$ μονογλυκερίδια. Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του ελαιολάδου σε διαλύτη $\text{CDCl}_3/\text{pyridine}$ έχει παρουσιαστεί στο σχήμα 2.1. Η χημική δομή των κύριων λιπαρών οξέων παρουσιάζεται στο σχήμα 2.6.



Σχήμα 2.6 Χημικοί τύποι των κυριότερων λιπαρών οξέων του παρθένου ελαιολάδου.

Πίνακας 2.1 Χημική μετατόπιση και ανάθεση των κύριων κορυφών του φάσματος ^1H NMR εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου.

Κορυφή	δ (ppm)	Πρωτόνιο	Χημική ένωση
1	5.40	$\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}$	Όλα τα ακόρεστα οξέα
2	5.37	$\underline{\text{C}}\text{H}-\text{OCOR}$	Γλυκερόλη (τριακυλογλυκερόλη)
3	4.42	$\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{OCOR}$	Γλυκερόλη (τριακυλογλυκερόλη)
4 (A)	2.84	$\text{CH}=\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}$	Λινελαϊκό και λινολενικό οξύ
5 (B)	2.32	$\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{COOH}$	Όλα τα ακύλια
6 (C)	2.06	$\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}$	Όλα τα ακόρεστα λιπαρά οξέα
7 (D)	1.63	$\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2\text{COOH}$	Όλα τα ακύλια
8	1.30	$(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_n$	Όλα τα ακύλια
9(E)	0.98	$\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$	Λινολενικό οξύ
10 (F)	0.91	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$	Όλα τα οξέα εκτός του λινολενικού

Από τα ολοκληρώματα των κορυφών του φάσματος ^1H -NMR του ελαιόλαδου είναι δυνατόν να υπολογιστεί η επί τοίς % σύσταση του σε κορεσμένα (SFA), μονοακόρεστα (MUFA), λινελαϊκό οξύ (ΛΕ) και λινολενικό οξύ (ΛΝ). Στο φάσμα εμφανίζονται 10 κύριες κορυφές, οι οποίες έχουν ταυτοποιηθεί σε προηγούμενες μελέτες^{36,37}, ενώ οι χημικές τους μετατοπίσεις σε διαλύτη πυριδίνη- d_5 /CDCl₃ συνοψίζονται στον πίνακα 2.1. Οι περισσότερες κορυφές αντιστοιχούν σε μη ισοδύναμες ομάδες πρωτονίων, οι οποίες είναι κοινές για τα περισσότερα λιπαρά οξέα. Επομένως, η συγκέντρωση των οξέων στο ελαιόλαδο μπορεί να υπολογιστεί μόνο με συνδυασμό των ολοκληρωμάτων ποικίλων κορυφών του φάσματος ^1H NMR. Εξαιρεση αποτελεί η κορυφή E σε δ 0,98 η οποία αντιστοιχεί στα μεθυλικά πρωτόνια του λινολενικού οξέος. Άρα η συγκέντρωση για το λινολενικό οξύ δίνεται από τη σχέση:

$$[\text{Λινολενικό}] = \frac{\text{E}}{\text{F} + \text{E}} \quad (2.6)$$

Στην παραπάνω εξίσωση, το F είναι η τιμή του ολοκληρώματος όλων των μεθυλικών πρωτονίων εκτός του λινολενικού (πίνακας 2.1).

Η επί τοίς εκατό σύσταση σε λιπαρά οξέα είναι ένας χρήσιμος δείκτης για τον προσδιορισμό της νοθείας στο παρθένο ελαιόλαδο, μέσω της φασματοσκοπίας ^1H NMR. Όπως είναι γνωστό η συγκέντρωση του λινολενικού οξέος στο παρθένο

ελαιόλαδο δεν υπερβαίνει το 0.9%³⁴, οπότε μπορούν να ανιχνευθούν τα σπορέλαια, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση λινολενικού οξέος.

Ο προσδιορισμός των λιπαρών οξέων γίνεται από τα ολοκληρώματα των κορυφών στο φάσμα ¹H NMR (Σχήμα 2.1 και Πίνακας 2.1) με βάση τις παρακάτω εξισώσεις:

Το ελαϊκό, λινελαϊκό και τα συνολικά λιπαρά οξέα (κυρίως παλμιτικό και στεαρικό), (SFA) υπολογίζονται από τις εντάσεις των κορυφών A, C και F, σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$[\text{Ελαϊκό}] = \frac{3C}{4(E + F)} - [\text{λινολεϊκό}] - [\text{λινολενικό}] \quad (2.7)$$

$$[\text{SFA}] = \frac{F}{E + F} - [\text{λινελαϊκό}] - [\text{ελαϊκό}] - [\text{λινολενικό}] \quad (2.8)$$

Η ένταση της κορυφής B των CH₂ πρωτονίων όλων των ακυλικών αλυσίδων συνδέεται με τις εντάσεις των κορυφών E και F σύμφωνα με τη σχέση

$$\frac{E + F}{3} = \frac{B}{2} \quad (2.9)$$

Επομένως, αντικαθιστώντας τη σχέση (2.9) στις (2.6) και (2.7) προκύπτουν δύο νέες σχέσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων του λινελαϊκού και του ελαϊκού οξέος.

$$[\text{Λινελαϊκό}] = \frac{3A - 4E}{3B} \quad (2.10)$$

$$[\text{Ελαϊκό}] = \frac{C}{2B} - [\text{λινελαϊκό}] - [\text{λινολενικό}] \quad (2.11)$$

Η ικανότητα των σχέσεων (2.6), (2.7), (2.8), (2.9) και (2.6), (2.9), (2.10), (2.11) για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των λιπαρών οξέων ελέγχεται χωριστά, ανάλογα με την ικανότητα τους να αναπαράγουν το ολοκλήρωμα της κορυφής 1, η οποία στο φάσμα ¹H NMR αντιστοιχεί στα ολεφινικά πρωτόνια όλων των ακόρεστων οξέων. Οι δύο αυτοί τρόποι υπολογισμού έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα. Η επιλογή της σωστής εξίσωσης έγινε με τον έλεγχο της ικανότητάς της να προβλέψει το ολοκλήρωμα των ολεφινικών -CH=CH- πρωτονίων, το οποίο θεωρείται ανεξάρτητη μεταβλητή (δεν χρησιμοποιείται στην ανάλυση). Η μέθοδος που επιλέχθηκε προβλέπει με ακρίβεια μικρότερη από ±4% το ολεφινικό ολοκλήρωμα. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

Το ολοκλήρωμα της κορυφής 1, το οποίο εξαρτάται από το βαθμό ακορεστότητας του ελαίου, σχετίζεται με τις συγκεντρώσεις των λιπαρών οξέων και το ολοκλήρωμα της κορυφής των μεθυλενικών πρωτονίων της τριακυλογλυκερόλης (TG) στο φάσμα (δ 4.20) σύμφωνα με τη σχέση:

$$[-CH = CH -] = \frac{2[\text{ελαϊκό}] + 4[\text{λινελαϊκό}] + 6[\text{λινολενικό}]}{0.5 \times \left(\frac{E + F}{3} + \frac{B}{2} \right)} + \frac{TG}{2} \quad (2.12)$$

Ο αλγόριθμος που χρησιμοποιήθηκε³⁸ για την ανάλυση των αλειφατικών οξέων (σχέση 2.7), είναι αρκετά βελτιωμένος σε σχέση με τον προηγούμενο της βιβλιογραφίας^{36,37}. Προκύπτει ότι οι σχέσεις της βιβλιογραφίας^{36,37} οδηγούν σε σφάλμα για δύο λόγους. Πρώτον, η κανονικοποίηση του παράγοντα (E+F) δεν εφαρμόζεται στα A πρωτόνια, και δεύτερον, ο συντελεστής 2/3 είναι απαραίτητος για τα ολοκληρώματα των διαλλυλικών πρωτονίων (κορυφή A στα δ 2.84), τα οποία συγκρίνονται με το ολοκλήρωμα των μεθυλικών πρωτονίων του λινολενικού οξέος (κορυφή E στα δ 0,98).

2.8.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΡΙΘΜΟΥ ΙΩΔΙΟΥ

Αριθμός ιωδίου (Iodine Value, *I.V.*) ονομάζεται η ποσότητα του ιωδίου που απαιτείται για τον κορεσμό των διπλών δεσμών 100 γραμμαρίων ελαιολάδου¹. Ο αριθμός ιωδίου αποτελεί μέτρο της ακορεστότητας και υποδηλώνει την συνολική ποσότητα των ακόρεστων λιπαρών οξέων (κυρίως ελαϊκό, λινελαϊκό και λινολενικό οξύ) που μετέχουν στην εστεροποίηση της γλυκερόλης για τον σχηματισμό των τριγλυκεριδίων. Συνεπώς, αναμένεται ο αριθμός ιωδίου να εμφανίζει διακυμάνσεις στα έξτρα παρθένα ελαιόλαδα, που σχετίζονται με την περιοχή προέλευσης των δειγμάτων, καθώς και τον τύπο του ελαιόκαρπου. Ο αριθμός ιωδίου (*I.V.*) υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$I.V. = \left(\frac{[CH = CH][TG]}{\frac{E + F}{3}} \right) \times 86 \quad (2.13)$$

όπου, οι συγκεντρώσεις των $[-CH=CH-]$ και των $[TG]$ υπολογίστηκαν από τα ολοκληρώματα των κορυφών στα δ 5.40 και δ 4.42, αντίστοιχα, ενώ το 86 αντιστοιχεί στον αριθμό ιωδίου του ελαϊκού οξέος.

2.9 ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΡΙΤΟΤΗΤΑΣ (DISCRIMINANT ANALYSIS, DA)

Εισαγωγή

Γενικά, η στατιστική μέθοδος DA είναι μια ισχυρή πολυπαραμετρική στατιστική μέθοδος, η οποία χρησιμοποιείται για τη διάκριση ή διαφοροποίηση ή ταξινόμηση αντικειμένων σε κατηγορίες ή ομάδες με βάση ορισμένες ανεξάρτητες μεταβλητές. Η DA συνδυάζει τις διαθέσιμες μεταβλητές κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να μεγιστοποιούνται οι υπάρχουσες διαφορές μεταξύ των ομάδων. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο αριθμός και το είδος των ομάδων θα πρέπει να είναι γνωστός πριν (*a priori*) την εφαρμογή της DA (ελεγχόμενη στατιστική μέθοδος).

Το μοντέλο της ανάλυσης διάκρισης

Για παράδειγμα, επιθυμούμε να διαπιστώσουμε ποιές μεταβλητές ή πιο σωστά ποιος είναι ο καλύτερος συνδυασμός των μεταβλητών που διαφοροποιεί ή ταξινομεί έξτρα παρθένα ελαιόλαδα από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας. Για το λόγο αυτό συγκεντρώνουμε πολυάριθμες μετρήσεις για μια σειρά μεταβλητών, οι οποίες αναφέρονται κυρίως στη χημική σύσταση των έξτρα παρθένων ελαιολάδων (π.χ. συγκεντρώσεις διγλυκεριδίων, ελαιικού οξέος, λινελαικού οξέος, πολυφαινολών κ.λ.π.), για ένα μεγάλο αριθμό δειγμάτων από κάθε περιοχή. Η DA καλείται να προσδιορίσει ποιος συνδυασμός μεταβλητών είναι ο καλύτερος για να διαπιστωθεί ότι ένα παρθένο ελαιόλαδο ανήκει σε μια από τις γεωγραφικές περιοχές.

Η αρχή λειτουργίας της DA βασίζεται στην κατάστροψη των **συναρτήσεων διάκρισης** (discriminant functions), D_i , οι οποίες ονομάζονται και **κανονικές ρίζες** (canonical roots). Το σύνολο των συναρτήσεων D_i για τις διάφορες ομάδες i ($i = 1, 2, 3, \dots$) αποτελεί **το μοντέλο** της ανάλυσης DA. Στην πραγματικότητα, οι συναρτήσεις D_i είναι εξαρτημένες μεταβλητές και σχηματίζονται με γραμμικό συνδυασμό των ανεξάρτητων μεταβλητών (χημική σύσταση ελαίων), x_m ($m=1, 2, 3, \dots$), οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη διάκριση των κατηγοριών ή ομάδων (περιοχές προέλευσης).

$$D_i = c_i + b_{i1}x_1 + b_{i2}x_2 + \dots + b_{im}x_m \quad (2.14)$$

Οι συντελεστές b_{im} των μεταβλητών x_i για τις ομάδες i ονομάζονται **συντελεστές διάκρισης** (discriminant coefficients) και c είναι μια σταθερά. Οι συντελεστές διάκρισης μεγιστοποιούν την απόσταση μεταξύ των μέσων όρων των μεταβλητών D_i . Μπορεί να είναι κανονικοποιημένοι ή μη κανονικοποιημένοι. Στην

πρώτη περίπτωση, το μέγεθός τους αντανακλά τη σπουδαιότητα ή το βαθμό συμμετοχής κάθε μεταβλητής στη διάκριση των ομάδων, ενώ στη δεύτερη περίπτωση χρησιμοποιούνται για την ταξινόμηση των δειγμάτων σε ομάδες. Επίσης, η κανονικοποίηση των συντελεστών διάκρισης έχει το πλεονέκτημα ότι οποιαδήποτε διαφορά στην τάξη μεγέθους των μεταβλητών εξαλείφεται. Τα γινόμενα των μη κανονικοποιημένων συντελεστών διάκρισης με τις αντίστοιχες μεταβλητές x_i ονομάζονται **πλεονεκτήματα** ή **επιτυχίες** ή **μέτρα διάκρισης** (scores).

Πολλές φορές η μεταβλητή D_i ονομάζεται και **μεταβλητή ομάδας** (grouping variable), ή **μεταβλητή κριτηρίου** (criterion variable), ενώ οι ανεξάρτητες μεταβλητές x_i ονομάζονται και **προάγγελοι** (predictors). Ο αριθμός των εξαρτημένων μεταβλητών D_i εξαρτάται από τον αριθμό των μεταβλητών ή των αριθμό των ομάδων και είναι το λιγότερο ίσος με $(p-1)$ ή $(g-1)$, όπου p και g είναι ο αριθμός των μεταβλητών ή των ομάδων, αντίστοιχα.

Προϋποθέσεις για την επιτυχή εφαρμογή της DA

Υπάρχουν μια σειρά από κριτήρια ή διαγνωστικά τεστ, τα οποία έχουν μικρή ή μεγάλη βαρύτητα στην επιτυχή εφαρμογή της DA και φυσικά στην αξιοπιστία των αποτελεσμάτων της ανάλυσης. Παρακάτω αναφέρονται τα πιο σημαντικά από αυτά:

- ✓ Οι μετρήσεις κάθε μεταβλητής για όλα τα δείγματα πρέπει να εμφανίζουν **κανονική κατανομή** (normal distribution). Μπορεί κανείς εύκολα να διαπιστώσει με ιστογράμματα, εάν οι μεταβλητές παρουσιάζουν κανονική κατανομή. Πάντως, ας σημειωθεί ότι αποκλίσεις από την κανονική κατανομή δεν είναι αποφασιστικές για την αξιοπιστία των στατιστικών αποτελεσμάτων.
- ✓ Ο **πίνακας διακύμανσης/συν-διακύμανσης** (variance/covariance) των μεταβλητών όλων των ομάδων θα πρέπει να είναι **ομοιογενής**. Αυτό σημαίνει ότι οι διακυμάνσεις (τα τετράγωνα των τυπικών αποκλίσεων) και οι συν-διακυμάνσεις των μεταβλητών μεταξύ των διαφόρων ομάδων πρέπει να είναι ταυτόσημες. Υπάρχουν αρκετά διαγνωστικά τεστ για τον έλεγχο της ομοιογένειας των διακυμάνσεων/συνδιακυμάνσεων, συνήθως όμως χρησιμοποιείται το λεγόμενο τεστ **Box M**, το οποίο στηρίζεται στο γνωστό τεστ **Fisher F**, το οποίο εξετάζει αν ισχύει ή όχι η μηδενική υπόθεση για τις διακυμάνσεις και συν-διακυμάνσεις. Αυτό το τεστ είναι ευαίσθητο στην ύπαρξη ή όχι κανονικής κατανομής των μεταβλητών. Πάντως, η DA είναι

αρκετά εύρωστη, ώστε να μην επηρεάζεται σημαντικά από την απουσία ομοιογένειας της διακύμανσης και συν-διακύμανσης των μεταβλητών.

- ✓ Μια σημαντική απειλή για την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων της DA είναι η **ύπαρξη συσχέτισης μεταξύ των μέσων όρων των μεταβλητών των διαφόρων ομάδων και των διακυμάνσεων**. Αυτό μπορεί να συμβεί όταν κάποια ομάδα περιέχει μια ή περισσότερες αφύσικες μετρήσεις (outliers) κάποιας μεταβλητής. Ένας ασφαλής τρόπος αντιμετώπισης του προβλήματος είναι ο διαρκής έλεγχος των μέσων τιμών και των διακυμάνσεων των μεταβλητών για πιθανή συσχέτιση.
- ✓ Μια άλλη προϋπόθεση για την επιτυχή εφαρμογή της DA είναι η παντελής **απουσία συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών**. Εάν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ μεταβλητών (π.χ. μια μεταβλητή είναι το άθροισμα δύο άλλων μεταβλητών) ή μιας μεταβλητής με μια συνάρτηση διάκρισης, τότε η αναστροφή του πίνακα διακυμάνσεων/συνδιακυμάνσεων, η οποία απαιτείται κατά τους υπολογισμούς της DA, δεν θα είναι δυνατή. Στην περίπτωση αυτή λέγεται ότι ο πίνακας διακυμάνσεων/συνδιακυμάνσεων είναι σε κακή κατάσταση (ill conditioned).

Για την αποφυγή μιας τέτοιας δυσάρεστης κατάστασης, η οποία δημιουργεί σοβαρά προβλήματα στην εγκυρότητα της ανάλυσης, είμαστε υποχρεωμένοι να ελέγχουμε τακτικά την λεγόμενη **τιμή ανοχής ή ανεκτικότητας (tolerance value)** για κάθε μεταβλητή. Γενικά, όταν μια μεταβλητή πλεονάζει, τότε η τιμή ανοχής για αυτήν τη μεταβλητή πλησιάζει το μηδέν.

Σημαντικότητα των συναρτήσεων διάκρισης

Μετά την κατάστρωση των διαφόρων συναρτήσεων διάκρισης είμαστε υποχρεωμένοι να διαπιστώσουμε ποια ή ποιες από αυτές είναι σημαντικές και οδηγούν στην καλύτερη διάκριση των δειγμάτων κατά κατηγορίες, ή αλλιώς ποια ή ποιες από αυτές ταξινομούν καλύτερα τα δείγματα κατά κατηγορίες. Ουσιαστικά αναζητούμε τον αριθμό των ριζών που είναι στατιστικά σημαντικές για τη διάκριση μεταξύ των ομάδων. Μόνον αυτές οι ρίζες που είναι στατιστικά σημαντικές χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων, ενώ οι στατιστικά μη σημαντικές ρίζες πρέπει να απορριφθούν.

Το πρώτο κριτήριο για τη σημαντικότητα των συναρτήσεων διάκρισης είναι οι **ιδιοτιμές**, (eigenvalues). Αυτές αντανακλούν το μέγεθος της διακύμανσης ή

διασποράς των μεταβλητών σε κάθε συνάρτηση D_i . Όσο μεγαλύτερη είναι η ιδιοτιμή μιας συνάρτησης D_i , τόσο μεγαλύτερη είναι η διακύμανση των μεταβλητών και επομένως τόσο πιο σημαντική είναι η συγκεκριμένη συνάρτηση διάκρισης.

Ένα δεύτερο κριτήριο είναι το λεγόμενο **μέτρο Wilk's lambda** (Wilk's λ), το οποίο παίρνει τιμές από 0 έως 1. Όσο μικρότερη είναι η τιμή αυτού του μέτρου, η οποία καθορίζεται σε ένα επίπεδο σημαντικότητας, τόσο σημαντικότερη είναι η αντίστοιχη συνάρτηση D στη διάκριση των ομάδων. Για Wilk's $\lambda = 0$ η συνάρτηση είναι μοναδικά η πιο σημαντική, ενώ για Wilk's $\lambda = 1$, η συνάρτηση απορρίπτεται ως καθολικά ασήμαντη.

Το Wilk's λ χρησιμοποιείται ακόμα για τον έλεγχο της διακριτικής ικανότητας κάθε μεταβλητής x_i στη συνάρτηση D_i . Όσο μικρότερη είναι η τιμή του Wilk's λ για μια ανεξάρτητη μεταβλητή, τόσο περισσότερο αυτή η μεταβλητή συμμετέχει στη συνάρτηση D_i και είναι σημαντική στη διάκριση των ομάδων.

Ένας τρίτος τρόπος ελέγχου της σημαντικότητας μιας ρίζας είναι ο λεγόμενος **δομικός πίνακας** (structure matrix), ο οποίος παρουσιάζει τη συσχέτιση κάθε ανεξάρτητης μεταβλητής στο μοντέλο DA με κάθε συνάρτηση διάκρισης. Τα στοιχεία του δομικού πίνακα, τα οποία ονομάζονται **δομικοί συντελεστές συσχέτισης**, μοιάζουν με τις βαρύτητες των μεταβλητών που συζητήσαμε στη μέθοδο ανάλυσης των κυρίων αξόνων. Μεγάλες θετικές τιμές των δομικών συντελεστών για μια ορισμένη συνάρτηση δείχνουν μεγάλη συσχέτιση των ανεξάρτητων μεταβλητών με τη συγκεκριμένη συνάρτηση, η οποία θεωρείται η πιο σημαντική. Αντίθετα, αρνητικές τιμές των δομικών συντελεστών σημαίνουν μικρή συσχέτιση των μεταβλητών με τη συνάρτηση.

Στο παρελθόν έχουν προκύψει διαφωνίες στο εάν ο έλεγχος της σημαντικότητας μιας συνάρτησης πρέπει να γίνεται με τους κανονικοποιημένους συντελεστές b_i στην εξίσωση (2.14) ή με τους δομικούς συντελεστές. Εάν κανείς θέλει να προσδιορίσει τη σημαντικότητα μιας συνάρτησης πρέπει να χρησιμοποιήσει τους δομικούς συντελεστές. Εάν όμως θέλει να ελέγξει τη σημαντικότητα ή το βαθμό συμμετοχής κάθε μεταβλητής στη διαφοροποίηση των ομάδων, πρέπει να χρησιμοποιήσει τους κανονικοποιημένους συντελεστές.

Έχοντας καταστρώσει το σετ των συναρτήσεων D_i και αφού έχουμε προσδιορίσει τη σημαντικότητά τους, μπορούμε να απεικονίσουμε γραφικά την διακριτική τους ικανότητα σχεδιάζοντας διαγράμματα με τα μέτρα διάκρισης (scores) κάθε συνάρτησης.

Εγκυρότητα ή εξακρίβωση (validation) του μοντέλου ταξινόμησης

Μια άλλη αποστολή της DA είναι η εξακρίβωση της **εγκυρότητας (validation) της ταξινόμησης**. Με αυτή τη διεργασία υποδηλώνεται η προβλεψιμότητα ή η ακρίβεια με την οποία γίνεται η ταξινόμηση των δειγμάτων στις ομάδες. Μετά το πέρας της εξαγωγής του μοντέλου DA και την κατάστρωση των συναρτήσεων διάκρισης, μπορούμε να προβλέψουμε πόσο σωστά τοποθετείται ή ανήκει ένα δείγμα σε μια ορισμένη ομάδα.

Υπάρχουν δύο τρόποι για να δοκιμασθεί η εγκυρότητα της ταξινόμησης. Κατά τον πρώτο τρόπο, χρησιμοποιούμε τα ίδια δεδομένα για την εξαγωγή του μοντέλου και των συναρτήσεων DA (οι οποίες διαφοροποιούν με τον καλύτερο δυνατό τρόπο τις ομάδες) και για την εξακρίβωση της εγκυρότητας της πρόβλεψης. Κατά τον δεύτερο τρόπο τα δεδομένα (μετρήσεις μεταβλητών στα δείγματα) για την εξαγωγή του μοντέλου DA δεν χρησιμοποιούνται για την εγκυρότητα της πρόβλεψης, η οποία βασίζεται σε νέα δεδομένα. Στην πραγματικότητα, το πλήθος των μετρήσεων χωρίζεται σε δύο κατηγορίες: Τα **προπαρασκευαστικό σετ** (training set) των δεδομένων που χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή του μοντέλου και των συναρτήσεων DA και το **δοκιμαστικό σετ** (test set) για την εξακρίβωση της εγκυρότητας του μοντέλου. Το προπαρασκευαστικό τεστ αποτελείται από τα δύο τρίτα του πλήθους των δειγμάτων περίπου, ενώ το δοκιμαστικό σετ αποτελείται από το υπόλοιπο ένα τρίτο, τα δείγματα του οποίου θεωρούνται άγνωστα και επιζητείται η τοποθέτησή τους στις διάφορες ομάδες. Ο δεύτερος τρόπος πρόβλεψης (post hoc prediction) είναι πιο αξιόπιστος από τον πρώτο (a priori prediction). Πολλές φορές ο δεύτερος τρόπος ταξινόμησης ονομάζεται και σταυροειδής εγκυρότητα ή εξακρίβωση της DA (cross-validation).

Η εξακρίβωση της εγκυρότητας της ταξινόμησης γίνεται με τις **συναρτήσεις ταξινόμησης**, S_i , οι οποίες δεν πρέπει να συγχέονται με τις συναρτήσεις διάκρισης. Αυτές χρησιμοποιούνται για να εξακριβώσουμε σε ποια ομάδα είναι πιθανόν να ανήκει ένα άγνωστο δείγμα (στο δοκιμαστικό σετ) και είναι της μορφής

$$S_i = c_i + w_{i1}x_1 + w_{i2}x_2 + \dots + w_{im}x_m \quad (2.15)$$

Στην εξίσωση (2.15), ο δείκτης i υποδηλώνει την ομάδα, οι δείκτες $1, 2, \dots, m$ υποδηλώνουν τον αριθμό των μεταβλητών, c_i είναι μια σταθερά για την ομάδα i , ο συντελεστής w_{ij} αντανακλά τη συμμετοχή της μεταβλητής j στην ομάδα i , x_j είναι η τιμή της μεταβλητής j . Τα γινόμενα $w_{ij}x_j$ ονομάζονται **μέτρα ταξινόμησης** (scores).

Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τις συναρτήσεις ταξινόμησης του προπαρασκευαστικού σετ για να υπολογίσουμε απ' ευθείας τα μέτρα ταξινόμησης των αγνώστων δειγμάτων του δοκιμαστικού σετ.

Ταξινόμηση των δειγμάτων

Έχοντας υπολογίσει τα μέτρα ταξινόμησης των συναρτήσεων ταξινόμησης είναι πλέον εύκολο να ταξινομήσουμε τα άγνωστα δείγματα. Γενικά, ένα δείγμα ταξινομείται σε εκείνη την ομάδα για την οποία παρουσιάζει το μεγαλύτερο μέτρο ταξινόμησης. Αλλά κριτήρια επιτυχούς ταξινόμησης είναι οι αποστάσεις Mahalanobis και οι εκ των προτέρων (a priori) και εκ των υστέρων (posterior) πιθανότητες ταξινόμησης.

Η **απόσταση Mahalanobis** ορίζεται ως η απόσταση ενός δείγματος από το κεντροειδές (centroid) ενός πολυδιάστατου χώρου, ο οποίος έχει ορισθεί από τις ανεξάρτητες μεταβλητές μιας ομάδας. Το κεντροειδές είναι στην πραγματικότητα ένα σημείο, το οποίο αντιπροσωπεύει τους μέσους όρους όλων των ανεξάρτητων μεταβλητών της ομάδας. Όταν η απόσταση Mahalanobis ενός αγνώστου δείγματος από το δοκιμαστικό σετ είναι μικρότερη από την αντίστοιχη μεγαλύτερη απόσταση των δειγμάτων του προπαρασκευαστικού σετ, τότε το δείγμα αυτό θεωρείται ότι έχει ταξινομηθεί στη σωστή ομάδα. Με βάση τις αποστάσεις Mahalanobis, μπορούμε να υπολογίσουμε την **εκ των υστέρων πιθανότητα** (posterior probability) ενός δείγματος να ανήκει σε μια συγκεκριμένη ομάδα. Τα περισσότερα στατιστικά πακέτα υπολογίζουν αυτές τις πιθανότητες για όλα τα δείγματα.

Ο υπολογισμός της **εκ των προτέρων πιθανότητας** (a priori probability) ένα δείγμα να ανήκει σε μια ομάδα είναι χρήσιμη, όταν γνωρίζουμε εκ των προτέρων ότι υπάρχουν περισσότερα δείγματα σε μια ομάδα από κάθε άλλη ομάδα. Αυτό σημαίνει ότι η εκ των προτέρων πιθανότητα ένα δείγμα να ανήκει στη συγκεκριμένη ομάδα είναι μεγαλύτερη. Η πιθανότητα ότι ένα δείγμα (γνωστό ή άγνωστο) ταξινομείται σωστά σε μία ομάδα ορίζεται γραφικά από μία **έλλειψη**, η οποία ορίζει μια περιοχή ή ένα **διάστημα αξιοπιστίας** (π.χ. 95%) της ταξινόμησης ή της πρόβλεψης. Οι συντεταγμένες της έλλειψης υπολογίζονται από την εξίσωση

$$((n-p)*n)/(p*(n-1)*(n+1))*(X-X_m) S^{-1} (X-X_m) \sim F(\alpha, p, n-p) \quad (2.16)$$

όπου, n είναι ο αριθμός των δειγμάτων, p είναι ο αριθμός των ανεξάρτητων μεταβλητών, X είναι οι συντεταγμένες των μεταβλητών, X_m είναι οι συντεταγμένες των μέσων όρων των μεταβλητών, S^{-1} είναι το αντίστροφο του πίνακα της

διακύμανσης/συν-διακύμανσης για τις μεταβλητές, $F(\alpha, p, n-p)$, η τιμή του Fischer F για δεδομένες τιμές των p , και $n-p$ και της στάθμης σημαντικότητας α . Ας σημειωθεί ότι στην περίπτωση λίγων δειγμάτων το διάστημα αξιοπιστίας μπορεί να γίνει πολύ μεγάλο.

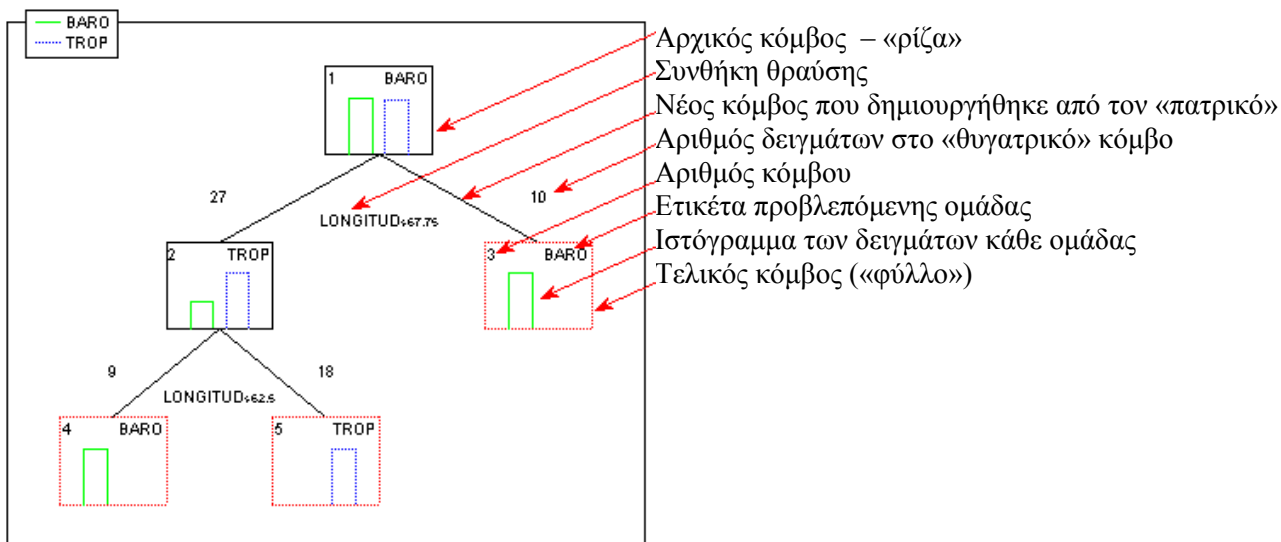
2.10 ΔΥΑΔΙΚΑ ΔΕΝΔΡΑ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗΣ (CLASSIFICATION BINARY TREES, CBTs)

Γενικά

Τα **δυναδικά δένδρα ταξινόμησης**, ή απλά **δένδρα ταξινόμησης** (ΔT) είναι μια μη πολύπαραμετρική στατιστική μέθοδος με την οποία γίνεται ταξινόμηση αντικειμένων (π.χ. δείγματα ελαιόλαδων) σε ορισμένες κατηγορίες ή ομάδες (π.χ. ποικιλίες ελαιόλαδων ή περιοχές προέλευσης), οι οποίες δεν έχουν επιλεγεί *a priori*. Αυτή ή ταξινόμηση γίνεται με βάση ορισμένες μεταβλητές (variables or predictors), οι οποίες προσδιορίζονται πειραματικά (π.χ. συστατικά ελαιόλαδου).

Σε αντίθεση με την μέθοδο ανάλυσης διακριτότητας, τα δένδρα ταξινόμησης δεν χρησιμοποιούν εξισώσεις διακριτότητας (γραμμικός συνδυασμός των μεταβλητών), αλλά δυναδικά δένδρογράμματα, τα οποία απεικονίζονται γραφικά όπως τα κλαδιά ενός δένδρου, με αντίθετη όμως φορά (από πάνω προς τα κάτω). Η διάκριση γίνεται με βάση την ικανοποίηση ή όχι (yes or no) μιας μαθηματικής σχέσης που ικανοποιούν οι μεταβλητές. Η μελέτη και η χρήση των ΔT είναι αρκετά διαδεδομένες στις εφαρμοσμένες επιστήμες, όπως η ιατρική (διάγνωση), η επιστήμη Η/Υ (δομή αποτελεσμάτων), η βοτανική (ταξινόμηση ειδών), η ψυχολογία (θεωρία απόφασης).

Τα ΔT παρουσιάζονται γραφικά υπό τη μορφή δένδροδιαγράμματος και διευκολύνουν έτσι την ομαλή ερμηνεία τους. Ένα παράδειγμα ΔT παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.7 για την ταξινόμηση 37 τυφώνων σε δύο ομάδες, BARO (Baroclinic hurricanes) και TROP (tropical North Atlantic hurricanes), με την ανάλυση των μεταβλητών, τις συντεταγμένες γεωγραφικού μήκους (longitude) και γεωγραφικού πλάτους (latitude). Το δένδρο αρχίζει με το πρώτο κουτί με αριθμό 1 που αποτελεί τον **αρχικό**, ή **πατρικό κόμβο** ή την **ρίζα** του δένδρου (root or decision node), ο οποίος περιλαμβάνει τους αρχικούς 37 τυφώνες.



Σχήμα 2.7: Παράδειγμα δέντρου ταξινόμησης

Οι 37 τυφώνες ταξινομούνται δοκιμαστικά ως τυφώνες BARO. Αυτό συμβαίνει γιατί οι BARO είναι κάπως περισσότεροι από τους TROP. Η απάντηση με ένα ναι ή με ένα όχι σε μια **συνθήκη ή κανόνα θραύσης** (split condition or split rule, or classifier), η οποία αναγράφεται κάτω από τον αρχικό κόμβο, τον σπάζει σε δύο **θυγατρικούς κόμβους**. Η συνθήκη θραύσης είναι η $LONGITUDE \leq 67.75$ (θα δούμε πιο κάτω με ποια κριτήρια σχηματίζονται οι συνθήκες θραύσης). Εάν η απάντηση είναι ναι, δηλαδή υπάρχουν τυφώνες με γεωγραφικό μήκος μικρότερο ή ίσο με 67.75, αυτοί στέλνονται στον αριστερό θυγατρικό κόμβο 2 και ταξινομούνται δοκιμαστικά ως τυφώνες TROP. Εάν η απάντηση είναι όχι, οι τυφώνες ταξινομούνται στο δεξιό θυγατρικό κόμβο 3 και θεωρούνται δοκιμαστικά ως τυφώνες BARO. Οι αριθμοί 27 και 10 πάνω από τους κόμβους 2 και 3, αντίστοιχα, δείχνουν τον αριθμό των τυφώνων σε κάθε θυγατρικό κόμβο. Ο κόμβος 3 είναι τελικός, εφόσον περιέχει μόνον τυφώνες BARO και δεν επιδέχεται παραπέρα θραύση. Ο άλλος θυγατρικός κόμβος 2 περιέχει 27 τυφώνες BARO και TROP. Αυτός ο κόμβος επιδέχεται παραπέρα θραύση με βάση μια νέα συνθήκη $LONGITUDE \leq 62.5$. Η απάντηση με ναι, δηλαδή για τυφώνες με γεωγραφικό μήκος μικρότερο από 62.5 στέλνει 9 τυφώνες στον αριστερό **τελικό κόμβο** 4, οι οποίοι ταξινομούνται ως BARO, ενώ η απάντηση με όχι στέλνει 18 τυφώνες στον δεξιό τελικό κόμβο 5, οι οποίοι ταξινομούνται ως TROP. Η ανάλυση με τη μέθοδο ΔΤ έχει τελειώσει. Το δενδροδιάγραμμα στο Σχήμα 2.7 ταξινομεί τέλεια τους τυφώνες. Ο κάθε τελικός κόμβος περιλαμβάνει μόνο τυφώνες της ίδιας προέλευσης (BARO ή TROP). Αν και η εμφάνιση του δενδροδιαγράμματος

είναι πλέον προσιτή και εύπεπτη γιατί δίνει πληροφορίες με μια γρήγορη ματιά, τα αποτελέσματα της ανάλυσης μπορούν να παρουσιασθούν και με τη μορφή πίνακα. Πέρα από την ολική (ή μερική) ταξινόμηση των δειγμάτων/αντικειμένων (τυφώνες) σε ομάδες (BARO ή TROP), η στατιστική μέθοδος ΔΤ επιτρέπει (α) την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την ικανότητα των classifiers που επιλέγονται για να διαχωρίσουν τα διάφορα δείγματα και (β) τον προσδιορισμό του ποσοστού της επιτυχούς ταξινόμησης αγνώστων δειγμάτων στις σωστές ομάδες.

Βασικές αρχές της μεθόδου ΔΤ

Για την κατασκευή ενός επιτυχημένου δένδρου ταξινόμησης απαιτούνται τρία κυρίως στοιχεία: (α) ένα σύνολο ερωτήσεων στο οποίο θα βασισθεί η θραύση των κόμβων, (β) κανόνες θραύσης και κριτήρια για την **αποτελεσματικότητα** ή την **ποιότητα της θραύσης** (goodness-of-split criteria), (γ) κανόνες για την τοποθέτηση δειγμάτων μιας ομάδας σε κάποιο (τελικό ή όχι) κόμβο του δενδροδιαγράμματος.

Τύποι ερωτήσεων. Αν και εξαρτάται από το λογισμικό, συνήθως οι ερωτήσεις έχουν τον τύπο $Z \leq d?$, όπου Z είναι μία μεταβλητή και d μια από τις τιμές της. Για παράδειγμα, είναι η συγκέντρωση της φαινόλης τυροσόλη $\leq 2.5 \mu\text{mol}/100 \text{ g}$? Ο αριθμός των σημείων θραύσης για κάθε μεταβλητή εξαρτάται από τις τιμές που μπορεί να πάρει η μεταβλητή. Αν για παράδειγμα, υπάρχουν N δείγματα ελαιόλαδου και μία από τις μεταβλητές Z είναι π.χ. η φαινόλη τυροσόλη, η οποία έχει μια τιμή για κάθε δείγμα (συνολικά N τιμές), τότε ο μέγιστος αριθμός των σημείων θραύσης για τη συγκεκριμένη μεταβλητή μπορεί να είναι N .

Κανόνες θραύσης και κριτήρια για την αποτελεσματικότητα ή την καλή ποιότητα της θραύσης. Υπάρχουν τρεις κυρίως **κανόνες θραύσης**: ο κανόνας Gini, ο κανόνας Twoing, και ο γραμμικός συνδυασμός θραύσεων. Το λογισμικό STATISTICA χρησιμοποιεί τον κανόνα Gini, ο οποίος στον κόμβο t ορίζεται από τη σχέση: $i(t) = 1 - S$, όπου $i(t)$ είναι το λεγόμενο **μέτρο πρόσμιξης ή ετερογένειας** (impurity measure) και S είναι η λεγόμενη **συνάρτηση πρόσμιξης ή ετερογένειας** (impurity function). Εδώ η έννοια της πρόσμιξης ή ετερογένειας αναφέρεται στην παρουσία δειγμάτων διαφορετικών ομάδων στον ίδιο κόμβο. Επομένως, καλή ποιότητα της θραύσης σημαίνει ότι ένας τουλάχιστον κόμβος μετά την θραύση περιέχει δείγματα μόνο μιας ομάδας, ή ενός πολύ μικρού αριθμού διαφορετικών ομάδων. Η συνάρτηση πρόσμιξης ορίζεται ως $S = \sum p^2(i|t)$ για έναν αριθμό ομάδων $j = 1, 2, \dots, k$. Η *a priori*

πιθανότητα (prior probability or prior) κατανομής ενός δείγματος μιας ομάδας στον κόμβο t , χωρίς την προηγούμενη γνώση της τιμής της μεταβλητής ορίζεται ως $p(i|t)$, έτσι ώστε $p(1|t) + p(2|t) + \dots + p(k|t) = 1$. Η S παίρνει τη μεγαλύτερη τιμή, όταν η πιθανότητα $p(i|t)$ είναι ίδια σε κάθε ομάδα [$p(1|t) = p(2|t) = \dots = p(k|t)$]. Αντίθετα, η S παίρνει τη μικρότερη τιμή ($= 0$), όταν όλα τα δείγματα ανήκουν σε μία μόνο ομάδα. Δηλαδή όταν ο κόμβος είναι τελικός με μηδενικό **ρυθμό λανθασμένης ταξινόμησης** (misclassification rate).

Ένα άλλο κριτήριο θραύσης χρησιμοποιεί ένα γραμμικό συνδυασμό δύο ή περισσότερων μεταβλητών του τύπου: $a_1 Z_1 + a_2 Z_2 \leq 40$? π.χ. $1.0 \times \text{total tyrosol} + 0.5 \times \text{total hydroxytyrosol} \leq 100 \mu\text{mol}/100 \text{ g}$?. Εάν η απάντηση είναι ναι, τότε το δείγμα τοποθετείται στον αριστερό κόμβο, ενώ αν η απάντηση είναι όχι, τότε το δείγμα τοποθετείται στον δεξιό κόμβο. Να σημειωθεί ότι ο γραμμικός συνδυασμός χρησιμοποιείται μόνον στην περίπτωση που δεν υπάρχουν μεταβλητές με λιγότερες τιμές από τον αριθμό των δειγμάτων.

Το κριτήριο για την αποτελεσματικότητα ή την καλή ποιότητα της θραύσης s στον κόμβο t ορίζεται από τη σχέση: $\Delta i(s, t) = i(t) - p_L[i(t_L)] - p_R[i(t_R)]$, όπου p_L και p_R είναι τα ποσοστά των δειγμάτων στον κόμβο t που πηγαίνουν στον αριστερό και δεξιό θυγατρικό κόμβο, αντίστοιχα. $i(t_L)$ και $i(t_R)$ είναι τα μέτρα πρόσμιξης στο αριστερό και δεξιό θυγατρικό κόμβο, αντίστοιχα. Όσο μικρότερη είναι η τιμή της ποσότητας $\Delta i(s, t)$, τόσο καλύτερη είναι η ποιότητα της θραύσης.

Κανόνες για την τοποθέτηση των δειγμάτων μιας ομάδας σε κόμβο. Είναι απαραίτητο στην αρχή να ορίσουμε το **κόστος της λανθασμένης ταξινόμησης** (misclassification cost). Το κόστος ταξινόμησης ενός δείγματος μιας ομάδας j σε μια ομάδα i ορίζεται ως $c(i|j)$. Εάν $i \neq j$, τότε $c(i|j) \geq 0$, εάν $i = j$, τότε $c(i|j) = 0$. Μπορεί να αποδειχθεί ότι η σωστή ταξινόμηση αποβλέπει στην ελαχιστοποίηση (ή μηδενισμό) του κόστους ή στη μεγιστοποίηση της *a priori* πιθανότητας.

Κατασκευή ή ανάπτυξη του δένδρου

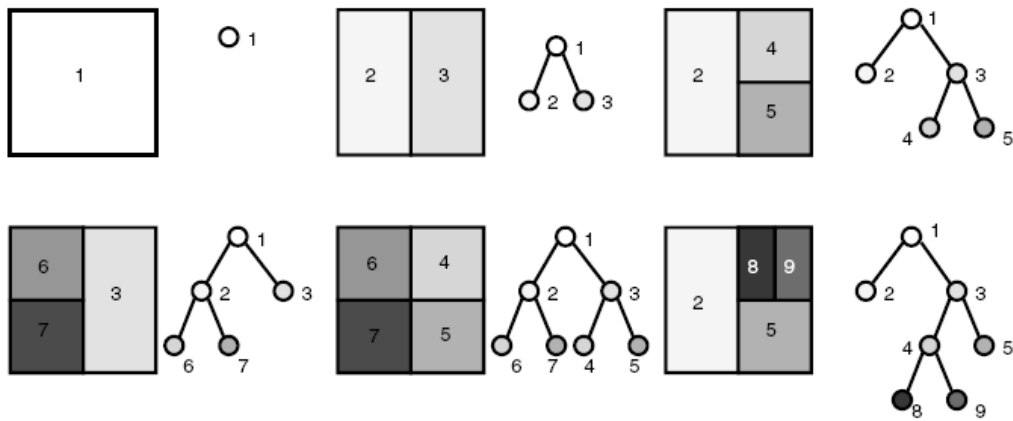
Στην αρχή όλα τα δεδομένα (δείγματα, μεταβλητές, ομάδες) τοποθετούνται στον αρχικό κόμβο. Αυτός ο κόμβος θεωρείται νοθευμένος ή ετερογενής επειδή περιέχει δεδομένα από ανακατεμένες ομάδες. Ο στόχος είναι να επινοηθεί κάποιος κανόνας, τέτοιος ώστε να ταξινομήσει αυτά τα δεδομένα σε θυγατρικούς κόμβους, οι οποίοι να είναι περισσότερο ομοιογενείς από τον αρχικό κόμβο. Όπως είδαμε πιο

πάνω, το λογισμικό STATISTICA χρησιμοποιεί τον κανόνα Gini ως κανόνα ταξινόμησης. Πιο ειδικά, τα βήματα της λεγόμενης περιοδικής δυαδικής κατανομής (binary recursive partitioning) για την κατασκευή ενός δενδροδιαγράμματος ή δένδρου ταξινόμησης έχουν ως εξής:

1. Θραύση της πρώτης μεταβλητής σε όλους τους δυνατούς δυαδικούς κόμβους για όλες τις τιμές που αυτή έχει στα δείγματα (π.χ. οξύτητα στα δείγματα ελαιολάδων). Δείγματα με απάντηση ναι στην ερώτηση που τίθεται για τη συγκεκριμένη μεταβλητή (συνθήκη θραύσης) τοποθετούνται στον αριστερό κόμβο, ενώ αυτά που αντιστοιχούν σε απάντηση όχι τοποθετούνται στον δεξιό κόμβο. Κάθε κόμβος, εκτός του τελικού αποτελεί ένα **σημείο θραύσης**.
2. Σε κάθε θραύση εφαρμόζεται το κριτήριο της αποτελεσματικής θραύσης. Αξιολογείται η ελάττωση της ετερογένειας (πρόσμιξης) στον κόμβο με τη χρήση του τύπου $\Delta i(s, t) = i(t) - p_L[i(t_L)] - p_R[i(t_R)]$, όπως περιγράφηκε πιο πάνω.
3. Το λογισμικό επιλέγει την πιο αποτελεσματική θραύση της μεταβλητής για την οποία η ελάττωση της ετερογένειας στον κόμβο είναι η μεγαλύτερη δυνατή.
4. Τα βήματα 1-3 επαναλαμβάνονται για την κάθε μια από τις υπόλοιπες μεταβλητές στον αρχικό κόμβο.
5. Το λογισμικό κατατάσσει τα πιο αποτελεσματικά σημεία θραύσης για κάθε μεταβλητή ακολουθώντας την ελάττωση της ετερογένειας που επιτυγχάνεται σε κάθε σημείο θραύσης.
6. Το λογισμικό επιλέγει τη μεταβλητή και το σημείο θραύσης αυτής με τη μέγιστη ελάττωση της ετερογένειας στον αρχικό κόμβο.
7. Το λογισμικό ταξινομεί τις ομάδες σε αυτούς τους κόμβους σύμφωνα με τον κανόνα που ελαχιστοποιεί το κόστος λανθασμένης ταξινόμησης. Το λογισμικό έχει έναν αλγόριθμο, με τον οποίο ο χρήστης μπορεί να ορίσει το κόστος λανθασμένης ταξινόμησης για κάθε μεταβλητή κατά τη διάρκεια της θραύσης. Σε αντίθετη περίπτωση, το πρόγραμμα θεωρεί κόστος ίσον με τη μονάδα, ή το ίδιο κόστος για κάθε μεταβλητή.
8. Τα βήματα 1-7 επαναλαμβάνονται για κάθε μη τελικό κόμβο.
9. Η θραύση συνεχίζεται και τελικά κατασκευάζεται ένα μεγάλο δενδροδιάγραμμα, του οποίου το μέγεθος αυξάνεται, όσο συνεχίζεται η θραύση, μέχρις ότου η κάθε ομάδα συνιστά ένα τελικό κόμβο. Φυσικά, ένα τέτοιο δενδροδιάγραμμα θα έχει ένα

μεγάλο αριθμό τελικών κόμβων, οι οποίοι, είτε θα είναι ομοιογενείς, είτε θα περιέχουν πολύ λίγα δείγματα (≤ 10).

Σχηματικά η ανάπτυξη του δένδρου φαίνεται στο Σχήμα 2.8. Κάθε κόμβος του δένδρου αντιστοιχεί σε ένα σημείο θραύσης. Ο προσανατολισμός της δυαδικής θραύσης εναλλάσσεται μεταξύ δύο επιπέδων. Για παράδειγμα, η θραύση της ρίζας στους θυγατρικούς κόμβους 2 και 3 γίνεται κάθετα, ενώ η θραύση του κόμβου 3 στους κόμβους 4 και 5 γίνεται οριζόντια, κ.ο.κ.



Σχήμα 2.8: Ανάπτυξη ενός δένδρου ταξινόμησης

Μείωση του μεγέθους (κλάδεμα) δένδρου (tree pruning)

Μεγάλα σε μέγεθος δένδρα παρουσιάζουν δύο προβλήματα: (1) δίνουν φτωχά αποτελέσματα όταν εφαρμόζονται στην κατανομή δειγμάτων άγνωστης προέλευσης, παρά το γεγονός ότι μπορεί η ανάπτυξη ενός μεγάλου δένδρου να είναι ακριβής με χαμηλούς ή και μηδενικούς ρυθμούς λανθασμένης ταξινόμησης, (2) η κατανόηση και ερμηνεία ενός δένδρου με ένα μεγάλο αριθμό τελικών κόμβων είναι μια πολύπλοκη διεργασία. Για αυτόν τον λόγο τα μεγάλα δένδρα ονομάζονται και **περίπλοκα** ή **πολυσύνθετα δένδρα**. Η περιπλοκή ενός δένδρου μετράται συνήθως με τον αριθμό των τελικών κόμβων.

Επομένως κρίνεται σκόπιμο να μειωθεί το μέγεθος του δένδρου. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται και “**κλάδεμα**” του δένδρου. Σημαντικό σημείο στο κλάδεμα είναι η ζητούμενη ισορροπία ανάμεσα στην **ακρίβεια της ταξινόμησης**, που ήδη υπάρχει στο μεγάλο δένδρο και στην **περιπλοκή** που εκφράζει. Η σχέση μεταξύ ακρίβειας και περιπλοκής εκφράζεται από το **κόστος περιπλοκής**:

Κόστος περιπλοκής = αναπλήρωση του κόστους λανθασμένης ταξινόμησης +
 $\beta \times$ αριθμός τελικών κόμβων

όπου β είναι ένα είδος ποινής για κάθε πρόσθετο τελικό κόμβο. Εάν $\beta = 0$, τότε το κόστος περιπλοκής φτάνει στο ελάχιστο για το μεγαλύτερο δυνατό δένδρο. Στην περίπτωση που το είδος ποινής β αυξάνει τείνοντας προς το άπειρο, το μικρότερο κόστος περιπλοκής θα έχει ένα δένδρο με ένα κόμβο (τη ρίζα). Από την άλλη μεριά, καθώς το β ελαττώνεται και πλησιάζει το μηδέν, τα δένδρα που ελαχιστοποιούν το κόστος περιπλοκής γίνονται μεγαλύτερα. Το σωστό μέγεθος ενός δένδρου οφείλει να βρίσκεται μεταξύ αυτών των δύο ακραίων καταστάσεων.

Η διερεύνηση και το δένδρο με το “σωστό” μέγεθος αρχίζει με το κλάδεμα κόμβων από πάνω προς τα κάτω. Οδηγός στη μείωση του μεγέθους του δένδρου είναι το κόστος περιπλοκής και η επικύρωση της μεθόδου ανάπτυξης ή η ταξινόμηση ανεξάρτητων δειγμάτων γνωστής προέλευσης από το κλαδεμένο δένδρο ή και τα δύο μαζί.

Στην ανάλυση έξτρα παρθένων ελαιολάδων, είναι προτιμότερη η χρήση των μεθόδων CDA και ΔΤ, έναντι άλλων μεθόδων που αφορούν στην πρόβλεψη της γεωγραφικής (και βοτανικής) προέλευσης λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν. Τα πλεονεκτήματα αυτά είναι τα ακόλουθα:

- ✓ Η CDA παρέχει ένα στατιστικό έλεγχο για το πολυδιάστατο των δεδομένων
- ✓ Και οι δυο μέθοδοι καθορίζουν τη σημαντικότητα των μεταβλητών
- ✓ Τα ΔΤ είναι πλέον εύχρηστα για την επεξεργασία των δεδομένων
- ✓ Μπορούν να ελέγξουν και να διαχειριστούν ένα μεγάλο αριθμό πειραματικών δεδομένων και μεταβλητών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στο πρώτο μέρος της εργασίας αναλύθηκαν 131 δείγματα έξτρα παρθένου ελαιολάδου τα οποία προέρχονταν από μια ποικιλία (κορωνέικη) από διάφορες περιοχές της Κρήτης (Σητεία, Ηράκλειο, Χανιά), της Πελοποννήσου (Μεσσηνία, Λακωνία) και της Ζακύνθου. Πιο συγκεκριμένα αναλύθηκαν 74 δείγματα εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου από την Κρήτη (15 δείγματα από Σητεία, 34 από Ηράκλειο και 25 από Χανιά), 38 δείγματα από την Πελοπόννησο (29 από τη Μεσσηνία και 9 από τη Λακωνία) και 19 δείγματα από το νησί της Ζακύνθου. Η εξαγωγή των ελαιολάδων έγινε σε 5 ελαιοκομικές περιόδους. Αναλυτικότερα, 38 δείγματα ήταν ελαιοκομικής περιόδου 2001-2002, 26 δείγματα ήταν της ελαιοκομικής περιόδου 2002-2003, 17 δείγματα της περιόδου 2003-2004, 13 δείγματα της περιόδου 2004-2005 και τέλος 37 δείγματα συλλέχθηκαν κατά την ελαιοκομική περίοδο 2005-2006.

3.1.1 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ

Προσδιορισμός του φαινολικού περιεχομένου των παρθένων ελαιολάδων με τη φασματοσκοπία ^{31}P NMR

Τα ολοκληρώματα των κορυφών του φάσματος ^{31}P NMR, για το πολικό τμήμα του ελαιολάδου, χρησιμοποιήθηκαν για τον ποσοτικό προσδιορισμό των πολυφαινολών. Πιο συγκεκριμένα προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα της συριγκαρεσινόλης, της 1-ακετοξυπινορεσινόλης, της ελεύθερης υδροξυτυροσόλης, της ελεύθερης τυροσόλης, της πινορεσινόλης, του *p*-κουμαρικού οξέος, της ομοβανυλικής αλκοόλης, της ολικής υδροξυτυροσόλης, της ολικής τυροσόλης, της λουτεολίνης και της απιγενίνης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 3.1.1. Στον πίνακα 3.1.2 φαίνονται οι μέσες τιμές και οι αποκλίσεις των μετρήσεων του πίνακα 3.1.1. Οι μέσες τιμές των πολυφαινολών απεικονίζονται στα σχήματα 3.1.1 και 3.1.2 υπό τη μορφή ραβδογραμμάτων.

Πίνακας 3.1.1: Περιεκτικότητα (μmol/100 g) πολυφαινολών 131 δειγμάτων παρθένων ελαιολάδων, ποικιλίας κορωνέικης, από 6 περιοχές της Ελλάδας και πέντε καλλιεργητικών περιόδων. Ο προσδιορισμός έγινε με τη φασματοσκοπία ³¹P NMR

A/A	Προέλευση	Συρρικαρ- σινόλη	1-ακετοξυ- πινορεσινό-λη	Ολική Υδροξυ- τυροσόλη	Ολική Τυροσόλη	p-κουμαρικό οξύ	Ελεύθερη Υδροξυτυ- ροσόλη	Ελεύθερη Τυροσόλη	Ομοβα- νολική Αλκοόλη	Λουτεολίνη	Απιγενίνη	Πινορεσινόλη
2001-2002												
1	Χανιά	2.23	6.21	91.49	66.63	0.37	5.94	8.71	7.69	1.52	0.31	0.60
2	Χανιά	2.49	6.00	121.74	74.66	0.14	4.66	3.83	2.26	0.97	0.42	5.60
3	Χανιά	2.11	5.77	85.80	66.34	0.09	1.40	6.77	6.80	0.69	0.25	0.03
4	Χανιά	2.09	6.20	25.03	30.97	0.09	2.31	6.77	1.91	0.68	0.24	3.71
5	Χανιά	1.60	5.74	49.34	47.11	0.06	3.00	9.49	2.17	0.41	0.14	4.00
6	Χανιά	2.20	5.30	128.94	68.40	0.11	1.26	4.20	3.23	0.72	0.30	3.00
7	Χανιά	1.29	3.70	45.57	35.17	0.06	3.43	3.06	1.71	0.71	0.18	2.40
8	Χανιά	1.83	4.89	77.91	57.51	0.14	2.06	4.51	5.71	0.77	0.23	0.20
9	Χανιά	0.94	4.10	22.00	26.89	0.03	1.09	4.34	2.17	0.93	0.30	1.40
10	Χανιά	1.31	3.97	29.57	51.23	0.06	3.29	3.77	3.71	0.66	0.10	1.46
11	Ηράκλειο	2.17	7.23	348.17	163.06	0.43	5.37	1.83	1.57	2.02	0.71	10.20
12	Ηράκλειο	1.40	3.02	121.11	130.80	0.09	7.00	4.20	6.11	1.75	0.57	4.23
13	Ηράκλειο	1.60	3.27	131.20	77.06	0.49	10.74	4.40	4.83	1.14	0.30	1.09
14	Ηράκλειο	0.97	4.06	86.69	64.00	0.06	5.26	3.89	4.20	0.85	0.14	0.54
15	Ηράκλειο	1.66	4.68	154.77	89.09	0.23	7.86	13.80	4.34	1.53	0.36	1.86
16	Ηράκλειο	1.49	5.76	75.83	52.63	0.14	9.34	13.29	5.86	1.45	0.24	0.51
17	Ηράκλειο	0.86	3.13	56.54	36.54	0.20	6.63	7.14	4.00	0.50	0.19	0.89
18	Ηράκλειο	1.40	4.54	30.77	36.83	0.09	3.03	3.69	1.80	0.71	0.20	2.69
19	Ηράκλειο	1.03	3.60	144.74	86.83	0.14	6.26	6.91	2.74	0.49	0.10	3.11
20	Ηράκλειο	0.71	5.45	237.03	84.80	0.09	16.06	4.94	2.80	1.12	0.05	4.60
21	Ηράκλειο	1.40	4.00	80.83	71.89	0.14	8.20	3.86	3.91	0.36	0.26	0.60
22	Ηράκλειο	1.09	3.27	82.91	71.26	0.11	1.26	6.91	4.06	0.55	0.12	0.51
23	Ηράκλειο	0.89	2.21	122.69	121.54	0.11	0.51	3.60	3.26	0.14	0.10	1.17
24	Ηράκλειο	0.71	3.44	175.74	95.60	0.11	2.34	7.14	4.63	0.57	0.13	0.23
25	Ηράκλειο	1.06	3.27	93.11	79.49	0.11	4.66	3.40	4.54	0.26	0.26	0.00
26	Μεσσηνία	1.20	2.45	83.63	95.57	0.03	5.20	3.31	0.20	1.19	0.46	6.63
27	Μεσσηνία	1.49	4.39	73.77	47.43	0.20	2.80	6.94	1.83	0.65	0.25	3.71
28	Μεσσηνία	1.26	3.56	23.63	36.97	0.31	0.37	8.83	4.46	0.30	0.24	1.51
29	Μεσσηνία	0.94	3.75	22.17	47.63	0.03	0.89	2.94	2.46	0.99	0.53	1.60
30	Σητεία	0.71	2.68	236.97	117.89	0.29	6.74	6.46	1.49	0.90	0.21	3.89
31	Σητεία	0.86	2.19	247.29	150.03	0.17	13.17	9.54	17.74	1.36	0.17	0.00
32	Σητεία	1.31	4.02	148.83	76.29	0.09	5.40	3.26	5.31	0.87	0.24	0.20
33	Σητεία	1.06	2.40	224.09	165.40	0.23	6.71	6.51	1.26	0.99	0.23	6.03
34	Σητεία	1.14	2.84	152.11	87.46	0.60	8.06	4.83	4.34	0.77	0.31	0.00
35	Σητεία	1.71	4.37	76.66	64.83	0.37	7.29	3.54	1.60	0.51	0.21	3.91
36	Σητεία	1.31	4.52	328.23	176.40	0.46	14.49	11.57	5.54	1.01	0.28	1.26
37	Σητεία	1.34	3.78	287.09	134.26	0.20	9.69	7.09	3.97	0.88	0.11	2.06
38	Σητεία	1.20	2.86	55.23	57.46	0.09	5.20	5.86	1.71	0.51	0.17	2.46
2002-2003												

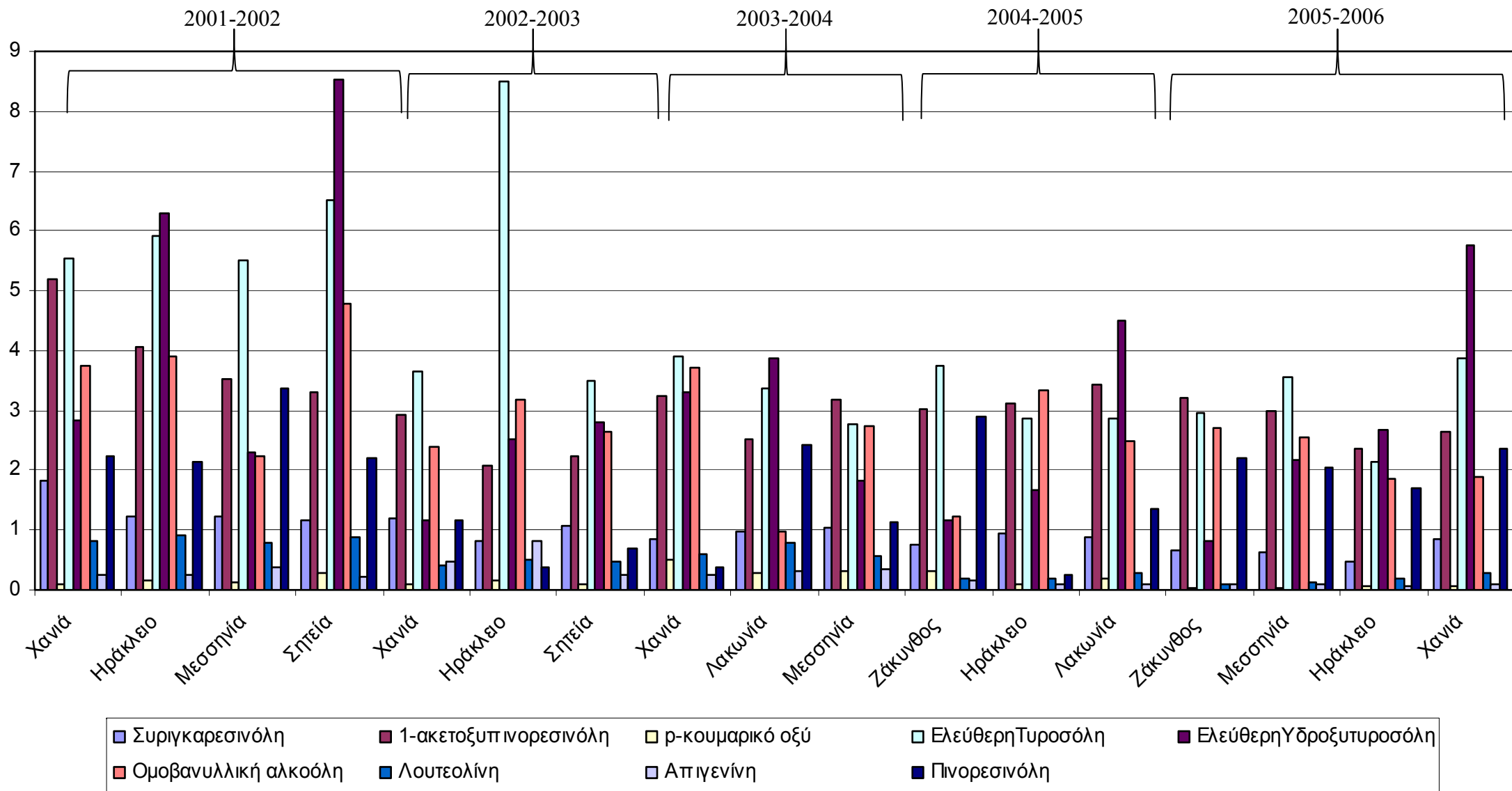
39	Χανιά	0.80	2.29	21.17	32.17	0.09	1.23	4.34	1.71	0.29	0.42	1.60
40	Χανιά	1.26	2.90	24.74	25.71	0.03	2.06	4.03	2.40	0.30	0.63	1.34
41	Χανιά	1.26	2.94	30.57	32.11	0.23	0.91	4.20	2.60	0.60	0.56	0.77
42	Χανιά	1.40	3.40	57.37	35.03	0.11	1.03	4.00	3.46	0.45	0.61	0.06
43	Χανιά	1.31	3.15	25.66	23.03	0.03	0.63	1.74	1.77	0.41	0.13	2.11
44	Ηράκλειο	1.46	2.90	38.74	41.71	0.20	3.09	3.43	2.94	0.66	0.20	0.43
45	Ηράκλειο	0.77	1.90	36.86	25.71	0.06	1.80	2.57	2.74	0.45	0.14	0.09
46	Ηράκλειο	0.83	2.54	20.69	25.60	0.09	2.06	2.34	1.34	0.38	1.58	1.60
47	Ηράκλειο	0.97	2.48	34.89	53.54	0.11	3.86	38.51	3.40	0.47	0.73	1.17
48	Ηράκλειο	0.74	1.75	20.40	24.80	0.37	3.51	3.51	2.03	0.21	1.68	0.34
49	Ηράκλειο	1.11	2.93	42.40	61.26	0.11	3.43	33.57	2.97	0.50	1.04	0.57
50	Ηράκλειο	0.69	1.66	75.06	46.09	0.26	1.46	2.14	2.77	0.53	1.00	0.54
51	Ηράκλειο	0.71	1.50	54.89	46.57	0.20	2.40	5.97	4.03	1.10	0.49	0.03
52	Ηράκλειο	0.71	1.50	22.80	23.60	0.09	3.26	5.43	3.03	0.33	0.57	0.17
53	Ηράκλειο	0.86	2.40	43.86	40.71	0.23	2.29	6.57	4.34	0.34	0.91	0.00
54	Ηράκλειο	0.77	2.22	32.77	30.23	0.09	2.46	3.17	2.49	0.76	0.65	0.06
55	Ηράκλειο	0.71	1.84	31.00	29.06	0.29	1.71	7.51	4.46	0.47	1.06	0.00
56	Ηράκλειο	0.91	2.01	65.80	47.94	0.09	2.83	1.26	5.89	0.52	0.57	0.00
57	Ηράκλειο	0.43	1.59	23.74	23.14	0.09	1.31	3.03	2.00	0.25	0.74	0.46
58	Λακωνία	0.69	2.17	24.03	21.80	0.11	1.14	4.91	2.17	0.57	0.43	0.74
59	Σητεία	1.06	2.07	15.43	14.69	0.14	2.69	2.80	2.14	0.37	0.11	0.71
60	Σητεία	1.34	2.43	54.06	40.57	0.14	1.54	2.69	2.51	0.31	0.17	0.54
61	Σητεία	0.91	2.41	48.46	36.97	0.06	2.34	4.89	2.43	0.49	0.23	1.43
62	Σητεία	1.14	2.22	56.34	32.23	0.09	2.06	3.40	2.80	0.44	0.19	0.86
63	Σητεία	0.83	1.85	40.83	22.17	0.14	4.86	2.60	2.14	0.73	0.45	0.60
64	Σητεία	1.09	2.54	41.71	34.03	0.11	3.34	4.60	3.89	0.54	0.30	0.03
2003-2004												
65	Χανιά	1.09	3.27	74.11	52.40	0.51	3.31	3.17	4.97	0.67	0.30	0.20
66	Χανιά	0.83	3.97	141.71	83.71	0.46	5.83	4.80	3.71	0.81	0.27	0.14
67	Χανιά	0.74	2.76	50.23	39.37	0.46	1.37	3.26	2.54	0.45	0.25	1.03
68	Χανιά	0.80	2.96	26.40	36.86	0.51	2.69	4.34	3.63	0.50	0.24	0.14
69	Λακωνία	0.69	1.88	33.20	27.91	0.17	4.37	2.23	1.34	0.59	0.21	2.11
70	Λακωνία	1.29	3.15	8.09	14.74	0.40	3.37	4.51	0.63	0.96	0.39	2.71
71	Μεσσηνία	1.11	3.09	63.66	58.46	0.20	1.49	2.74	3.46	0.54	0.38	0.49
72	Μεσσηνία	0.77	3.78	20.03	19.83	0.26	1.86	1.74	0.60	0.39	0.39	2.46
73	Μεσσηνία	0.94	2.84	60.43	44.91	0.29	2.66	3.54	3.69	0.57	0.26	0.09
74	Μεσσηνία	1.00	4.56	48.80	54.34	0.23	1.29	2.80	1.26	0.40	0.23	3.46
75	Μεσσηνία	0.83	2.99	52.97	30.94	0.29	1.80	2.97	3.17	0.59	0.26	0.14
76	Μεσσηνία	1.57	3.08	56.49	41.54	0.23	2.46	3.31	4.31	0.62	0.28	2.91
77	Μεσσηνία	1.09	3.06	45.83	52.00	0.29	1.49	2.23	3.63	0.53	0.31	0.09
78	Μεσσηνία	1.11	3.07	56.00	43.97	0.46	0.80	3.89	1.40	0.70	0.41	2.09
79	Μεσσηνία	1.14	3.02	102.83	58.09	0.34	2.89	1.60	3.80	0.82	0.60	0.03
80	Μεσσηνία	0.80	2.55	35.97	33.71	0.26	1.03	1.69	1.83	0.61	0.37	0.46
81	Μεσσηνία	0.91	2.81	43.11	37.80	0.49	2.40	3.83	3.14	0.58	0.32	0.17
2004-2005												
82	Ζάκυνθος	1.00	3.06	71.77	58.40	0.17	1.74	0.74	1.51	0.22	0.16	3.06

83	Ζάκυνθος	0.77	3.14	47.74	57.43	0.29	2.20	1.74	0.00	0.18	0.14	3.83
84	Ζάκυνθος	0.71	2.88	21.60	30.34	0.31	0.37	4.66	0.57	0.10	0.17	3.77
85	Ζάκυνθος	0.74	3.30	76.69	54.77	0.20	1.51	7.06	4.06	0.25	0.10	0.69
86	Ζάκυνθος	0.80	2.74	24.37	58.71	0.49	0.60	5.86	1.03	0.18	0.14	3.03
87	Ζάκυνθος	0.46	3.02	53.60	52.09	0.49	0.51	2.46	0.26	0.12	0.15	2.97
88	Ηράκλειο	1.03	3.40	113.03	77.37	0.14	2.14	2.89	3.34	0.25	0.08	0.23
89	Ηράκλειο	0.83	2.84	60.29	56.66	0.06	1.20	2.83	3.31	0.15	0.09	0.26
90	Λακωνία	1.26	4.26	44.83	32.14	0.09	5.94	4.29	2.77	0.25	0.12	0.89
91	Λακωνία	0.94	3.27	70.54	51.17	0.43	4.11	2.86	3.66	0.47	0.16	0.43
92	Λακωνία	0.69	2.54	100.69	54.86	0.09	3.86	2.94	1.46	0.32	0.07	2.17
93	Λακωνία	0.63	3.85	131.83	78.57	0.03	4.11	1.57	2.29	0.19	0.06	1.74
94	Λακωνία	0.83	3.24	26.86	44.29	0.26	4.46	2.71	2.29	0.14	0.10	1.46
2005-2006												
95	Μεσσηνία	0.47	2.98	5.76	22.50	0.09	0.51	2.97	3.06	0.15	0.17	0.00
96	Λακωνία	0.30	2.04	30.11	57.83	0.26	1.77	0.71	0.89	0.23	0.10	1.71
97	Ζάκυνθος	0.60	3.75	48.10	52.89	0.11	1.29	3.20	5.94	0.07	0.14	0.09
98	Ζάκυνθος	0.64	2.42	30.92	46.06	0.03	1.00	0.77	2.86	0.09	0.04	0.77
99	Ζάκυνθος	0.85	4.88	12.91	23.83	0.03	0.46	2.54	0.69	0.09	0.06	2.83
100	Ζάκυνθος	0.42	2.18	57.52	57.94	0.00	0.66	0.34	4.80	0.03	0.03	0.06
101	Ζάκυνθος	0.85	2.95	43.19	53.68	0.09	0.97	0.77	3.20	0.10	0.23	2.00
102	Ζάκυνθος	1.03	3.08	61.52	68.53	0.09	0.69	1.11	1.29	0.11	0.06	5.11
103	Ζάκυνθος	0.82	2.43	52.16	69.10	0.00	2.89	0.49	1.60	0.09	0.06	3.26
104	Ζάκυνθος	0.72	3.75	40.29	58.29	0.00	0.23	0.46	5.54	0.22	0.03	0.74
105	Ζάκυνθος	0.71	4.13	37.03	69.35	0.09	0.14	0.49	1.31	0.11	0.09	4.51
106	Ζάκυνθος	0.52	3.44	33.34	65.24	0.06	0.26	14.83	3.83	0.12	0.14	1.40
107	Ζάκυνθος	0.55	2.70	29.96	43.64	0.00	0.66	6.43	0.91	0.03	0.11	2.91
108	Ζάκυνθος	0.44	3.13	42.13	81.22	0.06	0.49	1.34	0.49	0.09	0.17	4.46
109	Ζάκυνθος	0.52	3.05	32.88	53.79	0.03	0.77	5.63	2.94	0.06	0.00	0.57
110	Μεσσηνία	0.65	3.34	18.84	33.28	0.03	0.51	6.23	2.66	0.11	0.06	1.40
111	Μεσσηνία	0.67	2.72	49.37	39.58	0.06	3.14	0.60	6.49	0.26	0.06	0.77
112	Μεσσηνία	0.47	3.03	19.43	41.68	0.00	1.23	0.86	4.03	0.04	0.06	0.26
113	Μεσσηνία	0.72	2.80	30.38	37.07	0.03	0.74	4.54	1.11	0.11	0.04	3.00
114	Μεσσηνία	0.77	2.52	45.19	46.27	0.03	1.91	4.97	0.80	0.10	0.07	4.17
115	Μεσσηνία	0.78	3.23	28.81	48.48	0.06	0.00	6.80	4.03	0.14	0.09	0.71
116	Μεσσηνία	0.38	3.18	38.63	55.15	0.00	3.26	5.91	3.23	0.06	0.07	1.29
117	Μεσσηνία	0.65	2.84	44.26	56.21	0.11	7.66	0.43	1.31	0.20	0.09	3.86
118	Μεσσηνία	0.76	3.92	41.98	47.08	0.00	2.97	0.51	5.11	0.17	0.10	0.00
119	Μεσσηνία	0.57	2.99	23.92	42.95	0.06	4.29	6.66	1.69	0.12	0.07	3.00
120	Μεσσηνία	0.62	2.92	5.34	20.00	0.00	3.17	0.40	0.60	0.20	0.12	3.23
121	Μεσσηνία	0.57	2.03	37.13	34.83	0.00	0.49	6.57	1.26	0.12	0.05	3.42
122	Μεσσηνία	0.61	3.16	42.35	35.09	0.09	0.51	2.31	0.34	0.10	0.04	3.45
123	Ηράκλειο	0.56	2.83	13.12	31.80	0.06	0.37	0.17	2.80	0.16	0.07	0.80
124	Ηράκλειο	0.50	2.50	32.56	41.64	0.09	6.51	4.46	2.14	0.20	0.04	1.20
125	Ηράκλειο	0.39	1.74	42.93	36.84	0.03	1.09	1.83	0.60	0.17	0.05	3.11
126	Χανιά	0.85	3.13	24.91	20.24	0.03	2.03	3.54	1.17	0.10	0.16	2.67
127	Χανιά	0.71	2.40	8.41	8.88	0.00	0.40	1.69	0.51	0.07	0.06	2.37

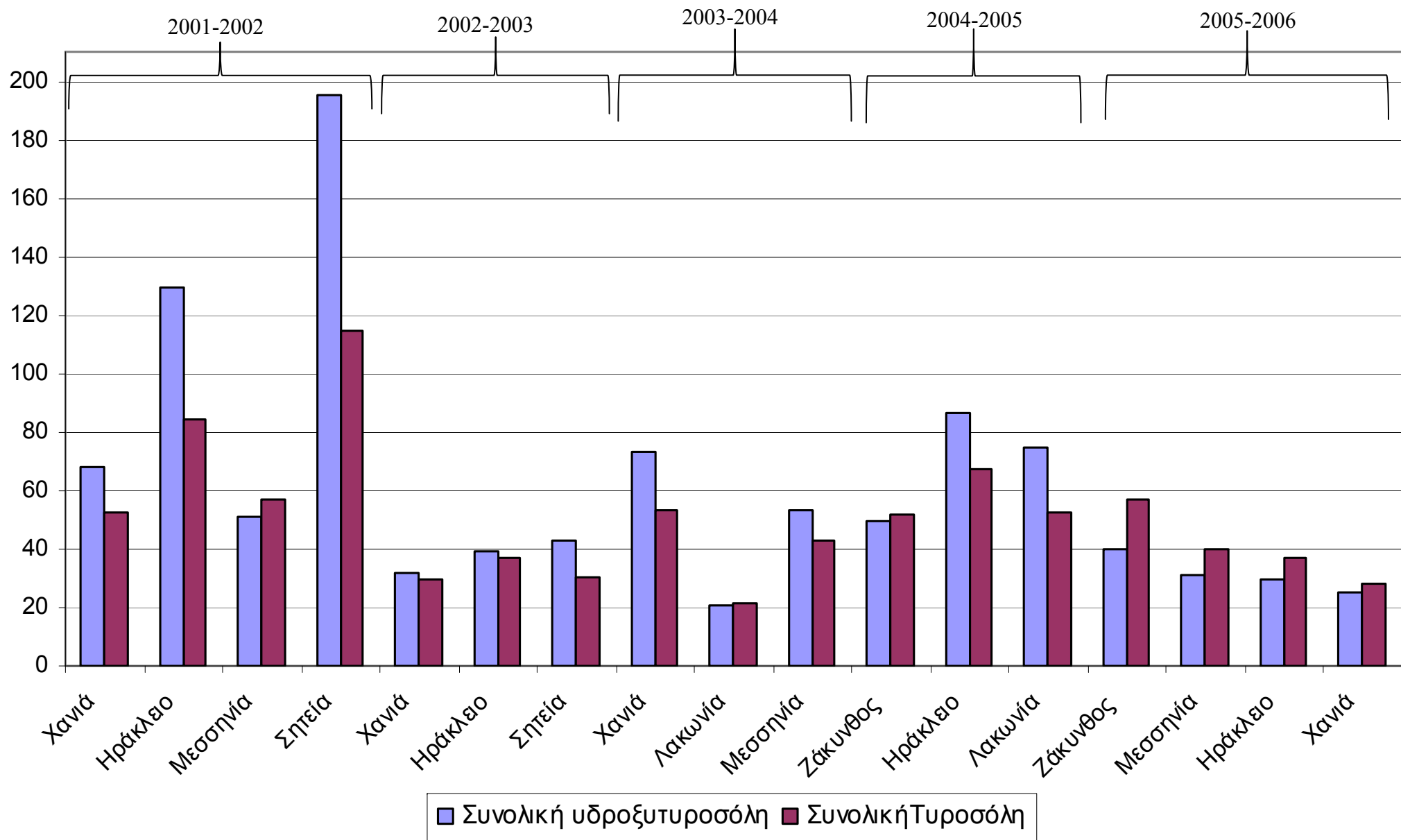
128	Χανιά	0.71	2.68	15.76	21.71	0.26	13.37	1.37	1.94	0.64	0.14	3.20
129	Χανιά	1.10	2.74	47.72	60.71	0.00	0.97	2.74	1.86	0.29	0.00	2.37
130	Χανιά	0.87	2.82	14.63	20.69	0.06	9.29	8.74	0.83	0.10	0.03	2.63
131	Χανιά	0.84	2.13	39.91	36.85	0.03	8.43	5.17	5.00	0.45	0.21	0.89

Πίνακας 3.1.2: Μέσες τιμές (μmol/100g) και αποκλίσεις (σε παρένθεση) των πολυφαινολών του πίνακα 3.1.1

Περιοχή	Συριγκα- ρεσινόλη	1-ακετοξυ- πινορεσινόλη	Συνολική υδροξυτυ- ροσόλη	Συνολική Τυροσόλη	ρ-κουμαρι- κό οξύ	Ελεύθερη Τυροσόλη	Ελεύθερη Υδροξυ- τυροσόλη	Ομοβανυλλική αλκοόλη	Λουτεο- λίνη	Απιγε- νίνη	Πινορεσινόλη
2001-2002											
Χανιά	1.81 (±0.50)	5.19 (±0.96)	67.74 (±39.24)	52.49 (±17.03)	0.11 (±0.10)	5.55 (±2.24)	2.84 (±1.57)	3.74 (±2.20)	0.81 (±0.30)	0.25 (±0.09)	2.24 (±1.83)
Ηράκλειο	1.23 (±0.41)	4.06 (±1.29)	129.48 (±79.35)	84.09 (±34.08)	0.17 (±0.13)	5.93 (±3.48)	6.30 (±3.97)	3.91 (±1.30)	0.90 (±0.58)	0.25 (±0.18)	2.15 (±2.66)
Μεσσηνία	1.22 (±0.22)	3.54 (±0.81)	50.80 (±32.47)	56.90 (±26.26)	0.14 (±0.14)	5.51 (±2.86)	2.31 (±2.19)	2.24 (±1.76)	0.78 (±0.39)	0.37 (±0.15)	3.36 (±2.40)
Σητεία	1.18 (±0.29)	3.30 (±0.88)	195.17 (±92.93)	114.44 (±44.72)	0.28 (±0.17)	6.52 (±2.69)	8.53 (±3.31)	4.77 (±5.15)	0.87 (±0.26)	0.21 (±0.06)	2.20 (±2.09)
2002-2003											
Χανιά	1.21 (±0.23)	2.94 (±0.42)	31.90 (±14.63)	29.61 (±5.02)	0.10 (±0.08)	3.66 (±1.08)	1.17 (±0.54)	2.39 (±0.71)	0.41 (±0.13)	0.47 (±0.21)	1.18 (±0.79)
Ηράκλειο	0.83 (±0.24)	2.09 (±0.49)	38.85 (±16.66)	37.14 (±12.64)	0.16 (±0.10)	8.50 (±11.85)	2.53 (±0.81)	3.17 (±1.18)	0.50 (±0.23)	0.81 (±0.45)	0.39 (±0.48)
Σητεία	1.06 (±0.18)	2.25 (±0.26)	42.80 (±14.81)	30.11 (±9.77)	0.11 (±0.04)	3.50 (±1.01)	2.80 (±1.17)	2.65 (±0.65)	0.48 (±0.15)	0.24 (±0.12)	0.70 (±0.46)
2003-2004											
Χανιά	0.86 (±0.15)	3.24 (±0.53)	73.11 (±49.71)	53.09 (±21.53)	0.49 (±0.03)	3.89 (±0.81)	3.30 (±1.87)	3.71 (±0.99)	0.61 (±0.16)	0.26 (±0.03)	0.38 (±0.43)
Λακονία	0.99 (±0.42)	2.51 (±0.90)	20.64 (±17.76)	21.33 (±9.31)	0.29 (±0.16)	3.37 (±1.62)	3.87 (±0.71)	0.99 (±0.51)	0.78 (±0.26)	0.30 (±0.13)	2.41 (±0.42)
Μεσσηνία	1.03 (±0.22)	3.17 (±0.55)	53.28 (±20.53)	43.24 (±12.16)	0.30 (±0.09)	2.76 (±0.85)	1.83 (±0.69)	2.75 (±1.25)	0.58 (±0.12)	0.35 (±0.10)	1.12 (±1.32)
2004-2005											
Ζάκυνθος	0.75 (±0.17)	3.02 (±0.20)	49.30 (±23.06)	51.96 (±10.88)	0.32 (±0.14)	3.75 (±2.49)	1.16 (±0.76)	1.24 (±1.48)	0.18 (±0.05)	0.15 (±0.02)	2.89 (±1.15)
Ηράκλειο	0.93 (±0.14)	3.12 (±0.40)	86.66 (±37.29)	67.01 (±14.65)	0.10 (±0.06)	2.86 (±0.04)	1.67 (±0.67)	3.33 (±0.02)	0.20 (±0.07)	0.08 (±0.01)	0.24 (±0.02)
Λακονία	0.87 (±0.25)	3.43 (±0.66)	74.95 (±42.24)	52.21 (±17.09)	0.18 (±0.16)	2.87 (±0.96)	4.50 (±0.84)	2.49 (±0.80)	0.27 (±0.13)	0.10 (±0.04)	1.34 (±0.69)
2005-2006											
Ζάκυνθος	0.67 (±0.18)	3.22 (±0.76)	40.15 (±12.97)	57.20 (±14.51)	0.04 (±0.04)	2.95 (±4.09)	0.81 (±0.71)	2.72 (±1.87)	0.09 (±0.05)	0.09 (±0.07)	2.21 (±1.77)
Μεσσηνία	0.62 (±0.12)	2.98 (±0.43)	30.81 (±14.39)	40.01 (±10.66)	0.04 (±0.04)	3.56 (±2.66)	2.17 (±2.10)	2.55 (±1.86)	0.14 (±0.06)	0.08 (±0.04)	2.04 (±1.54)
Ηράκλειο	0.48 (±0.09)	2.36 (±0.56)	29.54 (±15.13)	36.76 (±4.92)	0.06 (±0.03)	2.15 (±2.16)	2.66 (±3.36)	1.85 (±1.13)	0.18 (±0.02)	0.05 (±0.02)	1.70 (±1.24)
Χανιά	0.85 (±0.14)	2.65 (±0.35)	25.22 (±15.53)	28.18 (±18.26)	0.06 (±0.10)	3.88 (±2.75)	5.75 (±5.35)	1.89 (±1.63)	0.27 (±0.23)	0.10 (±0.08)	2.36 (±0.78)
Σύνολο	0.98 (±0.41)	3.20 (±1.05)	65.27 (±61.53)	53.38 (±30.34)	0.16 (±0.14)	4.60 (±4.78)	3.26 (±3.09)	2.94 (±2.05)	0.49 (±0.38)	0.27 (±0.27)	1.72 (±1.69)



Σχήμα 3.1.1: Μέσες τιμές των πολυφαινολών (εκτός της συνολικής υδροξυτυροσόλης και συνολικής τυροσόλης), 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης, από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, 5 ελαιοκομικών περιόδων



Σχήμα 3.1.2: Μέσες τιμές των πολυφαινόλων (συνολική υδροξυτυροσόλη και συνολική τυροσόλη), 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης, από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, 5 ελαιοκομικών περιόδων

Παρατηρώντας του πίνακες 3.1.1, 3.1.2 και τα ραβδογράμματα (σχήμα 3.1.1 και 3.1.2) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η περιεκτικότητα όλων των ελαιολάδων σε πολυφαινόλες είναι αρκετά υψηλή. Αυτό είναι αναμενόμενο εφόσον τα ελληνικά παρθένα ελαιόλαδα χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες σε σχέση με τα ιταλικά και ισπανικά παρθένα ελαιόλαδα. Σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα βρίσκεται η συνολική υδροξυτυροσόλη, ενώ ακολουθεί η συνολική τυροσόλη (σχήμα 3.1.2). Οι μικρόκαρπες ποικιλίες ελιάς, όπως η κορωνέικη, χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη ποσότητα ελευρωπαΐνης, άρα και μεγαλύτερη περιεκτικότητα των προϊόντων υδρόλυσης αυτής (ελεύθερες και εστεροποιημένες υδροξυτυροσόλη και τυροσόλη), σε αντίθεση με τις ποικιλίες με μεγάλο μέγεθος καρπού. Τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες γενικά παρατηρούμε ότι εμφανίζουν τα ελαιόλαδα της ελαιοκομικής περιόδου 2001-2002, ενώ τη μικρότερη τα ελαιόλαδα της περιόδου 2005-2006 (σχήμα 3.1.1 και 3.1.2). Αυτό ίσως να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες, οι οποίοι, όπως αναφέρθηκαν στο θεωρητικό μέρος της εργασίας, είναι η αγροτική πρακτική, οι περιβαλλοντικοί παράγοντες, ο βαθμός ωριμότητας του ελαιοκάρπου, οι συνθήκες διατήρησης του ελαιοκάρπου πριν από την επεξεργασία στο ελαιουργείο, ο τύπος του ελαιουργείου και οι συνθήκες (θερμοκρασία, ποσότητα νερού) εξαγωγής του ελαιολάδου. Πιο συγκεκριμένα, τα ελαιόλαδα που προήλθαν από τη Σητεία, ελαιοκομικής περιόδου 2001-2002 εμφανίζουν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα. Αντιθέτως, τα ελαιόλαδα που προήλθαν από το Ηράκλειο, ελαιοκομικής περιόδου 2005-2006 εμφανίζουν τη μικρότερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες. Να σημειώσουμε ότι τη μικρότερη περιεκτικότητα σε συνολική υδροξυτυροσόλη και συνολική τυροσόλη εμφανίζουν τα ελαιόλαδα της Λακωνίας, ελαιοκομικής περιόδου 2003-2004. Στον πίνακα 3.1.2 μπορεί να παρατηρηθεί ότι για όλες σχεδόν τις πολυφαινόλες, οι τιμές της απόκλισης είναι αρκετά σημαντικές. Αυτό εξηγείται από τη μεγάλη διασπορά των συγκεντρώσεων των πολυφαινολών στα δείγματα των ελαιολάδων. Λόγω του σχετικά μεγάλου αριθμού των ενδογενών και εξωγενών παραγόντων που επιδρούν στην περιεκτικότητα των πολυφαινολών είναι αρκετά δύσκολο να προσδιοριστούν οι πραγματικές αιτίες της διασποράς. Πάντως, είναι σκόπιμο να αναφέρουμε ότι το χαμηλό υπόμετρο ευνοεί το υψηλό φαινολικό περιεχόμενο. Το γεγονός αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι σε χαμηλότερα ύψη επικρατούν υψηλότερες θερμοκρασίες οι οποίες αυξάνουν τη βιοσύνθεση των υδατανθράκων και των ακυλικών πλεγμάτων και κατ' επέκταση των πολυφαινολών. Επίσης, οι μεγάλες

αποκλίσεις πιθανώς οφείλονται και στο ότι τα ελαιόδεντρα δεν καρποφορούν στον ίδιο βαθμό κάθε χρόνο. Η ελαιοπαραγωγή ακολουθεί συνήθως ένα κύκλο δύο ετών. Μια καλή παραγωγή ακολουθείται από μια μέση ή φτωχή παραγωγή. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται παρενιαυτοφορία.

Προσδιορισμός διγλυκεριδίων, στερολών και οξύτητας με τη φασματοσκοπία ³¹P NMR

Τα ολοκληρώματα των κορυφών του φάσματος ³¹P NMR, για το άπολο τμήμα του ελαιολάδου, χρησιμοποιήθηκαν για τον ποσοτικό προσδιορισμό των 1,2-διγλυκεριδίων (1,2-DGs), 1,3-διγλυκεριδίων (1,3-DGs), του λόγου *D* των 1,2-διγλυκεριδίων προς τα ολικά διγλυκερίδια, της οξύτητας και των ολικών ελεύθερων στερολών. Μετά την ολοκλήρωση των κορυφών του φάσματος πραγματοποιήθηκε ο ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών σύμφωνα με τους τύπους που έχουν περιγραφεί στο πειραματικό μέρος (εξισώσεις 2.3–2.5). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1.3.

Πίνακας 3.1.3: Περιεκτικότητα (g/100 g) 1,3-διγλυκεριδίων (1,3-DGs), 1,2-διγλυκεριδίων (1,2-DGs), ολικών διγλυκεριδίων (TDGs), λόγου *D* (1,2-DGs/TDGs), ολικών ελεύθερων στερολών (mg/0.1g) και οξύτητας (g ελαιϊκού οξέος/ 100 g ελαιολάδου) 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, πέντε ελαιοκομικών περιόδων. Ο προσδιορισμός έγινε με τη φασματοσκοπία ³¹P NMR

A/A	Προέλευση	1,2-DGs	1,3-DGs	TDGs	D	Στερόλες	Οξύτητα
2001-2002							
1	Χανιά	2.55	0.43	2.98	0.86	0.12	0.45
2	Χανιά	1.75	0.24	1.99	0.88	0.12	0.29
3	Χανιά	2.04	0.37	2.41	0.84	0.13	0.42
4	Χανιά	1.99	0.35	2.33	0.85	0.11	0.53
5	Χανιά	2.39	0.35	2.74	0.87	0.15	0.47
6	Χανιά	2.30	0.23	2.52	0.91	0.14	0.30
7	Χανιά	1.75	0.18	1.94	0.91	0.09	0.39
8	Χανιά	1.39	0.17	1.56	0.89	0.11	0.24
9	Χανιά	2.36	0.36	2.72	0.87	0.10	0.41
10	Χανιά	1.69	0.14	1.83	0.92	0.11	0.26
11	Ηράκλειο	1.18	0.12	1.30	0.91	0.06	0.15
12	Ηράκλειο	1.32	0.23	1.55	0.85	0.07	0.39
13	Ηράκλειο	2.49	0.16	2.65	0.94	0.16	0.40
14	Ηράκλειο	1.72	0.14	1.86	0.93	0.14	0.32
15	Ηράκλειο	2.16	0.38	2.54	0.85	0.12	0.57
16	Ηράκλειο	2.67	0.37	3.04	0.88	0.16	0.61
17	Ηράκλειο	2.22	0.19	2.41	0.92	0.17	0.41
18	Ηράκλειο	1.82	0.23	2.05	0.89	0.12	0.35
19	Ηράκλειο	1.49	0.11	1.60	0.93	0.12	0.18

20	Ηράκλειο	1.90	0.11	2.01	0.94	0.16	0.22
21	Ηράκλειο	1.83	0.13	1.96	0.93	0.11	0.19
22	Ηράκλειο	1.70	0.12	1.83	0.93	0.13	0.21
23	Ηράκλειο	1.36	0.09	1.46	0.94	0.11	0.14
24	Ηράκλειο	2.08	0.16	2.24	0.93	0.14	0.24
25	Ηράκλειο	1.26	0.17	1.43	0.88	0.07	0.30
26	Μεσσηνία	1.56	0.18	1.74	0.90	0.13	0.27
27	Μεσσηνία	1.73	0.45	2.18	0.79	0.12	0.40
28	Μεσσηνία	1.78	0.91	2.69	0.66	0.10	0.71
29	Μεσσηνία	1.56	0.18	1.74	0.90	0.10	0.24
30	Σητεία	2.15	0.17	2.32	0.93	0.14	0.32
31	Σητεία	1.58	0.09	1.67	0.95	0.15	0.21
32	Σητεία	2.05	0.17	2.22	0.92	0.12	0.35
33	Σητεία	1.88	0.15	2.03	0.93	0.09	0.24
34	Σητεία	1.85	0.12	1.97	0.94	0.13	0.19
35	Σητεία	1.63	0.11	1.74	0.94	0.10	0.18
36	Σητεία	1.74	0.15	1.89	0.92	0.09	0.20
37	Σητεία	1.96	0.08	2.03	0.96	0.10	0.29
38	Σητεία	2.04	0.13	2.17	0.94	0.13	0.33
2002-2003							
39	Χανιά	1.47	0.36	1.83	0.80	0.10	0.36
40	Χανιά	1.18	0.41	1.59	0.74	0.09	0.31
41	Χανιά	1.59	0.34	1.93	0.82	0.09	0.37
42	Χανιά	1.30	0.20	1.50	0.87	0.07	0.20
43	Χανιά	1.63	0.56	2.20	0.74	0.07	0.55
44	Ηράκλειο	1.29	0.71	2.00	0.65	0.11	0.38
45	Ηράκλειο	1.28	0.68	1.96	0.65	0.13	0.27
46	Ηράκλειο	1.61	0.61	2.21	0.73	0.08	0.34
47	Ηράκλειο	1.75	0.27	2.02	0.86	0.11	0.28
48	Ηράκλειο	1.68	0.43	2.11	0.79	0.09	0.57
49	Ηράκλειο	1.65	0.26	1.91	0.87	0.10	0.31
50	Ηράκλειο	1.76	0.31	2.06	0.85	0.08	0.37
51	Ηράκλειο	1.70	0.31	2.01	0.84	0.09	0.37
52	Ηράκλειο	1.93	0.43	2.36	0.82	0.08	0.40
53	Ηράκλειο	1.53	0.27	1.81	0.85	0.07	0.24
54	Ηράκλειο	1.89	0.17	2.06	0.92	0.09	0.31
55	Ηράκλειο	1.83	0.45	2.28	0.80	0.08	0.63
56	Ηράκλειο	1.65	0.28	1.93	0.85	0.09	0.29
57	Ηράκλειο	1.73	0.34	2.07	0.84	0.05	0.44
58	Λακωνία	1.54	0.55	2.10	0.74	0.10	0.24
59	Σητεία	1.43	1.02	2.45	0.58	0.10	0.51
60	Σητεία	1.70	0.42	2.12	0.80	0.09	0.32
61	Σητεία	1.64	0.34	1.98	0.83	0.09	0.34
62	Σητεία	1.68	0.36	2.04	0.82	0.09	0.23
63	Σητεία	1.70	0.35	2.05	0.83	0.10	0.35
64	Σητεία	1.58	0.33	1.91	0.83	0.07	0.36
2003-2004							
65	Χανιά	1.59	0.38	1.97	0.81	0.08	0.37
66	Χανιά	1.66	0.28	1.94	0.86	0.11	0.33
67	Χανιά	1.84	0.49	2.32	0.79	0.08	0.63
68	Χανιά	1.74	0.60	2.34	0.75	0.09	0.70
69	Λακωνία	1.57	0.12	1.69	0.93	0.09	0.24
70	Λακωνία	2.03	0.12	2.14	0.95	0.10	0.47

71	Μεσσηνία	2.38	0.21	2.59	0.92	0.15	0.40
72	Μεσσηνία	1.73	0.18	1.91	0.91	0.07	0.30
73	Μεσσηνία	1.74	0.12	1.86	0.94	0.09	0.22
74	Μεσσηνία	1.63	0.22	1.85	0.88	0.05	0.19
75	Μεσσηνία	1.92	0.20	2.12	0.91	0.08	0.42
76	Μεσσηνία	2.56	0.45	3.00	0.85	0.15	0.30
77	Μεσσηνία	1.55	0.18	1.72	0.90	0.09	0.20
78	Μεσσηνία	1.49	0.34	1.84	0.81	0.11	0.27
79	Μεσσηνία	1.77	0.18	1.95	0.91	0.08	0.20
80	Μεσσηνία	1.55	0.29	1.84	0.84	0.06	0.27
81	Μεσσηνία	1.70	0.34	2.03	0.84	0.08	0.37
2004-2005							
82	Ζάκυνθος	2.12	0.11	2.23	0.95	0.11	0.22
83	Ζάκυνθος	2.17	0.32	2.49	0.87	0.10	0.34
84	Ζάκυνθος	1.76	0.26	2.02	0.87	0.10	0.55
85	Ζάκυνθος	2.25	0.18	2.43	0.93	0.10	0.34
86	Ζάκυνθος	2.04	0.23	2.27	0.90	0.12	0.36
87	Ζάκυνθος	2.16	0.16	2.31	0.93	0.10	0.23
88	Ηράκλειο	1.73	0.25	1.97	0.88	0.13	0.37
89	Ηράκλειο	2.10	0.20	2.30	0.91	0.13	0.62
90	Λακωνία	1.92	0.09	2.01	0.95	0.10	0.22
91	Λακωνία	2.39	0.18	2.57	0.93	0.09	0.51
92	Λακωνία	1.76	0.05	1.80	0.97	0.13	0.11
93	Λακωνία	1.88	0.10	1.98	0.95	0.13	0.21
94	Λακωνία	1.89	0.12	2.02	0.94	0.05	0.28
2005-2006							
95	Μεσσηνία	1.79	0.41	2.19	0.81	0.11	0.44
96	Λακωνία	1.70	0.11	1.81	0.94	0.05	0.24
97	Ζάκυνθος	1.75	0.24	1.99	0.88	0.08	0.25
98	Ζάκυνθος	1.67	0.09	1.77	0.95	0.08	0.15
99	Ζάκυνθος	1.15	0.05	1.19	0.96	0.05	0.12
100	Ζάκυνθος	1.66	0.11	1.77	0.94	0.05	0.16
101	Ζάκυνθος	1.77	0.14	1.90	0.93	0.09	0.21
102	Ζάκυνθος	1.30	0.05	1.35	0.96	0.06	0.06
103	Ζάκυνθος	1.54	0.15	1.69	0.91	0.06	0.22
104	Ζάκυνθος	1.83	0.30	2.13	0.86	0.08	0.18
105	Ζάκυνθος	1.61	0.25	1.86	0.86	0.06	0.15
106	Ζάκυνθος	1.85	0.39	2.24	0.83	0.09	0.17
107	Ζάκυνθος	1.29	0.04	1.33	0.97	0.04	0.09
108	Ζάκυνθος	1.53	0.10	1.63	0.94	0.07	0.18
109	Ζάκυνθος	1.25	0.03	1.28	0.98	0.05	0.06
110	Μεσσηνία	1.68	0.17	1.85	0.91	0.06	0.04
111	Μεσσηνία	2.31	0.24	2.55	0.91	0.07	0.05
112	Μεσσηνία	1.70	0.07	1.77	0.96	0.06	0.07
113	Μεσσηνία	1.33	0.05	1.38	0.96	0.06	0.04
114	Μεσσηνία	1.22	0.04	1.26	0.97	0.07	0.03
115	Μεσσηνία	1.64	0.14	1.78	0.92	0.07	0.09
116	Μεσσηνία	1.52	0.11	1.62	0.93	0.08	0.06
117	Μεσσηνία	1.57	0.05	1.62	0.97	0.09	0.07
118	Μεσσηνία	1.68	0.17	1.84	0.91	0.08	0.06
119	Μεσσηνία	1.81	0.31	2.12	0.85	0.08	0.12
120	Μεσσηνία	2.26	0.25	2.51	0.90	0.10	0.20
121	Μεσσηνία	1.64	0.19	1.83	0.90	0.09	0.05

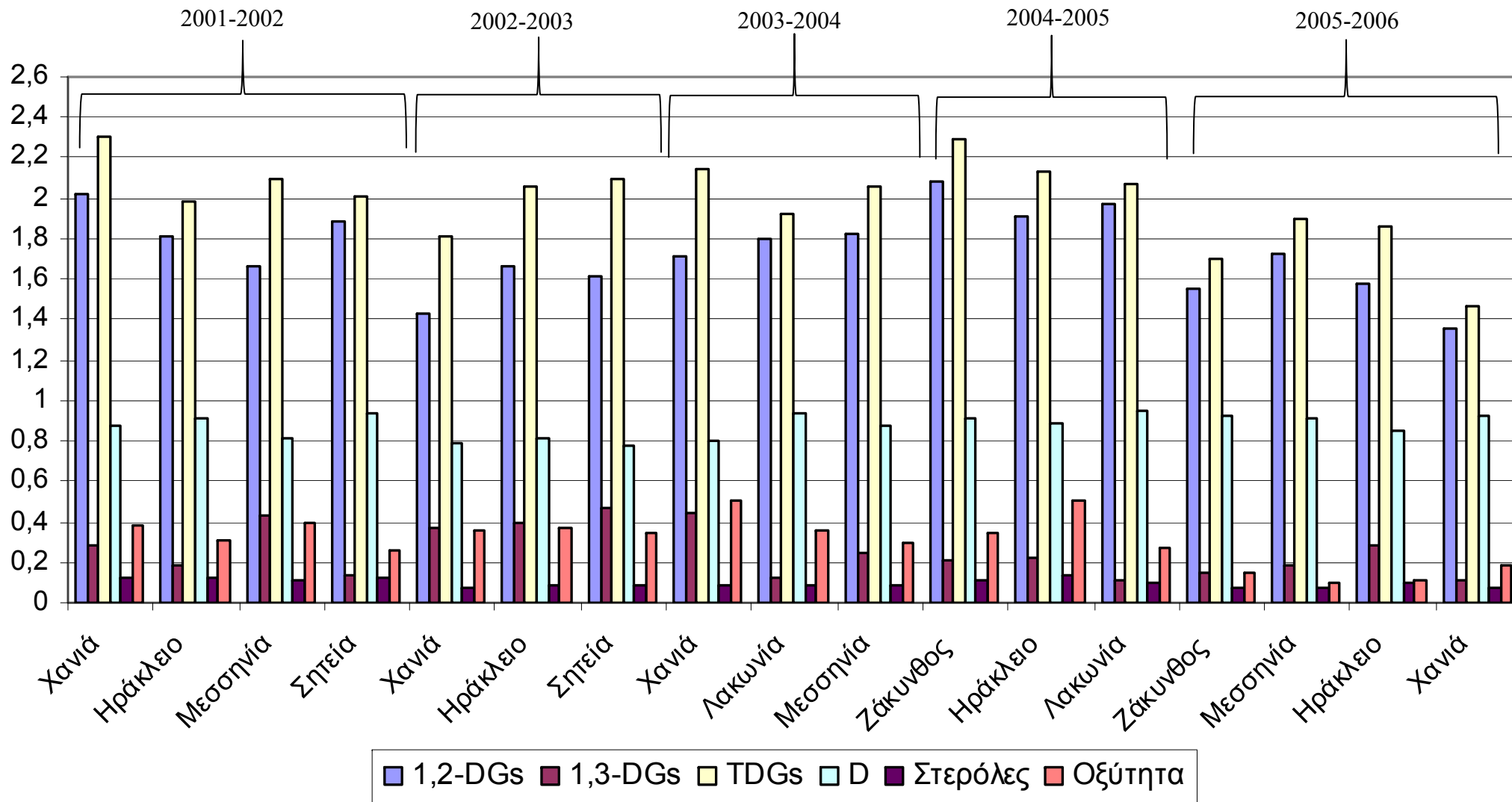
122	Μεσσηνία	1.93	0.30	2.22	0.87	0.09	0.13
123	Ηράκλειο	1.57	0.25	1.82	0.86	0.08	0.11
124	Ηράκλειο	1.68	0.28	1.96	0.86	0.10	0.13
125	Ηράκλειο	1.48	0.32	1.80	0.82	0.13	0.09
126	Χανιά	1.67	0.18	1.85	0.90	0.09	0.33
127	Χανιά	1.26	0.13	1.39	0.90	0.07	0.15
128	Χανιά	1.27	0.09	1.36	0.94	0.07	0.08
129	Χανιά	1.27	0.05	1.32	0.96	0.09	0.25
130	Χανιά	1.21	0.11	1.32	0.91	0.09	0.19
131	Χανιά	1.44	0.12	1.56	0.93	0.09	0.12

Στον πίνακα 3.1.4 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μέσες τιμές και αποκλίσεις των παραπάνω μετρήσεων.

Πίνακας 3.1.4: Μέσες τιμές (g/100 g) και αποκλίσεις (σε παρένθεση) των συστατικών του πίνακα 3.1.3.

Περιοχή	1,2-DGs	1,3-DGs	TDGs	D	Στερόλες	Οξύτητα
2001-2002						
Χανιά	2.02 (±0.37)	0.28 (±0.10)	2.30 (±0.46)	0.88 (±0.03)	0.12 (±0.02)	0.38 (±0.10)
Ηράκλειο	1.81 (±0.45)	0.18 (±0.09)	1.99 (±0.50)	0.91 (±0.03)	0.12 (±0.03)	0.31 (±0.15)
Μεσσηνία	1.66 (±0.12)	0.43 (±0.34)	2.09 (±0.45)	0.81 (±0.11)	0.11 (±0.02)	0.40 (±0.21)
Σητεία	1.88 (±0.20)	0.13 (±0.03)	2.01 (±0.22)	0.94 (±0.01)	0.12 (±0.02)	0.26 (±0.07)
2002-2003						
Χανιά	1.43 (±0.19)	0.37 (±0.13)	1.81 (±0.28)	0.79 (±0.05)	0.08 (±0.01)	0.36 (±0.13)
Ηράκλειο	1.66 (±0.19)	0.39 (±0.17)	2.06 (±0.15)	0.81 (±0.08)	0.09 (±0.02)	0.37 (±0.11)
Σητεία	1.62 (±0.10)	0.47 (±0.27)	2.09 (±0.19)	0.78 (±0.10)	0.09 (±0.01)	0.35 (±0.09)
2003-2004						
Χανιά	1.71 (±0.11)	0.44 (±0.14)	2.14 (±0.22)	0.80 (±0.05)	0.09 (±0.02)	0.51 (±0.19)
Λακωνία	1.80 (±0.32)	0.12 (±0.00)	1.92 (±0.32)	0.94 (±0.01)	0.09 (±0.00)	0.36 (±0.16)
Μεσσηνία	1.82 (±0.34)	0.25 (±0.10)	2.06 (±0.39)	0.88 (±0.04)	0.09 (±0.03)	0.29 (±0.08)
2004-2005						
Ζάκυνθος	2.08 (±0.17)	0.21 (±0.08)	2.29 (±0.16)	0.91 (±0.03)	0.11 (±0.01)	0.34 (±0.12)
Ηράκλειο	1.91 (±0.26)	0.22 (±0.03)	2.13 (±0.23)	0.89 (±0.03)	0.13 (±0.00)	0.50 (±0.18)
Λακωνία	1.97 (±0.24)	0.11 (±0.05)	2.07 (±0.29)	0.95 (±0.02)	0.10 (±0.04)	0.27 (±0.15)
2005-2006						
Ζάκυνθος	1.55 (±0.24)	0.15 (±0.11)	1.70 (±0.33)	0.92 (±0.05)	0.07 (±0.02)	0.15 (±0.06)
Μεσσηνία	1.72 (±0.30)	0.18 (±0.11)	1.90 (±0.38)	0.91 (±0.05)	0.08 (±0.02)	0.10 (±0.11)
Ηράκλειο	1.58 (±0.10)	0.28 (±0.04)	1.86 (±0.09)	0.85 (±0.02)	0.10 (±0.03)	0.11 (±0.02)
Χανιά	1.35 (±0.18)	0.11 (±0.04)	1.47 (±0.21)	0.92 (±0.02)	0.08 (±0.01)	0.19 (±0.09)
Σύνολο	1.74 (±0.32)	0.25 (±0.17)	1.99 (±0.37)	0.88 (±0.07)	0.10 (±0.03)	0.28 (±0.15)

Οι μέσες τιμές των συστατικών του πίνακα 3.1.4 απεικονίζονται στο σχήμα 3.1.3 υπό τη μορφή ραβδογραμμάτων.



Σχήμα 3.1.3: Μέσες τιμές διγλυκεριδίων, λόγου D, στερολών και οξύτητας 131 έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης, από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, 5 ελαιοκομικών περιόδων

Από τους πίνακες 3.1.3, 3.1.4 και από το ραβδόγραμμα του σχήματος 3.1.3 μπορούμε να συμπεράνουμε τα εξής:

- Σε όλα τα δείγματα των ελαιολάδων που αναλύθηκαν (και για τις 5 καλλιεργητικές περιόδους) το συνολικό ποσό των διγλυκεριδίων κυμαίνεται από 1-3% πράγμα που είναι αναμενόμενο για τα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα³⁹.
- Σε όλα τα δείγματα, η περιεκτικότητα σε 1,2-διγλυκερίδια είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα 1,3-διγλυκερίδια. Η τιμή των 1,2-διγλυκεριδίων κυμαίνεται μεταξύ 0,1-0,5%.
- Αυτό αντανακλάται στο λόγο D, ο οποίος είναι αρκετά υψηλός (0,80-0,95) για όλα τα δείγματα ελαιολάδων. Αυτό σημαίνει ότι δεν έχει πραγματοποιηθεί ισομερείωση των 1,2-GDs σε 1,3-DGs, άρα τα δείγματα δεν έχουν παραμείνει αποθηκευμένα για μεγάλο χρονικό διάστημα.
- Δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφοροποιήσεις ανάμεσα στα δείγματα ως προς το στερολικό τους περιεχόμενο. Οι στερόλες κυμαίνονται από 0,07-0,13%
- Τέλος, η τιμή της οξύτητας κυμαίνεται από 0,1%-0,5% σε ελαϊκό οξύ όπως είναι αναμενόμενο για εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα.

Προσδιορισμός λιπαρών οξέων και αριθμού ιωδίου με τη φασματοσκοπία ^1H NMR

Τα 131 δείγματα ελαιολάδου από τις 6 διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας αναλύθηκαν με τη φασματοσκοπία ^1H NMR. Έπειτα από ολοκλήρωση των κορυφών στο φάσμα ^1H NMR και μαθηματική επεξεργασία σύμφωνα με τις εξισώσεις που περιγράφηκαν στο πειραματικό μέρος (εξισώσεις 2.6-2.13) λάβαμε τα αποτελέσματα που ακολουθούν (πίνακας 3.1.5) όσον αφορά στη σύσταση σε λιπαρά οξέα και στον αριθμό ιωδίου.

Πίνακας 3.1.5: Περιεκτικότητα (g/100 g) λιπαρών οξέων και αριθμού Ιωδίου (g Ιωδίου/100 g ελαιολάδου) 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης, από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, 5 ελαιοκομικών περιόδων. Ο προσδιορισμός έγινε με τη φασματοσκοπία ³¹P NMR.

A/A	Προέλευση	Λινολενικό οξύ	Λινελαϊκό Οξύ	Ελαϊκό Οξύ	Κορεσμένα Λιπαρά Οξέα	Αριθμός Ιωδίου
2001-2002						
1	Χανιά	0.50	8.70	74.40	16.40	79.20
2	Χανιά	0.62	7.70	76.52	15.16	79.43
3	Χανιά	0.55	7.95	73.44	18.05	77.65
4	Χανιά	0.21	8.18	76.71	14.91	79.25
5	Χανιά	0.37	8.48	76.09	15.06	79.74
6	Χανιά	0.20	8.16	75.55	16.08	77.91
7	Χανιά	0.42	7.52	76.86	15.21	78.81
8	Χανιά	0.51	7.83	75.18	16.48	78.77
9	Χανιά	0.42	6.88	77.68	15.03	78.08
10	Χανιά	0.46	9.01	74.06	16.47	79.48
11	Ηράκλειο	0.57	8.64	75.32	15.47	80.76
12	Ηράκλειο	0.49	9.09	72.97	17.45	79.40
13	Ηράκλειο	0.33	8.13	75.51	16.03	79.04
14	Ηράκλειο	0.51	9.15	74.92	15.42	81.30
15	Ηράκλειο	0.23	9.33	75.50	14.93	80.44
16	Ηράκλειο	0.47	9.58	73.14	16.81	79.94
17	Ηράκλειο	0.43	9.45	75.31	14.82	80.90
18	Ηράκλειο	0.46	9.44	74.43	15.67	80.52
19	Ηράκλειο	0.53	9.35	75.85	14.27	82.34
20	Ηράκλειο	0.59	10.43	70.12	18.86	79.12
21	Ηράκλειο	0.53	7.57	76.99	14.91	79.45
22	Ηράκλειο	0.49	8.63	71.63	19.25	77.10
23	Ηράκλειο	0.72	8.43	74.30	16.55	80.14
24	Ηράκλειο	0.45	10.61	72.79	16.15	86.27
25	Ηράκλειο	0.26	9.12	73.54	17.08	79.29
26	Μεσσηνία	0.48	7.83	77.79	13.90	80.19
27	Μεσσηνία	0.53	6.90	79.02	13.56	84.08
28	Μεσσηνία	0.45	7.96	75.84	15.75	79.04
29	Μεσσηνία	0.30	7.77	75.76	16.17	78.45
30	Σητεία	0.59	8.87	79.02	11.52	84.88
31	Σητεία	0.43	10.37	71.63	17.56	80.02
32	Σητεία	0.50	9.14	74.54	15.82	79.83
33	Σητεία	0.55	10.24	72.99	16.22	80.52
34	Σητεία	0.29	11.20	72.04	16.46	80.27
35	Σητεία	0.46	9.26	73.99	16.29	79.72
36	Σητεία	0.63	8.20	75.50	15.67	80.04
37	Σητεία	0.37	8.29	76.34	15.01	79.31
38	Σητεία	0.18	10.44	71.58	17.80	78.93
2002-2003						
39	Χανιά	0.58	5.77	79.53	14.12	78.24
40	Χανιά	0.59	5.23	79.80	14.38	78.37
41	Χανιά	0.53	5.82	79.12	14.54	79.48
42	Χανιά	0.64	5.98	78.87	14.51	79.85
43	Χανιά	0.52	5.72	79.72	14.04	76.96

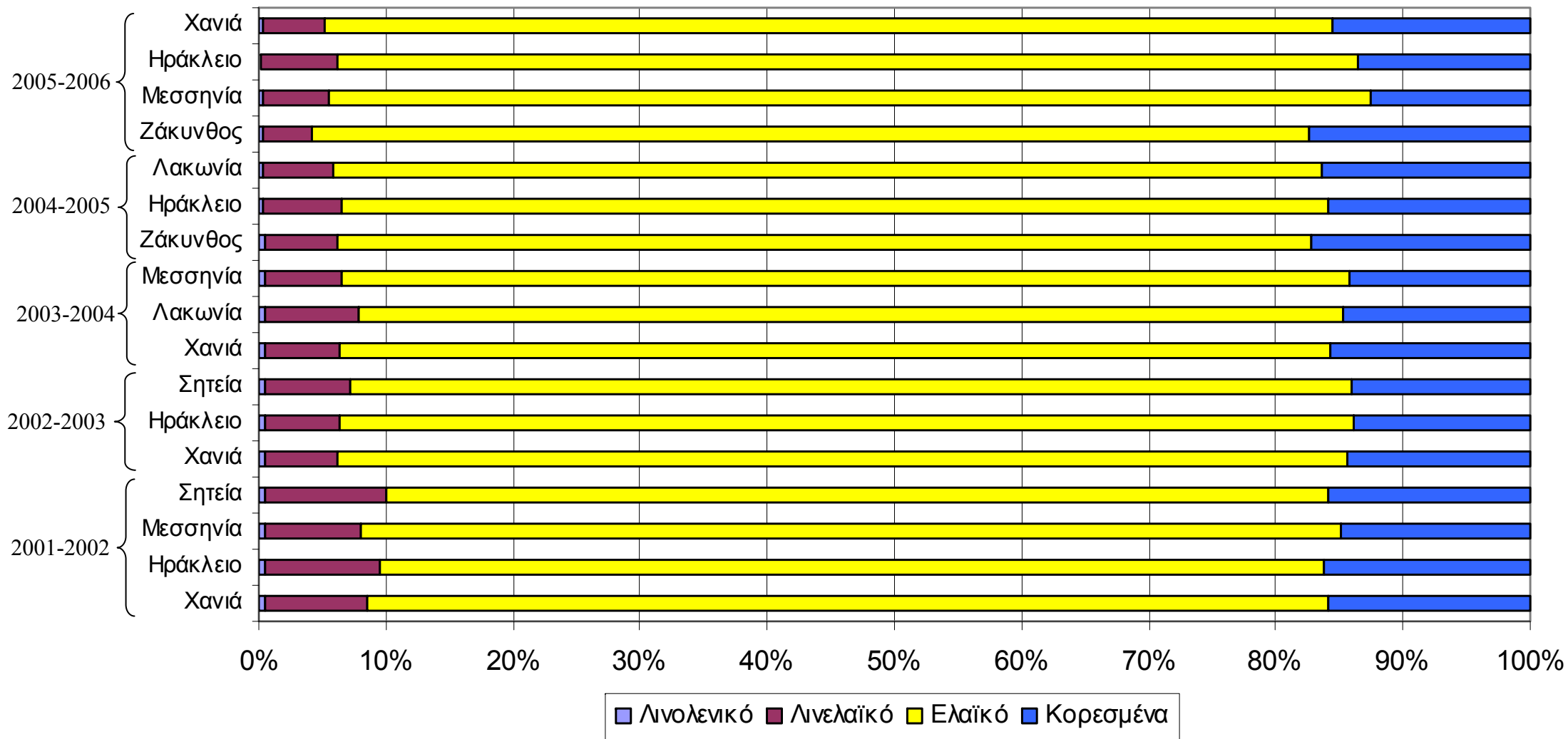
44	Ηράκλειο	0.50	6.78	77.56	15.16	79.73
45	Ηράκλειο	0.56	6.27	78.79	14.38	80.07
46	Ηράκλειο	0.53	5.67	80.17	13.63	80.15
47	Ηράκλειο	0.50	6.06	78.83	14.61	79.57
48	Ηράκλειο	0.51	5.50	81.10	12.89	80.60
49	Ηράκλειο	0.52	5.94	79.27	14.27	79.80
50	Ηράκλειο	0.50	6.01	80.21	13.27	80.70
51	Ηράκλειο	0.66	5.65	80.52	13.18	78.34
52	Ηράκλειο	0.59	5.01	77.69	16.71	74.15
53	Ηράκλειο	0.51	5.75	80.23	13.52	80.27
54	Ηράκλειο	0.54	5.78	79.41	14.27	79.69
55	Ηράκλειο	0.62	5.51	80.60	13.27	77.94
56	Ηράκλειο	0.49	6.25	80.71	12.55	79.43
57	Ηράκλειο	0.55	5.33	80.85	13.28	78.10
58	Λακωνία	0.64	5.51	79.12	14.72	79.27
59	Σητεία	0.53	7.44	78.17	13.86	81.47
60	Σητεία	0.53	6.48	78.56	14.43	80.16
61	Σητεία	0.51	6.35	79.13	14.01	80.37
62	Σητεία	0.54	6.68	78.69	14.09	80.64
63	Σητεία	0.49	6.98	78.31	14.22	80.70
64	Σητεία	0.49	6.35	79.98	13.18	81.05
2003-2004						
65	Χανιά	0.42	5.51	78.56	15.52	78.18
66	Χανιά	0.50	6.50	76.78	16.22	78.59
67	Χανιά	0.51	5.66	78.14	15.69	78.33
68	Χανιά	0.48	5.97	78.10	15.45	78.74
69	Λακωνία	0.43	7.14	78.96	13.47	81.39
70	Λακωνία	0.53	7.55	76.00	15.92	79.81
71	Μεσσηνία	0.61	7.13	81.83	10.42	84.31
72	Μεσσηνία	0.55	5.15	80.92	13.38	79.93
73	Μεσσηνία	0.46	6.24	77.50	15.80	78.65
74	Μεσσηνία	0.55	5.36	79.75	14.33	79.31
75	Μεσσηνία	0.49	5.88	78.17	15.47	78.66
76	Μεσσηνία	0.48	8.62	81.08	9.81	85.90
77	Μεσσηνία	0.46	5.36	78.23	15.95	77.75
78	Μεσσηνία	0.44	5.60	78.78	15.18	78.58
79	Μεσσηνία	0.52	6.15	77.89	15.44	78.98
80	Μεσσηνία	0.56	5.35	77.59	16.50	77.45
81	Μεσσηνία	0.59	5.34	79.39	14.68	79.06
2004-2005						
82	Ζάκυνθος	0.59	5.45	77.28	16.68	77.42
83	Ζάκυνθος	0.53	6.09	75.66	17.72	76.98
84	Ζάκυνθος	0.54	5.76	76.23	17.47	76.93
85	Ζάκυνθος	0.62	5.51	76.27	17.59	76.76
86	Ζάκυνθος	0.55	5.83	76.47	17.15	77.28
87	Ζάκυνθος	0.54	4.88	78.02	16.56	76.95
88	Ηράκλειο	0.30	5.62	78.13	15.95	77.69
89	Ηράκλειο	0.27	6.98	77.01	15.73	79.03
90	Λακωνία	0.53	5.01	78.95	15.51	77.94
91	Λακωνία	0.49	6.15	76.84	16.52	78.00
92	Λακωνία	0.39	6.69	75.30	17.62	77.36
93	Λακωνία	0.22	4.06	79.46	16.25	75.94
94	Λακωνία	0.34	5.76	78.07	15.83	78.00

2005-2006						
95	Μεσσηνία	0.52	3.26	82.26	13.97	77.73
96	Λακωνία	0.24	4.95	69.84	24.97	69.26
97	Ζάκυνθος	0.39	3.38	74.98	21.25	71.36
98	Ζάκυνθος	0.43	3.98	76.87	18.72	74.12
99	Ζάκυνθος	0.44	2.41	77.44	19.71	71.92
100	Ζάκυνθος	0.43	3.63	79.60	16.34	75.85
101	Ζάκυνθος	0.27	4.58	75.70	19.45	73.73
102	Ζάκυνθος	0.34	4.91	85.99	8.76	83.34
103	Ζάκυνθος	0.26	3.26	78.47	18.01	73.81
104	Ζάκυνθος	0.18	4.49	78.95	16.38	76.13
105	Ζάκυνθος	0.16	4.05	83.80	11.98	79.50
106	Ζάκυνθος	0.16	4.06	77.00	18.78	73.66
107	Ζάκυνθος	0.49	4.36	81.89	13.25	79.25
108	Ζάκυνθος	0.31	4.83	77.21	17.64	75.57
109	Ζάκυνθος	0.15	2.47	72.42	24.96	66.93
110	Μεσσηνία	0.25	5.25	80.08	14.42	78.60
111	Μεσσηνία	0.22	5.80	78.10	15.88	77.78
112	Μεσσηνία	0.23	3.23	89.65	6.89	83.29
113	Μεσσηνία	0.42	4.81	85.84	8.93	83.23
114	Μεσσηνία	0.29	6.36	86.56	6.80	86.19
115	Μεσσηνία	0.14	5.67	80.75	13.44	79.62
116	Μεσσηνία	0.19	5.42	79.49	14.90	78.23
117	Μεσσηνία	0.12	5.27	83.03	11.58	80.84
118	Μεσσηνία	0.23	6.00	79.19	14.58	79.08
119	Μεσσηνία	0.21	6.65	76.77	16.37	78.07
120	Μεσσηνία	0.25	4.67	87.29	7.79	83.81
121	Μεσσηνία	0.32	5.40	81.92	12.36	80.63
122	Μεσσηνία	0.27	5.30	77.30	17.12	76.37
123	Ηράκλειο	0.26	5.36	81.62	12.76	80.13
124	Ηράκλειο	0.24	6.02	79.55	14.19	79.45
125	Ηράκλειο	0.26	6.59	79.51	13.64	80.45
126	Χανιά	0.43	5.14	81.68	12.75	80.25
127	Χανιά	0.42	4.69	78.33	16.56	76.57
128	Χανιά	0.44	4.34	78.89	16.33	76.50
129	Χανιά	0.28	5.33	73.08	21.30	72.82
130	Χανιά	0.46	5.08	78.37	16.09	77.39
131	Χανιά	0.39	3.80	85.30	10.51	80.96

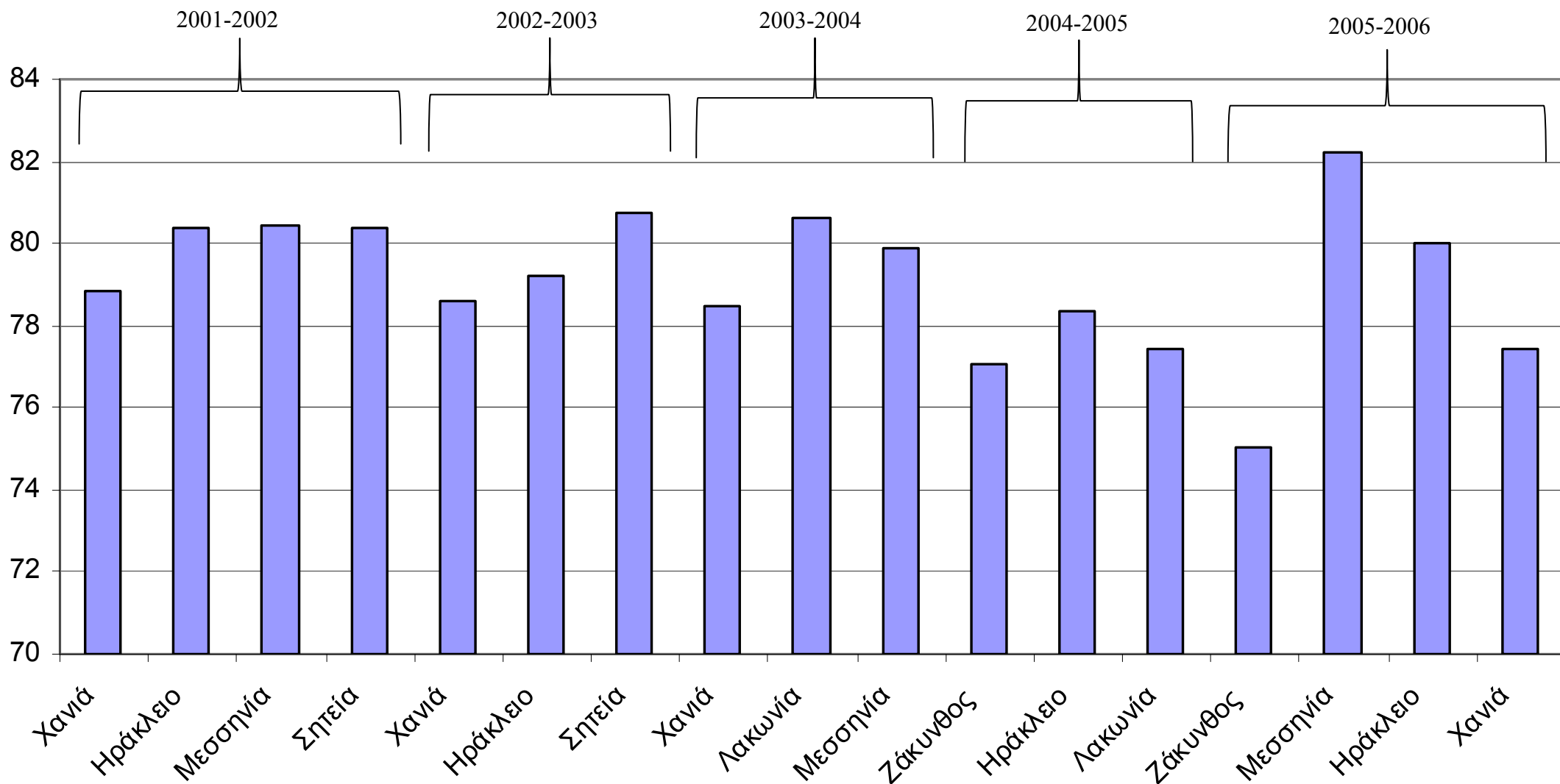
Στον πίνακα 3.1.6 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μέσες τιμές και οι αποκλίσεις για τα παραπάνω αποτελέσματα.

Πίνακας 3.1.6: Μέσες τιμές (g/100 g) και αποκλίσεις (σε παρένθεση) των συστατικών του πίνακα 3.1.5.

Περιοχή	Λινολενικό οξύ	Λινελαϊκό Οξύ	Ελαϊκό Οξύ	Κορεσμένα Λιπαρά Οξέα	Αριθμός Ιωδίου
2001-2002					
Χανιά	0.43 (±0.14)	8.04 (±0.61)	75.65 (±1.37)	15.89 (±1.00)	78.83 (±0.72)
Ηράκλειο	0.47 (±0.12)	9.13 (±0.80)	74.15 (±1.80)	16.25 (±1.45)	80.40 (±2.02)
Μεσσηνία	0.44 (±0.10)	7.62 (±0.48)	77.10 (±1.59)	14.84 (±1.31)	80.44 (±2.53)
Σητεία	0.45 (±0.15)	9.56 (±1.05)	74.18 (±2.48)	15.82 (±1.83)	80.39 (±1.75)
2002-2003					
Χανιά	0.57 (±0.05)	5.70 (±0.28)	79.41 (±0.40)	14.32 (±0.23)	78.58 (±1.14)
Ηράκλειο	0.54 (±0.05)	5.82 (±0.44)	79.71 (±1.14)	13.93 (±1.08)	79.18 (±1.69)
Σητεία	0.51 (±0.02)	6.71 (±0.43)	78.81 (±0.67)	13.97 (±0.43)	80.73 (±0.47)
2003-2004					
Χανιά	0.48 (±0.04)	5.91 (±0.44)	77.89 (±0.77)	15.72 (±0.35)	78.46 (±0.25)
Λακωνία	0.48 (±0.07)	7.34 (±0.28)	77.48 (±2.09)	14.69 (±1.73)	80.60 (±1.12)
Μεσσηνία	0.52 (±0.06)	6.02 (±1.04)	79.19 (±1.52)	14.27 (±2.22)	79.87 (±2.70)
2004-2005					
Ζάκυνθος	0.56 (±0.04)	5.59 (±0.42)	76.66 (±0.85)	17.20 (±0.49)	77.05 (±0.25)
Ηράκλειο	0.28 (±0.01)	6.30 (±0.96)	77.57 (±0.79)	15.84 (±0.16)	78.36 (±0.95)
Λακωνία	0.39 (±0.12)	5.53 (±1.02)	77.72 (±1.68)	16.35 (±0.81)	77.45 (±0.88)
2005-2006					
Ζάκυνθος	0.31 (±0.12)	3.88 (±0.82)	78.49 (±3.68)	17.33 (±4.17)	75.01 (±4.12)
Μεσσηνία	0.26 (±0.10)	5.22 (±0.99)	82.02 (±3.99)	12.50 (±3.56)	82.25 (±2.87)
Ηράκλειο	0.25 (±0.01)	5.99 (±0.62)	80.23 (±1.21)	13.53 (±0.72)	80.01 (±0.51)
Χανιά	0.40 (±0.06)	4.73 (±0.58)	79.28 (±4.06)	15.59 (±3.69)	77.42 (±2.94)
Σύνολο	0.43 (±0.14)	6.43 (±1.84)	77.91 (±3.34)	15.23 (±2.71)	78.91 (±2.84)



Σχήμα 3.1.4: Μέσες τιμές των λιπαρών οξέων 131 έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης, από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, 5 ελαιοκομικών περιόδων



Σχήμα 3.1.5: Μέσες τιμές του αριθμού ιωδίου 131 έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης, από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, 5 ελαιοκομικών περιόδων

Με βάση τους πίνακες 3.1.5, 3.1.6 και τα ραβδογράμματα των σχημάτων 3.1.4 και 3.1.5 προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Το ποσοστό λινολενικού οξέος όλων των δειγμάτων ελαιολάδου δεν ξεπερνά το 0,9%, όπως είναι αναμενόμενο για γνήσια παρθένα ελαιόλαδα³⁴. Πιο συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα σε λινολενικό οξύ των δειγμάτων που εξετάσαμε κυμαίνεται από 0,25%-0,57%.
- Η ποσότητα του λινελαϊκού οξέος των δειγμάτων κυμαίνεται μεταξύ 3,8% και 9.5%, το οποίο είναι φυσιολογικό, εφόσον για τα έξτρα παρθένα ελαιόλαδα η επιτρεπτή τιμή κυμαίνεται από 3,5% έως 21%³⁴.
- Η περιεκτικότητα του μονοακόρεστου ελαϊκού οξέος παίρνει τιμές από 74%-82% (η νόμιμη διακύμανση³⁴ είναι 55%-83%).
- Οι τιμές των κορεμένων λιπαρών οξέων δεν ξεπερνούν το 20%, όπως αναμένεται για τα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα³⁴. Συγκεκριμένα λαμβάνουν τιμές από 12,5% μέχρι 17,3%.
- Τέλος ο αριθμός ιωδίου παίρνει τιμές μεταξύ 77% και 82%, με εξαίρεση τα δείγματα της Ζακύνθου της ελαιοκομικής περιόδου 2005-2006 τα οποία παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή τιμή (75%). Η χαμηλή τιμή του αριθμού ιωδίου των δειγμάτων αυτών αναμένεται, εφόσον αυτά χαρακτηρίζονται από χαμηλή περιεκτικότητα σε ακόρεστα λιπαρά οξέα.

3.1.2 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ

Με τη μέθοδο της κανονικής ανάλυσης διακριτότητας (CDA) αναζητήθηκαν οι συναρτήσεις διάκρισης με τη μέγιστη διακριτική ικανότητα, δηλαδή εκείνες οι συναρτήσεις που θα διαχωρίσουν αποτελεσματικότερα τα δείγματα ελαιολάδων ανάλογα με τη γεωγραφική τους προέλευση. Αρχικά έγινε ταξινόμηση για τις τρεις ευρύτερες περιοχές προέλευσης (Κρήτη, Πελοπόννησος, Ζάκυνθος) και στη συνέχεια για τις έξι τοποθεσίες (Ηράκλειο, Χανιά, Σητεία, Λακωνία, Μεσσηνία, Ζάκυνθος). Σε πρώτη φάση, για τις τρεις περιοχές, στην ανάλυση διακριτότητας των 131 έξτρα παρθένων ελαιολάδων χρησιμοποιήθηκαν 12 μεταβλητές από τις 37 που προσδιορίστηκαν συνολικά. Αυτές συγκεντρώνονται στον πίνακα 3.1.7. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές του Wilk's λ για κάθε μεταβλητή. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως (σελ. 38), όσο μικρότερη είναι η τιμή της παραμέτρου Wilk's λ , τόσο

πιο σημαντική είναι η αντίστοιχη μεταβλητή για την ανάλυση διακριτότητας. Ακόμη στον πίνακα 3.1.7 παρουσιάζονται οι τιμές του λόγου Fischer F (df_1 και df_2 είναι οι βαθμοί ελευθερίας για κάθε μεταβλητή), καθώς και η πιθανότητα το εκάστοτε στατιστικό να έχει προέλθει από τύχη μόνο (P). Ο αστερίσκος στην τελευταία στήλη του πίνακα 3.1.7 υποδηλώνει ότι η τιμή της P για κάθε μεταβλητή είναι μικρότερη από 10^{-4} . Οι πιο σημαντικές μεταβλητές για τη διάκριση των ελαιολάδων, είναι η λουτεολίνη, ο αριθμός ιωδίου και η απιγενίνη, εφόσον συγκριτικά με τις υπόλοιπες, έχουν τη μικρότερη τιμή Wilk's λ . Παρατηρούμε, όμως, ότι οι συγκεκριμένες μεταβλητές έχουν μικρότερη τιμή F , ενώ γνωρίζουμε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του λόγου F για μια μεταβλητή, τόσο πιο σημαντική είναι η συγκεκριμένη μεταβλητή. Λαμβάνουμε υπόψη μόνο την τιμή του Wilk's λ , εφόσον το F είναι μονοπαραγοντικό, ενώ το Wilk's λ πολυπαραγοντικό. Να σημειώσουμε ότι το F ως πηλίκο εξαρτάται τόσο από τον παρονομαστή όσο και από τον αριθμητή.

Πίνακας 3.1.7: Σημαντικές μεταβλητές της CDA για την ταξινόμηση 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης στις τρεις περιοχές προέλευσης (Κρήτη, Πελοπόννησο, Ζάκυνθο).

Μεταβλητή	Wilk's λ	Προσεγγιστική τιμή F ; df_1 , df_2	P
Λινελαϊκό οξύ	0.686	29.27; 2, 128	*
Ελαϊκό οξύ	0.584	19.57; 4, 254	*
Πινορεσινόλη	0.504	17.17; 6, 252	*
1,2-Διακυλογλυκερόλες	0.448	15.42; 8, 250	*
Οξύτητα	0.398	14.49; 10, 248	*
Ελεύθερη υδροξυτυροσώλη	0.359	13.72; 12, 246	*
Συνολική τυροσώλη	0.321	13.35; 14, 244	*
p-Κουμαρικό οξύ	0.289	12.99; 16, 242	*
Συνολική υδροξυτυροσώλη	0.275	12.07; 18, 240	*
Απιγενίνη	0.240	12.39; 20, 238	*
Αριθμός Ιωδίου	0.231	11.58; 22, 236	*
Λουτεολίνη	0.222	10.94; 24, 234	*

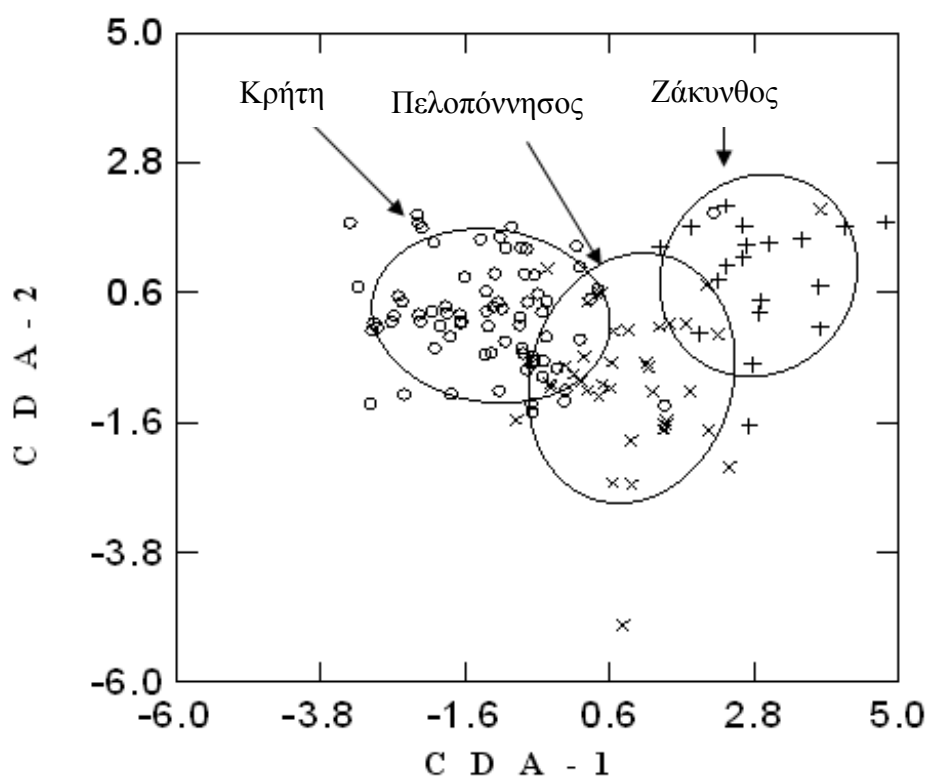
Με βάση τις μεταβλητές του πίνακα 3.1.7 επιτεύχθηκε η διάκριση των ελαιολάδων που αναλύσαμε με υψηλό ποσοστό σωστής ταξινόμησης 87% (τελευταία στήλη του πίνακα 3.1.8). Στον πίνακα 3.1.8 φαίνεται πόσα δείγματα από την κάθε περιοχή (Κρήτη, Πελοπόννησο, Ζάκυνθο) έχουν ταξινομηθεί σωστά. Για παράδειγμα από τα 74 δείγματα που προήλθαν από την Κρήτη, τα 64 ταξινομήθηκαν σωστά, ενώ τα υπόλοιπα 10 όχι (9 ταξινομήθηκαν στην Πελοπόννησο και 1 στη Ζάκυνθο). Το

ποσοστό σωστής ταξινόμησης για τα ελαιόλαδα της Κρήτης είναι 86%, ενώ η σωστή ταξινόμηση για τα ελαιόλαδα της Πελοποννήσου και Ζακύνθου έφτασε το 87% και 89% αντίστοιχα.

Πίνακας 3.1.8: Πίνακας ταξινόμησης των 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων στις τρεις περιοχές προέλευσης.

	Κρήτη	Πολοπόννησος	Ζάκυνθος	%σωστή ταξινόμηση
Κρήτη	64	9	1	86
Πελοπόννησος	2	33	3	87
Ζάκυνθος	0	2	17	89
Σύνολο	66	44	21	87

Η γεωγραφική ταξινόμηση για τις τρεις γεωγραφικές περιοχές απεικονίζεται στο σχήμα 3.1.6, το οποίο παρουσιάζει το διάγραμμα των συναρτήσεων ταξινόμησης (ρίζες) CDA-1 και CDA-2 με τη μεγαλύτερη ικανότητα διάκρισης. Οι ελλείψεις εκφράζουν την πιθανότητα 95% που έχει ένα δείγμα να βρίσκεται στη δική του ομάδα μέσα στο χώρο που περικλείει η έλλειψη. Οι άξονες CDA-1 και CDA-2 περιγράφουν το 100% της μεταβλητότητας όλων των πειραματικών δεδομένων. Πιο συγκεκριμένα η ρίζα CDA-1 περιγράφει το 87,7%, ενώ η ρίζα CDA-2 περιγράφει το 12,2%. Επίσης, είναι αξιοσημείωτη η θέση της κάθε περιοχής στο διάγραμμα του σχήματος 3.1.7. Τα δείγματα ελαιολάδων της Κρήτης βρίσκονται πιο “κοντά” στα δείγματα της Πελοποννήσου και πιο “μακριά” από τα δείγματα της Ζακύνθου. Μια ερμηνεία αυτής της προτίμησης μπορεί να αποτελεί το γεγονός ότι η Κρήτη βρίσκεται γεωγραφικά πιο κοντά στην Πελοπόννησο από ότι στη Ζάκυνθο. Επομένως τα ελαιόλαδα που προέρχονται από τις συγκεκριμένες περιοχές διαφοροποιούνται ανάλογα.



Σχήμα 3.1.7: Διάγραμμα των συναρτήσεων διάκρισης CDA-1 και CDA-2 για τη γεωγραφική ταξινόμηση 131 δειγμάτων εξτρα παρθένων ελαιολάδων

Στον πίνακα 3.1.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής της CDA στα πειραματικά δεδομένα, λαμβάνοντας υπόψη τη διάκριση των ελαιολάδων μεταξύ των τοποθεσιών προέλευσης (Χανιά, Ηράκλειο, Σητεία, Λακωνία, Μεσσηνία, Ζάκυνθος). Στον πίνακα 3.1.9 παρατηρείται μικρή διαφοροποίηση των μεταβλητών που ταξινομούν τα ελαιόλαδα στις έξι τοποθεσίες, από εκείνες που ταξινομούν τα ελαιόλαδα στις τρεις ευρύτερες περιοχές (πίνακας 3.1.7). Συγκεκριμένα, από τις 10 σημαντικές μεταβλητές του πίνακα 3.1.9, οι 8 είναι ίδιες με εκείνες του πίνακα 3.1.7. Στον πίνακα 3.1.9 φαίνεται, επίσης, ότι οι μεταβλητές που συμμετέχουν περισσότερο στη διάκριση των ελαιολάδων είναι η ελεύθερη και συνολική υδροξυτυροσόλη καθώς και η συνολική τυροσόλη. Οι συγκεκριμένες μεταβλητές, οι οποίες χαρακτηρίζονται από τις χαμηλότερες τιμές Wilk's λ , συμβάλουν περισσότερο στη διάκριση των κρητικών ελαιολάδων από τα υπόλοιπα ελαιόλαδα, εφόσον βρίσκονται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα (πίνακες 3.1.1, 3.1.2 και σχήματα 3.1.1, 3.1.2) στα κρητικά ελαιόλαδα.

Πίνακας 3.1.9: Σημαντικές μεταβλητές της CDA για την ταξινόμηση 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης στις έξι τοποθεσίες προέλευσης (Χανιά, Ηράκλειο, Σητεία, Λακωνία, Μεσσηνία, Ζάκυνθο).

Μεταβλητή	Wilk's λ	Προσεγγιστική τιμή F ; df_1 , df_2	P
Λινελαϊκό οξύ	0.602	16.52; 5, 125	*
Ελαιϊκό οξύ	0.457	11.88; 10, 248	*
Πινωρεσινόλη	0.144	7.23; 40, 517	*
1,2-Διακυλογλυκερόλες	0.193	8.16; 30, 482	*
Ελεύθερη υδροξυτυροσώλη	0.111	6.60; 50, 532	*
Συνολική τυροσώλη	0.164	7.72; 35, 503	*
Συνολική υδροξυτυροσώλη	0.128	6.81; 45, 526	*
Απιγενίνη	0.356	10.26; 15, 339	*
Συριγκαρεσινόλη	0.285	9.31; 20, 405	*
1-ακετοξυπινωρεσινόλη	0.234	8.61; 25, 450	*

Όταν οι δυο από τις τρεις ευρύτερες περιοχές (Κρήτη και Πελοπόννησος) διαιρέθηκαν στις επί μέρους τοποθεσίες, το ποσοστό της σωστής ταξινόμησης των ελαιολάδων μειώθηκε σε 74% (πίνακας 3.1.10). Αυτό είναι αναμενόμενο από τη στιγμή που οι τοποθεσίες που ανήκουν στην Κρήτη ή την Πελοπόννησο δε διαφοροποιούνται πολύ μεταξύ τους από άποψη κλίματος. Έτσι οι διαφορές που παρατηρούνται στα ελαιόλαδα των συγκεκριμένων τοποθεσιών είναι μηδαμινές. Παρόλα αυτά, όμως, η διάκριση των ελαιολάδων ήταν αρκετά ικανοποιητική και σε αυτήν την περίπτωση. Αξιοσημείωτο είναι το πολύ υψηλό ποσοστό σωστής ταξινόμησης των δειγμάτων από τη Ζάκυνθο (95%).

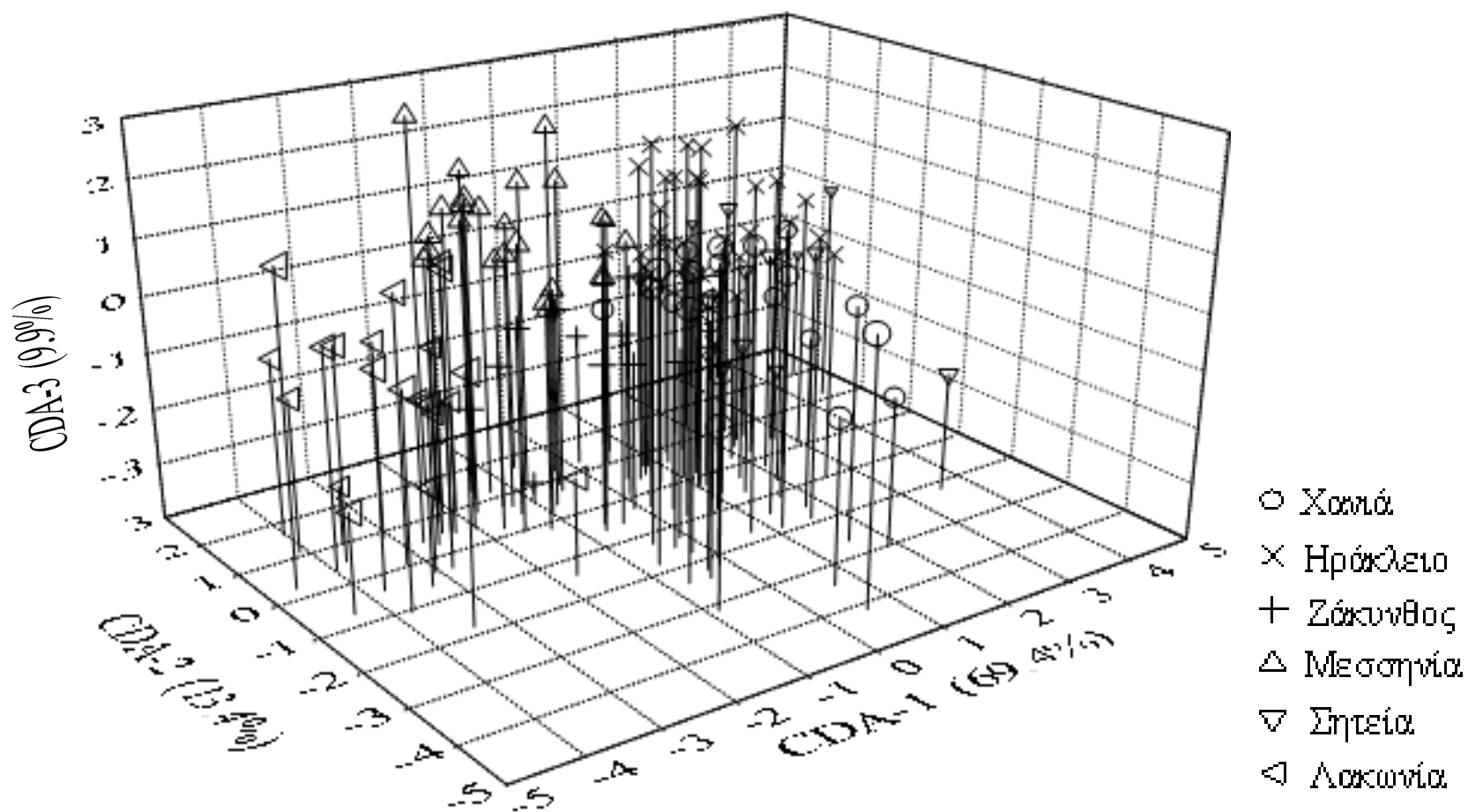
Πίνακας 3.1.10: Πίνακας ταξινόμησης των 131 δειγμάτων ελαιολάδου για τις έξι διαφορετικές τοποθεσίες προέλευσης

	Χανιά	Ηράκλειο	Λακωνία	Μεσσηνία	Σητεία	Ζάκυνθος	%σωστή ταξινόμηση
Χανιά	20	2	1	1	0	1	80
Ηράκλειο	3	23	1	2	5	0	68
Λακωνία	0	1	6	1	0	1	67
Μεσσηνία	2	4	2	19	0	2	66
Σητεία	1	3	0	0	11	0	73
Ζάκυνθος	0	0	0	1	0	18	95
Σύνολο	26	33	10	24	16	22	74

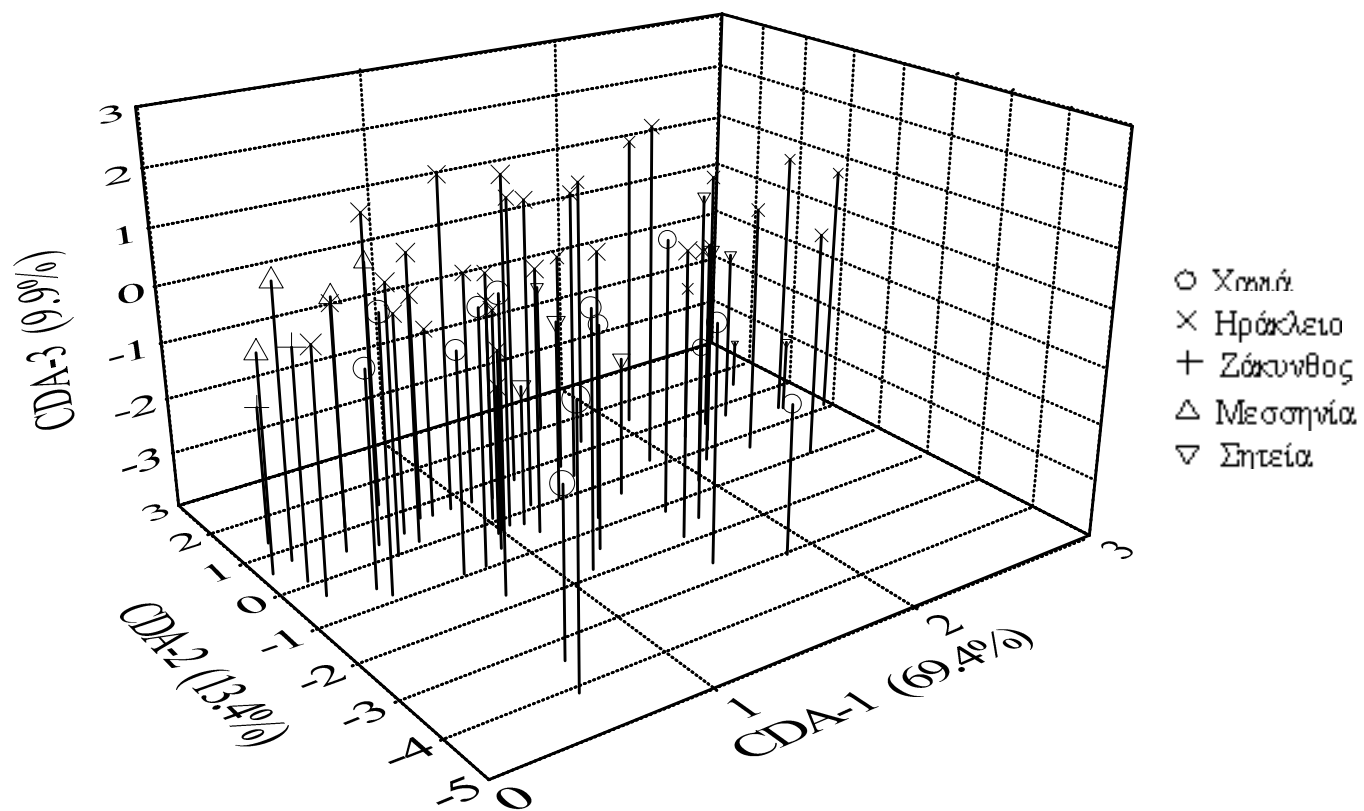
Στο σχήμα 3.1.8 παρουσιάζεται το τρισδιάστατο διάγραμμα CDA των συναρτήσεων διάκρισης με τη μεγαλύτερη ικανότητα διάκρισης. Στην προκειμένη περίπτωση έχουμε τρεις συναρτήσεις διάκρισης που αντιπροσωπεύονται από τους άξονες CDA-1, CDA-2 και CDA-3, οι οποίοι περιγράφουν το 92,6% της συνολικής μεταβλητότητας όλων των πειραματικών δεδομένων. Πιο συγκεκριμένα ο CDA-1 περιγράφει το 69,4%, ο CDA-2 το 13,4% και ο CDA-3 το 9,9%. Όπως φαίνεται από το σχήμα 3.1.8, τα δείγματα ταξινομούνται σε ικανοποιητικό βαθμό ανάλογα με την περιοχή προέλευσής τους. Στο σχήμα 3.1.8 παρατηρείται το φαινόμενο που παρατηρήθηκε παραπάνω (σχήμα 3.1.7). Τα ελαιόλαδα της Λακωνίας βρίσκονται πιο “κοντα” σε εκείνα της Μεσσηνίας και είναι συγκεντρωμένα στην ίδια μεριά του διαγράμματος, πράγμα που συμβαίνει και με τα ελαιόλαδα που προήλθαν από την Κρήτη. Για μια ακόμη φορά πιθανώς αυτό να έχει σχέση με τη γεωγραφική θέση των περιοχών.

Στο σχήμα 3.1.9 παρουσιάζεται μια διεύρυνση της περιοχής από 0 έως 3 της ρίζας CDA-1 όπου φαίνεται καλύτερα η διάκριση των κρητικών ελαιολάδων από τα υπόλοιπα. Παρατηρείται ότι στο διάγραμμα αυτό βρίσκονται ελάχιστα δείγματα από το νησί της Ζακύνθου και τη Μεσσηνία.

Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της ανάλυσης διακριτότητας βελτιώθηκαν σημαντικά όταν συμπεριλήφθηκε η ελαιοκομική περίοδος. Από τον πίνακα 3.1.11, όπου φαίνεται η σωστή ταξινόμηση των δειγμάτων ανάλογα με την τοποθεσία προέλευσης και την ελαιοκομική περίοδο, παρατηρείται ότι το συνολικό ποσοστό σωστής ταξινόμησης είναι αρκετά υψηλό, φτάνοντας το 92%. Οι 13 από τις 19 περιπτώσεις έχουν ποσοστό σωστής ταξινόμησης 100%, ενώ μόνο μία (Λακωνία (2003-2004)) παρουσιάζει χαμηλό ποσοστό σωστής ταξινόμησης (50%). Όλα τα υπόλοιπα ποσοστά είναι αρκετά υψηλά και κυμαίνονται από 67% έως 90%.



Σχήμα 3.1.8: Διάγραμμα τριών συναρτήσεων διάκρισης CDA-1, CDA-2 και CDA-3 για τη γεωγραφική ταξινόμηση 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, 5 ελαιοκομικών περιόδων



Σχήμα 3.1.9: Λεπτομέρεια του διαγράμματος 3.1.8 στην περιοχή των έξτρα παρθένων ελαιολάδων από την Κρήτη

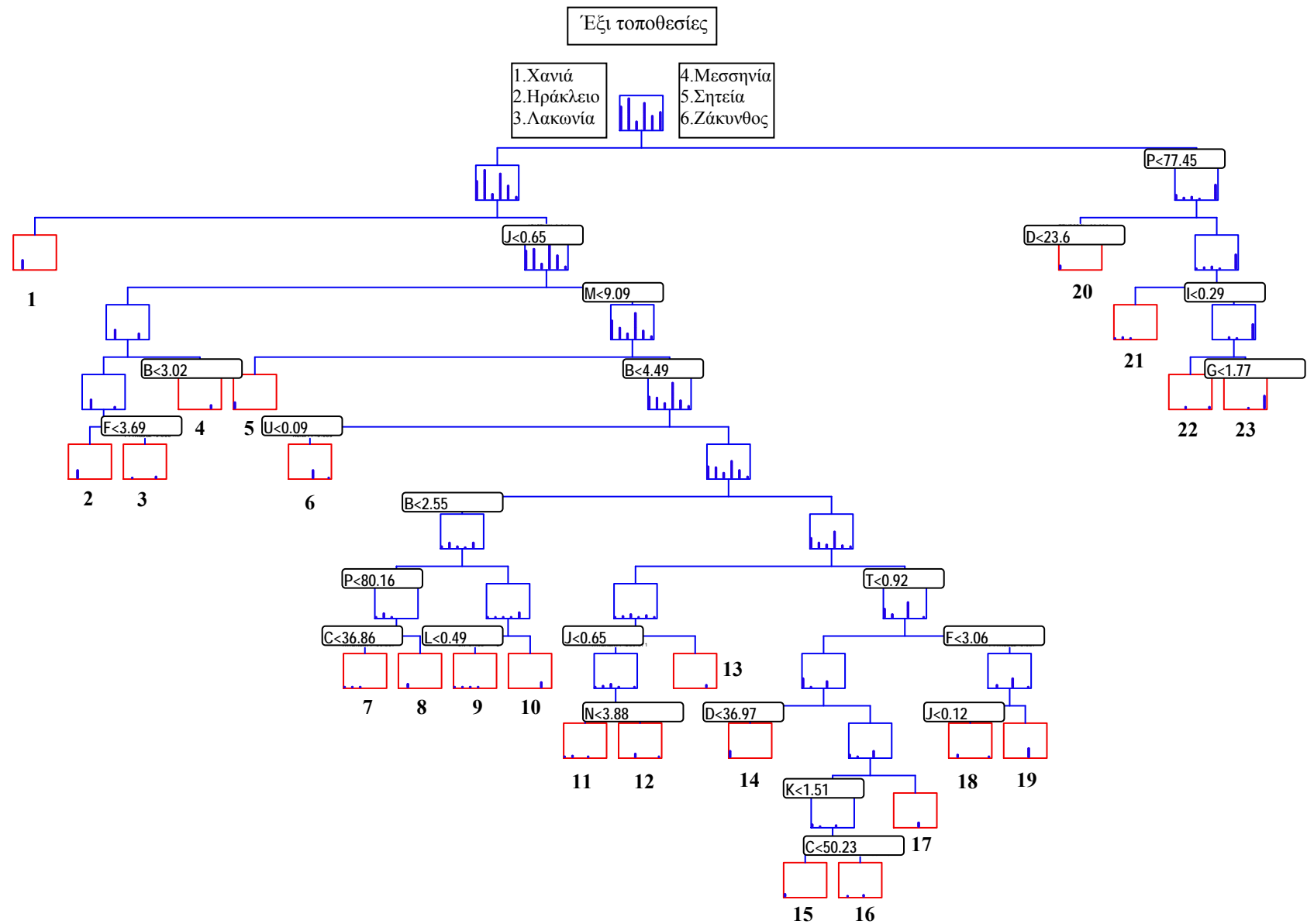
Πίνακας 3.1.11: Πίνακας ταξινόμησης 131 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης από 6 τοποθεσίες της Ελλάδας, 5 ελαιοκομικών περιόδων

	Χανιά (2001-2002)	Ηράκλειο (2001-2002)	Μεσσηνία(2001-2002)	Σητεία(2001-2002)	Χανιά(2002-2003)	Ηράκλειο(2002-2003)	Λακωνία(2002-2003)	Σητεία(2002-2003)	Χανιά(2003-2004)	Λακωνία(2003-2004)	Μεσσηνία(2003-2004)	Ηράκλειο(2004-2005)	Λακωνία(2004-2005)	Ζάκυνθος(2004-2005)	Χανιά(2005-2006)	Ηράκλειο(2005-2006)	Λακωνία(2005-2006)	Μεσσηνία(2005-2006)	Ζάκυνθος(2005-2006)	% σωστή ταξινόμηση
Χανιά(2001-2002)	9	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	90
Ηράκλειο(2001-2002)	1	13	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	87
Μεσσηνία(2001-2002)	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
Σητεία(2001-2002)	0	3	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	67
Χανιά(2002-2003)	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
Ηράκλειο(2002-2003)	0	0	0	0	0	12	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	86
Λακωνία(2002-2003)	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
Σητεία(2002-2003)	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
Χανιά(2003-2004)	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
Λακωνία(2003-2004)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	50
Μεσσηνία(2003-2004)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11	0	0	0	0	0	0	0	0	100
Ηράκλειο(2004-2005)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	100
Λακωνία(2004-2005)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	100
Ζάκυνθος(2004-2005)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	100
Χανιά(2005-2006)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	1	83
Ηράκλειο(2005-2006)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	100
Λακωνία(2005-2006)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	100
Μεσσηνία(2005-2006)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14	0	100
Ζάκυνθος(2005-2006)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13	100
Σύνολο	10	17	4	7	5	12	1	8	4	1	12	2	5	6	5	3	1	14	14	92

Εκτός από την ταξινόμηση δειγμάτων ελαιολάδου με τη CDA, υπάρχει η ανάγκη δημιουργίας ενός στατιστικού μοντέλου, το οποίο να μπορεί να ταυτοποιεί άγνωστα δείγματα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τη δημιουργία ενός δέντρου ταξινόμησης (ΔΤ). Οι μεταβλητές που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του ΔΤ (πίνακας 3.1.12), δε συμπίπτουν απόλυτα από άποψη σημαντικότητας με εκείνες των πινάκων 3.1.7 και 3.1.9. εφόσον αυτές συμμετέχουν στους κανόνες θραύσης για τη δημιουργία των διαφόρων κόμβων του δέντρου. Η ικανοποίηση ή όχι μιας μαθηματικής σχέσης (κανόνας θραύσης) που πληρεί η εκάστοτε μεταβλητή και η οποία καθορίζεται αυτόματα από το πρόγραμμα, οδηγεί στην επιθυμητή θραύση σε δυαδικούς κόμβους. Να αναφέρουμε ότι ο αριθμός ιωδίου, μια σημαντική μεταβλητή στη CDA για τη γεωγραφική προέλευση, είναι η μεταβλητή που προκαλεί την πρώτη θραύση (πίνακας 3.1.12). Επίσης, στο ΔΤ υπάρχει η δυνατότητα μιας μεταβλητής να εμφανίζεται σε περισσότερους από ένα κανόνες θραύσης. Τέλος, να σημειωθεί ότι αρχικά χρησιμοποιήθηκαν όλες οι μεταβλητές στη διαδικασία δημιουργίας του ΔΤ αλλά μόνο εκείνες που συγκεντρώνονται στον πίνακα έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Πίνακας 3.1.12: Ενώσεις που συμμετέχουν στην κατασκευή του δέντρου ταξινόμησης (Γεωγραφική προέλευση).

Σύμβολο	Μεταβλητή	Αναλογική μείωση του σφάλματος ταξινόμησης	% βελτίωση ταξινόμησης
P	Αριθμός Ιωδίου	0.091	0.091
D	Συνολική τυροσόλη	0.137	0.046
I	Λουτεολίνη	0.17	0.033
F	Συνολική υδροξυτυροσόλη	0.183	0.013
J	Απιγενίνη	0.247	0.064
M	Λινελαϊκό οξύ	0.308	0.062
B	1-ακετοξυπινορεσινόλη	0.348	0.039
F	Ελεύθερη τυροσόλη	0.367	0.019
B	1-ακετοξυπινορεσινόλη	0.419	0.053
U	Οξύτητα	0.457	0.038
B	1-ακετοξυπινορεσινόλη	0.489	0.031
P	Αριθμός Ιωδίου	0.518	0.029
L	Λινολενικό οξύ	0.546	0.028
C	Συνολική υδροξυτυροσόλη	0.557	0.011
T	Λόγος D	0.593	0.036
C	Συνολική υδροξυτυροσόλη	0.62	0.027
N	Ομοβανυλική αλκοόλη	0.642	0.022
F	Ελεύθερη τυροσόλη	0.675	0.033
J	Απιγενίνη	0.719	0.044
D	Συνολική τυροσόλη	0.757	0.038
K	Πινορεσινόλη	0.776	0.019
C	Συνολική υδροξυτυροσόλη	0.798	0.022



Σχήμα 3.1.10: Δέντρο ταξινόμησης 131 δειγμάτων εξτρα παρθένων ελαιολάδων ποικιλίας κορωνέικης από έξι τοποθεσίες και 5 ελαιοκομικών περιόδων. Τα αγγλικά γράμματα στους κανόνες θραύσης, αντιστοιχούν στις μεταβλητές του πίνακα 3.1.7.

Στην τελευταία στήλη του πίνακα 3.1.12 παρουσιάζεται το ποσοστό βελτίωσης της ταξινόμησης όταν η συγκεκριμένη μεταβλητή λαμβάνει μέρος στην ανάλυση. Κάθε φορά που μια νέα μεταβλητή λαμβάνει μέρος στην ταξινόμηση, το αρχικό σφάλμα ταξινόμησης της μεθόδου μειώνεται όπως φαίνεται στην προτελευταία στήλη του πίνακα 3.1.12. Αυτή η μείωση είναι ανάλογη του ποσοστού βελτίωσης που βρίσκεται στην τελευταία στήλη του πίνακα 3.1.12 και καταλήγει σε μια συνολική μείωση του σφάλματος ταξινόμησης κατά ~0,80%. Η μείωση του σφάλματος ταξινόμησης θεωρείται υψηλή. Παρ'όλα αυτά, η πολυπλοκότητα των ενώσεων εμποδίζει την επιτυχή ταξινόμηση στους διάφορους κόμβους. Κάποιο άγνωστο δείγμα ελαιολάδου θα μπορούσε να ταξινομηθεί σε κάποιο κόμβο (φύλλο) του δέντρου. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την ταξινόμηση της CDA μπορεί να μειώσει αρκετά την περίπτωση λανθασμένης ταξινόμησης με τα ΔΤ.

Στο σχήμα 3.1.10 παρουσιάζεται το ΔΤ για τα 131 δείγματα παρθένου ελαιολάδου ποικιλίας κορωνέικης από τις έξι τοποθεσίες. Το ΔΤ που δημιουργήθηκε είναι αρκετά πολύπλοκο και τα συμπεράσματα που προκύπτουν δεν είναι ξεκάθαρα. Να σημειώσουμε ότι αριστερά και δεξιά από τη «ρίζα» (αρχικό κόμβο) του δέντρου αναγράφονται οι τοποθεσίες προέλευσης στις οποίες αντιστοιχεί κάθε ράβδος που υπάρχει στον αρχικό κόμβο. Το ύψος της κάθε ράβδου είναι ανάλογο του αριθμού δειγμάτων ελαιολάδου της συγκεκριμένης τοποθεσίας. Για παράδειγμα η πρώτη ράβδος που εμφανίζεται στο πλαίσιο της ρίζας αντιστοιχεί στα δείγματα των Χανίων (αριθμός 1), η δεύτερη ράβδος αντιστοιχεί στα δείγματα του Ηρακλείου (αριθμός 2), κ.ο.κ. Παρατηρούμε ότι έχουν σχηματιστεί 23 τελικοί κόμβοι χωρίς να έχει επιτευχθεί απόλυτος διαχωρισμός των δειγμάτων ανάλογα με την τοποθεσία προέλευσης. Υπάρχουν «φύλλα» τα οποία περιλαμβάνουν μόνο μια περιοχή (1,2,8=Ηράκλειο, 5,14,15,20=Χανιά, 4,10,13=Σητεία 17,19=Μεσσηνία) αλλά και φύλλα τα οποία περιλαμβάνουν δείγματα από περισσότερες της μίας τοποθεσίες. Από το ΔΤ είναι εμφανές ότι η ταξινόμηση ελαιολάδων που προήλθαν από μια και μόνο ποικιλία (κορωνέικη) δεν είναι εύκολη υπόθεση. Όπως θα δούμε παρακάτω η διάκριση των ελαιολάδων είναι ελαφρώς βελτιωμένη όταν τα ελαιόλαδα προέρχονται από διαφορετικές ποικιλίες ελαιοκάρπου.

3.2 ΒΟΤΑΝΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ

Στο συγκεκριμένο μέρος της παρούσας εργασίας, αναλύθηκαν συνολικά 173 δείγματα έξτρα παρθένου ελαιολάδου από διαφορετικές ποικιλίες και διαφορετικές περιοχές (Σητεία, Ηράκλειο, Χανιά, Ρέθυμνο, Λακωνία, Μεσσηνία, Μακεδονία, Λέσβος και Ζάκυνθος). Η εξαγωγή των ελαιολάδων έγινε σε τέσσερις ελαιοκομικές περιόδους (2002-2005). Πιο συγκεκριμένα, αναλύθηκαν 55 δείγματα από την Κρήτη (6 από τη Σητεία, 26 από το Ηράκλειο, 1 από το Ρέθυμνο και 22 από τα Χανια), 77 δείγματα από την Πελοπόννησο (44 από τη Μεσσηνία και 33 από τη Λακωνία), 6 δείγματα από τη Μακεδονία, 15 δείγματα από το νησί της Λέσβου και 20 δείγματα από τη Ζάκυνθο. Τα προαναφερθέντα ελαιόλαδα προήλθαν από συνολικά 8 διαφορετικές ποικιλίες ελιάς. Από ποικιλία κορωνέικη εξήχθησαν συνολικά 117 δείγματα, 31 δείγματα ήταν ποικιλίας τσουνάτη, 6 δείγματα προήλθαν από ποικιλία αδραμυτινή, 9 δείγματα από την ποικιλία κολοβή, 3 δείγματα από πρασινολιά, 3 δείγματα από μια τοπική ποικιλία της Χαλκιδικής, 2 δείγματα από μαυρολιά και 2 δείγματα από κουτσουρελιά. Συνολικά αναλύθηκαν 39 δείγματα εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου ελαιοκομικής περιόδου 2002-2003, 33 δείγματα ελαιοκομικής περιόδου 2003-2004, 44 δείγματα ελαιοκομικής περιόδου 2004-2005 και 57 δείγματα ελαιοκομικής περιόδου 2005-2006. Τα παραπάνω στοιχεία παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 3.2.1.

Πίνακας 3.2.1: Ταυτότητα 173 έξτρα παρθένων ελαιολάδων από διαφορετικές ποικιλίες, διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων.

A/A	Περιοχή	Τοποθεσία	Χωριό/Πόλη	Ποικιλία
2002-2003				
1	Κρήτη	Χανιά	Χανιά	κορωνέικη
2	Κρήτη	Χανιά	Χανιά	κορωνέικη
3	Κρήτη	Χανιά	Χανιά	κορωνέικη
4	Κρήτη	Χανιά	Χανιά	κορωνέικη
5	Κρήτη	Χανιά	Χανιά	κορωνέικη
6	Κρήτη	Ηράκλειο	Χανιά	κορωνέικη
7	Κρήτη	Ηράκλειο	Νεάπολη	κορωνέικη
8	Κρήτη	Ηράκλειο	Ηράκλειο	κορωνέικη
9	Κρήτη	Ηράκλειο	Ηράκλειο	κορωνέικη
10	Κρήτη	Ηράκλειο	Ηράκλειο	κορωνέικη
11	Κρήτη	Ηράκλειο	Ηράκλειο	κορωνέικη
12	Κρήτη	Ηράκλειο	Ηράκλειο	κορωνέικη
13	Κρήτη	Ηράκλειο	Ηράκλειο	κορωνέικη
14	Κρήτη	Ηράκλειο	Ηράκλειο	κορωνέικη
15	Κρήτη	Ηράκλειο	Ηράκλειο	κορωνέικη
16	Κρήτη	Ηράκλειο	Ηράκλειο	κορωνέικη
17	Κρήτη	Ηράκλειο	Ηράκλειο	κορωνέικη

18	Κρήτη	Ηράκλειο	Ηράκλειο	κορωνέικη
19	Κρήτη	Ηράκλειο	Ηράκλειο	κορωνέικη
20	Πελοπόννησος	Λακωνία	Ασωπος	κορωνέικη
21	Κρήτη	Σητεία	Λασιθι	κορωνέικη
22	Κρήτη	Σητεία	Σητεία	κορωνέικη
23	Κρήτη	Σητεία	Σητεία	κορωνέικη
24	Κρήτη	Σητεία	Σητεία	κορωνέικη
25	Κρήτη	Σητεία	Σητεία	κορωνέικη
26	Κρήτη	Σητεία	Σητεία	κορωνέικη
27	Πελοπόννησος	Λακωνία	Αγ. Απόστολοι	τσουνάτη
28	Πελοπόννησος	Λακωνία	Ελικά	τσουνάτη
29	Πελοπόννησος	Λακωνία	Βελλίες	τσουνάτη
30	Πελοπόννησος	Λακωνία	Αγγελώνα	τσουνάτη
31	Πελοπόννησος	Λακωνία	Παντάνασσα	τσουνάτη
32	Λέσβος	Λέσβος	Μυτιλήνη	κολοβή
33	Κρήτη	Χανιά	Χανιά	τσουνάτη
34	Κρήτη	Χανιά	Χανιά	τσουνάτη
35	Λέσβος	Λέσβος	Πλωμάρι	κολοβή
36	Κρήτη	Ηράκλειο	Ηράκλειο	τσουνάτη
37	Κρήτη	Ηράκλειο	Ηράκλειο	τσουνάτη
38	Κρήτη	Ηράκλειο	Ηράκλειο	κορωνέικη
39	Κρήτη	Ηράκλειο	Ηράκλειο	κορωνέικη
2003-2004				
40	Κρήτη	Χανιά	Σπήλια	κορωνέικη
41	Κρήτη	Χανιά	Αγ. Μαρίνα	κορωνέικη
42	Κρήτη	Χανιά	Επισκοπή	κορωνέικη
43	Κρήτη	Χανιά	Αστρικας	κορωνέικη
44	Πελοπόννησος	Λακωνία	Δαφνί	κορωνέικη
45	Πελοπόννησος	Λακωνία	Βλαχιωτη	κορωνέικη
46	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Κορώνη 2	κορωνέικη
47	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Γαργαλιάνοι	κορωνέικη
48	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Κορώνη 1	κορωνέικη
49	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Πυλεια	κορωνέικη
50	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Φοινικούντα	κορωνέικη
51	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Χώρα	κορωνέικη
52	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Στρεφι	κορωνέικη
53	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Μανεσι	κορωνέικη
54	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Ανδρούσα	κορωνέικη
55	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Μελιγαλάς	κορωνέικη
56	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Στερνα	κορωνέικη
57	Πελοπόννησος	Λακωνία	Βελίες	τσουνάτη
58	Πελοπόννησος	Λακωνία	Δαιμονια	τσουνάτη
59	Πελοπόννησος	Λακωνία	Αγ. Γεώργιος	τσουνάτη
60	Πελοπόννησος	Λακωνία	Λιρα	τσουνάτη
61	Πελοπόννησος	Λακωνία	Περιστέρι	κορωνέικη
62	Πελοπόννησος	Λακωνία	Παπαδιανικα	τσουνάτη
63	Πελοπόννησος	Λακωνία	Νόμια	τσουνάτη
64	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Φιλιατρά	κορωνέικη
65	Κρήτη	Ηράκλειο	Μάραθος	κορωνέικη
66	Κρήτη	Ηράκλειο	Αρκαλοχώρι	κορωνέικη
67	Κρήτη	Ηράκλειο	Αγ. Θωμάς	κορωνέικη
68	Πελοπόννησος	Λακωνία	Παντάνασσα	τσουνάτη
69	Πελοπόννησος	Λακωνία	Ξηροκάμπι	τσουνάτη
70	Πελοπόννησος	Λακωνία	Θεολόγος	κουτσουρολιά
71	Πελοπόννησος	Λακωνία	Ελικά	τσουνάτη

72	Πελοπόννησος	Λακωνία	Πλατανα	κουτσουρολιά
2004-2005				
73	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Βανατο	κορωνέικη
74	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Τραγάκι	κορωνέικη
75	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Τσιλιβή	κορωνέικη
76	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Τραγάκι	κορωνέικη
77	Κρήτη	Ρέθυμνο	Μιξόρουμα	τσουνάτη
78	Κρήτη	Χανιά	Παλαιόχωρα	τσουνάτη
79	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Γαλαρο	κορωνέικη
80	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Βανατο	κορωνέικη
81	Λέσβος	Λέσβος	Μορια	κολοβή
82	Λέσβος	Λέσβος	Καπη	αδραμυτινή
83	Λέσβος	Λέσβος	Στυψη	αδραμυτινή
84	Λέσβος	Λέσβος	Κεραμια	κολοβή
85	Λέσβος	Λέσβος	Πλωμάρι	κολοβή
86	Λέσβος	Λέσβος	Μεγαλοχώρι	κολοβή
87	Λέσβος	Λέσβος	Παλαιοχώρι	κολοβή
88	Λέσβος	Λέσβος	Κάτω Τριτος	κολοβή
89	Κρήτη	Χανιά	Αποκόρωνα	τσουνάτη
90	Κρήτη	Χανιά	Αποκόρωνα	τσουνάτη
91	Κρήτη	Χανιά	Παλαιόχωρα	τσουνάτη
92	Κρήτη	Χανιά	Χανιά	τσουνάτη
93	Κρήτη	Ηράκλειο	Γκαγκάλες	κορωνέικη
94	Κρήτη	Ηράκλειο	Κουκουναρα	κορωνέικη
95	Πελοπόννησος	Λακωνία	Μολαιο	κορωνέικη
96	Πελοπόννησος	Λακωνία	Μολαιο	κορωνέικη
97	Πελοπόννησος	Λακωνία	Ασωπος	κορωνέικη
98	Πελοπόννησος	Λακωνία	Παπαδιανικα	Κορωνέικη
99	Πελοπόννησος	Λακωνία	Φοινίκι	κορωνέικη
100	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Φιολιτης	κορωνέικη
101	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Γαργαλιάνοι 2	κορωνέικη
102	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Γαργαλιάνοι 3	κορωνέικη
103	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Ζαχάρω	κορωνέικη
104	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Χαλαζόνι	κορωνέικη
105	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Ρωμανός	κορωνέικη
106	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Νεοχώρι	κορωνέικη
107	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Οιγαλια	κορωνέικη
108	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Πεταλίδι	κορωνέικη
109	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Ακριτοχώρι	κορωνέικη
110	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Ελαιόφυτο	κορωνέικη
111	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Ικλαινα	κορωνέικη
112	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Γλυφάδα	κορωνέικη
113	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Κρεμμυδια	κορωνέικη
114	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Κουκουναρα	κορωνέικη
115	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Χανδρινος	κορωνέικη
116	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Βελικας	κορωνέικη
2005-2006				
117	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Χαλαζόνι	κορωνέικη
118	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Πύργος	μαυρολιά
119	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Κρεμμυδια	μαυρολιά
120	Μακεδονία	Χαλκιδική	Πολυγυρος	χαλκιδικής
121	Μακεδονία	Χαλκιδική	Βρασταμα	πρασινολιά
122	Μακεδονία	Χαλκιδική	Μεταγκιτσι	πρασινολιά
123	Μακεδονία	Χαλκιδική	Νικητη	πρασινολιά
124	Μακεδονία	Χαλκιδική	Καλυβες	χαλκιδικής

125	Μακεδονία	Χαλκιδική	Ολυθος	χαλκιδικής
126	Πελοπόννησος	Λακωνία	Ασωπος	κορωνέικη
127	Πελοπόννησος	Λακωνία	Δαιμόνια	τσουνάτη
128	Πελοπόννησος	Λακωνία	Νεάπολη	τσουνάτη
129	Πελοπόννησος	Λακωνία	Αγ. Απόστολοι	τσουνάτη
130	Πελοπόννησος	Λακωνία	Αγ. Δημη. Μονεμβασία	τσουνάτη
131	Πελοπόννησος	Λακωνία	Βελιες	τσουνάτη
132	Πελοπόννησος	Λακωνία	Μονεμβασία	τσουνάτη
133	Πελοπόννησος	Λακωνία	Νομια	τσουνάτη
134	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Παντοκράτορας	κορωνέικη
135	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Μουζάκι	κορωνέικη
136	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Λαγκαδάκια	κορωνέικη
137	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Φιολιτης	κορωνέικη
138	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Γαλαρο	κορωνέικη
139	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Καταστάρι	κορωνέικη
140	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Κ. Γερακάρι	κορωνέικη
141	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Μ. Γερακάρι	κορωνέικη
142	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Κυψέλη	κορωνέικη
143	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Τραγάκι	κορωνέικη
144	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Τσιλιβη	κορωνέικη
145	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Βανατο	κορωνέικη
146	Ζάκυνθος	Ζάκυνθος	Βαρρες	κορωνέικη
147	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Ανάλυση	κορωνέικη
148	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Κρεμμυδια	κορωνέικη
149	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Κουκουναρα	κορωνέικη
150	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Ελαιόφυτο	κορωνέικη
151	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Ικλαινα	κορωνέικη
152	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Ευαγγελισμός	κορωνέικη
153	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Φοινικούντα	κορωνέικη
154	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Φοινικούντα	κορωνέικη
155	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Ακριτιχώρι	κορωνέικη
156	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Βουναρια	κορωνέικη
157	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Κάμπος	κορωνέικη
158	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Σταροπήγι	κορωνέικη
159	Πελοπόννησος	Μεσσηνία	Μεσσήνη	κορωνέικη
160	Κρήτη	Ηράκλειο	Λευκοχώρι Μονοφατσίου	κορωνέικη
161	Κρήτη	Ηράκλειο	Λαγούτα Μονοφατσίου	κορωνέικη
162	Κρήτη	Ηράκλειο	Συκολόγος Βιάνο	κορωνέικη
163	Λέσβος	Λέσβος	Κάτω Τριτος	κολοβή
164	Λέσβος	Λέσβος	Κεραμιά	αδραμυτινή
165	Λέσβος	Λέσβος	Παλαιοχώρι	αδραμυτινή
166	Λέσβος	Λέσβος	Καπη	αδραμυτινή
167	Λέσβος	Λέσβος	Στύψη	αδραμυτινή
168	Κρήτη	Χανιά	Βαζόλακος	κορωνέικη
169	Κρήτη	Χανιά	Σκινε	κορωνέικη
170	Κρήτη	Χανιά	Αγυιά	κορωνέικη
171	Κρήτη	Χανιά	Μάλεμε	κορωνέικη
172	Κρήτη	Χανιά	Τοπολια	κορωνέικη
173	Κρήτη	Χανιά	Βλατος	κορωνέικη

3.2.1 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ

Προσδιορισμός του φαινολικού περιεχομένου των παρθένων ελαιολάδων με τη φασματοσκοπία ^{31}P NMR

Τα ολοκληρώματα των κορυφών του φάσματος ^{31}P NMR, για το πολικό τμήμα του ελαιολάδου, χρησιμοποιήθηκαν για τον ποσοτικό προσδιορισμό των πολυφαινολών. Όπως και στο προηγούμενο μέρος της εργασίας αυτής, προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα της συριγκαρεσινόλης, 1-ακετοξυπινορεσινόλης, ελεύθερης υδροξυτυροσόλης, ελεύθερης τυροσόλης, πινορεσινόλης, *p*-κουμαρικού οξέος, ομοβανυλικής αλκοόλης, ολικής υδροξυτυροσόλης, ολικής τυροσόλης, λουτεολίνης και απιγενίνης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2.2, ενώ στον πίνακα 3.2.3 φαίνονται οι μέσες τιμές και οι αποκλίσεις των αποτελεσμάτων που λάβαμε κατά τον προσδιορισμό των πολυφαινολών.

Πίνακας 3.2.2: Περιεκτικότητα ($\mu\text{mol}/100 \text{ g}$) πολυφαινόλων 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιόλαδων διαφορετικών ποικιλιών ελιάς από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, τεσσάρων ελαιοκομικών περιόδων

A/A	Προέλευση	Συριγκαρε- σινόλη	1-ακετοξυ- πινορεσινόλη	Ολική Υδροξυ- τυροσόλη	Ολική Τυροσόλη	p-κουμαρικό οξύ	Ελεύθερη Υδροξυτυ- ροσόλη	Ελεύθερη Τυροσόλη	Ομοβανυλική Αλκοόλη	Λουτεολίνη	Απιγενίνη	Πινορεσινόλη
2002-2003												
1	Χανιά	0.80	2.29	21.80	32.17	0.09	4.34	1.23	1.71	0.29	0.42	1.60
2	Χανιά	1.26	2.90	25.66	25.71	0.03	4.03	2.06	2.40	0.30	0.63	1.34
3	Χανιά	1.26	2.94	31.29	32.11	0.23	4.20	0.91	2.60	0.60	0.56	0.77
4	Χανιά	1.40	3.40	57.91	35.03	0.11	4.00	1.03	3.46	0.45	0.61	0.06
5	Χανιά	1.31	3.15	26.17	23.03	0.03	1.74	0.63	1.77	0.41	0.13	2.11
6	Ηράκλειο	1.46	2.90	39.80	41.71	0.20	3.43	3.09	2.94	0.66	0.20	0.43
7	Ηράκλειο	0.77	1.90	37.80	25.71	0.06	2.57	1.80	2.74	0.45	0.14	0.09
8	Ηράκλειο	0.83	2.54	21.23	25.60	0.09	2.34	2.06	1.34	0.38	1.58	1.60
9	Ηράκλειο	0.97	2.48	35.77	53.54	0.11	38.51	3.86	3.40	0.47	0.73	1.17
10	Ηράκλειο	0.74	1.75	21.06	24.80	0.37	3.51	3.51	2.03	0.21	1.68	0.34
11	Ηράκλειο	1.11	2.93	43.31	61.26	0.11	33.57	3.43	2.97	0.50	1.04	0.57
12	Ηράκλειο	0.69	1.66	75.91	46.09	0.26	2.14	1.46	2.77	0.53	1.00	0.54
13	Ηράκλειο	0.71	1.50	55.63	46.57	0.20	5.97	2.40	4.03	1.10	0.49	0.03
14	Ηράκλειο	0.71	1.50	23.91	23.60	0.09	5.43	3.26	3.03	0.33	0.57	0.17
15	Ηράκλειο	0.86	2.40	44.46	40.71	0.23	6.57	2.29	4.34	0.34	0.91	0.00
16	Ηράκλειο	0.77	2.22	33.69	30.23	0.09	3.17	2.46	2.49	0.76	0.65	0.06
17	Ηράκλειο	0.71	1.84	31.66	29.06	0.29	7.51	1.71	4.46	0.47	1.06	0.00
18	Ηράκλειο	0.91	2.01	66.54	47.94	0.09	1.26	2.83	5.89	0.52	0.57	0.00
19	Ηράκλειο	0.43	1.59	24.03	23.14	0.09	3.03	1.31	2.00	0.25	0.74	0.46
20	Λακωνία	0.69	2.17	24.66	21.80	0.11	4.91	1.14	2.17	0.57	0.43	0.74
21	Σητεία	1.06	2.07	16.89	14.69	0.14	2.80	2.69	2.14	0.37	0.11	0.71
22	Σητεία	1.34	2.43	54.80	40.57	0.14	2.69	1.54	2.51	0.31	0.17	0.54
23	Σητεία	0.91	2.41	49.23	36.97	0.06	4.89	2.34	2.43	0.49	0.23	1.43
24	Σητεία	1.14	2.22	56.83	32.23	0.09	3.40	2.06	2.80	0.44	0.19	0.86
25	Σητεία	0.83	1.85	41.66	22.17	0.14	2.60	4.86	2.14	0.73	0.45	0.60
26	Σητεία	1.09	2.54	42.46	34.03	0.11	4.60	3.34	3.89	0.54	0.30	0.03
27	Λακωνία	1.00	1.79	59.63	46.03	0.00	0.37	1.54	1.69	0.80	0.37	1.80
28	Λακωνία	0.77	2.18	43.09	27.09	0.09	3.54	2.40	4.11	0.68	0.70	0.23
29	Λακωνία	1.23	2.29	62.03	44.06	0.03	0.77	1.03	0.77	0.79	0.44	3.09
30	Λακωνία	1.43	2.36	71.86	47.63	0.06	3.26	2.06	3.54	0.97	0.47	0.17
31	Λακωνία	1.00	1.79	68.91	48.17	0.06	3.03	1.37	3.54	0.46	0.22	0.09

32	Λέσβος	0.60	1.59	39.20	24.57	0.14	1.26	0.29	0.54	0.28	0.15	2.43
33	Χανιά	0.94	1.49	58.34	26.29	0.26	10.23	9.94	2.97	1.09	0.53	1.40
34	Χανιά	1.17	1.26	32.74	28.00	0.43	12.26	5.00	3.20	1.00	0.63	1.26
35	Λέσβος	1.06	3.51	108.09	38.00	0.31	4.63	1.69	0.60	1.18	0.39	3.69
36	Ηράκλειο	1.23	3.70	14.69	16.37	0.17	3.83	1.06	3.11	1.14	0.69	0.37
37	Ηράκλειο	1.09	6.69	33.77	16.09	0.14	3.57	0.69	2.89	0.65	0.19	0.17
38	Ηράκλειο	0.74	2.70	41.60	58.83	0.20	0.00	8.40	1.60	0.19	0.15	4.06
39	Ηράκλειο	0.86	3.09	81.29	70.74	0.14	3.94	0.37	2.57	0.28	0.28	0.54
2003-2004												
40	Χανιά	1.09	3.27	74.94	52.40	0.51	3.17	3.31	4.97	0.67	0.30	0.20
41	Χανιά	0.83	3.97	142.57	83.71	0.46	4.80	5.83	3.71	0.81	0.27	0.14
42	Χανιά	0.74	2.76	50.80	39.37	0.46	3.26	1.37	2.54	0.45	0.25	1.03
43	Χανιά	0.80	2.96	27.97	36.86	0.51	4.34	2.69	3.63	0.50	0.24	0.14
44	Λακωνία	0.69	1.88	33.40	27.91	0.17	2.23	4.37	1.34	0.59	0.21	2.11
45	Λακωνία	1.29	3.15	8.26	14.74	0.40	4.51	3.37	0.63	0.96	0.39	2.71
46	Μεσσηνία	1.11	3.09	63.89	58.46	0.20	2.74	1.49	3.46	0.54	0.38	0.49
47	Μεσσηνία	0.77	3.78	20.34	19.83	0.26	1.74	1.86	0.60	0.39	0.39	2.46
48	Μεσσηνία	0.94	2.84	60.71	44.91	0.29	3.54	2.66	3.69	0.57	0.26	0.09
49	Μεσσηνία	1.00	4.56	48.94	54.34	0.23	2.80	1.29	1.26	0.40	0.23	3.46
50	Μεσσηνία	0.83	2.99	53.17	30.94	0.29	2.97	1.80	3.17	0.59	0.26	0.14
51	Μεσσηνία	1.57	3.08	56.74	41.54	0.23	3.31	2.46	4.31	0.62	0.28	2.91
52	Μεσσηνία	1.09	3.06	45.83	52.00	0.29	2.23	1.49	3.63	0.53	0.31	0.09
53	Μεσσηνία	1.11	3.07	56.31	43.97	0.46	3.89	0.80	1.40	0.70	0.41	2.09
54	Μεσσηνία	1.14	3.02	103.20	58.09	0.34	1.60	2.89	3.80	0.82	0.60	0.03
55	Μεσσηνία	0.80	2.55	36.14	33.71	0.26	1.69	1.03	1.83	0.61	0.37	0.46
56	Μεσσηνία	0.91	2.81	43.49	37.80	0.49	3.83	2.40	3.14	0.58	0.32	0.17
57	Λακωνία	0.89	2.34	80.11	70.00	0.40	0.51	4.14	4.51	0.86	0.32	0.63
58	Λακωνία	1.00	2.29	113.34	84.77	0.43	4.86	4.20	1.80	1.05	0.33	1.77
59	Λακωνία	0.54	1.52	28.23	46.91	0.11	2.46	2.37	1.09	0.67	0.30	1.40
60	Λακωνία	0.49	1.81	68.14	88.91	0.23	6.11	3.83	0.83	0.89	0.35	3.49
61	Λακωνία	0.60	3.17	85.37	77.46	0.29	3.77	6.00	4.03	1.09	0.46	0.31
62	Λακωνία	0.69	1.87	82.60	80.97	0.14	1.06	2.60	1.57	1.09	0.39	2.94
63	Λακωνία	0.71	1.59	52.77	63.31	0.37	0.00	3.03	0.86	0.65	0.26	3.63
64	Μεσσηνία	0.74	3.36	31.11	51.31	0.46	5.43	0.89	0.69	0.37	0.28	3.91
65	Ηράκλειο	0.63	1.70	2.40	7.29	0.69	6.29	2.57	1.29	0.12	0.16	1.46
66	Ηράκλειο	0.89	3.48	79.63	69.20	1.14	6.06	3.20	0.11	0.50	0.41	3.86
67	Ηράκλειο	0.40	1.94	9.60	29.31	0.46	5.83	0.97	0.66	0.11	0.14	1.80
68	Λακωνία	0.91	1.70	26.60	34.83	0.17	2.17	1.03	1.11	0.75	0.30	2.03

69	Λακωνία	0.40	0.89	119.23	84.46	0.57	3.69	10.20	0.80	1.17	0.81	2.43
70	Λακωνία	0.71	3.26	3.94	16.03	0.17	6.31	0.00	4.46	0.89	0.40	0.66
71	Λακωνία	0.66	1.14	59.97	36.66	0.14	2.29	1.94	0.34	0.71	0.24	2.77
72	Λακωνία	0.69	2.38	17.51	26.34	0.17	5.29	8.69	1.97	1.39	0.50	1.43
2004-2005												
73	Ζάκυνθος	1.00	3.06	72.49	58.40	0.17	0.74	1.74	1.51	0.22	0.16	3.06
74	Ζάκυνθος	0.77	3.14	48.46	57.43	0.29	1.74	2.20	0.00	0.18	0.14	3.83
75	Ζάκυνθος	0.71	2.88	22.74	30.34	0.31	4.66	0.37	0.57	0.10	0.17	3.77
76	Ζάκυνθος	0.74	3.30	77.71	54.77	0.20	7.06	1.51	4.06	0.25	0.10	0.69
77	Ρέθυμνο	0.77	2.80	18.60	19.51	0.83	6.60	0.09	1.26	0.16	0.08	2.09
78	Χανιά	0.43	1.66	101.09	81.29	0.29	4.89	2.69	0.00	0.50	0.26	4.26
79	Ζάκυνθος	0.80	2.74	24.74	58.71	0.49	5.86	0.60	1.03	0.18	0.14	3.03
80	Ζάκυνθος	0.46	3.02	54.09	52.09	0.49	2.46	0.51	0.26	0.12	0.15	2.97
81	Λέσβος	0.49	3.03	31.77	38.11	0.00	1.00	0.00	3.31	0.14	0.04	0.43
82	Λέσβος	0.11	0.20	11.69	7.74	0.37	0.71	0.29	0.77	0.10	0.04	1.00
83	Λέσβος	0.26	0.14	22.00	9.51	0.40	4.74	1.03	1.23	0.20	0.03	1.69
84	Λέσβος	1.17	7.23	121.03	72.94	0.03	1.46	1.69	4.51	0.20	0.05	2.63
85	Λέσβος	0.26	2.35	81.63	72.57	0.03	7.54	12.46	3.77	0.25	0.05	0.26
86	Λέσβος	0.09	3.10	45.71	58.97	0.26	1.11	1.51	2.49	0.68	0.18	1.91
87	Λέσβος	1.14	6.29	99.34	50.14	0.14	20.71	12.40	0.00	0.28	0.05	5.31
88	Λέσβος	1.31	6.03	26.11	31.94	0.09	5.11	0.71	2.49	0.30	0.05	1.17
89	Χανιά	1.28	3.51	30.66	45.76	0.08	6.48	0.16	1.12	0.15	0.05	1.92
90	Χανιά	1.44	2.95	128.63	63.16	0.12	3.44	4.84	1.04	0.09	0.08	3.64
91	Χανιά	1.00	3.17	132.66	64.68	0.08	4.84	3.80	3.76	0.21	0.09	1.00
92	Χανιά	1.37	2.57	56.34	36.89	0.17	3.63	0.54	1.03	0.09	0.10	2.63
93	Ηράκλειο	1.03	3.40	113.51	77.37	0.14	2.89	2.14	3.34	0.25	0.08	0.23
94	Ηράκλειο	0.83	2.84	61.20	56.66	0.06	2.83	1.20	3.31	0.15	0.09	0.26
95	Λακωνία	1.26	4.26	45.14	32.14	0.09	4.29	5.94	2.77	0.25	0.12	0.89
96	Λακωνία	0.94	3.27	71.37	51.17	0.43	2.86	4.11	3.66	0.47	0.16	0.43
97	Λακωνία	0.69	2.54	100.83	54.86	0.09	2.94	3.86	1.46	0.32	0.07	2.17
98	Λακωνία	0.63	3.85	132.23	78.57	0.03	1.57	4.11	2.29	0.19	0.06	1.74
99	Λακωνία	0.83	3.24	27.23	44.29	0.26	2.71	4.46	2.29	0.14	0.10	1.46
100	Ζάκυνθος	0.80	1.82	82.97	48.83	0.63	3.40	2.49	1.34	0.48	0.35	1.97
101	Μεσσηνία	1.17	4.07	32.89	23.60	0.14	0.26	0.57	0.54	0.17	0.14	3.89
102	Μεσσηνία	0.94	2.39	98.86	74.63	0.09	3.60	3.23	2.77	0.23	0.09	2.23
103	Μεσσηνία	1.00	3.64	25.31	30.43	0.91	1.26	2.31	2.80	0.14	0.24	1.91
104	Μεσσηνία	1.26	3.65	20.29	27.54	0.11	3.51	1.23	3.69	0.36	0.25	0.26
105	Μεσσηνία	0.43	1.99	3.60	9.11	0.60	4.49	0.00	1.29	0.10	0.15	1.17

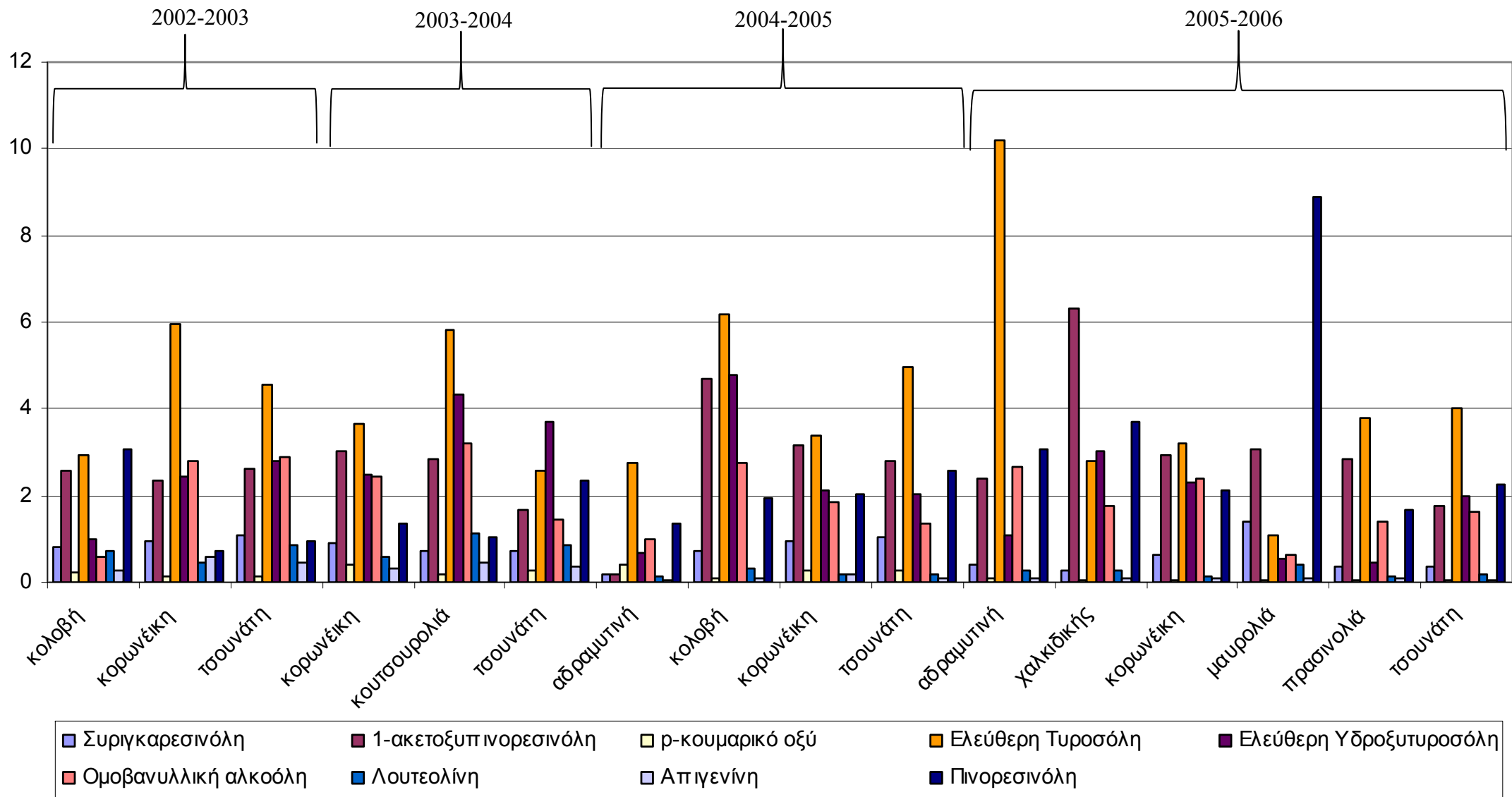
106	Μεσσηνία	0.83	2.42	3.40	21.77	0.31	2.46	2.23	0.43	0.12	0.10	2.20
107	Μεσσηνία	0.71	3.01	20.74	41.54	0.37	2.37	2.14	1.97	0.38	0.35	1.23
108	Μεσσηνία	1.29	3.27	32.74	26.51	0.14	10.71	0.00	2.31	0.10	0.13	1.89
109	Μεσσηνία	1.17	3.11	36.89	34.46	0.40	7.66	0.86	0.63	0.06	0.07	2.97
110	Μεσσηνία	1.29	4.03	77.23	51.54	0.40	3.91	8.37	3.03	0.13	0.14	2.26
111	Μεσσηνία	1.26	3.64	29.51	48.46	0.23	1.60	0.00	3.57	0.31	0.11	1.23
112	Μεσσηνία	1.09	3.96	49.63	26.86	0.09	5.51	2.63	1.03	0.00	0.11	2.57
113	Μεσσηνία	1.00	3.05	27.54	15.23	0.57	0.37	0.51	2.51	0.08	0.20	1.17
114	Μεσσηνία	1.11	3.43	43.37	27.54	0.11	1.71	0.29	0.26	0.14	0.11	3.77
115	Μεσσηνία	1.11	3.58	9.09	19.06	0.29	0.23	1.91	0.54	0.10	0.27	3.34
116	Μεσσηνία	0.94	2.87	45.43	33.49	0.34	6.23	1.43	0.40	0.14	0.29	2.74
2005-2006												
117	Μεσσηνία	0.47	2.98	5.76	22.50	0.09	2.97	0.51	3.06	0.15	0.17	0.00
118	Μεσσηνία	1.94	2.97	24.78	21.54	0.09	0.43	0.71	0.54	0.54	0.10	10.17
119	Μεσσηνία	0.88	3.17	34.40	27.64	0.00	1.74	0.40	0.69	0.29	0.06	7.63
120	Χαλκιδική	0.03	1.88	64.91	113.20	0.11	0.54	7.11	2.80	0.69	0.09	1.40
121	Χαλκιδική	0.89	1.96	10.46	15.52	0.09	9.69	0.57	0.20	0.10	0.14	1.66
122	Χαλκιδική	0.19	0.65	9.81	52.74	0.00	0.37	0.83	2.83	0.17	0.00	0.34
123	Χαλκιδική	0.00	5.86	11.30	46.41	0.09	1.26	0.00	1.23	0.14	0.06	3.00
124	Χαλκιδική	0.52	10.82	9.48	29.00	0.03	1.69	1.03	0.97	0.11	0.14	6.40
125	Χαλκιδική	0.23	6.23	29.24	70.80	0.00	6.14	0.91	1.51	0.03	0.03	3.26
126	Λακωνία	0.30	2.04	30.11	57.83	0.26	0.71	1.77	0.89	0.23	0.10	1.71
127	Λακωνία	0.32	0.88	131.44	123.58	0.09	7.23	2.09	4.60	0.66	0.06	0.06
128	Λακωνία	0.46	2.65	19.27	42.32	0.11	0.66	0.46	1.43	0.11	0.04	3.89
129	Λακωνία	0.43	1.85	13.70	27.71	0.00	8.40	0.37	1.97	0.00	0.00	0.43
130	Λακωνία	0.52	2.48	28.28	61.62	0.06	1.40	0.94	1.40	0.20	0.06	4.83
131	Λακωνία	0.09	1.77	40.25	60.34	0.03	8.00	0.97	0.43	0.14	0.09	2.46
132	Λακωνία	0.05	1.33	62.10	130.83	0.00	2.06	8.06	0.51	0.09	0.03	2.32
133	Λακωνία	0.72	1.43	27.86	43.50	0.00	0.34	0.89	1.09	0.09	0.03	1.69
134	Ζάκυνθος	0.60	3.75	48.30	52.89	0.11	3.20	1.29	5.94	0.07	0.14	0.09
135	Ζάκυνθος	0.64	2.42	31.12	46.06	0.03	0.77	1.00	2.86	0.09	0.04	0.77
136	Ζάκυνθος	0.85	4.88	13.11	23.83	0.03	2.54	0.46	0.69	0.09	0.06	2.83
137	Ζάκυνθος	0.42	2.18	57.92	57.94	0.00	0.34	0.66	4.80	0.03	0.03	0.06
138	Ζάκυνθος	0.85	2.95	43.53	53.68	0.09	0.77	0.97	3.20	0.10	0.23	2.00
139	Ζάκυνθος	1.03	3.08	61.84	68.53	0.09	1.11	0.69	1.29	0.11	0.06	5.11
140	Ζάκυνθος	0.82	2.43	52.16	69.10	0.00	0.49	2.89	1.60	0.09	0.06	3.26
141	Ζάκυνθος	0.72	3.75	40.40	58.29	0.00	0.46	0.23	5.54	0.22	0.03	0.74
142	Ζάκυνθος	0.71	4.13	37.03	69.35	0.09	0.49	0.14	1.31	0.11	0.09	4.51

143	Ζάκυνθος	0.52	3.44	33.57	65.24	0.06	14.83	0.26	3.83	0.12	0.14	1.40
144	Ζάκυνθος	0.55	2.70	29.96	43.64	0.00	6.43	0.66	0.91	0.03	0.11	2.91
145	Ζάκυνθος	0.44	3.13	42.68	81.22	0.06	1.34	0.49	0.49	0.09	0.17	4.46
146	Ζάκυνθος	0.52	3.05	32.88	53.79	0.03	5.63	0.77	2.94	0.06	0.00	0.57
147	Μεσσηνία	0.65	3.34	18.98	33.28	0.03	6.23	0.51	2.66	0.11	0.06	1.40
148	Μεσσηνία	0.67	2.72	49.46	39.58	0.06	0.60	3.14	6.49	0.26	0.06	0.77
149	Μεσσηνία	0.47	3.03	19.89	41.68	0.00	0.86	1.23	4.03	0.04	0.06	0.26
150	Μεσσηνία	0.72	2.80	30.69	37.07	0.03	4.54	0.74	1.11	0.11	0.04	3.00
151	Μεσσηνία	0.77	2.52	45.31	46.27	0.03	4.97	1.91	0.80	0.10	0.07	4.17
152	Μεσσηνία	0.78	3.23	28.98	48.48	0.06	6.80	0.00	4.03	0.14	0.09	0.71
153	Μεσσηνία	0.38	3.18	38.63	55.15	0.00	5.91	3.26	3.23	0.06	0.07	1.29
154	Μεσσηνία	0.65	2.84	44.43	56.21	0.11	0.43	7.66	1.31	0.20	0.09	3.86
155	Μεσσηνία	0.76	3.92	42.18	47.08	0.00	0.51	2.97	5.11	0.17	0.10	0.00
156	Μεσσηνία	0.57	2.99	23.97	42.95	0.06	6.66	4.29	1.69	0.12	0.07	3.00
157	Μεσσηνία	0.62	2.92	5.54	20.00	0.00	0.40	3.17	0.60	0.20	0.12	3.23
158	Μεσσηνία	0.57	2.03	37.30	34.83	0.00	6.57	0.49	1.26	0.12	0.05	3.42
159	Μεσσηνία	0.61	3.16	42.35	35.09	0.09	2.31	0.51	0.34	0.10	0.04	3.45
160	Ηράκλειο	0.56	2.83	13.41	31.80	0.06	0.17	0.37	2.80	0.16	0.07	0.80
161	Ηράκλειο	0.50	2.50	32.82	41.64	0.09	4.46	6.51	2.14	0.20	0.04	1.20
162	Ηράκλειο	0.39	1.74	43.05	36.84	0.03	1.83	1.09	0.60	0.17	0.05	3.11
163	Λέσβος	0.34	2.51	29.22	45.10	0.11	9.37	0.86	0.71	0.18	0.09	3.60
164	Λέσβος	0.75	3.80	48.14	51.12	0.03	1.94	0.54	2.11	0.29	0.14	2.74
165	Λέσβος	0.63	3.78	79.80	49.66	0.23	23.37	0.00	0.00	0.71	0.19	5.59
166	Λέσβος	0.00	1.25	7.13	9.79	0.06	8.09	2.06	2.43	0.05	0.06	0.80
167	Λέσβος	0.25	0.81	21.70	12.89	0.03	7.34	1.69	6.17	0.10	0.00	3.06
168	Χανιά	0.85	3.13	25.05	20.24	0.03	3.54	2.03	1.17	0.10	0.16	2.67
169	Χανιά	0.71	2.40	8.61	8.88	0.00	1.69	0.40	0.51	0.07	0.06	2.37
170	Χανιά	0.71	2.68	15.76	21.71	0.26	1.37	13.37	1.94	0.64	0.14	3.20
171	Χανιά	1.10	2.74	47.72	60.71	0.00	2.74	0.97	1.86	0.29	0.00	2.37
172	Χανιά	0.87	2.82	14.80	20.69	0.06	8.74	9.29	0.83	0.10	0.03	2.63
173	Χανιά	0.84	2.13	40.00	36.85	0.03	5.17	8.43	5.00	0.45	0.21	0.89

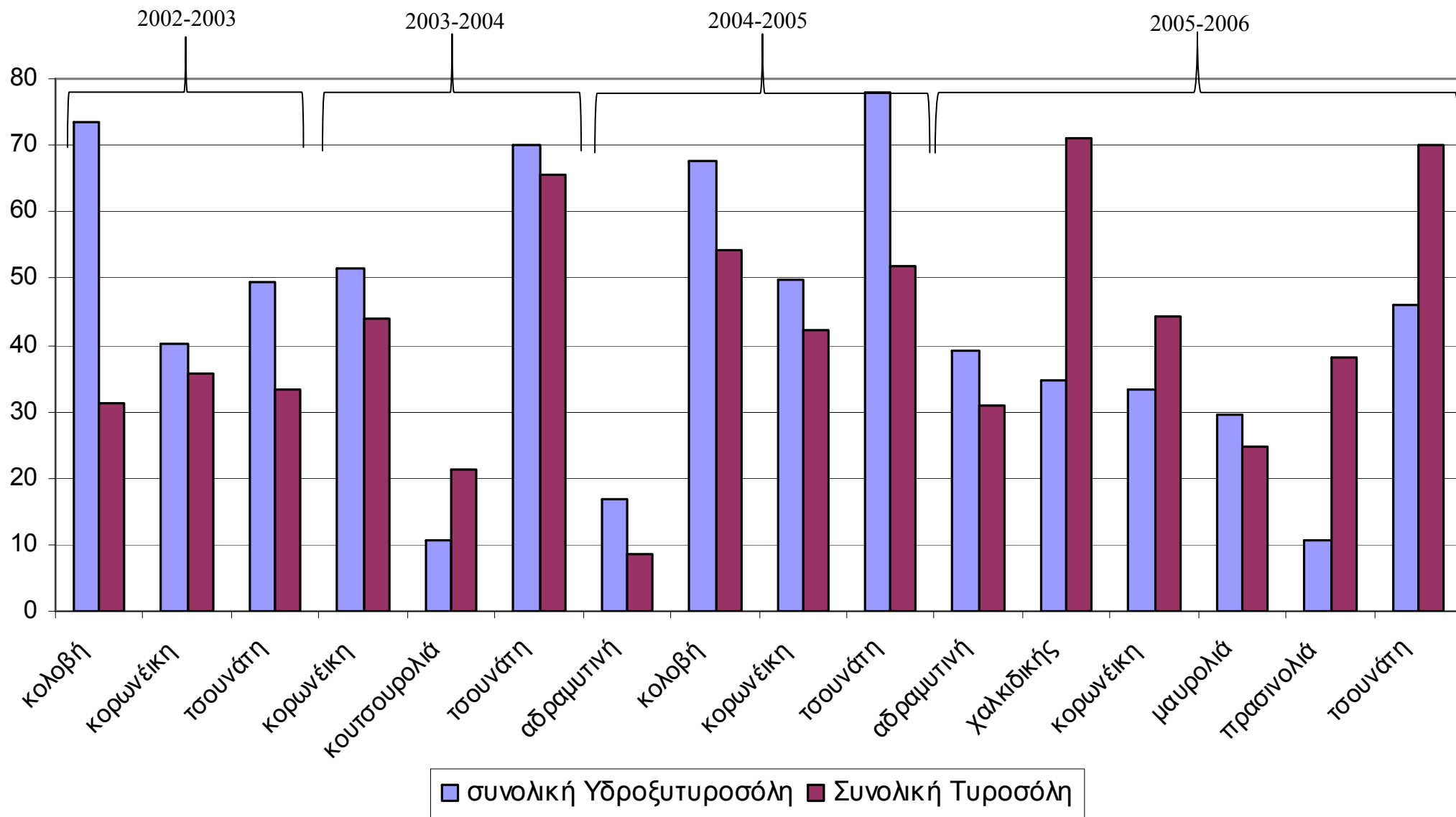
Πίνακας 3.2.3: Μέσες τιμές (μmol/100 g) και αποκλίσεις (σε παρένθεση) των πολυφαινολών του πίνακα 3.2.2.

Ποικιλία	Συριγκα- ρεσινόλη	1-ακετοξυ- πινορεσινόλη	Συνολική υδροξυτυ- ροσόλη	Συνολική Τυροσόλη	p- κουμαρι- κό οξύ	Ελεύθερη Τυροσόλη	Ελεύθερη Υδροξυ- τυροσόλη	Ομοβανυλλική αλκοόλη	Λουτεο- λίνη	Απιγε- νίνη	Πινορεσινόλη
2002-2003											
Κολοβή	0,83 (±0,32)	2,55 (±1,36)	73,64 (±48,71)	31,29 (±9,50)	0,23 (±0,12)	2,94 (±2,38)	0,99 (±0,99)	0,57 (±0,04)	0,73 (±0,64)	0,27 (±0,17)	3,06 (±0,89)
Κορωνέικη	0,94 (±0,26)	2,34 (±0,53)	40,25 (±17,02)	35,72 (±13,63)	0,14 (±0,08)	5,97 (±8,67)	2,43 (±1,58)	2,81 (±1,00)	0,46 (±0,19)	0,57 (±0,41)	0,74 (±0,87)
Τσουνάτη	1,10 (±0,19)	2,61 (±1,68)	49,45 (±19,35)	33,30 (±13,24)	0,14 (±0,14)	4,54 (±4,03)	2,79 (±2,98)	2,87 (±1,03)	0,84 (±0,23)	0,47 (±0,19)	0,95 (±1,02)
2003-2004											
κορωνέικη	0,91 (±0,26)	3,02 (±0,65)	51,58 (±32,65)	43,87 (±19,14)	0,40 (±0,21)	3,64 (±1,41)	2,49 (±1,46)	2,45 (±1,48)	0,57 (±0,23)	0,31 (±0,11)	1,37 (±1,36)
Κουτσουρολιά	0,70 (±0,02)	2,82 (±0,62)	10,73 (±9,60)	21,19 (±7,29)	0,17 (±0,00)	5,80 (±0,73)	4,34 (±6,14)	3,21 (±1,76)	1,14 (±0,36)	0,45 (±0,07)	1,04 (±0,55)
Τσουνάτη	0,70 (±0,20)	1,68 (±0,48)	70,11 (±32,77)	65,65 (±21,39)	0,29 (±0,16)	2,57 (±2,01)	3,70 (±2,65)	1,43 (±1,23)	0,87 (±0,19)	0,37 (±0,17)	2,34 (±0,99)
2004-2005											
Αδραμυτινή	0,19 (±0,10)	0,17 (±0,04)	16,84 (±7,29)	8,63 (±1,25)	0,39 (±0,02)	2,73 (±2,85)	0,66 (±0,53)	1,00 (±0,32)	0,15 (±0,07)	0,03 (±0,01)	1,34 (±0,48)
Κολοβή	0,74 (±0,53)	4,67 (±2,08)	67,60 (±38,84)	54,11 (±17,22)	0,09 (±0,10)	6,16 (±7,60)	4,80 (±5,94)	2,76 (±1,56)	0,31 (±0,19)	0,07 (±0,06)	1,95 (±1,87)
Κορωνέικη	0,94 (±0,24)	3,18 (±0,59)	49,71 (±32,95)	42,25 (±18,39)	0,29 (±0,21)	3,40 (±2,38)	2,10 (±1,91)	1,86 (±1,25)	0,20 (±0,12)	0,16 (±0,08)	2,04 (±1,14)
Τσουνάτη	1,05 (±0,39)	2,78 (±0,63)	78,00 (±49,64)	51,88 (±22,21)	0,26 (±0,29)	4,98 (±1,35)	2,02 (±2,05)	1,37 (±1,26)	0,20 (±0,16)	0,11 (±0,07)	2,59 (±1,19)
2005-2006											
Αδραμυτινή	0,41 (±0,35)	2,41 (±1,61)	39,19 (±31,95)	30,86 (±22,59)	0,09 (±0,10)	10,19 (±9,21)	1,07 (±0,96)	2,68 (±2,57)	0,29 (±0,30)	0,10 (±0,08)	3,05 (±1,97)
Χαλκιδικής	0,26 (±0,25)	6,31 (±4,47)	34,54 (±28,09)	71,00 (±42,10)	0,05 (±0,06)	2,79 (±2,96)	3,02 (±3,55)	1,76 (±0,94)	0,28 (±0,36)	0,09 (±0,06)	3,69 (±2,53)
Κορωνέικη	0,65 (±0,18)	2,93 (±0,62)	33,22 (±14,46)	44,35 (±16,71)	0,05 (±0,06)	3,21 (±3,14)	2,30 (±3,03)	2,40 (±1,74)	0,15 (±0,12)	0,08 (±0,06)	2,11 (±1,45)
Μαυρολιά	1,41 (±0,76)	3,07 (±0,14)	29,59 (±6,80)	24,59 (±4,31)	0,04 (±0,06)	1,09 (±0,93)	0,56 (±0,22)	0,61 (±0,10)	0,41 (±0,18)	0,08 (±0,03)	8,90 (±1,80)
Πρασινολιά	0,36 (±0,47)	2,82 (±2,71)	10,52 (±0,74)	38,23 (±19,92)	0,06 (±0,05)	3,77 (±5,14)	0,47 (±0,42)	1,42 (±1,32)	0,14 (±0,04)	0,07 (±0,07)	1,67 (±1,33)

Τσουνάτη	0,37 (±0,24)	1,77 (±0,63)	46,13 (±40,81)	69,99 (±40,81)	0,04 (±0,05)	4,01 (±3,67)	1,97 (±2,74)	1,63 (±1,42)	0,18 (±0,22)	0,04 (±0,03)	2,24 (±1,72)
Σύνολο	0,80 (±0,34)	2,82 (±1,23)	45,30 (±29,63)	43,69 (±21,32)	0,19 (±0,19)	4,17 (±4,75)	2,39 (±2,51)	2,22 (±1,45)	0,37 (±0,30)	0,24 (±0,26)	1,87 (±1,61)



Σχήμα 3.2.1: Μέσες τιμές των πολυφαινόλων (εκτός της συνολικής υδροξυτυροσόλης και συνολικής τυροσόλης), 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων



Σχήμα 3.2.2: Μέσες τιμές των πολυφαινόλων συνολική υδροξυτυροσόλη και συνολική τυροσόλη, 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων

Από τους πίνακες 3.2.2, 3.2.3 και τα ραβδογράμματα (σχήμα 3.2.1 και 3.2.2) συνάγεται ότι η περιεκτικότητα όλων των ελαιολάδων σε πολυφαινόλες είναι αρκετά υψηλή (όπως και στα δείγματα που αναλύθηκαν με στόχο τη γεωγραφική ταξινόμηση), εφόσον πρόκειται για έξτρα παρθένα ελαιόλαδα. Σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα βρίσκεται και πάλι η συνολική υδροξυτυροσόλη (σχήμα 3.2.2) για τους λόγους που έχουν ήδη αναφερθεί (παράγραφος 3.1.1). Τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες εμφανίζουν γενικά τα ελαιόλαδα της ελαιοκομικής περιόδου 2002-2003, ενώ τα ελαιόλαδα της περιόδου 2005-2006 παρουσιάζουν τη μικρότερη περιεκτικότητα. Τα ελαιόλαδα που προήλθαν από την ποικιλία αδραμυτινή, ελαιοκομικής περιόδου 2004-2005 εμφανίζουν συνολικά τη μικρότερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα δείγματα. Αντιθέτως, τα ελαιόλαδα που προήλθαν από ποικιλία κολοβή της ίδιας ελαιοκομικής περιόδου εμφανίζουν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες. Και οι δυο παραπάνω ποικιλίες καλλιεργούνται στην ίδια περιοχή (Λέσβος). Η διαφορά στο φαινολικό περιεχόμενο ίσως σχετίζεται με το γεγονός ότι η ποικιλία αδραμυτινή είναι μια ποικιλία μέτριας παραγωγικότητας και παρουσιάζει κατώτερη απόδοση από την κολοβή (σελ. 9). Τη μικρότερη περιεκτικότητα συγκεκριμένα σε συνολική υδροξυτυροσόλη και συνολική τυροσόλη εμφανίζουν τα ελαιόλαδα ποικιλίας κουτσουρολιά (2003-2004) και εκείνα που προήλθαν από ποικιλία αδραμυτινή (2004-2005). Οι μεγάλες διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται και σε αυτήν την περίπτωση (πίνακας 3.2.3) ενδέχεται να οφείλονται εκτός από το υψόμετρο και το φαινόμενο της παρενιαυτοφορίας που έχουν ήδη αναφερθεί, και στο ότι αυτή τη φορά έχουμε διαφορετικές ποικιλίες. Το μέγεθος, η ποικιλία και ο βαθμός ωρίμανσης του ελαιοκάρπου επηρεάζουν το φαινολικό περιεχόμενο του ελαιολάδου.

Προσδιορισμός διγλυκεριδίων, στερολών και οξύτητας με τη φασματοσκοπία ^{31}P NMR

Τα ολοκληρώματα των κορυφών του φάσματος ^{31}P NMR, για το άπολο τμήμα του ελαιολάδου, χρησιμοποιήθηκαν για τον ποσοτικό προσδιορισμό των 1,2-διγλυκεριδίων, 1,3-διγλυκεριδίων, του λόγου *D* των 1,2-διγλυκεριδίων προς τα ολικά διγλυκερίδια, της οξύτητας και των ολικών ελεύθερων στερολών. Μετά την ολοκλήρωση των κορυφών του φάσματος πραγματοποιήθηκε ο ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών, σύμφωνα με τις εξισώσεις που χρησιμοποιήσαμε και στο πρώτο μέρος της εργασίας και που έχουν περιγραφεί στο πειραματικό μέρος

(εξισώσεις 2.3–2.5). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2.4.

Πίνακας 3.2.4: Περιεκτικότητα (g/100 g) 1,3-διγλυκεριδίων (1,3-DGs), 1,2-διγλυκεριδίων (1,2-DGs), ολικών διγλυκεριδίων (TDGs), λόγου *D* (1,2-DGs/TDGs), ολικών ελεύθερων στερολών (mg/0.1 g) και οξύτητας (g ελαϊκού οξέος/100g ελαιολάδου) 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων

A/A	Δείγμα	1,2-DGs	1,3-DGs	TDGs	D	Στερόλες	Οξύτητα
2002-2003							
1	Χανιά	1.47	0.36	1.83	0.80	0.10	0.36
2	Χανιά	1.18	0.41	1.59	0.74	0.09	0.31
3	Χανιά	1.59	0.34	1.93	0.82	0.09	0.37
4	Χανιά	1.30	0.20	1.50	0.87	0.07	0.20
5	Χανιά	1.63	0.56	2.20	0.74	0.07	0.55
6	Ηράκλειο	1.29	0.71	2.00	0.65	0.11	0.38
7	Ηράκλειο	1.28	0.68	1.96	0.65	0.13	0.27
8	Ηράκλειο	1.61	0.61	2.21	0.73	0.08	0.34
9	Ηράκλειο	1.75	0.27	2.02	0.86	0.11	0.28
10	Ηράκλειο	1.68	0.43	2.11	0.79	0.09	0.57
11	Ηράκλειο	1.65	0.26	1.91	0.87	0.10	0.31
12	Ηράκλειο	1.76	0.31	2.06	0.85	0.08	0.37
13	Ηράκλειο	1.70	0.31	2.01	0.84	0.09	0.37
14	Ηράκλειο	1.93	0.43	2.36	0.82	0.08	0.40
15	Ηράκλειο	1.53	0.27	1.81	0.85	0.07	0.24
16	Ηράκλειο	1.89	0.17	2.06	0.92	0.09	0.31
17	Ηράκλειο	1.83	0.45	2.28	0.80	0.08	0.63
18	Ηράκλειο	1.65	0.28	1.93	0.85	0.09	0.29
19	Ηράκλειο	1.73	0.34	2.07	0.84	0.05	0.44
20	Λακωνία	1.54	0.55	2.10	0.74	0.10	0.24
21	Σητεία	1.43	1.02	2.45	0.58	0.10	0.51
22	Σητεία	1.70	0.42	2.12	0.80	0.09	0.32
23	Σητεία	1.64	0.34	1.98	0.83	0.09	0.34
24	Σητεία	1.68	0.36	2.04	0.82	0.09	0.23
25	Σητεία	1.70	0.35	2.05	0.83	0.10	0.35
26	Σητεία	1.58	0.33	1.91	0.83	0.07	0.36
27	Λακωνία	1.45	0.53	1.98	0.73	0.12	0.23
28	Λακωνία	1.49	0.78	2.27	0.66	0.10	0.38
29	Λακωνία	1.43	0.55	1.98	0.72	0.09	0.29
30	Λακωνία	1.37	0.57	1.95	0.71	0.08	0.30
31	Λακωνία	1.25	0.49	1.73	0.72	0.09	0.30
32	Λέσβος	1.00	1.95	2.95	0.34	0.11	1.44
33	Χανιά	1.19	0.78	1.97	0.60	0.08	0.73
34	Χανιά	0.99	2.05	3.04	0.33	0.07	1.18
35	Λέσβος	1.03	1.64	2.67	0.39	0.13	0.99
36	Ηράκλειο	2.22	1.43	3.65	0.61	0.07	2.73
37	Ηράκλειο	2.39	0.35	2.74	0.87	0.12	0.88
38	Ηράκλειο	1.71	0.32	2.03	0.84	0.11	0.34
39	Ηράκλειο	1.69	0.17	1.86	0.91	0.06	0.21

2003-2004							
40	Χανιά	1.59	0.38	1.97	0.81	0.08	0.37
41	Χανιά	1.66	0.28	1.94	0.86	0.11	0.33
42	Χανιά	1.84	0.49	2.32	0.79	0.08	0.63
43	Χανιά	1.74	0.60	2.34	0.75	0.09	0.70
44	Λακωνία	1.57	0.12	1.69	0.93	0.09	0.24
45	Λακωνία	2.03	0.12	2.14	0.95	0.10	0.47
46	Μεσσηνία	2.38	0.21	2.59	0.92	0.15	0.40
47	Μεσσηνία	1.73	0.18	1.91	0.91	0.07	0.30
48	Μεσσηνία	1.74	0.12	1.86	0.94	0.09	0.22
49	Μεσσηνία	1.63	0.22	1.85	0.88	0.05	0.19
50	Μεσσηνία	1.92	0.20	2.12	0.91	0.08	0.42
51	Μεσσηνία	2.56	0.45	3.00	0.85	0.15	0.30
52	Μεσσηνία	1.55	0.18	1.72	0.90	0.09	0.20
53	Μεσσηνία	1.49	0.34	1.84	0.81	0.11	0.27
54	Μεσσηνία	1.77	0.18	1.95	0.91	0.08	0.20
55	Μεσσηνία	1.55	0.29	1.84	0.84	0.06	0.27
56	Μεσσηνία	1.70	0.34	2.03	0.84	0.08	0.37
57	Λακωνία	2.14	0.30	2.44	0.88	0.10	0.48
58	Λακωνία	2.04	0.13	2.17	0.94	0.07	0.24
59	Λακωνία	2.08	0.16	2.24	0.93	0.11	0.20
60	Λακωνία	2.06	0.16	2.22	0.93	0.08	0.22
61	Λακωνία	2.14	0.14	2.29	0.94	0.10	0.21
62	Λακωνία	2.20	0.25	2.45	0.90	0.09	0.31
63	Λακωνία	1.94	0.20	2.14	0.91	0.10	0.21
64	Μεσσηνία	2.32	0.80	3.12	0.74	0.08	0.74
65	Ηράκλειο	2.36	1.15	3.51	0.67	0.10	1.35
66	Ηράκλειο	1.83	0.64	2.47	0.74	0.11	0.72
67	Ηράκλειο	1.98	0.66	2.64	0.75	0.10	0.96
68	Λακωνία	1.95	0.22	2.18	0.90	0.08	0.27
69	Λακωνία	1.20	0.03	1.23	0.97	0.08	0.10
70	Λακωνία	1.52	0.10	1.61	0.94	0.09	0.22
71	Λακωνία	1.45	0.10	1.54	0.94	0.05	0.15
72	Λακωνία	2.06	0.13	2.19	0.94	0.09	0.32
2004-2005							
73	Ζάκυνθος	2.12	0.11	2.23	0.95	0.11	0.22
74	Ζάκυνθος	2.17	0.32	2.49	0.87	0.10	0.34
75	Ζάκυνθος	1.76	0.26	2.02	0.87	0.10	0.55
76	Ζάκυνθος	2.25	0.18	2.43	0.93	0.10	0.34
77	Ρέθυμνο	3.50	0.75	4.25	0.82	0.13	4.40
78	Χανιά	1.84	0.16	2.00	0.92	0.09	0.29
79	Ζάκυνθος	2.04	0.23	2.27	0.90	0.12	0.36
80	Ζάκυνθος	2.16	0.16	2.31	0.93	0.10	0.23
81	Λέσβος	1.68	0.31	1.99	0.84	0.17	0.73
82	Λέσβος	3.20	1.07	4.27	0.75	0.16	2.64
83	Λέσβος	2.92	0.96	3.88	0.75	0.14	2.86
84	Λέσβος	1.88	0.27	2.15	0.87	0.14	0.63
85	Λέσβος	1.50	0.22	1.72	0.87	0.14	0.93
86	Λέσβος	1.57	0.09	1.67	0.94	0.12	0.22
87	Λέσβος	1.69	0.54	2.23	0.76	0.14	2.86
88	Λέσβος	1.71	0.27	1.98	0.86	0.13	0.80
89	Χανιά	1.43	0.13	1.56	0.92	0.13	0.24
90	Χανιά	1.26	0.19	1.45	0.87	0.11	0.30

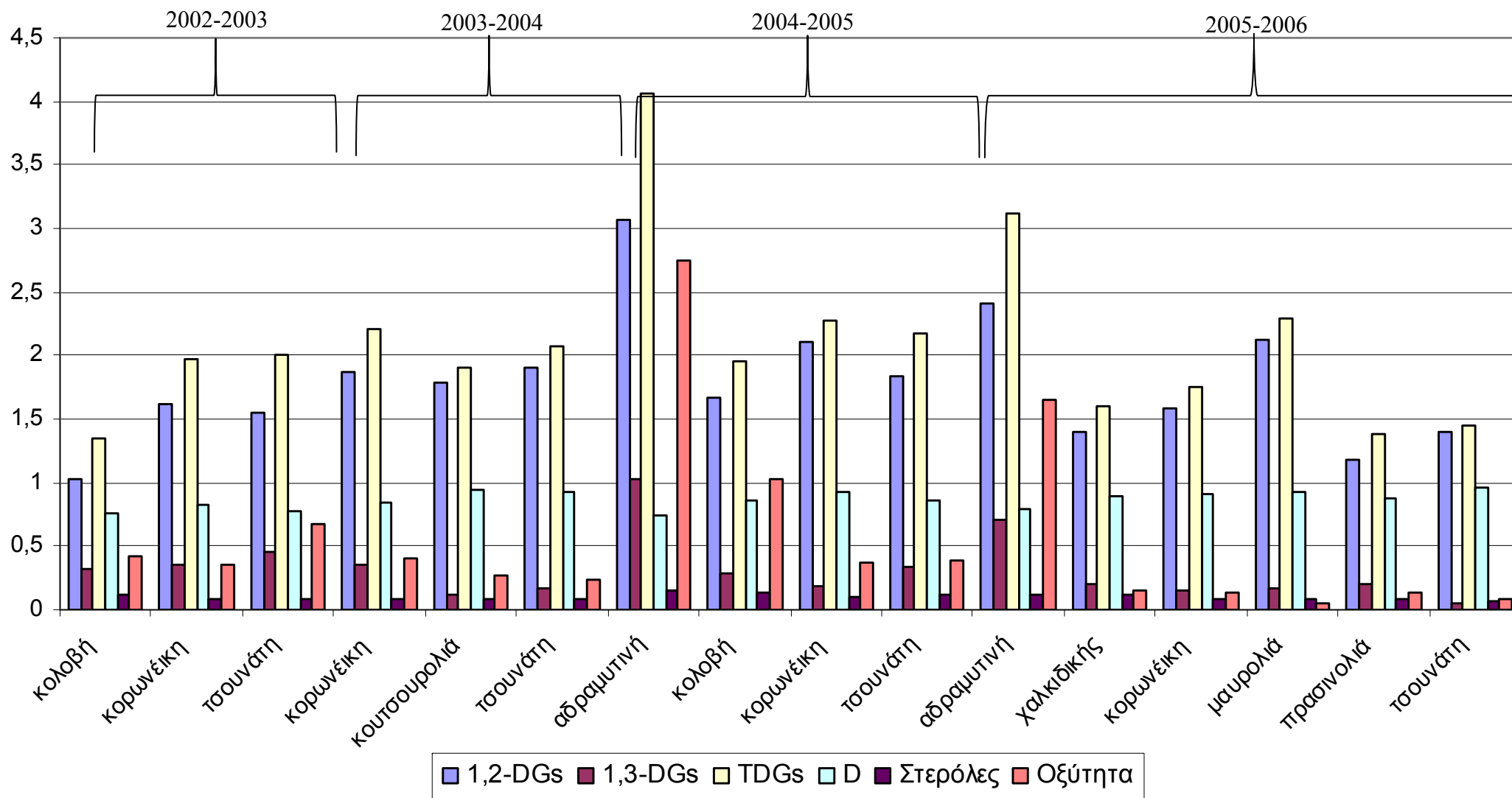
91	Χανιά	1.27	0.14	1.41	0.90	0.07	0.30
92	Χανιά	1.75	0.61	2.37	0.74	0.13	0.78
93	Ηράκλειο	1.73	0.25	1.97	0.88	0.13	0.37
94	Ηράκλειο	2.10	0.20	2.30	0.91	0.13	0.62
95	Λακωνία	1.92	0.09	2.01	0.95	0.10	0.22
96	Λακωνία	2.39	0.18	2.57	0.93	0.09	0.51
97	Λακωνία	1.76	0.05	1.80	0.97	0.13	0.11
98	Λακωνία	1.88	0.10	1.98	0.95	0.13	0.21
99	Λακωνία	1.89	0.12	2.02	0.94	0.05	0.28
100	Ζάκυνθος	2.24	0.23	2.47	0.91	0.12	0.49
101	Μεσσηνία	1.86	0.06	1.91	0.97	0.11	0.15
102	Μεσσηνία	2.05	0.07	2.12	0.97	0.11	0.13
103	Μεσσηνία	2.80	0.39	3.19	0.88	0.13	1.36
104	Μεσσηνία	1.79	0.06	1.85	0.97	0.10	0.19
105	Μεσσηνία	2.79	0.41	3.21	0.87	0.09	1.50
106	Μεσσηνία	2.21	0.17	2.38	0.93	0.11	0.49
107	Μεσσηνία	1.86	0.19	2.06	0.91	0.07	0.19
108	Μεσσηνία	2.13	0.31	2.43	0.87	0.08	0.60
109	Μεσσηνία	2.31	0.26	2.56	0.90	0.16	0.61
110	Μεσσηνία	2.75	0.24	2.98	0.92	0.11	0.57
111	Μεσσηνία	1.83	0.08	1.91	0.96	0.07	0.13
112	Μεσσηνία	1.95	0.14	2.09	0.93	0.08	0.29
113	Μεσσηνία	2.17	0.23	2.40	0.90	0.09	0.88
114	Μεσσηνία	1.97	0.10	2.07	0.95	0.10	0.28
115	Μεσσηνία	2.06	0.20	2.26	0.91	0.07	0.47
116	Μεσσηνία	1.97	0.27	2.23	0.88	0.09	0.39
2005-2006							
117	Μεσσηνία	1.79	0.41	2.19	0.81	0.11	0.44
118	Μεσσηνία	2.22	0.17	2.39	0.93	0.09	0.07
119	Μεσσηνία	2.04	0.17	2.21	0.92	0.09	0.04
120	Χαλκιδική	1.40	0.06	1.45	0.96	0.14	0.24
121	Χαλκιδική	1.08	0.10	1.18	0.91	0.10	0.10
122	Χαλκιδική	0.96	0.11	1.07	0.90	0.07	0.09
123	Χαλκιδική	1.51	0.38	1.89	0.80	0.11	2.19
124	Χαλκιδική	1.75	0.51	2.26	0.77	0.12	2.12
125	Χαλκιδική	1.07	0.02	1.09	0.98	0.06	0.12
126	Λακωνία	1.70	0.11	1.81	0.94	0.05	0.24
127	Λακωνία	1.36	0.03	1.39	0.98	0.08	0.10
128	Λακωνία	1.40	0.02	1.42	0.98	0.04	0.12
129	Λακωνία	1.53	0.07	1.59	0.96	0.07	0.06
130	Λακωνία	1.27	0.05	1.31	0.97	0.06	0.07
131	Λακωνία	1.33	0.01	1.34	0.99	0.08	0.07
132	Λακωνία	1.43	0.11	1.55	0.93	0.09	0.08
133	Λακωνία	1.48	0.09	1.57	0.94	0.09	0.12
134	Ζάκυνθος	1.75	0.24	1.99	0.88	0.08	0.25
135	Ζάκυνθος	1.67	0.09	1.77	0.95	0.08	0.15
136	Ζάκυνθος	1.15	0.05	1.19	0.96	0.05	0.12
137	Ζάκυνθος	1.66	0.11	1.77	0.94	0.05	0.16
138	Ζάκυνθος	1.77	0.14	1.90	0.93	0.09	0.21
139	Ζάκυνθος	1.30	0.05	1.35	0.96	0.06	0.06
140	Ζάκυνθος	1.54	0.15	1.69	0.91	0.06	0.22
141	Ζάκυνθος	1.83	0.30	2.13	0.86	0.08	0.18
142	Ζάκυνθος	1.61	0.25	1.86	0.86	0.06	0.15

143	Ζάκυνθος	1.85	0.39	2.24	0.83	0.09	0.17
144	Ζάκυνθος	1.29	0.04	1.33	0.97	0.04	0.09
145	Ζάκυνθος	1.53	0.10	1.63	0.94	0.07	0.18
146	Ζάκυνθος	1.25	0.03	1.28	0.98	0.05	0.06
147	Μεσσηνία	1.68	0.17	1.85	0.91	0.06	0.04
148	Μεσσηνία	2.31	0.24	2.55	0.91	0.07	0.05
149	Μεσσηνία	1.70	0.07	1.77	0.96	0.06	0.07
150	Μεσσηνία	1.33	0.05	1.38	0.96	0.06	0.04
151	Μεσσηνία	1.22	0.04	1.26	0.97	0.07	0.03
152	Μεσσηνία	1.64	0.14	1.78	0.92	0.07	0.09
153	Μεσσηνία	1.52	0.11	1.62	0.93	0.08	0.06
154	Μεσσηνία	1.57	0.05	1.62	0.97	0.09	0.07
155	Μεσσηνία	1.68	0.17	1.84	0.91	0.08	0.06
156	Μεσσηνία	1.81	0.31	2.12	0.85	0.08	0.12
157	Μεσσηνία	2.26	0.25	2.51	0.90	0.10	0.20
158	Μεσσηνία	1.64	0.19	1.83	0.90	0.09	0.05
159	Μεσσηνία	1.93	0.30	2.22	0.87	0.09	0.13
160	Ηράκλειο	1.57	0.25	1.82	0.86	0.08	0.11
161	Ηράκλειο	1.68	0.28	1.96	0.86	0.10	0.13
162	Ηράκλειο	1.48	0.32	1.80	0.82	0.13	0.09
163	Λέσβος	2.43	1.08	3.50	0.69	0.07	3.19
164	Λέσβος	1.79	0.30	2.09	0.86	0.11	0.50
165	Λέσβος	1.94	0.40	2.34	0.83	0.10	1.51
166	Λέσβος	3.41	1.41	4.82	0.71	0.14	2.81
167	Λέσβος	2.50	0.70	3.20	0.78	0.14	1.83
168	Χανιά	1.67	0.18	1.85	0.90	0.09	0.33
169	Χανιά	1.26	0.13	1.39	0.90	0.07	0.15
170	Χανιά	1.27	0.09	1.36	0.94	0.07	0.08
171	Χανιά	1.27	0.05	1.32	0.96	0.09	0.25
172	Χανιά	1.21	0.11	1.32	0.91	0.09	0.19
173	Χανιά	1.44	0.12	1.56	0.93	0.09	0.12

Στον πίνακα 3.2.5 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές και οι αποκλίσεις της διγλυκεριδικής σύνθεσης, των στερολών και της οξύτητας των ελαιολάδων που αναλύθηκαν.

Πίνακας 3.2.5: Μέσες τιμές (g/100 g) και αποκλίσεις (σε παρένθεση) των συστατικών του πίνακα 3.2.4.

Ποικιλία	1,2-DGs	1,3-DGs	TDGs	D	Στερόλες	Οξύτητα
2002-2003						
Κολοβή	1,02 (±0,02)	0,32 (±0,07)	1,34 (±0,05)	0,76 (±0,04)	0,12 (±0,02)	0,42 (±0,04)
Κορωνέικη	1,62 (±0,18)	0,36 (±0,11)	1,98 (±0,20)	0,82 (±0,05)	0,09 (±0,02)	0,35 (±0,11)
Τσουνάτη	1,55 (±0,45)	0,46 (±0,10)	2,01 (±0,46)	0,77 (±0,05)	0,09 (±0,02)	0,68 (±0,80)
2003-2004						
κορωνέικη	1,87 (±0,31)	0,35 (±0,21)	2,21 (±0,44)	0,85 (±0,07)	0,09 (±0,02)	0,40 (±0,21)
Κουτσουρολιά	1,79 (±0,38)	0,11 (±0,03)	1,90 (±0,41)	0,94 (±0,00)	0,09 (±0,00)	0,27 (±0,07)
Τσουνάτη	1,90 (±0,34)	0,17 (±0,08)	2,07 (±0,41)	0,92 (±0,03)	0,08 (±0,02)	0,24 (±0,11)
2004-2005						
Αδραμυτινή	3,06 (±0,20)	1,02 (±0,08)	4,07 (±0,27)	0,75 (±0,00)	0,15 (±0,01)	2,75 (±0,16)
Κολοβή	1,67 (±0,13)	0,28 (±0,15)	1,96 (±0,22)	0,86 (±0,06)	0,14 (±0,02)	1,03 (±0,93)
Κορωνέικη	2,10 (±0,29)	0,19 (±0,10)	2,28 (±0,36)	0,92 (±0,03)	0,10 (±0,02)	0,37 (±0,18)
Τσουνάτη	1,84 (±0,85)	0,33 (±0,27)	2,17 (±1,08)	0,86 (±0,07)	0,11 (±0,02)	0,39 (±0,20)
2005-2006						
Αδραμυτινή	2,41 (±0,73)	0,70 (±0,50)	3,12 (±1,23)	0,79 (±0,07)	0,12 (±0,02)	1,66 (±0,95)
Χαλκιδικής	1,40 (±0,34)	0,20 (±0,27)	1,60 (±0,60)	0,90 (±0,11)	0,11 (±0,04)	0,16 (±0,07)
Κορωνέικη	1,59 (±0,27)	0,16 (±0,10)	1,75 (±0,35)	0,91 (±0,05)	0,08 (±0,02)	0,14 (±0,09)
Μαυρολιά	2,13 (±0,12)	0,17 (±0,01)	2,30 (±0,13)	0,93 (±0,00)	0,09 (±0,00)	0,05 (±0,02)
Πρασινολιά	1,18 (±0,29)	0,20 (±0,16)	1,38 (±0,44)	0,87 (±0,06)	0,09 (±0,02)	0,13 (±0,05)
Τσουνάτη	1,40 (±0,09)	0,05 (±0,04)	1,45 (±0,11)	0,96 (±0,02)	0,07 (±0,02)	0,09 (±0,03)
Σύνολο	1,77 (±0,43)	0,27 (±0,21)	2,04 (±0,56)	0,87 (±0,07)	0,09 (±0,03)	0,40 (±0,53)



Σχήμα 3.2.3: Μέσες τιμές διγλυκεριδίων, λόγου *D*, στερολών και οξύτητας 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων

Από τους πίνακες 3.2.4, 3.2.5 και από το ραβδόγραμμα του σχήματος 3.2.3 μπορούμε να συμπεράνουμε τα εξής:

- Σε όλα τα δείγματα των ελαιολάδων που αναλύθηκαν (και για τις 4 καλλιεργητικές περιόδους) το συνολικό ποσό των διγλυκεριδίων κυμαίνεται από 1-3% πράγμα που είναι αναμενόμενο για τα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα. Εξαιρέση αποτελούν τα δείγματα της ποικιλίας αδραμυτινή τα οποία και στις δυο ελαιοκομικές περιόδους παρουσιάζουν αυξημένες τιμές ολικών διγλυκεριδίων
- Σε όλα τα δείγματα, η περιεκτικότητα σε 1,2-διγλυκερίδια (1-3%) είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα 1,3-διγλυκερίδια η τιμή των οποίων κυμαίνεται μεταξύ 0,05-1%.
- Ο λόγος D, είναι αρκετά υψηλός (0,75-0,95) για όλα τα δείγματα ελαιολάδων.
- Όσον αφορά στο στερολικό περιεχόμενο των ελαιολάδων δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες διαφορές. Οι στερόλες κυμαίνονται από 0,07-0,15%
- Τέλος, η τιμή της οξύτητας κυμαίνεται από 0,1-0,8% % (σε ελαϊκό οξύ) όπως είναι αναμενόμενο για εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα. Εξαιρέση αποτελούν για ακόμα μια φορά τα ελαιόλαδα της ποικιλίας αδραμυτινή τα οποία εμφανίζουν αρκετά υψηλή οξύτητα και στις δυο ελαιοκομικές περιόδους 2004-2005 και 2005-2006 (2,75 και 1,66 αντίστοιχα).

Προσδιορισμός λιπαρών οξέων και αριθμού ιωδίου με τη φασματοσκοπία ^1H NMR

Τα 173 δείγματα ελαιολάδου από τις διαφορετικές ποικιλίες και περιοχές της Ελλάδας αναλύθηκαν και με τη φασματοσκοπία ^1H NMR. Έπειτα από ολοκλήρωση των κορυφών στο φάσμα ^1H NMR και μαθηματική επεξεργασία σύμφωνα με τις εξισώσεις που περιγράφηκαν στο πειραματικό μέρος (εξισώσεις 2.6-2.13) λάβαμε τα αποτελέσματα που ακολουθούν (πίνακας 3.2.6) όσον αφορά στη σύσταση σε λιπαρά οξέα και στον αριθμό ιωδίου.

Πίνακας 3.2.6: Περιεκτικότητα (g/100 g) λιπαρών οξέων και αριθμού Ιωδίου (g Ιωδίου/100 g ελαιολάδου) 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων

A/A	Προέλευση	Λινολενικό οξύ	Λινελαϊκό Οξύ	Ελαϊκό Οξύ	Κορεσμένα Λιπαρά Οξέα	Αριθμός Ιωδίου
2002-2003						
1	Χανιά	0.58	5.77	79.53	14.12	78.24
2	Χανιά	0.59	5.23	79.80	14.38	78.37
3	Χανιά	0.53	5.82	79.12	14.54	79.48
4	Χανιά	0.64	5.98	78.87	14.51	79.85
5	Χανιά	0.52	5.72	79.72	14.04	76.96
6	Ηράκλειο	0.50	6.78	77.56	15.16	79.73
7	Ηράκλειο	0.56	6.27	78.79	14.38	80.07
8	Ηράκλειο	0.53	5.67	80.17	13.63	80.15
9	Ηράκλειο	0.50	6.06	78.83	14.61	79.57
10	Ηράκλειο	0.51	5.50	81.10	12.89	80.60
11	Ηράκλειο	0.52	5.94	79.27	14.27	79.80
12	Ηράκλειο	0.50	6.01	80.21	13.27	80.70
13	Ηράκλειο	0.66	5.65	80.52	13.18	78.34
14	Ηράκλειο	0.59	5.01	77.69	16.71	74.15
15	Ηράκλειο	0.51	5.75	80.23	13.52	80.27
16	Ηράκλειο	0.54	5.78	79.41	14.27	79.69
17	Ηράκλειο	0.62	5.51	80.60	13.27	77.94
18	Ηράκλειο	0.49	6.25	80.71	12.55	79.43
19	Ηράκλειο	0.55	5.33	80.85	13.28	78.10
20	Λακωνία	0.64	5.51	79.12	14.72	79.27
21	Σητεία	0.53	7.44	78.17	13.86	81.47
22	Σητεία	0.53	6.48	78.56	14.43	80.16
23	Σητεία	0.51	6.35	79.13	14.01	80.37
24	Σητεία	0.54	6.68	78.69	14.09	80.64
25	Σητεία	0.49	6.98	78.31	14.22	80.70
26	Σητεία	0.49	6.35	79.98	13.18	81.05
27	Λακωνία	0.50	5.79	78.96	14.75	79.24
28	Λακωνία	0.61	6.22	78.75	14.42	80.07
29	Λακωνία	0.52	5.29	79.17	15.02	78.60
30	Λακωνία	0.52	6.29	78.37	14.81	79.65
31	Λακωνία	0.47	5.12	81.25	13.17	79.95
32	Λέσβος	0.61	9.01	77.39	12.98	83.75
33	Χανιά	0.32	4.46	82.65	12.57	79.62
34	Χανιά	0.45	5.48	80.22	13.86	79.63
35	Λέσβος	0.63	8.12	78.00	13.25	82.78
36	Ηράκλειο	0.44	9.38	76.67	13.50	83.33
37	Ηράκλειο	0.48	9.97	76.22	13.33	84.04
38	Ηράκλειο	0.52	6.76	78.72	14.00	80.75
39	Ηράκλειο	0.50	5.11	81.37	13.02	80.12
2003-2004						
40	Χανιά	0.42	5.51	78.56	15.52	78.18
41	Χανιά	0.50	6.50	76.78	16.22	78.59
42	Χανιά	0.51	5.66	78.14	15.69	78.33
43	Χανιά	0.48	5.97	78.10	15.45	78.74
44	Λακωνία	0.43	7.14	78.96	13.47	81.39
45	Λακωνία	0.53	7.55	76.00	15.92	79.81

46	Μεσσηνία	0.61	7.13	81.83	10.42	84.31
47	Μεσσηνία	0.55	5.15	80.92	13.38	79.93
48	Μεσσηνία	0.46	6.24	77.50	15.80	78.65
49	Μεσσηνία	0.55	5.36	79.75	14.33	79.31
50	Μεσσηνία	0.49	5.88	78.17	15.47	78.66
51	Μεσσηνία	0.48	8.62	81.08	9.81	85.90
52	Μεσσηνία	0.46	5.36	78.23	15.95	77.75
53	Μεσσηνία	0.44	5.60	78.78	15.18	78.58
54	Μεσσηνία	0.52	6.15	77.89	15.44	78.98
55	Μεσσηνία	0.56	5.35	77.59	16.50	77.45
56	Μεσσηνία	0.59	5.34	79.39	14.68	79.06
57	Λακωνία	0.30	6.72	76.83	16.15	78.48
58	Λακωνία	0.38	6.50	77.51	15.60	78.91
59	Λακωνία	0.48	5.42	78.06	16.04	77.76
60	Λακωνία	0.37	5.08	80.22	14.33	78.75
61	Λακωνία	0.62	5.93	78.09	15.36	79.04
62	Λακωνία	0.29	7.19	75.59	16.92	78.22
63	Λακωνία	0.28	5.86	77.83	16.03	77.80
64	Μεσσηνία	0.61	6.54	81.60	11.25	83.08
65	Ηράκλειο	0.45	7.71	76.37	15.48	80.17
66	Ηράκλειο	0.44	6.53	77.47	15.55	79.08
67	Ηράκλειο	0.43	6.28	78.23	15.06	79.27
68	Λακωνία	0.35	5.18	79.10	15.38	77.88
69	Λακωνία	0.32	4.91	81.64	13.13	79.54
70	Λακωνία	0.43	5.56	82.02	11.99	81.27
71	Λακωνία	0.35	5.20	78.18	16.28	77.13
72	Λακωνία	0.40	8.24	75.24	16.13	79.99
2004-2005						
73	Ζάκυνθος	0.59	5.45	77.28	16.68	77.42
74	Ζάκυνθος	0.53	6.09	75.66	17.72	76.98
75	Ζάκυνθος	0.54	5.76	76.23	17.47	76.93
76	Ζάκυνθος	0.62	5.51	76.27	17.59	76.76
77	Ρέθυμνο	0.32	6.87	77.10	15.70	79.03
78	Χανιά	0.32	5.26	78.25	16.17	77.24
79	Ζάκυνθος	0.55	5.83	76.47	17.15	77.28
80	Ζάκυνθος	0.54	4.88	78.02	16.56	76.95
81	Λέσβος	0.39	12.17	71.23	16.21	83.33
82	Λέσβος	0.35	14.76	65.14	19.75	82.47
83	Λέσβος	0.20	13.47	67.03	19.30	81.47
84	Λέσβος	0.48	10.35	74.41	14.76	83.15
85	Λέσβος	0.51	13.64	71.19	14.67	86.14
86	Λέσβος	0.30	10.54	75.37	13.79	83.84
87	Λέσβος	0.32	11.14	74.08	14.47	83.80
88	Λέσβος	0.34	9.72	75.55	14.38	82.69
89	Χανιά	0.26	6.08	76.34	17.32	76.85
90	Χανιά	0.25	6.56	77.33	15.86	78.52
91	Χανιά	0.18	6.61	77.87	15.34	78.87
92	Χανιά	0.34	6.09	76.77	16.81	77.43
93	Ηράκλειο	0.30	5.62	78.13	15.95	77.69
94	Ηράκλειο	0.27	6.98	77.01	15.73	79.03
95	Λακωνία	0.53	5.01	78.95	15.51	77.94
96	Λακωνία	0.49	6.15	76.84	16.52	78.00
97	Λακωνία	0.39	6.69	75.30	17.62	77.36

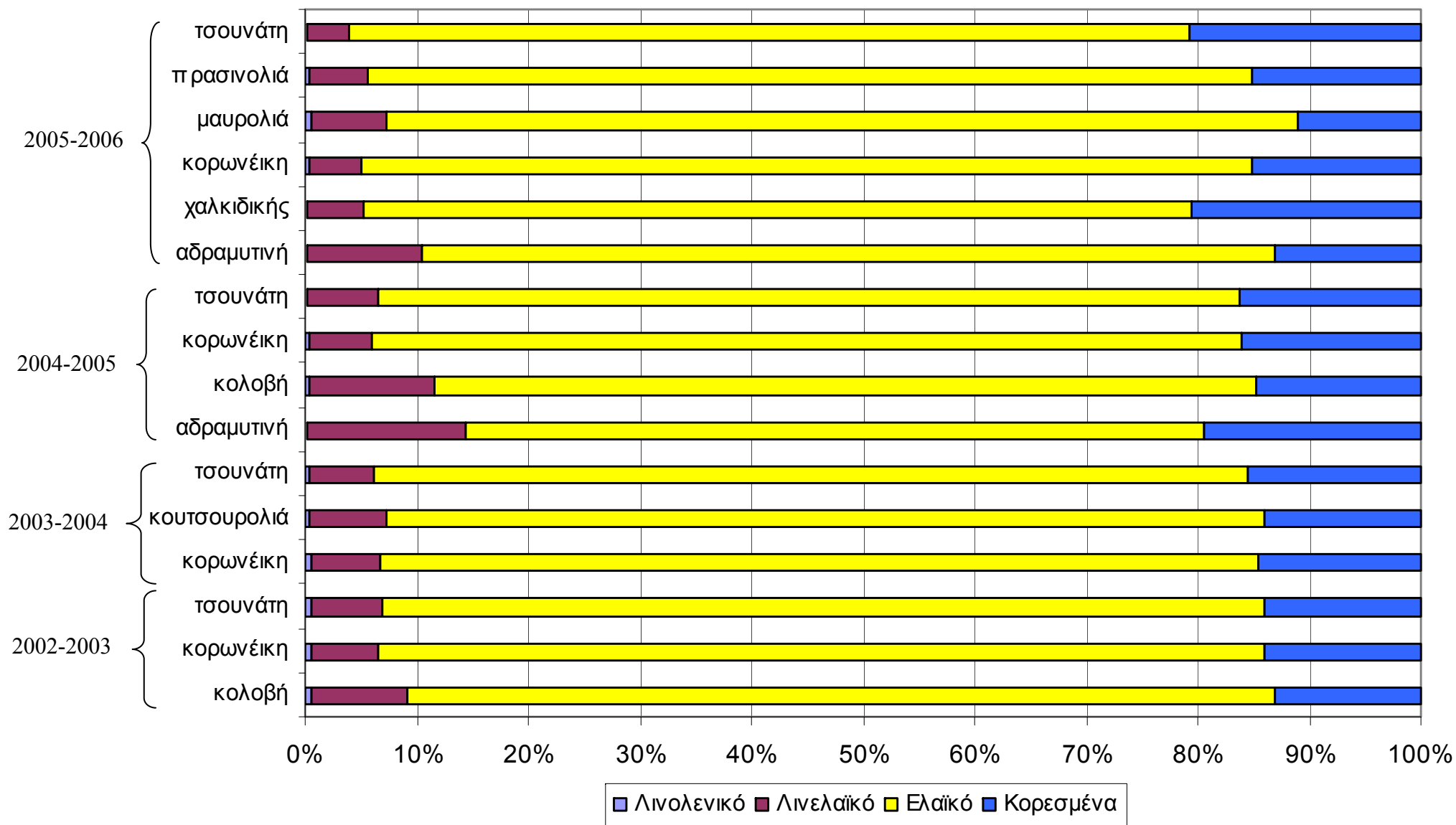
98	Λακωνία	0.22	4.06	79.46	16.25	75.94
99	Λακωνία	0.34	5.76	78.07	15.83	78.00
100	Ζάκυνθος	0.11	6.60	76.08	17.21	77.14
101	Μεσσηνία	0.48	4.48	80.23	14.81	78.00
102	Μεσσηνία	0.51	6.71	77.07	15.71	79.22
103	Μεσσηνία	0.55	5.18	78.15	16.12	77.61
104	Μεσσηνία	0.09	5.18	79.61	15.12	77.66
105	Μεσσηνία	0.05	6.13	77.41	16.40	77.32
106	Μεσσηνία	0.49	4.76	80.24	14.51	78.52
107	Μεσσηνία	0.04	7.24	75.00	17.72	77.13
108	Μεσσηνία	0.34	5.41	80.18	14.07	79.20
109	Μεσσηνία	0.40	6.57	75.87	17.16	77.66
110	Μεσσηνία	0.29	5.46	79.50	14.75	78.58
111	Μεσσηνία	0.45	4.91	78.71	15.94	77.35
112	Μεσσηνία	0.34	4.46	81.19	14.00	78.44
113	Μεσσηνία	0.54	5.01	79.54	14.90	78.49
114	Μεσσηνία	0.21	7.41	75.24	17.14	78.08
115	Μεσσηνία	0.47	4.60	80.09	14.84	78.06
116	Μεσσηνία	0.47	4.65	79.48	15.40	77.62
2005-2006						
117	Μεσσηνία	0.52	3.26	82.26	13.97	77.73
118	Μεσσηνία	0.44	7.19	81.30	11.08	83.49
119	Μεσσηνία	0.61	6.26	82.12	11.01	83.05
120	Χαλκιδική	0.39	7.52	74.48	17.61	78.08
121	Χαλκιδική	0.41	4.75	82.78	12.06	80.48
122	Χαλκιδική	0.33	5.74	81.64	12.29	80.99
123	Χαλκιδική	0.32	5.03	73.55	21.09	72.81
124	Χαλκιδική	0.27	4.57	73.37	21.80	71.70
125	Χαλκιδική	0.17	2.90	74.78	22.15	69.78
126	Λακωνία	0.24	4.95	69.84	24.97	69.26
127	Λακωνία	0.18	3.18	70.07	26.58	66.22
128	Λακωνία	0.22	5.13	70.97	23.67	70.50
129	Λακωνία	0.34	2.57	77.01	20.09	71.55
130	Λακωνία	0.39	3.29	78.03	18.30	73.80
131	Λακωνία	0.24	3.28	73.97	22.51	69.92
132	Λακωνία	0.33	3.62	77.65	18.39	73.91
133	Λακωνία	0.10	4.57	79.16	16.17	76.24
134	Ζάκυνθος	0.39	3.38	74.98	21.25	71.36
135	Ζάκυνθος	0.43	3.98	76.87	18.72	74.12
136	Ζάκυνθος	0.44	2.41	77.44	19.71	71.92
137	Ζάκυνθος	0.43	3.63	79.60	16.34	75.85
138	Ζάκυνθος	0.27	4.58	75.70	19.45	73.73
139	Ζάκυνθος	0.34	4.91	85.99	8.76	83.34
140	Ζάκυνθος	0.26	3.26	78.47	18.01	73.81
141	Ζάκυνθος	0.18	4.49	78.95	16.38	76.13
142	Ζάκυνθος	0.16	4.05	83.80	11.98	79.50
143	Ζάκυνθος	0.16	4.06	77.00	18.78	73.66
144	Ζάκυνθος	0.49	4.36	81.89	13.25	79.25
145	Ζάκυνθος	0.31	4.83	77.21	17.64	75.57
146	Ζάκυνθος	0.15	2.47	72.42	24.96	66.93
147	Μεσσηνία	0.25	5.25	80.08	14.42	78.60
148	Μεσσηνία	0.22	5.80	78.10	15.88	77.78
149	Μεσσηνία	0.23	3.23	89.65	6.89	83.29

150	Μεσσηνία	0.42	4.81	85.84	8.93	83.23
151	Μεσσηνία	0.29	6.36	86.56	6.80	86.19
152	Μεσσηνία	0.14	5.67	80.75	13.44	79.62
153	Μεσσηνία	0.19	5.42	79.49	14.90	78.23
154	Μεσσηνία	0.12	5.27	83.03	11.58	80.84
155	Μεσσηνία	0.23	6.00	79.19	14.58	79.08
156	Μεσσηνία	0.21	6.65	76.77	16.37	78.07
157	Μεσσηνία	0.25	4.67	87.29	7.79	83.81
158	Μεσσηνία	0.32	5.40	81.92	12.36	80.63
159	Μεσσηνία	0.27	5.30	77.30	17.12	76.37
160	Ηράκλειο	0.26	5.36	81.62	12.76	80.13
161	Ηράκλειο	0.24	6.02	79.55	14.19	79.45
162	Ηράκλειο	0.26	6.59	79.51	13.64	80.45
163	Λέσβος	0.21	9.87	77.54	12.39	84.29
164	Λέσβος	0.25	8.56	80.87	10.32	85.02
165	Λέσβος	0.23	10.26	78.09	11.42	85.51
166	Λέσβος	0.23	10.43	74.19	15.15	82.46
167	Λέσβος	0.18	11.42	72.86	15.54	82.89
168	Χανιά	0.43	5.14	81.68	12.75	80.25
169	Χανιά	0.42	4.69	78.33	16.56	76.57
170	Χανιά	0.44	4.34	78.89	16.33	76.50
171	Χανιά	0.28	5.33	73.08	21.30	72.82
172	Χανιά	0.46	5.08	78.37	16.09	77.39
173	Χανιά	0.39	3.80	85.30	10.51	80.96

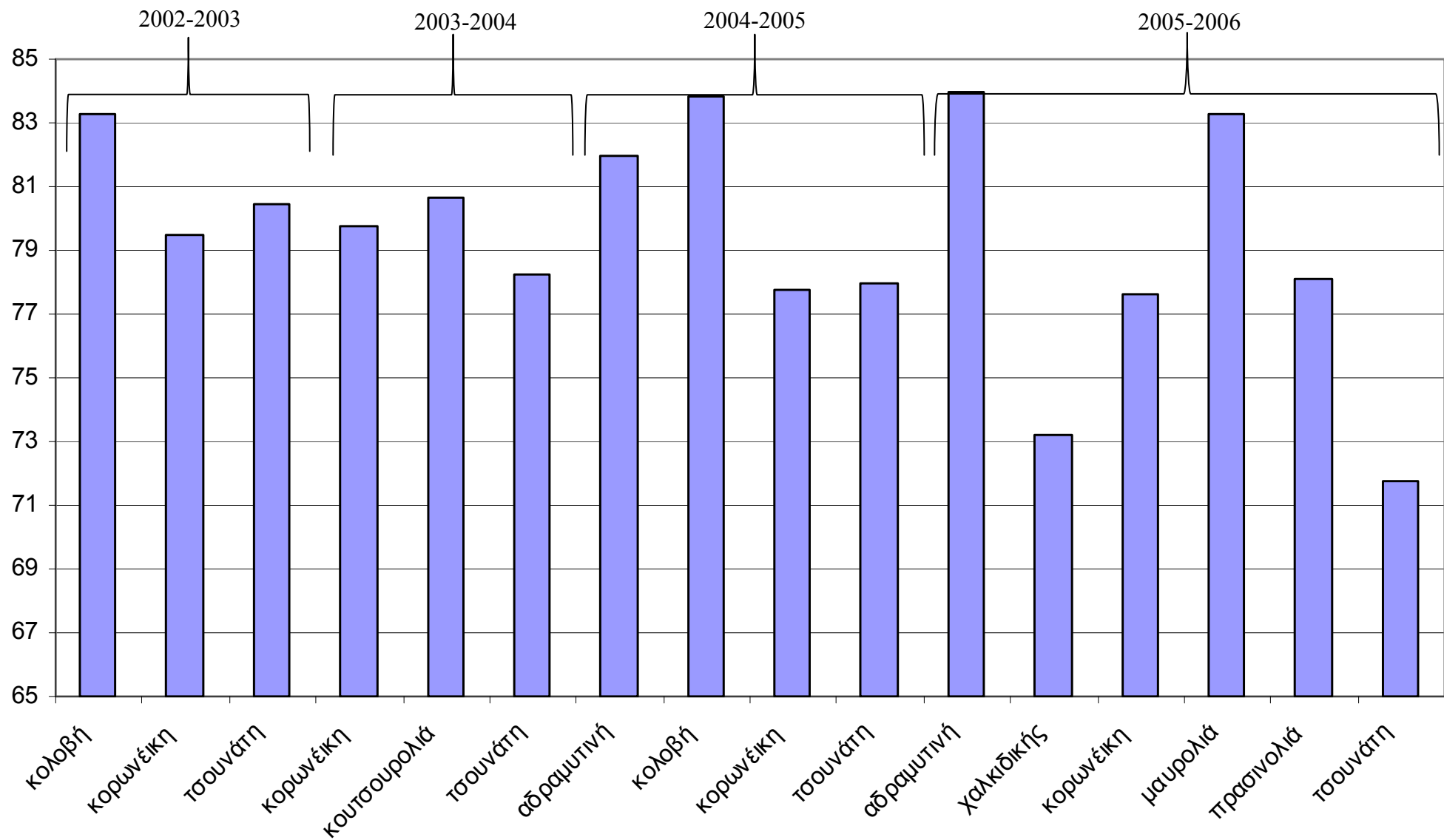
Στον πίνακα 3.2.7 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές και οι αποκλίσεις όσον αφορά στα παραπάνω αποτελέσματα.

Πίνακας 3.2.7: Μέσες τιμές (g/100 g) και αποκλίσεις (σε παρένθεση) των συστατικών του πίνακα 3.2.6.

Ποικιλία	Λινολενικό οξύ	Λιγνελαιϊκό Οξύ	Ελαϊκό Οξύ	Κορεσμένα Λιπαρά Οξέα	Αριθμός Ιωδίου
2002-2003					
Κολοβή	0,62 (±0,01)	8,57 (±0,63)	77,70 (±0,43)	13,11 (±0,19)	83,27 (±0,69)
Κορωνέικη	0,54 (±0,05)	5,99 (±0,59)	79,47 (±1,01)	14,00 (±0,83)	79,50 (±1,49)
Τσουνάτη	0,48 (±0,08)	6,45 (±1,92)	79,14 (±2,04)	13,94 (±0,86)	80,46 (±1,89)
2003-2004					
κορωνέικη	0,51 (±0,06)	6,25 (±0,91)	78,61 (±1,59)	14,63 (±1,86)	79,74 (±2,13)
Κουτσουρολιά	0,41 (±0,02)	6,90 (±1,90)	78,63 (±4,80)	14,06 (±2,92)	80,63 (±0,90)
Τσουνάτη	0,35 (±0,06)	5,78 (±0,83)	78,33 (±1,80)	15,54 (±1,15)	78,27 (±0,73)
2004-2005					
Αδραμυτινή	0,28 (±0,10)	14,11 (±0,91)	66,09 (±1,33)	19,52 (±0,32)	81,97 (±0,70)
Κολοβή	0,39 (±0,09)	11,26 (±1,43)	73,64 (±1,96)	14,71 (±0,81)	83,83 (±1,21)
Κορωνέικη	0,39 (±0,17)	5,62 (±0,89)	77,91 (±1,78)	16,08 (±1,13)	77,74 (±0,75)
Τσουνάτη	0,28 (±0,06)	6,25 (±0,57)	77,28 (±0,70)	16,20 (±0,74)	77,99 (±0,93)
2005-2006					
Αδραμυτινή	0,23 (±0,03)	10,17 (±1,19)	76,50 (±3,66)	13,11 (±2,63)	83,97 (±1,52)
Χαλκιδικής	0,28 (±0,11)	5,00 (±2,34)	74,21 (±0,75)	20,52 (±2,52)	73,19 (±4,34)
Κορωνέικη	0,30 (±0,11)	4,72 (±1,07)	79,86 (±4,24)	15,12 (±4,43)	77,63 (±4,17)
Μαυρολιά	0,53 (±0,13)	6,72 (±0,66)	81,71 (±0,58)	11,04 (±0,05)	83,27 (±0,31)
Πρασινολιά	0,35 (±0,05)	5,18 (±0,51)	79,32 (±5,03)	15,15 (±5,15)	78,09 (±4,59)
Τσουνάτη	0,26 (±0,10)	3,66 (±0,89)	75,26 (±3,62)	20,81 (±3,62)	71,74 (±3,28)
Σύνολο	0,40 (±0,14)	6,03 (±1,98)	78,31 (±3,26)	15,26 (±2,99)	78,72 (±3,40)



Σχήμα 3.2.4: Μέσες τιμές των λιπαρών οξέων 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων



Σχήμα 3.2.5: Μέσες τιμές του αριθμού ιωδίου 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων

Με βάση τους πίνακες 3.2.6, 3.2.7 και τα ραβδογράμματα των σχημάτων 3.2.4 και 3.2.5 προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Το ποσοστό λινολενικού οξέος όλων των δειγμάτων ελαιολάδου δεν ξεπερνά το 0,9%, όπως είναι αναμενόμενο για παρθένα ελαιόλαδα. Πιο συγκεκριμένα η περιεκτικότητα σε λινολενικό οξύ των δειγμάτων που εξετάσαμε κυμαίνεται από 0,26-0,62%.
- Η ποσότητα του λινελαϊκού οξέος των δειγμάτων κυμαίνεται μεταξύ 3,6% και 8.5%. Εξαιρέση αποτελούν τα ελαιόλαδα της ποικιλίας αδραμυτινή (2004-2005 και 2005-2006) τα οποία παρουσιάζουν κάπως αυξημένη τιμή λινελαϊκού οξέος (14% και 11% αντίστοιχα), αλλά εντός των ορίων των προδιαγραφών της Ε.Ε. (3,5%-21%)
- Η περιεκτικότητα του μονοακόρεστου ελαϊκού οξέος παίρνει τιμές από 74-82%. Εξαιρέση αποτελούν τα δείγματα ποικιλίας αδραμυτινή, ελαιοκομικής περιόδου 2004-2005 τα οποία παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα ελαϊκού οξέος (66%), αλλά εντός των ορίων που ορίζουν οι προδιαγραφές της Ε.Ε. (55%-83%)
- Οι τιμές των κορεσμένων λιπαρών οξέων δεν ξεπερνούν το 20%, όπως αναμένεται για τα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα. Συγκεκριμένα λαμβάνουν τιμές από 11% μέχρι 20%
- Τέλος ο αριθμός ιωδίου παίρνει τιμές μεταξύ 77 και 83, με εξαίρεση τα δείγματα που προήλθαν από ποικιλία τσουνάτη της ελαιοκομικής περιόδου 2005-2006 τα οποία παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή τιμή (~71). Να σημειωθεί ότι η τιμή αυτή για τα συγκεκριμένα ελαιόλαδα είναι αναμενόμενη από τη στιγμή που η περιεκτικότητά τους σε ακόρεστα οξέα είναι σχετικά χαμηλή.

3.2.2 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΒΟΤΑΝΙΚΗ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ

Για μια ακόμη φορά, με τη μέθοδο της ανάλυσης διακριτότητας αναζητήθηκαν οι συναρτήσεις διάκρισης με τη μέγιστη διακριτική ικανότητα, εκείνες δηλαδή που θα διαχωρίσουν καλύτερα τα δείγματα ελαιολάδων. Έγιναν τέσσερις εφαρμογές στα δεδομένα της ανάλυσης όπως αυτά συγκεντρώνονται στους πίνακες 3.2.2-3.2.4 και 3.2.6. Οι δυο πρώτες αφορούν στη γεωγραφική προέλευση των δειγμάτων ελαιολάδου (περιοχές και τοποθεσίες σε κάθε περιοχή) και οι δυο

επόμενες στη βοτανική προέλευση με ή χωρίς την ελαιοκομική περίοδο. Η γεωγραφική ταξινόμηση των ελαιολάδων πραγματοποιήθηκε για να διαπιστωθούν κατά πόσο η προέλευση του εκάστοτε δείγματος επηρεάζεται από την ποικιλία του ελαιοκάρπου. Η πρώτη εφαρμογή της ανάλυσης διακριτότητας στα δεδομένα έγινε για τις πέντε ευρύτερες περιοχές προέλευσης Κρήτη, Πελοπόννησος, Μακεδονία και τα νησιά Λέσβος και Ζάκυνθος). Η ανάλυση διακριτότητας των 173 έξτρα παρθένων ελαιολάδων χρησιμοποίησε 12 μεταβλητές από τις 37 που μετρήθηκαν συνολικά. Αυτές παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 3.2.8. μαζί με τις τιμές του Fischer F (df είναι οι βαθμοί ελευθερίας), καθώς και η πιθανότητα της εκάστοτε μεταβλητής να έχει συμπεριληφθεί τυχαία στην ανάλυση (P). Ο αστερίσκος που βρίσκεται στη στήλη της πιθανότητας αυτής δηλώνει ότι η τιμή της P για την εκάστοτε μεταβλητή είναι μικρότερη από 10^{-4} . Όπως μπορούμε να δούμε από τον πίνακα, οι μεταβλητές με τη μεγαλύτερη ικανότητα διάκρισης είναι οι λιγνάνες πινορεσινόλη και η 1-ακετοξυπινορεσινόλη, οι οποίες χαρακτηρίζονται από τη μεγαλύτερη τιμή του λόγου F .

Πίνακας 3.2.8: Οι σημαντικότερες μεταβλητές στη CDA για τη γεωγραφική ταξινόμηση 173 ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από 5 περιοχές της Ελλάδας (Κρήτη, Πελοπόννησος, Ζάκυνθος, Μακεδονία, Λέσβος), 4 ελαιοκομικών περιόδων

Αρ.	Μεταβλητή	Τιμή F	df	P^a
1	Πινορεσινόλη	13.350	7; 165	*
2	1-ακετοξυπινορεσινόλη	13.300	7; 164	*
3	Λουτεολίνη	8.900	7; 163	*
4	Συριγκαρεσινόλη	7.010	7; 162	*
5	Ομοβανιλική αλκοόλη	4.660	7; 161	*
6	1,2-Διακυλογλυκερόλες	3.910	7; 160	*
7	Λινολενικό οξύ	2.800	7; 159	*
8	Οξύτητα	2.600	7; 158	*
9	Στερόλες	2.410	7; 157	*
10	Συνολική Υδροξυτυροσόλη	2.110	7; 156	*
11	1,3-Διακυλογλυκερόλες	2.070	7; 155	*
12	Συνολική Τυροσόλη	1.940	7; 154	*

Με βάση τις μεταβλητές του πίνακα 3.2.8 επιτεύχθηκε διάκριση των ελαιολάδων με ποσοστό σωστής ταξινόμησης 77%. Αυτό φαίνεται στον πίνακα 3.2.9 ο οποίος δείχνει τη σωστή ταξινόμηση των δειγμάτων από κάθε περιοχή (Κρήτη, Λέσβος, Μακεδονία, Πελοπόννησος, Ζάκυνθος). Ενδεικτικά θα αναφέρουμε ότι από τα 55 δείγματα τα Κρήτης τα 42 ταξινομήθηκαν σωστά, ενώ τα υπόλοιπα 13

ταξινομήθηκαν σε λάθος περιοχές. Συγκεκριμένα, 2 δείγματα ταξινομήθηκαν στη Λέσβο, 9 στην Πελοπόννησο και άλλα 2 δείγματα στη Ζάκυνθο. Δηλαδή το ποσοστό σωστής ταξινόμησης ήταν 76% (πίνακας 3.2.9) Αξίζει να αναφερθεί ότι για το νησί της Λέσβου παρατηρήθηκε 100% σωστή ταξινόμηση (πίνακας 3.2.9) των δειγμάτων ελαιολάδου που προήλθαν από αυτήν την περιοχή.

Πίνακας 3.2.9: Πίνακας ταξινόμησης 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από 5 περιοχές της Ελλάδας (Κρήτη, Πελοπόννησος, Ζάκυνθος, Μακεδονία, Λέσβος), 4 ελαιοκομικών περιόδων

	Κρήτη	Λέσβος	Μακεδονία	Πελοπόννησος	Ζάκυνθος	%σωστή ταξινόμηση
Κρήτη	42	2	0	9	2	76
Λέσβος	0	15	0	0	0	100
Μακεδονία	2	0	4	0	0	67
Πελοπόννησος	11	0	0	53	13	69
Ζάκυνθος	0	0	0	1	19	95
Σύνολο	55	17	4	63	34	77

Ο πίνακας 3.2.10 περιέχει τις μεταβλητές που θεωρούνται σημαντικές για τη γεωγραφική ταξινόμηση των ελαιολάδων με βάση της εννέα τοποθεσίες προέλευσης. Σε αυτήν την περίπτωση λαμβάνουν μέρος στην ανάλυση 14 μεταβλητές, δυο περισσότερες από την προηγούμενη στατιστική ανάλυση για τις πέντε περιοχές (πίνακας 3.2.8).

Πίνακας 3.2.10: Οι πιο σημαντικές μεταβλητές στη CDA για τη γεωγραφική ταξινόμηση 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από 9 τοποθεσίες της Ελλάδας (Χανιά, Ηράκλειο, Σητεία, Ρέθυμνο, Μεσσηνία, Λακωνία, Χαλκιδική, Ζάκυνθος, Λέσβος), 4 ελαιοκομικών περιόδων

Αρ.	Μεταβλητή	Τιμή <i>F</i>	df	<i>P</i>
1	Συριγκαρεσινόλη	10.94	4;168	*
2	1,2-Διακυλογλυκερόλες	10.10	4;167	*
3	1-ακετοξυπινορεσινόλη	7.80	4;166	*
4	Οξύτητα	5.20	4;165	*
5	Λινελαϊκό οξύ	5.19	4;164	*
6	Λουτεολίνη	4.20	4;163	*
7	Στερόλες	3.62	4;162	*
8	Ελεύθερη Υδροξυτυροσόλη	3.52	4;161	*
9	Πινορεσινόλη	3.10	4;160	*
10	Ελαϊκό οξύ	3.03	4;159	*
11	Αριθμός Ιωδίου	2.85	4;158	*
12	Συνολική Υδροξυτυροσόλη	2.64	4;157	*
13	Συνολική Τυροσόλη	2.11	4;156	*
14	Ομοβανιλλική αλκοόλη	1.99	4;155	*

Σε αντίθεση με την προηγούμενη στατιστική ανάλυση (πίνακας 3.2.8), παρατηρείται ότι οι μεταβλητές με τη μεγαλύτερη ικανότητα διάκρισης, στο αρχικό τουλάχιστον στάδιο, είναι η συριγκαρεσινόλη και οι 1,2-διακυλογλυκερόλες (μεγαλύτερη τιμή λόγου *F*).

Στην περίπτωση των 9 τοποθεσιών, το ποσοστό σωστής ταξινόμησης έφθασε το 75%, όπως φαίνεται στον πίνακα 3.2.11, όπου παρουσιάζονται οι περιπτώσεις σωστής ταξινόμησης. Όπως παρατηρείται, η σωστή ταξινόμηση των ελαιολάδων για δείγματα που προήλθαν από το Ρέθυμνο και τη Σητεία έφθασε το 100%, ενώ και για τα άλλα ελαιόλαδα το ποσοστό σωστής ταξινόμησης είναι αρκετά υψηλό (κυμαίνεται μεταξύ 67% και 93%). Το χαμηλότερο ποσοστό σωστής ταξινόμησης (50%) παρατηρείται για τα ελαιόλαδα του Ηρακλείου. Για ακόμη μια φορά, η διαίρεση των πέντε ευρύτερων περιοχών σε εννέα τοποθεσίες απέφερε μείωση στο ποσοστό σωστής ταξινόμησης. Οι λόγοι για τους οποίους συνέβη αυτό έχουν συζητηθεί προηγουμένως (σελ. 73).

Πίνακας 3.2.11: Πίνακας ταξινόμησης 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από 9 τοποθεσίες της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων

	Χαλκιδική	Ηράκλειο	Λακωνία	Λέσβος	Μεσσηνία	Ρέθυμνο	Σητεία	Χανιά	Ζάκυνθος	%σωστή ταξινόμηση
Χαλκιδική	4	1	0	0	0	0	0	1	0	67
Ηράκλειο	0	13	1	2	3	1	3	3	0	50
Λακωνία	0	1	22	0	4	0	3	0	3	67
Λέσβος	0	1	0	14	0	0	0	0	0	93
Μεσσηνία	0	0	2	0	36	0	0	3	3	82
Ρέθυμνο	0	0	0	0	0	1	0	0	0	100
Σητεία	0	0	0	0	0	0	6	0	0	100
Χανιά	0	2	2	0	1	0	1	16	0	73
Ζάκυνθος	0	0	0	0	2	0	0	0	18	90
Σύνολο	4	18	27	16	46	2	13	23	24	75

Στη συνέχεια, επιχειρήθηκε η βοτανική ταξινόμηση των 173 δειγμάτων έξτρα παρθένων ελαιολάδων με την ανάλυση διακριτότητας. Η εφαρμογή της ανάλυσης διακριτότητας στα αποτελέσματα των πινάκων 3.2.2, 3.2.4 και 3.2.6 παρουσιάζεται στους πίνακες 3.2.12 και 3.2.13 και στα σχήματα 3.2.6 και 3.2.8. Οι μεταβλητές με τη μεγαλύτερη ικανότητα διάκρισης συγκεντρώνονται στον πίνακα 3.2.12. Όπως

φαίνεται από τον πίνακα αυτό, οι πιο σημαντικές μεταβλητές είναι ακόμη μια φορά η συριγκαρεσινόλη, ακολουθεί η λουτεολίνη και τα 1,2-διγλυκερίδια (υψηλές τιμές του λόγου *F*).

Πίνακας 3.2.12: Οι πιο σημαντικές μεταβλητές που χρησιμοποιήθηκαν στη CDA

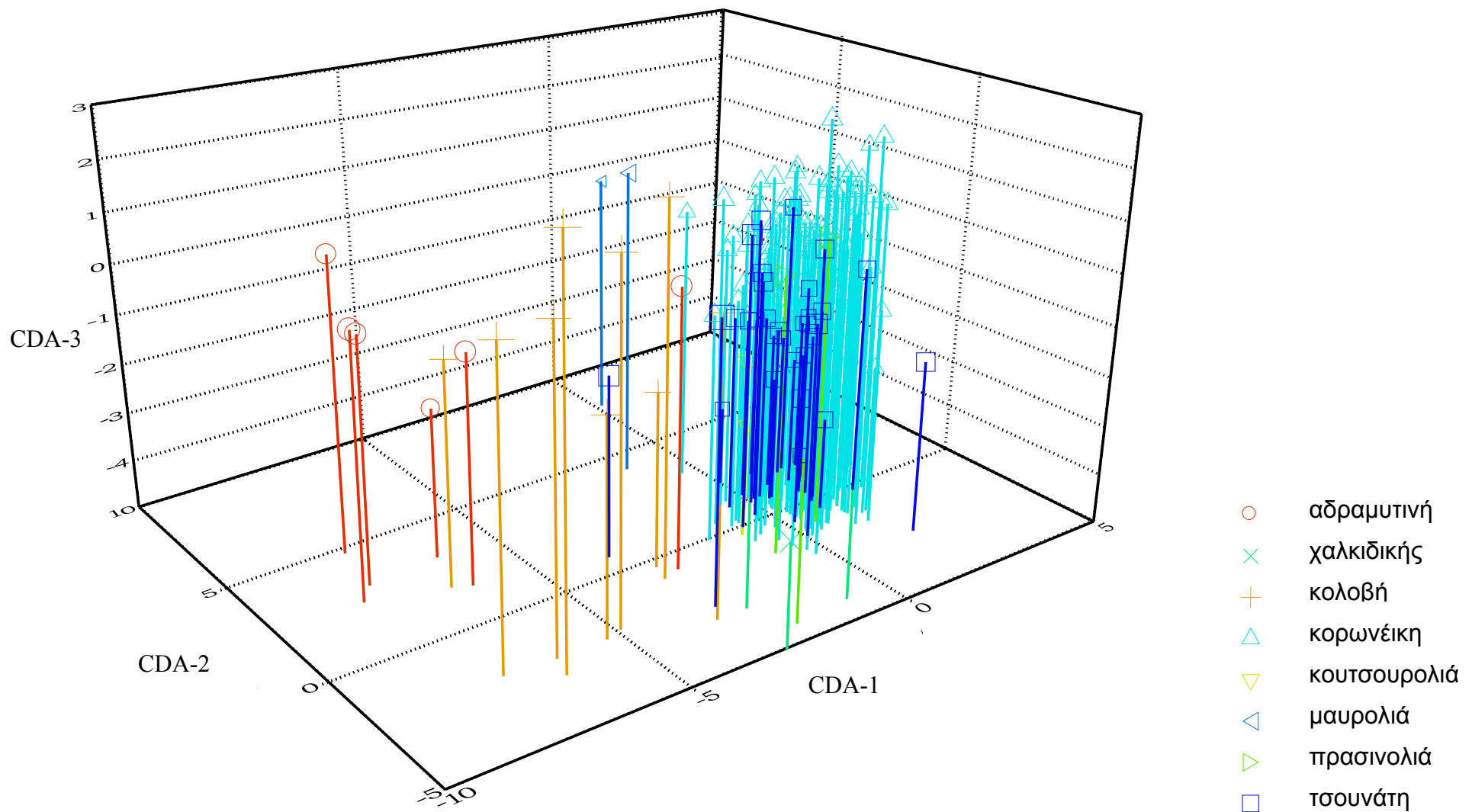
Αρ.	Ένωση	Τιμή <i>F</i>	df	<i>P</i>
1	Συριγκαρεσινόλη	7.06	8;164	*
2	Λουτεολίνη	6.50	8;163	*
3	1,2-Διακυλογλυκερόλες	6.29	8;162	*
4	Οξύτητα	4.84	8;161	*
5	1-ακετοξυπινορεσινόλη	4.80	8;160	*
6	Λινελαϊκό οξύ	3.58	8;159	*
7	Απιγενίνη	3.05	8;158	*
8	Ελαϊκό οξύ	2.61	8;157	*
9	p-Κουμαρικό οξύ	2.56	8;156	*
10	Ελεύθερη υδροξυτυροσόλη	2.50	8;155	*
11	Στερόλες	2.33	8;154	*
12	Αριθμός ιωδίου	2.21	8;153	*
13	Πινορεσινόλη	2.09	8;152	*

Ανάλογα με την ποικιλία προέλευσης του ελαιολάδου, το ποσοστό σωστής ταξινόμησης έφιασε στο 84%, όπως φαίνεται στον πίνακα 3.2.13. Είναι αξιοσημείωτο ότι η σωστή ταξινόμηση των δειγμάτων ελαιολάδου των ποικιλιών Χαλκιδικής, κουτσουρελιάς και μαυρολιάς έφθασε το 100%, ενώ το χαμηλότερο ποσοστό ταξινόμησης παρατηρήθηκε για τις ποικιλίες αδραμυτινή (67%) και πρασινολιά (67%)

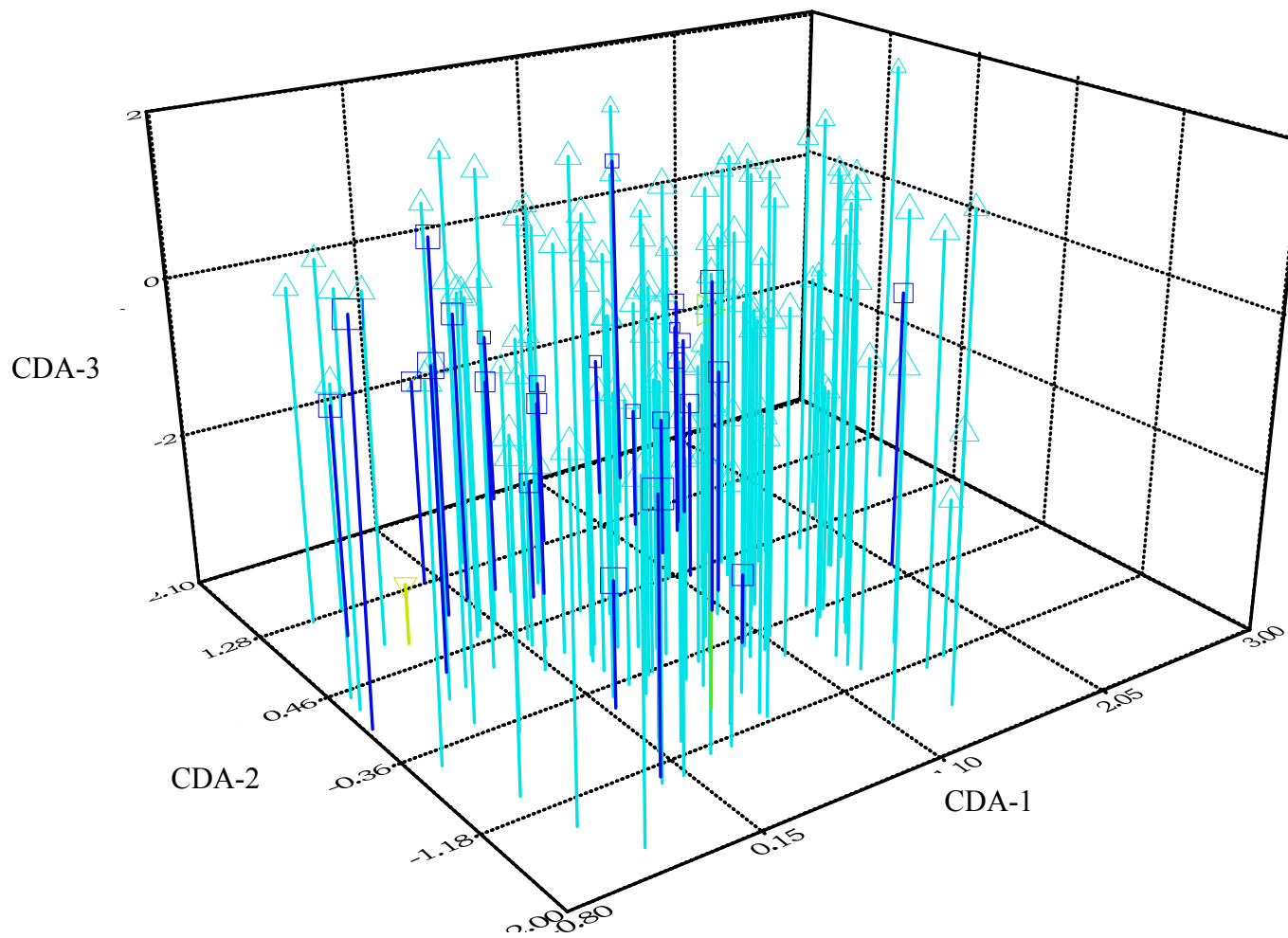
Πίνακας 3.2.13: Πίνακας ταξινόμησης των 173 δειγμάτων ελαιολάδων διαφορετικών ποικιλιών από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων

	αδραμυτινή	Χαλκιδικής	κολοβή	κορωνέικη	κουτσουρελιά	μαυρολιά	Πρασινολιά	Τσουνάτη	%σωστή ταξινόμηση
Αδραμυτινή	4	0	2	0	0	0	0	0	67
Χαλκιδικής	0	3	0	0	0	0	0	0	100
Κολοβή	1	0	8	0	0	0	0	0	89
Κορωνέικη	0	0	0	100	2	0	4	11	85
Κουτσουρολιά	0	0	0	0	2	0	0	0	100
Μαυρολιά	0	0	0	0	0	2	0	0	100
Πρασινολιά	0	1	0	0	0	0	2	0	67
Τσουνάτη	0	0	2	5	0	0	0	24	77
Σύνολο	5	4	12	105	4	2	6	35	84

Στο σχήμα 3.2.6 παρουσιάζεται το τρισδιάστατο διάγραμμα των συναρτήσεων διάκρισης με τη μεγαλύτερη ικανότητα διάκρισης των ποικιλιών. Οι τρεις συναρτήσεις διάκρισης στους τρεις άξονες CDA-1, CDA-2 και CDA-3 περιγράφουν το 80,8% της συνολικής μεταβλητότητας των δεδομένων. Συγκεκριμένα, ο CDA-1 περιγράφει το 52.0%, ο CDA-2 το 18.5% και ο CDA-3 = 10.3%. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα του σχήματος 3.2.6, η βοτανική ταξινόμηση των δειγμάτων ελαιολάδων από 8 ποικιλίες είναι ικανοποιητική. Τα δείγματα της ποικιλίας αδραμυτινή και κολοβή που προέρχονται από τη Λέσβο διαχωρίζονται πολύ καλά από όλα τα υπόλοιπα δείγματα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, αυτές οι ποικιλίες καλλιεργούνται κατά αποκλειστικότητα στο νησί της Λέσβου, επομένως είναι λογικό να διαφέρουν από τα υπόλοιπα. Οι ποικιλίες κορωνέικη και τσουνάτη οι οποίες προέρχονται από τις ίδιες περιοχές της Ελλάδας (Κρήτη, Πελοπόννησος, Ζάκυνθος) βρίσκονται συγκεντρωμένες στην ίδια μεριά των αξόνων. Η περιοχή αυτή, λόγω της μεγάλης συμφόρησης που παρατηρείται, παρουσιάζεται σε μεγένθυση στο σχήμα 3.2.7.



Σχήμα 3.2.6: Διάγραμμα των συναρτήσεων διάκρισης CDA-1, CDA-2 και CDA-3 για τη βοτανική ταξινόμηση 173 εξτρα παρθένων ελαιολάδων. Στην ανάλυση δε λαμβάνεται υπόψη η ελαιοκομική περίοδος.



Σχήμα 3.2.7: Λεπτομέρεια του διαγράμματος 3.2.6. Η αντιστοιχία συμβόλων-ποικιλιών παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2.6

Τα δείγματα ποικιλίας τσουνάτη ταξινομούνται ανάλογα με την περιοχή προέλευσής τους. Αυτά από την Πελοπόννησο βρίσκονται στο θετικό τμήμα του άξονα CDA-1, ενώ εκείνα από την Κρήτη βρίσκονται στο αρνητικό τμήμα του ίδιου άξονα. Τα δείγματα της ποικιλίας κορωνέικη υφίστανται μια παρόμοιου τύπου διαφοροποίηση όσον αφορά τη θέση τους στο διάγραμμα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι τα κρητικά δείγματα κορωνέικης βρίσκονται στο θετικό τμήμα του άξονα CDA-1, ενώ εκείνα από την Πελοπόννησο βρίσκονται στο αρνητικό τμήμα του άξονα αυτού. Τα δείγματα κορωνέικης της Ζακύνθου βρίσκονται επίσης στο αρνητικό τμήμα του άξονα CDA-1 αλλά είναι περισσότερο απομακρυσμένα από τα κρητικά ελαιόλαδα, σε σχέση με αυτά της Πελοποννήσου. Ακόμη, τα δείγματα μαυρολιά συγκεντρώνονται στο θετικό τμήμα του άξονα CDA-2, ενώ εκείνα που προήλθαν από πρασινολιά στο θετικό τμήμα του CDA-1. Τα ελαιόλαδα ποικιλίας κουτσορελιά βρίσκονται στο θετικό τμήμα του CDA-1 και CDA-2, ανάλογα με την τοποθεσία από την οποία προήλθαν. Γενικά, ποικιλίες που προέρχονται από την ίδια περιοχή συγκεντρώνονται στην ίδια μεριά του διαγράμματος και υφίστανται επιπλέον ομαδοποίηση ανάλογα με την ποικιλία ελιάς από την οποία προήλθαν. Αυτό μαρτυρά για μια ακόμη φορά την επίδραση της γεωγραφικής τοποθεσίας στη διάκριση των ελαιολάδων, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως στη γεωγραφική ταξινόμηση των δειγμάτων κορωνέικης.

Όταν στην ανάλυση διακριτότητας συμπεριλήφθηκε η ελαιοκομική περίοδος, τα αποτελέσματα βελτιώθηκαν. Το ποσοστό σωστής ταξινόμησης έφθασε το 80%. Αυτό φαίνεται στον πίνακα 3.2.14 όπου παρουσιάζεται η σωστή ταξινόμηση κάθε δείγματος από συγκεκριμένη ποικιλία, περιοχή και ελαιοκομική περίοδο. Τα δείγματα ταξινομήθηκαν ανάλογα με την ποικιλία, την γεωγραφική προέλευση και το χρόνο εξαγωγής του ελαιολάδου. Έτσι δημιουργήθηκαν 33 ομάδες (πίνακας 3.2.14). Λόγω του ογκώδους ονόματος της κάθε ομάδας, έγινε αρίθμηση η οποία χρησιμοποιήθηκε στις στήλες του πίνακα. Παρατηρείται ότι 16 από τις 33 ομάδες που δημιουργήθηκαν (σχεδόν οι μισές δηλαδή) παρουσίασαν ποσοστό σωστής ταξινόμησης 100%. Είναι φανερά αξιοσημείωτη η βελτίωση των αποτελεσμάτων όταν στην ανάλυση διακριτότητας συμπεριλαμβάνεται η ελαιοκομική περίοδος. Να αναφέρουμε ότι η τιμή του συνολικού Wilk's λ είναι πολύ μικρή σε σχέση με τις προηγούμενες αναλύσεις CDA (0.00012).

Πίνακας 2.3.14: Πίνακας ταξινόμησης 173 δειγμάτων έξτρα παρθένου ελαιολάδου διαφορετικών ποικιλιών από 9 τοποθεσίες της Ελλάδας, 4 ελαιοκομικών περιόδων

Αρ. Ομάδας	Όνομα ομάδας	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	Αδραυτινή (Λέσβος, 2005-2006)	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	Κολοβή (Λέσβος, 2005-2006)	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	Κολοβή (Λέσβος, 2004-2005)	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	Αδραυτινή (Λέσβος, 2004-2005)	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	Κολοβή (Λέσβος, 2002-2003)	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	Κορωνέικη (Ζάκυνθος, 2005-2006)	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	2	0	0	0
7	Κορωνέικη (Ζάκυνθος, 2004-2005)	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
8	Κορωνέικη (Μεσσηνία, 2005-2006)	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
9	Κορωνέικη (Λακωνία, 2004-2005)	0	0	0	0	0	1	1	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	Κορωνέικη (Λακωνία, 2003-2004)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	Κορωνέικη (Λακωνία, 2002-2003)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	Τσουνάτη (Λακωνία, 2005-2006)	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0
13	Τσουνάτη (Λακωνία, 2003-2004)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	0	0	0	0
14	Τσουνάτη (Λακωνία, 2002-2003)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	4	0	0	0	0	0	0
15	Μαυρολιά (Μεσσηνία, 2005-2006)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0
16	Κουτσορελιά (Λακωνία, 2003-2004)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0
17	Κορωνέικη (Μεσσηνία, 2005-2006)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12	0	0	0
18	Κορωνέικη (Μεσσηνία, 2004-2005)	0	0	0	0	0	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	1	10	0	0
19	Κορωνέικη (Μεσσηνία, 2003-2004)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0
20	Χαλκιδικής (Χαλκιδική, 2005-2006)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
21	Πρασινολιά (Χαλκιδική, 2005-2006)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
22	Κορωνέικη (Ηράκλειο, 2004-2005)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
23	Κορωνέικη (Ηράκλειο, 2003-2004)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
24	Κορωνέικη (Ηράκλειο, 2002-2003)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25	Τσουνάτη (Ηράκλειο, 2002-2003)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
26	Κορωνέικη (Χανιά, 2005-2006)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
27	Κορωνέικη (Χανιά, 2003-2004)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

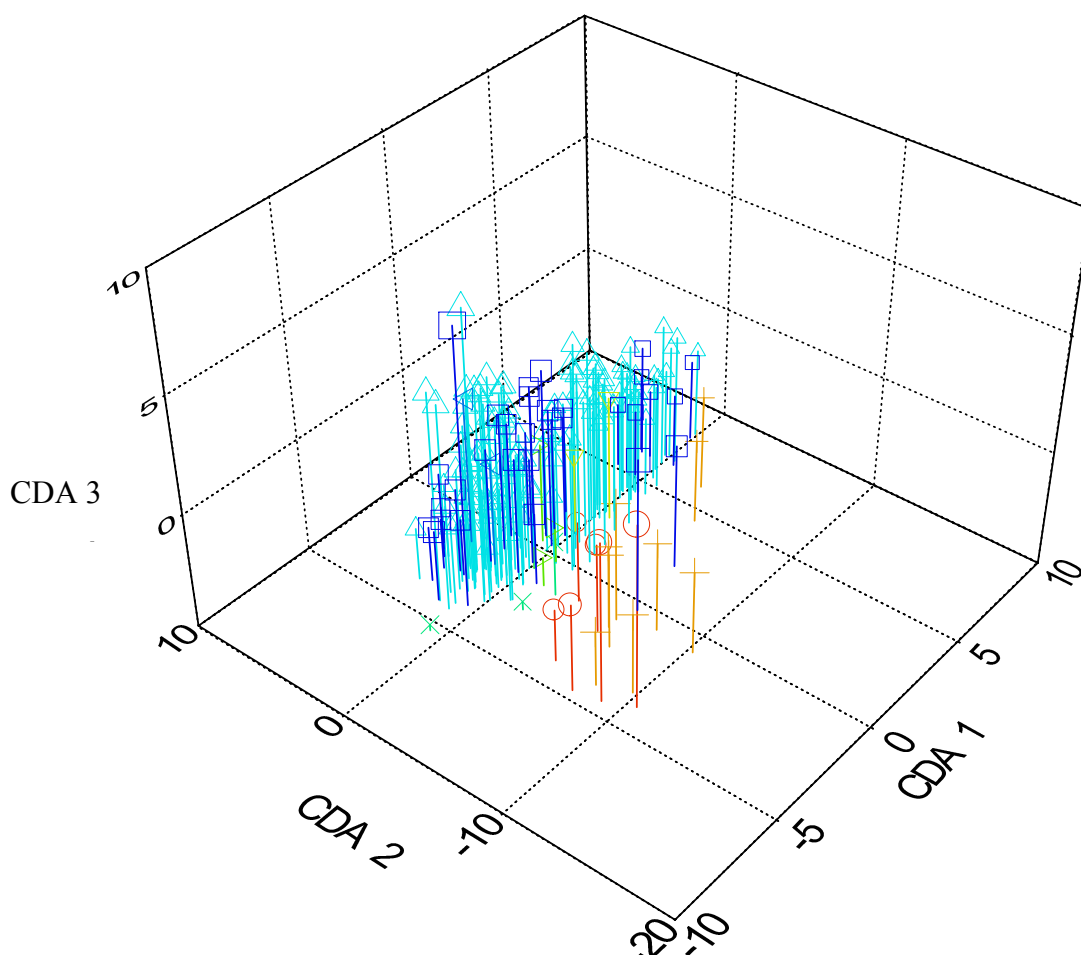
28	Κορωνέικη (Χανιά, 2002-2003)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
29	Τσουνάτη (Χανιά, 2004-2005)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	
30	Τσουνάτη (Χανιά, 2002-2003)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
31	Κορωνέικη (Ηράκλειο, 2005-2006)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
32	Τσουνάτη (Ρέθυμνο, 2004-2005)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
33	Κορωνέικη (Σητεία, 2002-2003)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	Σύνολο	2	2	6	2	2	10	8	1	5	4	3	9	10	4	2	2	15	11	8	3

Πίνακας 2.3.14 (Συνέχεια)

Αρ. Ομάδας	Όνομα ομάδας	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	% σωστή ταξινόμηση
1	Αδρανυτινή (Λέσβος, 2005-2006)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	50
2	Κολοβή (Λέσβος, 2005-2006)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
3	Κολοβή (Λέσβος, 2004-2005)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
4	Αδραμυτινή (Λέσβος, 2004-2005)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
5	Κολοβή (Λέσβος, 2002-2003)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
6	Κορωνέικη (Ζάκυνθος, 2005-2006)	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	62
7	Κορωνέικη (Ζάκυνθος, 2004-2005)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	86
8	Κορωνέικη (Μεσσηνία, 2005-2006)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50
9	Κορωνέικη (Λακωνία, 2004-2005)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	60
10	Κορωνέικη (Λακωνία, 2003-2004)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
11	Κορωνέικη (Λακωνία, 2002-2003)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
12	Τσουνάτη (Λακωνία, 2005-2006)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	86
13	Τσουνάτη (Λακωνία, 2003-2004)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
14	Τσουνάτη (Λακωνία, 2002-2003)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	80
15	Μαυρολιά (Μεσσηνία, 2005-2006)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
16	Κουτσορελιά (Λακωνία, 2003-2004)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
17	Κορωνέικη (Μεσσηνία, 2005-2006)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	92
18	Κορωνέικη (Μεσσηνία, 2004-2005)	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	63
19	Κορωνέικη (Μεσσηνία, 2003-2004)	0	0	1	0	0	0	2	0	0	0	0	0	1	67

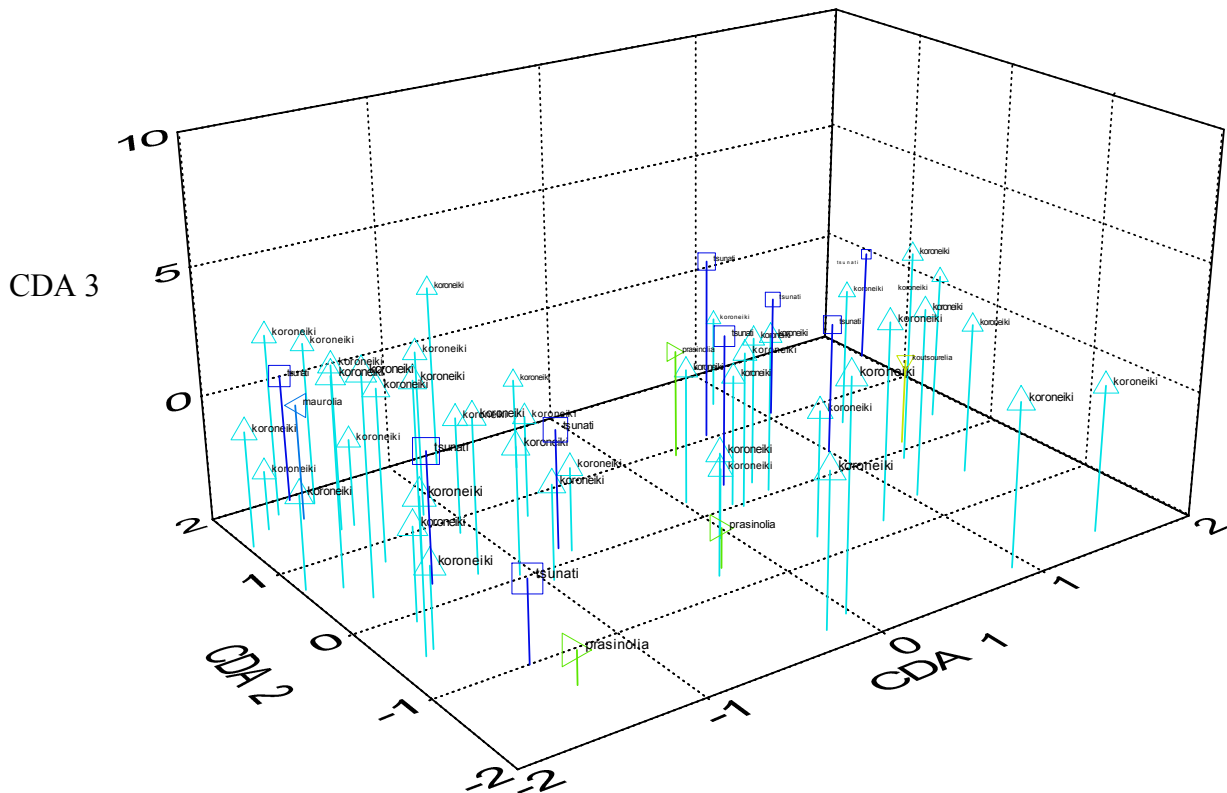
20	Χαλκιδικής (Χαλκιδική, 2005-2006)	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	67
21	Πρασινολιά (Χαλκιδική, 2005-2006)	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	33
22	Κορωνέικη (Ηράκλειο, 2004-2005)	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
23	Κορωνέικη (Ηράκλειο, 2003-2004)	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
24	Κορωνέικη (Ηράκλειο, 2002-2003)	0	0	0	11	0	0	0	0	0	0	0	0	1	79
25	Τσουνάτη (Ηράκλειο, 2002-2003)	0	1	0	0	2	0	0	0	1	0	0	0	0	50
26	Κορωνέικη (Χανιά, 2005-2006)	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	83
27	Κορωνέικη (Χανιά, 2003-2004)	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	100
28	Κορωνέικη (Χανιά, 2002-2003)	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	1	80
29	Τσουνάτη (Χανιά, 2004-2005)	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	80
30	Τσουνάτη (Χανιά, 2002-2003)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	100
31	Κορωνέικη (Ηράκλειο, 2005-2006)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	100
32	Τσουνάτη (Ρέθυμνο, 2004-2005)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	100
33	Κορωνέικη (Σητεία, 2002-2003)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	100
	Σύνολο	2	3	4	11	2	8	6	4	6	2	5	2	9	80

Στο σχήμα 3.2.8 παρουσιάζεται το τρισδιάστατο διάγραμμα των συναρτήσεων διάκρισης (ρίζες) με τη μεγαλύτερη ικανότητα διάκρισης των ποικιλιών, ανάλογα με τη χρονιά εξαγωγής του ελαιολάδου. Οι τρεις συναρτήσεις διάκρισης, στους τρεις άξονες (CDA-1, CDA-2 και CDA-3) περιγράφουν το 67,5% της συνολικής μεταβλητότητας των δεδομένων. Συγκεκριμένα, η ρίζα CDA-1 περιγράφει το 32,4%, η CDA 2 το 23,7% και η ρίζα CDA 3 το 11,4%. Όπως μπορούμε να δούμε, τα δείγματα της ποικιλίας κορωνέικη, καθώς και η πλειοψηφία της ποικιλίας τσουνάτη, βρίσκονται στο θετικό τμήμα του άξονα CDA-2. Η ποικιλία αδραμυτινή συγκεντρώνεται στο αρνητικό τμήμα του CDA-1 αλλά και του CDA-2, ενώ παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα που προήλθαν από το νησί της Λέσβου (αδραμυτινή, κολοβή) βρίσκονται συγκεντρωμένα στο αρνητικό τμήμα της ρίζας CDA-2.



Σχήμα 3.2.8: Διάγραμμα των συναρτήσεων διάκρισης CDA-1, CDA-2 και CDA-3 για τη βοτανική ταξινόμηση 173 έξτρα παρθένων ελαιολάδων. Στην ανάλυση λαμβάνεται υπόψη η ελαιοκομική περίοδος (τα σύμβολα είναι τα ίδια με εκείνα του σχήματος 3.2.6)

Λόγω της μεγάλης συμφόρησης του παραπάνω διαγράμματος (σχήμα 3.2.8), η περιοχή από -2 έως 2 (των αξόνων CDA-1 και CDA-2) παρουσιάζεται σε μεγένθυση στο σχήμα 3.2.9. Παρατηρείται η δημιουργία δυο ομάδων (η μια στο θετικό και η άλλη στο αρνητικό τμήμα του άξονα CDA-1), των ποικιλιών κορωνέικη, τσουνάτη και πρασινολιά, η οποία οφείλεται στην τοποθεσία προέλευσης και την ελαιοκομική περίοδο του εκάστοτε δείγματος.



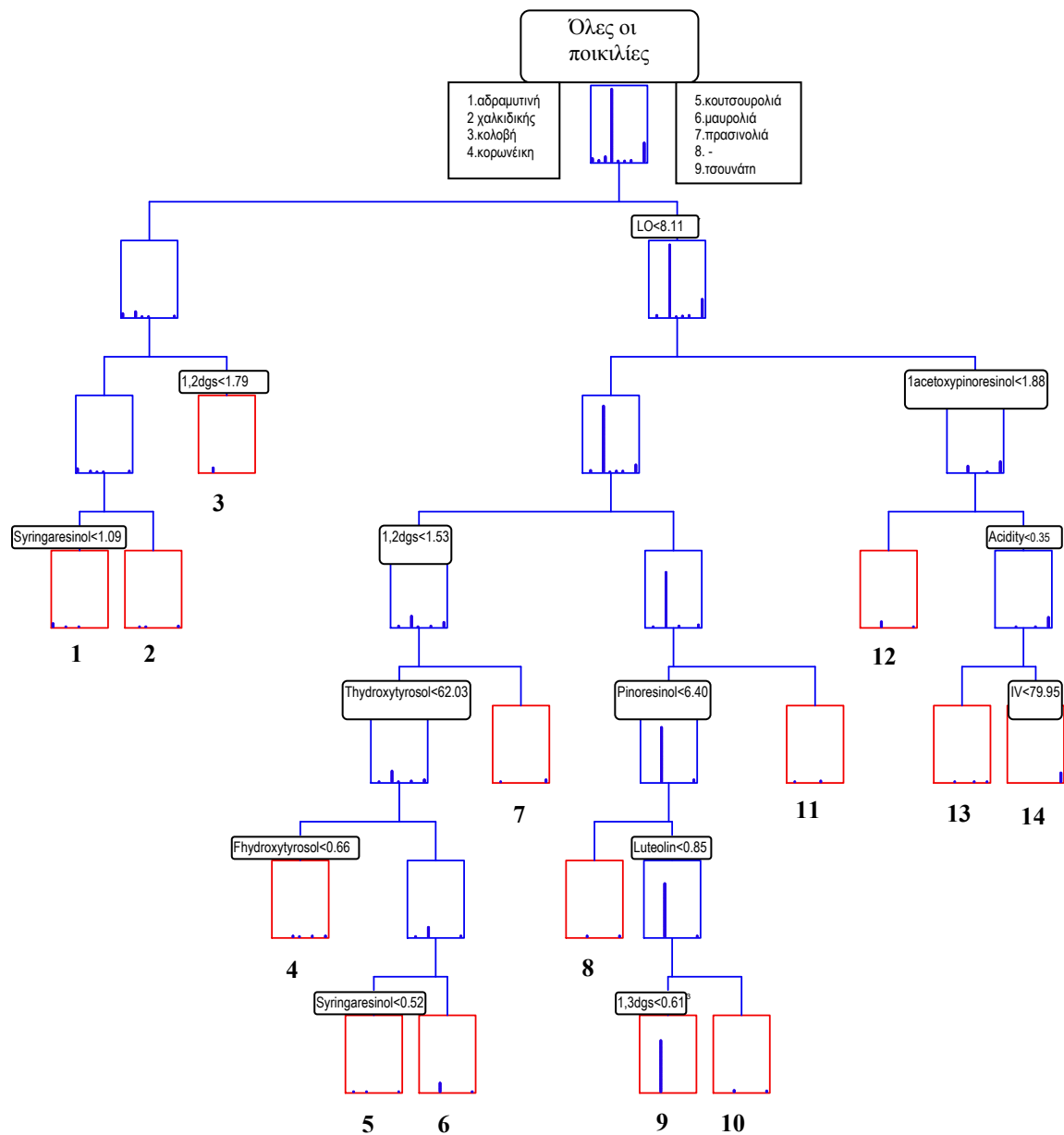
Σχήμα 3.2.9: Λεπτομέρεια του διαγράμματος 3.2.8. Η αντιστοιχία συμβόλων-ποικιλιών παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2.6

Όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο της γεωγραφικής ταξινόμησης, έτσι και στην περίπτωση της βοτανικής ταξινόμησης χρειαζόμαστε ένα στατιστικό μοντέλο για την ταυτοποίηση αγνώστων δειγμάτων. Ένα τέτοιο μοντέλο παρέχει το δέντρο ταξινόμησης. Με τα δεδομένα των πινάκων 3.2.2., 3.2.4 και 3.2.6 κατασκευάστηκε ένα τέτοιο ΔΤ. Στον πίνακα 3.2.13 παρουσιάζονται οι μεταβλητές, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του ΔΤ. Η τελευταία στήλη του πίνακα περιγράφει την % βελτίωση της ταξινόμησης όταν στην ανάλυση συμπεριληφθεί η αντίστοιχη μεταβλητή. Η μείωση του σφάλματος ταξινόμησης κάθε φορά που συμμετέχει στην ταξινόμηση μια νέα μεταβλητή είναι συνολικά 0,70%. Να σημειωθεί ότι η αρχική θράυση βασίζεται σε κανόνα θράυσης, στον οποίο συμμετέχει το ελαϊκό οξύ. Επίσης, ενδέχεται κάποιες μεταβλητές να εμφανίζονται περισσότερες από μια φορές στους διάφορους κανόνες θράυσης.

Πίνακας 3.2.13: Ενώσεις που συμμετέχουν στην κατασκευή του δέντρου ταξινόμησης (βοτανική προέλευση).

Αρ. Θράυσης	Μεταβλητή	Αναλογική Μείωση του Σφάλματος ταξινόμησης	%Βελτίωση ταξινόμησης
1	Ελαϊκό οξύ	0.16	0.16
2	1,2-Διακυλογλυκερόλη	0.21	0.05
3	1-ακετοξυπινορεσινόλη	0.34	0.13
4	Οξύτητα	0.44	0.10
5	Αριθμός Ιωδίου	0.46	0.02
6	Συριγκαρεσινόλη	0.49	0.03
7	1,2-Διακυλογλυκερόλη	0.53	0.05
8	Πινορεσινόλη	0.58	0.05
9	Λουτεολίνη	0.60	0.02
10	1,3-Διακυλογλυκερόλη	0.62	0.02
11	Συνολική Υδροξυτυροσόλη	0.66	0.05
12	Ελεύθερη Υδροξυτυροσόλη	0.69	0.03
13	Συριγκαρεσινόλη	0.70	0.02

Στο σχήμα 3.2.9 παρουσιάζεται το δέντρο ταξινόμησης για τη βοτανική ταξινόμηση. Πρόκειται για ένα αρκετά πολύπλοκο ΔΤ, σε μικρότερο όμως βαθμό από το προηγούμενο ΔΤ, το οποίο δημιουργήθηκε κατά τη γεωγραφική ταξινόμηση των ελαιολάδων που προήλθαν μόνο από ποικιλία κορωνέικη.



Σχήμα 3.2.9: ΔΤ για τη βοτανική ταξινόμηση 173 δειγμάτων εξτρα παρθένων ελαιολάδων από 8 ποικιλίες

Η «ρίζα» του δέντρου περιέχει όλα τα δείγματα με μορφή ράβδων. Κάθε ράβδος αντιστοιχεί σε μια ποικιλία. Το όνομα της κάθε ποικιλίας δίνεται στα πλαίσια που βρίσκονται δεξιά και αριστερά από τη «ρίζα» του δεντροδιαγράμματος. Η αρίθμηση της κάθε ποικιλίας αντιστοιχεί σε μία ράβδο (ξεκινώντας από τα αριστερά προς τα δεξιά), δηλαδή η ποικιλία αδραμυτινή (με αριθμό 1) αντιστοιχεί στη πρώτη

ράβδο του αρχικού κόμβου (ρίζα). Το ύψος της κάθε ράβδου είναι ανάλογο του αριθμού των δειγμάτων που συμπεριλαμβάνονται στην ανάλυση. Υπάρχουν 14 τελικοί κόμβοι, κάποιοι από τους οποίους περιέχουν μόνο μια ποικιλία ελαιοκάρπου. Υπάρχουν «φύλλα» που αντιστοιχούν καθαρά και μόνο σε μια ποικιλία (3=Κολοβή, 9=Κορωνέικη, 14=Τσουνάτη) αλλά και φύλλα που αντιστοιχούν σε περισσότερες από μια ποικιλίες . Στην περίπτωση αυτή λαμβάνεται υπόψη μόνο η ποικιλία που κυριαρχεί (1=κυριαρχεί η Αδραμυτινή, 4, 6, 10, 12= κυριαρχεί η Κορωνέικη, 7= κυριαρχεί η Τσουνάτη, 8= κυριαρχεί η Μαυρολιά). Ακόμη υπάρχουν και κόμβοι με περισσότερες από μια ποικιλίες σε σημαντικό αριθμό, και οι δυο, ενώ δεν υπάρχουν κόμβοι οι οποίοι να περιέχουν όλα τα δείγματα μιας ποικιλίας. Και στην περίπτωση αυτή, όπως και στην προηγούμενη (γεωγραφική ταξινόμηση), κάποιο άγνωστο δείγμα ελαιολάδου θα μπορούσε να ταξινομηθεί σε κάποιο φύλλο και σε συνδυασμό με την ανάλυση διακρίσιμότητας να εξαχθούν συμπεράσματα για την προέλευση της ποικιλίας ελιάς.

3.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε ποσοτικός προσδιορισμός των φαινολικών ενώσεων, που υπάρχουν στο έξτρα παρθένο ελαιόλαδο, με τη χρήση της φασματοσκοπίας ^{31}P NMR. Ακόμη με τη φασματοσκοπία ^{31}P NMR προσδιορίστηκαν ποσοτικά τα ήσσονα συστατικά διγλυκερίδια, οξύτητα και ολικές ελεύθερες στερόλες, ενώ η κατανομή των λιπαρών οξέων και ο αριθμός ιωδίου προσδιορίστηκαν με τη φασματοσκοπία ^1H NMR.

Σε πρώτο στάδιο, αναλύθηκαν 131 δείγματα έξτρα παρθένων ελαιολάδων τα οποία προήλθαν από την πιο διαδεδομένη ποικιλία στην Ελλάδα (κορωνέικη) και από διάφορες περιοχές την Κρήτης (Χανιά, Ηράκλειο, Σητεία), της Πελοποννήσου (Λακωνία, Μεσσηνία) και της Ζακύνθου. Συνολικά 74 δείγματα προήλθαν από την Κρήτη (15 δείγματα από Σητεία, 34 από Ηράκλειο και 25 δείγματα από Χανιά), 38 δείγματα ήταν από την Πελοπόννησο (29 από τη Μεσσηνία και 9 από την Λακωνία) και τέλος από το νησί της Ζακύνθου προήλθαν 19 δείγματα. Η εξαγωγή των ελαιολάδων έγινε σε 5 ελαιοκομικές περιόδους (38 δείγματα ήταν της περιόδου 2001-2002, 26 ήταν της περιόδου 2002-2003, 17 της περιόδου 2003-2004, 13 δείγματα συλλέχθηκαν την περίοδο 2004-2005, ενώ 37 δείγματα ήταν ελαιοκομικής περιόδου 2005-2006).

Έπειτα αναλύθηκαν 173 δείγματα έξτρα παρθένου ελαιολάδου από διαφορετικές ποικιλίες και περιοχές της Ελλάδας. Τα ελαιόλαδα που εξετάσαμε εξήχθησαν από ποικιλία κορωνέικη (117 δείγματα), τσουνάτη (31 δείγματα), αδραμυτινή (6 δείγματα), κολοβή (9 δείγματα), πρασινολιά (3 δείγματα), τοπική Χαλκιδικής (3 δείγματα), μαυρολιά (2 δείγματα) και κουτσουρελιά (2 δείγματα). Από την Κρήτη προήλθαν 55 δείγματα (6 από τη Σητεία, 26 από το Ηράκλειο, 1 από το Ρέθυμνο και 22 από τα Χανιά), 77 δείγματα προήλθαν από την Πελοπόννησο (44 από τη Λακωνία και 33 από τη Μεσσηνία), 6 δείγματα από η Μακεδονία, 15 από το νησί της Λέσβου και 20 από τη Ζάκυνθο. Τα ελαιόλαδα εξήχθησαν σε τέσσερις ελαιοκομικές περιόδους. Συγκεκριμένα 39 δείγματα ήταν ελαιοκομικής περιόδου 2002-2003, 33 δείγματα της περιόδου 2003-2004, 44 δείγματα της περιόδου 2004-2005, ενώ 57 δείγματα συλλέχθηκαν κατά την ελαιοκομική περίοδο 2005-2006.

Τα αποτελέσματα των προαναφερθέντων αναλύσεων χρησιμοποιήθηκαν ως μεταβλητές για στατιστική ανάλυση με την προοπτική γεωγραφικής και βοτανικής ταξινόμησης. Για τη στατιστική ανάλυση των δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν οι

μέθοδοι της ανάλυσης διακριτότητας και των δέντρων ταξινόμησης. Κατά την ανάλυση διακριτότητας επιλέχθηκαν οι στατιστικά πιο σημαντικές μεταβλητές με βάση τις οποίες επιτεύχθηκε διάκριση των ελαιολάδων με πολύ καλό ποσοστό σωστής ταξινόμησης.

Για τη γεωγραφική ταξινόμηση των 131 δειγμάτων έξτρα παρθένου ελαιολάδου το ποσοστό σωστής ταξινόμησης έφθασε το 87% για τις περιοχές Κρήτη, Πελοπόννησος, Ζάκυνθος, ενώ για τις έξι τοποθεσίες (Χανιά, Ηράκλειο, Σητεία, Λακωνία, Μεσσηνία, Ζάκυνθος) έφθασε το 74%. Όταν η ελαιοκομική περίοδος συμπεριλήφθηκε στην ανάλυση το ποσοστό σωστής ταξινόμησης ήταν 92%. Η διάκριση των 173 δειγμάτων ελαιολάδου από διαφορετικές ποικιλίες και περιοχές της Ελλάδας ήταν ικανοποιητική λαμβάνοντας ποσοστό σωστής ταξινόμησης 77% για τις περιοχές Κρήτη, Πελοπόννησος, Ζάκυνθος, Λέσβος, Μακεδονία, 75% για τις εννέα τοποθεσίες (Χανιά, Ρέθυμνο, Ηράκλειο, Σητεία, Λακωνία, Μεσσηνία, Λέσβος, Ζάκυνθος, Χαλκιδική) και 84% για τις 8 διαφορετικές ποικιλίες, ενώ όταν χρησιμοποιήθηκε η ελαιοκομική περίοδος στην ανάλυση, το ποσοστό σωστής ταξινόμησης ήταν 80%. Τα πράγματα δεν ήταν εξίσου ικανοποιητικά με τη χρήση ΔΤ. Αν και δημιουργήθηκαν κόμβοι που περιείχαν δείγματα μόνο από μια περιοχή (γεωγραφική ταξινόμηση) ή μόνο από μια ποικιλία (βοτανική ταξινόμηση), η διάκριση των δειγμάτων ελαιολάδου δεν ήταν τόσο ικανοποιητική όσο με εκείνη που επιτεύχθηκε από εφαρμογή της ανάλυσης διακριτότητας. Ο συνδυασμός, όμως, των δυο μεθόδων οδήγησε στην επιτυχή ταξινόμηση των δειγμάτων.

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στην εργασία αυτή η γεωγραφική και βοτανική ταξινόμηση εξαιρετικά παρθένων ελαιολάδων είναι μια διαδικασία πραγματοποιήσιμη, αρκεί να ληφθούν υπόψη οι στατιστικά σημαντικές μεταβλητές και να γίνει η κατάλληλη επεξεργασία των δεδομένων. Κάθε περιοχή έχει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά τα οποία γίνονται αντιληπτά από την ομοιομορφία των ληφθέντων αποτελεσμάτων. Το ίδιο ισχύει και για την ποικιλία του ελαιοκάρπου από την οποία προέρχεται το εκάστοτε ελαιόλαδο. Παρ'όλα αυτά υπάρχουν και κάποιες αδυναμίες στη συγκεκριμένη ανάλυση. Οι μεγάλες αποκλίσεις στις τιμές των αποτελεσμάτων (κυρίως των πολυφαινολών) λόγω της μεγάλης διασποράς των συγκεντρώσεων της εκάστοτε παραμέτρου καθιστούν δύσκολη την ταξινόμηση των δειγμάτων. Η τιμή μιας μεταβλητής εξαρτάται από πολλούς παράγοντες που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 1. Προσπαθώντας λοιπόν να υπάρχει ομοιογένεια στους εξωτερικούς παράγοντες, ίσως επιτευχθεί ομοιογένεια και στα αποτελέσματα και άρα

ευκολότερη διάκριση ελαιολάδων από διαφορετικές περιοχές και ποικιλίες. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας είναι πολύ χρήσιμα καθώς μπορούν να λειτουργήσουν σαν «μοντέλο» για τον προσδιορισμό της γεωγραφικής προέλευσης ή της ποικιλίας ελιάς αγνώστων δειγμάτων ελαιολάδων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Μπαλατσούρα, Γ. Δ. Σύγχρονη Ελαιοκομία, “Το Ελαιόλαδο”, Τόμος Δεύτερος, Εκδόσεις Αφού Φραγκούδη Ο. Ε., Αθήνα 1997
2. Κυριτσάκης, Α., “Το Ελαιόλαδο”, Αγροτικές Συνεταιριστικές Εκδόσεις Α. Ε., Θεσσαλονίκη 1998
3. TDC OLIVE, *Η Εγλυκλοπαίδεια της Ελιάς*, Διατροφικά Χαρακτηριστικά του Ελαιολάδο και της Βρώσιμης Ελιάς.
4. Κυριτσάκης, Α, “Ελαιόλαδο Συμβατικό & Βιολογικό, Βρώσιμη ελιά-πάστα ελιάς”, Τέταρτη έκδοση, Θεσσαλονίκη 2007
5. Christophoridou, S.; Dais, P.; Tseng, L.; Spraul, M. Separation and Identification of Phenolic Compounds in Olive Oil by Coupling High-Performance Liquid Chromatography with Postcolumn Solid-Phase Extraction to Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (LC-SPE-NMR). *J. Agric. Food Chem.* **2005**, 53, 4667-4679.
6. Papadopoulos, G.; Boskou, D. Antioxidant effect of natural phenols in olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1991**, 68, 669-671.
7. Visioli, F.; Bellomo, G.; Galli, C. Free Radical-Scavenging Properties of Olive Oil Polyphenols. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **1998**, 247, 60-64.
8. Brenes, M.; Hidalgo, F. J.; García, A.; Rios, J. J.; García, P.; Zamora, R.; Garrido, A. Pinoresinol and 1-Acetoxypinoresinol, Two New Phenolic Compounds Identified in Olive Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, 77, 715-720.
9. Owen, R. W.; Mier, W.; Giacosa, A.; Hull, W. E.; Spiegelhalder, B.; Bartsch, H. Identification of Lignans as Major Components in the Phenolic Fraction of Olive oil. *Clinical Chemistry*, **2000**, 46, 976-988.
10. Ciafardini, G.; Zullo, B. A. microbiological activity in stored olive oil. *Int. J. Food Microb.*, **2002**, 75, 111-118.
11. Marsilio, V.; Barbara, L. Characterization of an oleuropein degrading strain of *Lactoabacillus plantarum*. Combined effects of compounds present in olive fermenting brines (phenols, glucose and NaCl) on bacterial activity. *J. Sci. Food Agric.*, **1998**, 76, 520-524.
12. Monteleone, E.; Caporale, G.; Carlucci, A.; Pagliarini, E. Optimization of extra virgin olive oil quality. *J. Sci. Food Agric.*, **1998**, 77, 31-37.

13. Aparicio, R.; Roda, L.; Albi, M.; Gutierrez, F. Effect of various compounds on virgin olive oil stability measured by Rancimat. *J. Agric. Food Chem.*, **1999**, 47, 4150-4155.
14. Papadopoulos, G.; Tsimidou, M.; Boskou, D. Stability of Virgin Olive Oil, Assessment of Natural Antioxidants and Other Related Factors. *Dev. Food Sci.*, **1993**, 32, 321-326.
15. Psomiadou, E.; Tsimidou, M. Stability of virgin olive oil. 1. Autooxidation studies. *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, 50, 716-721.
16. Psomiadou, E.; Tsimidou, M. Stability of virgin olive oil. 2. Photo-oxidation studies. *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, 50, 722-727.
17. Tuck, K. L.; Hayball, P. J. Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects. *Journal of Nutritional Biochemistry*, **2002**, 13, 636-644.
18. Ferrara, L. A.; Raimondi, A. S.; D'Episcopo L.; Guida, L.; Russo, A. D.; Marotta, T. Olive oil and reduced need for antihypertensive medications. *Archives of Internal Medicine*, **2000**, 160, 837-842.
19. Das, N. P.; Ramanathan, L. Studies on flavonoids and related compounds as antioxidants in food. *Lipid-Soluble Antioxidants: Biochemistry and Clinical Applications*; A.S.H. Ong. And L. Packer (eds), **1992**, Birkhauser Verlag, Basel/Switzerland, p. 295.
20. REPORT ON THE STATUS OF THE OLIVE OIL SECTOR IN GREECE.
21. Tapp, H. S.; Defernez, M.; Kemsley, K. E. FTIR Spectroscopy and Multivariate Analysis Can Distinguish the Geographic Origin of Extra Virgin Olive Oils. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 51, 6110-6115.
22. Sacchi, R.; Mannina, L.; Fiordiponti, P.; Barone, P.; Paolillo, L.; Patumi, M.; Segre, A. Characterization of Italian Extra Virgin Olive Oils Using ¹H-NMR Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, 46, 3947-3951.
23. Rezzi, S.; Axelson, D. E.; Héberger, K.; Reniero, F.; Mariani, C.; Guillou, C. Classification of olive oils using high throughput flow ¹H NMR fingerprinting with principal component analysis, linear discriminant analysis and probabilistic neural networks. *Analytica Chimica Acta*, **2005**, 552, 13-24.
24. Mannina, L.; Patumi, M.; Proietti, N.; Bassi, D.; Segre, A. L. Geographical Characterization of Italian Extra Virgin Olive Oils Using ¹H NMR Spectroscopy, *J. Agric. Food Chem.* **2001**, 49, No 6.

25. Zunin, P.; Boggia, R.; Salvadeo, P.; Evangelisti, F. Geographical traceability of West Liguria extravirgin olive oils by the analysis of volatile terpenoid hydrocarbons. *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1089, 243-249.
26. Downey, G.; McIntyre, P.; Davies, A. N. Geographic Classification of Extra Virgin olive Oils From the Eastern Mediterranean by Chemometric Analysis of Visible and Near-Infrared Spectroscopic Data. *Applied Spectroscopy*, **2003**, 57, 158-163.
27. Brescia, M. A.; Alviti, G.; Liuzzi, V.; Sacco, A. Chemometric Classification of Olive Cultivars Based on Compositional Data of Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2003**, 80, 945-950.
28. Vlahov, G.; Shaw, A.D.; Kell, D. B. Use of ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Distortionless Enhancement by Polarization Transfer Pulse Sequence and Multivariate Analysis to Discriminate Olive Oil Cultivars. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1999**, 76, 1223-1231.
29. Lanteri, S.; Armanino, C.; Perri, E.; Palopoli, A. Study of oils from Calabrian olive cultivars by chemometric methods. *Food Chemistry*, **2002**, 76, 501-507.
30. Mannina, L.; Dugo, G.; Salvo, F.; Cicero, L.; Ansanelli, G.; Calcagni, C.; Segre, A. Study of the Cultivar-Composition Relationship in Sicilian Olive oils by GC, NMR, and Statistical Methods. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 51, 120-127.
31. Bucci, R.; Magrí, A. D.; Magrí, A. L.; Marini, D.; Marini, F. Chemical Authentication of Extra Virgin Olive Oil Varieties by Supervised Chemometric Procedures. *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, 50, 413-418.
32. Zwierzak, A.; Cyclic organophosphorus compounds. I. Synthesis and infrared spectral studies of cyclic hydrogen phosphates and thiophosphites. *Can. J. Chem.*, **1967**, 45, 2501-2512.
33. Montedoro, G. F.; Sevilí, M.; Baldioli, M.; Miniati, E. Simple and Hydrolysable Phenolic Compounds in Virgin Olive Oil. 1. Their Extraction, Separation, and Quantitative and Semiquantitative Evaluation by HPLC., *J. Agric. Food Chem.*, **1992**, 40, 1571-1576.
34. Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων. Κοινοτισμός (ΕΟΚ) αριθ. **2568/91**

35. Spyros, A.; Dais, P. Application of ^{31}P NMR Spectroscopy in Food Analysis. 1. Quantitative Determination of the Mono- and Diglyceride Composition of Olive Oils. *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, 48, 802-805.
36. Sacchi, R.; Addeo, F.; Paolillo, L. ^1H and ^{13}C NMR of Virgin Olive Oil. An overview. *Magn. Reson. Chem*, **1997**, 35, S133-S145.
37. Sacchi, R.; Fontanazza, M. G.; Barone, P.; Fiordiponti, P.; Mannina, L.; Rossi, E.; Segre, A. L. A High-Field ^1H -Nuclear Magnetic Resonance Study of the Minor Components in Virgin Olive Oils. *J. Am. Oil Chem.*, **1996**, 73, 747-758.
38. Vigli, G.; Philippidis, A.; Spyros, A.; Dais, P. Classification of Edible Oils by Employing ^{31}P and ^1H NMR Spectroscopy in Combination with Multivariate Statistical Analysis. A proposal for the Detection of Seed Oil Adulteration in Virgin Olive Oils. *J. Agric. Food Chem.*, **2003**, 51, 5715-5722.
39. Fronimaki, P.; Spyros, A.; Christoforidou, S.; Dais, P. Determination of the Diglyceride Content in Greek Virgin Olive Oils and Some Commercial Olive Oils by Employing ^{31}P NMR Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, 50, 2207-2213.