



ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ & ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ

Πτυχιακή Εργασία

«Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου»

Γεώργιος Λαποκωνσταντάκης

ΑΜ: 2469

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Τσαγκαράκης Κωνσταντίνος (επιβλέπων)

Σπυριδάκη Ασπασία

Νικολάκη Μαρούλα

ΣΗΤΕΙΑ, Φεβρουάριος 2023



HELLENIC MEDITERRANEAN UNIVERSITY
SCHOOL OF HEALTH SCIENCES
DEPARTMENT OF NUTRITION & DIETETICS SCIENCES

THESIS

for the Undergraduate Degree

« Quality and Adulteration of Olive Oil »

«Georgios Lapokonstantakis»

YD: 2469

Three-member Examination Committee

Tsagkarakis Konstantinos (supervisor)

Spyridaki Aspasia

Nikolaki Maroula

SITIA February 2023

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν. 1599/1986 και τα άρθρα 2,4,6 παρ. 3 του Ν. 1256/1982, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής εργασίας και δεν προσβάλλει κάθε μορφής πνευματικά δικαιώματα τρίτων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον.

Αποδέχομαι ότι η Βιβλιοθήκη μπορεί, χωρίς να αλλάξει το περιεχόμενο της εργασίας μου, να τη διαθέσει σε ηλεκτρονική μορφή μέσα από την ψηφιακή Βιβλιοθήκη της, να την αντιγράψει σε οποιοδήποτε μέσο ή/και σε οποιοδήποτε μορφότυπο, καθώς και να κρατά περισσότερα από ένα αντίγραφα για λόγους συντήρησης και ασφάλειας.

«Ευχαριστίες ή Αφιέρωση»

Αφιερώνω την εργασία αυτή στην μεγάλη κόρη μου Εμμανουέλα που με ακολουθεί στα μονοπάτια της επιστήμης.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να καταγραφούν στοιχεία για τη διαδικασία παραγωγής του ελαιολάδου, την ποιότητα και τη νοθεία του. Θα γίνει προσπάθεια να παρουσιαστούν τα κριτήρια και οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ποιότητας και της νοθείας του. Κρίνεται επίσης σκόπιμο να αναλυθούν οι βασικές αρχές και η οργανολογία των κύριων ενόργανων αναλυτικών μεθόδων που εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό των παραπάνω παραμέτρων.

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται μια σύντομη ιστορική αναδρομή για το ελαιόδεντρο καθώς και η διατροφική αξία του ελαιολάδου.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στάδια επεξεργασίας του ελαιόκαρπου στο ελαιουργείο.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται συνοπτικά οι διαδικασίες παραγωγής του παρθένου ελαιολάδου και πυρηνέλαιου καθώς και διαδικασίες βιομηχανικής επεξεργασίας του ελαιολάδου.

Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφεται η χημική σύσταση του ελαιολάδου. Επίσης αναφέρονται τα συστατικά που συμβάλλουν στη διαμόρφωση του αρώματος και της γεύσης του.

Στο πέμπτο κεφάλαιο περιγράφονται τα κριτήρια ποιότητας καθώς και οι κατηγορίες ελαιολάδου σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε./Ε.Σ.) και το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (Δ.Σ.Ε./Ι.Ο.Σ.).

Στο έκτο κεφάλαιο περιγράφεται ο έλεγχος της νοθείας του ελαιόλαδου. Συγκεκριμένα αναλύονται οι βασικές αρχές των μεθόδων για τον έλεγχο γνησιότητάς του, που περιλαμβάνονται στα διεθνή πρότυπα.

Στο έβδομο κεφάλαιο αναλύεται το διάγραμμα αποφάσεων που υπάρχει στον κανονισμό 2568/91 της Ε.Ε, για την εξακρίβωση της συμφωνίας ενός δείγματος ελαιολάδου με τη δηλωθείσα κατηγορία.

Στο όγδοο κεφάλαιο αναλύονται οι βασικές αρχές των ενόργανων μεθόδων ανάλυσης οι οποίες εφαρμόζονται στον έλεγχο ποιότητας και νοθείας του ελαιολάδου.

Λέξεις – Κλειδιά

ελαιόλαδο, χημική σύσταση, κριτήρια ποιότητας ελαιολάδου, νοθεία ελαιολάδου, ενόργανες μέθοδοι ανάλυσης.

Abstract

The purpose of this diploma thesis is to create a handbook which will record the process of the production, quality and adulteration of olive oil. The criteria and the parameters used to determine its quality and adulteration will be presented below. It is also necessary to analyze the basic principles and the instrumentation of the main instrumental analytical methods used to determine the above parameters in this handbook.

Olive oil is a traditional product of significant economic and nutritional value. Unfortunately, as far as we know, there is no integrated teaching approach to the secondary curriculum that deals with the teaching of the quality and adulteration of olive oil. This manual aims not only to fill this gap, but also to help upgrade the chemistry course, since this teaching approach introduces elements of both food chemistry and analytical chemistry.

The first chapter presents a brief historical overview of the olive tree as well as the nutritional value of olive oil.

In the second chapter, reference is made to the olive oil processing stages.

In the third chapter the processes of production of virgin olive oil and olive-pomace oil as well as processes for the industrial processing of olive oil are briefly described. The fourth chapter describes the chemical composition of olive oil. Moreover it refers to the ingredients that help to shape the flavor and taste.

The fifth chapter describes the quality criteria as well as the olive oil categories according to the European Union (E.C.) and the International Olive Council (I.O.C.).

The sixth chapter describes the control of the adulteration of olive oil. In particular, the basic principles of the methods for authenticity testing of olive oil included in international standards are analyzed.

The seventh chapter analyzes the decision-making scheme in EU Regulation 2568/91 to verify the agreement of a sample of olive oil with the declared category.

In the eighth chapter we analyze the basic principles of instrumental analysis methods applied to the control of the quality and adulteration of olive oil.

Keywords

olive oil, chemical composition, olive oil quality criteria, adulteration control, instrumental chemical analysis, didactic approach.

Περιεχόμενα

Περίληψη	11
Abstract.....	13
Περιεχόμενα	15
Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων	20
Κατάλογος Πινάκων	20
Συνομογραφίες & Ακρωνύμια	21
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	22
1.1Καταγωγή και εξάπλωση του ελαιόδεντρου.....	22
1.2Το ελαιόδεντρο στην αρχαία Ελλάδα.	24
1.3Το ελαιόδεντρο και οι αρχαιοελληνικοί μύθοι.....	26
1.4Ο ελαιόκαρπος.....	27
1.5Διατροφική αξία του ελαιολάδου.....	28
1.5.1Ευεργετικές ιδιότητες του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου.....	29
Επιπλέον ευεργετικές ιδιότητες:	31
1.5.2Ισχυρισμοί διατροφής και υγείας.....	31
2Στάδια επεξεργασίας του ελαιόκαρπου στο ελαιουργείο.	32
2.1Παραλαβή του καρπού.....	32
2.2Αποφύλλωση, απομάκρυνση ξένων υλών και πλύσιμο.	32
2.3Σπάσιμο-άλεση ελαιόκαρπου.....	33
2.4Μάλαξη.....	33
2.5Διαχωρισμός του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη.	34
2.5.1Κλασική μέθοδος.....	34
2.5.2Φυγοκεντρικά συστήματα.....	36
2.5.3Μέθοδος Σινολέα (Sinolea)	41
1.1.12.6 Τελικός διαχωρισμός.	42

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

2.7.....	Τύποι ελαιουργείων	43
1.Κλασσικά.....		43
2.Φυγοκεντρικά διφασικά ή τριφασικά.....		43
3.Μικτά.....		44
1.1.2B) Sinolea- Decanter.....		45
3.Διαδικασίες παραγωγής και επεξεργασίας ελαιολάδου.....		42
3.1Παραγωγή παρθένου ελαιολάδου (συνοπτικά).....		42
3.2Παραγωγή πυρηνέλαιου.		42
3.3Ραφινάρισμα.		43
1.1.4 Απομαργαρίνωση (Χειμερινοποίηση-winterization).		45
3.5 Υδρογόνωση.....		45
4.Χημική σύσταση ελαιολάδου.....		46
4.1Το σαπωνοποιήσιμο κλάσμα.		47
4.1.1Οι εστέρες της γλυκερόλης και τα λιπαρά οξέα του ελαιολάδου.....		47
4.1.2Τα φωσφολιπίδια του ελαιολάδου.		49
4.2Το ασαπωνοποίητο κλάσμα του ελαιολάδου και οι κυριότερες κατηγορίες ασαπωνοποίητων συστατικών του ελαιολάδου.....		49
4.2.1Υδρογονάνθρακες.....		50
4.2.2Καροτενοειδή		51
4.2.3Οι χλωροφύλλες.		52
4.2.4Βιταμίνες.		52
4.2.5Τοκοφερόλες.....		53
4.2.6Στερόλες.		54
4.2.7 Φαινόλες.		58
4.3Συστατικά ελαιολάδου που συμβάλλουν στη διαμόρφωση του αρώματος και της γεύσης του.62		

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

4.3.1 Άρωμα και γεύση.....	62
65	
4.3.2 Σχηματισμός των πτητικών συστατικών που συνεισφέρουν στο χαρακτηριστικό άρωμα του ελαιολάδου.....	66
5 Ποιοτικά κριτήρια και κατηγορίες ελαιολάδου.....	68
5.1 Κριτήρια ποιότητας ελαιολάδου.....	68
1.2.25.1.1 Οξύτητα.....	68
5.1.2 Αριθμός Υπεροξειδίων.....	70
5.1.3 Απορρόφηση στο υπεριώδες φάσμα.....	73
5.1.4 Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.....	78
Θετικές ιδιότητες.....	80
5.2 Κατηγορίες ελαιολάδου σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε./Ε.Σ.) και το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (Δ.Σ.Ε./Ι.Ο.Σ.).....	83
5.2.1 Παρθένα ελαιόλαδα.....	84
α) Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο.....	84
β) Παρθένο ελαιόλαδο.....	85
γ) Ελαιόλαδο λαμπάντε.....	85
5.2.2 Εξευγενισμένο ελαιόλαδο.....	85
5.2.3 Ελαιόλαδο (Ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξευγενισμένα και παρθένα ελαιόλαδα)....	85
5.2.4 Ακατέργαστο πυρηνέλαιο.....	86
5.2.5 Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο.....	86
5.2.6 Πυρηνέλαιο.....	86
5.2.7 Κατηγοριοποίηση σύμφωνα με τον κώδικα τροφίμων και ποτών του γενικού χημείου του κράτους.....	90
Επιπλέον υπάρχουν και εδώ κάποιες διαφοροποιήσεις όσο αφορά τις κατηγορίες του πυρηνέλαιου και συγκεκριμένα:.....	92
6 Ο Έλεγχος της Νοθείας του Ελαιολάδου.....	94

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

θεωρείται ως νοθεία του ελαιολάδου.	95
6.1.1 Προσδιορισμός στερολών.....	96
6.1.2 Προσδιορισμός ερυθροδιόλης και ουβαόλης.	99
6.1.3 Προσδιορισμός κηρών με αέρια χρωματογραφία.	100
6.1.4.....Προσδιορισμός των κορεσμένων λιπαρών οξέων στη 2-θέση του μορίου των τριγλυκεριδίων. (Προσδιορισμός της εκατοστιαίας αναλογίας της 2- μονοπαλμιτικής) ..	101
6.1.5 Ανάλυση τριγλυκεριδίων. Προσδιορισμός της διαφοράς μεταξύ πραγματικής και θεωρητικής περιεκτικότητας σε τριγλυκερίδια με ισοδύναμο αριθμό άνθρακα 42 (ΔECN42).....	103
6.1.6 Ανάλυση των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων για την εξακρίβωση της γνησιότητας του ελαιολάδου.....	106
• Ποιοτική ανάλυση	109
• Ποσοτική ανάλυση.....	109
6.1.7 Προσδιορισμός των trans-ακόρεστων ή των trans-ισομερών των ακόρεστων λιπαρών οξέων για την εξακρίβωση της γνησιότητας του ελαιολάδου.....	111
1.2.36.1.8 Προσδιορισμός στιγμασταδιενίων.....	115
6.1.9 Προσδιορισμός αλειφατικών και τριτερπενικών αλκοολών με αέρια χρωματογραφία τριχοειδούς στήλης.	117
6.1.10 Φασματοφωτομετρική ανάλυση στο υπεριώδες.	121
6.2 Μεθοδολογίες που δεν περιλαμβάνονται στις επίσημες μεθόδους.	121
6.2.1 Φασματοσκοπία Mid-Infrared (MIR, 4000-400 cm^{-1}) και Near-Infrared (NIR, 15000-4000 cm^{-1}).....	122
6.2.2 Η φασματοσκοπία NMR.....	123
7 Διάγραμμα αποφάσεων για την εξακρίβωση της συμφωνίας ενός δείγματος ελαιολάδου με τη δηλωθείσα κατηγορία.....	126
8 Ενόργανες μέθοδοι ανάλυσης – Εφαρμογές στον έλεγχο ποιότητας και νοθείας του ελαιολάδου.	139
8.1 Φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού(UV-VIS).....	139
8.1.1 Αρχή της μεθόδου.....	139

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

1.2.5B) Μη Φασματοσκοπικές	140
8.1.2 Οργανολογία	141
8.1.3 Αρχές ποσοτικής φασματοφωτομετρίας. Νόμος Lambert-Beer.	142
8.2 Χρωματογραφικές τεχνικές.....	133
8.2.1 Εισαγωγή στη χρωματογραφία (Ορισμός - Μηχανισμοί διαχωρισμού).	134
1.42.	135
8.2.2 Βασική αρχή και ορολογία χρωματογραφίας εκλούσεως.....	138
Τα συστατικά μετακινούνται μόνο όταν βρίσκονται στην κινητή φάση με ταχύτητα η οποία εξαρτάται από το χρόνο παραμονής τους σε αυτή, αυτό είναι συνάρτηση του συντελεστή κατανομής τους στις δυο φάσεις.....	139
8.2.3 Χρωματογραφία χάρτου.	140
8.2.4 Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας.	142
8.2.5 Αέρια χρωματογραφία.	144
8.2.6 Υγρή χρωματογραφία.	148
8.2.7 Κλασική υγρή χρωματογραφία στήλης.	149
8.2.8 Χρωματογραφία HPLC (High Performance Liquid Chromatography).	150
Σύνοψη των βασικών σταδίων της Χρωματογραφίας Στήλης.....	154
9. Υπό καθορισμένες χρωματογραφικές συνθήκες ο χρόνος κατακράτησης μιας ουσίας αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά της ουσίας και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίησή της (Καρκαλούσος & Τσότσου, 2015, σ. 233).	155
Βιβλιογραφικές Αναφορές.....	157

Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1	127
Πίνακας 2	127
Πίνακας 3	127
Πίνακας 4	127
Πίνακας 7	127
Πίνακας 8	127
Πίνακας 11	128
1.2.4Εικόνα 7-1 Γενικό διάγραμμα αποφάσεων	128
Πίνακας 2	130
Σχήμα 7-3 (Πίνακας 3) Εξαιρετικό παρθένο και παρθένο (κριτήρια	131
Πίνακας 3	132
Σχήμα 7-4(Πίνακας 4) Λαμπάντε ελαιόλαδο(κριτήρια ποιότητας και	132
Σχήμα 7-5 (Πίνακας 5) Εξευγενισμένο ελαιόλαδο(κριτήρια ποιότητας).Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης	
Σχήμα 7-8 (Πίνακας 8) ακατέργαστο πυρηνέλαιο.(κριτήρια καθαρότητας)	136
Σχήμα 7-9 (Πίνακας 9) Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο (κριτήρια ποιότητας)	136
Πίνακας 11	138

Συντομογραφίες & Ακρωνύμια

Ακολουθούν κάποια παραδείγματα:

ΘΕ Θεματική Ενότητα

ΠΕ Πτυχιακή Εργασία

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το παρθένο ελαιόλαδο, γνωστό από την αρχαιότητα, είναι ένας φυσικός χυμός που παραλαμβάνεται από το μεσοκάρπιο της ελιάς με μηχανικές διεργασίες, οι οποίες δεν αλλοιώνουν τα χαρακτηριστικά του και δεν υποβαθμίζουν τη βιολογική αξία των συστατικών του. Σύγχρονες μελέτες, δείχνουν ότι η κατανάλωση του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου μπορεί να έχει οφέλη για την υγεία.

Λόγω της ιδιαίτερης οικονομικής και διατροφικής αξίας του ελαιολάδου, είναι σημαντική η διασφάλιση της γνησιότητας και της ποιότητας του. Ο Κανονισμός της Ευρωπαϊκής Ένωσης 2568/91 με τις μετέπειτα τροποποιήσεις του και το πρότυπο του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου, έχουν καθιερώσει κριτήρια και μεθόδους για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του ελαιολάδου. Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της ποιότητας του διακρίνονται σε κριτήρια ποιότητας και κριτήρια γνησιότητας (καθαρότητας).

1.1 Καταγωγή και εξάπλωση του ελαιόδεντρου.

Το ελαιόδεντρο ανήκει στην οικογένεια '*Oleaceae*', η οποία περιλαμβάνει 24 γένη και περίπου 600 είδη (taxa). Το γένος '*Olea*' περιλαμβάνει πάνω από 30 είδη τα οποία εντοπίζονται κυρίως σε εύκρατες, αλλά και σε τροπικές περιοχές. Το πιο κοινό είδος στην Ευρώπη αποτελεί η '*Olea europaea*' η οποία εμφανίζει μεγάλο αριθμό ποικιλιών με βάση την ελαιοπεριεκτικότητα, την αντοχή στο ψύχος, το μέγεθος καρπού, τη συγκέντρωση φαινολικών ουσιών στο ελαιόλαδο και τον τρόπο επικονίασης (Δανελλάκης, 2013).

Το αρχικό είδος προέλευσης του ελαιόδεντρου, ο τόπος προέλευσης και ο τρόπος εξάπλωσης του δεν είναι γνωστά με ακρίβεια. Η προέλευση του έχει αποτελέσει αντικείμενο διαφωνίας. (Loukas & Krimbas, 1983) (Blazquez-Martinez, 1996)

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Μια θεωρία αναφέρει ότι προέρχεται από το είδος '*Olea chrysophylla*' το οποίο κάλυπτε παλαιότερα εκτάσεις της Ασίας και της Αφρικής. Ενώ μια άλλη, ότι προέρχεται από το είδος '*Olea oleaster*' που υπάρχει και σήμερα σε άγρια κατάσταση στη Μεσόγειο (Βόρεια Αφρική, Πορτογαλία, Ιταλία) (Loukas & Krimbas, 1983) (Κυριτσάκης Α. , 2007, σσ. 1-10).

Κάποιοι υποστηρίζουν ότι το είδος '*Olea oleaster*' είναι ένα ενδιάμεσο είδος του '*Olea chrysophylla*' και του '*Olea europea*' (Blazquez- Martinez, 1996).

Σύμφωνα με υπάρχουσες θεωρίες, το ελαιόδεντρο, **όπως είναι γνωστό σήμερα**, καλλιεργήθηκε στις περιοχές που είναι σήμερα η Συρία και η Παλαιστίνη την 4^η χιλιετία π.Χ. Το δέντρο ήταν επίσης γνωστό στην Κρήτη κατά τη διάρκεια της περιόδου που ο Μινωικός πολιτισμός άκμασε εκεί (2000 π.Χ.). Από διάφορα αρχαιολογικά ευρήματα (ζωγραφίες, κοσμήματα, εργαλεία, πιθάρια) οι ιστορικοί κατέληξαν στο ότι η ελιά ήταν μία από τις πιο σημαντικές πηγές ευημερίας για τη Μινωική Κρήτη (Boskou, 2006, pp. 14-19).

Η εξάπλωση του ελαιόδεντρου στις δυτικές περιοχές πραγματοποιήθηκε εξαιτίας των Φοινίκων, οι οποίοι συναλλάσσονταν με άλλα θαλάσσια κέντρα. Από τον 16ο. αιώνα π.Χ., το δέντρο άρχισε να φτάνει στα Ελληνικά νησιά και τη Λιβύη. Οι Έλληνες επέκτειναν την καλλιέργεια ελαιόδεντρων και τη διέδωσαν μέσω των αποικιών τους και των διαδρομών που έκαναν οι ναυτικοί τους. Το νησί της Σάμου ονομαζόταν '*Elaeophytos*', το οποίο σημαίνει «καλλιεργημένος με ελιές», ενώ η Χίος και το ιερό νησί Δήλος περιγράφονταν ως «καλυμμένα με ξύλα ελιάς». Η πρώτη σημαντική βελτίωση της καλλιέργειας της ελιάς εμφανίστηκε τον 8ο και 7ο αιώνα π.Χ. (Fiorino & Nizzi Griffi, 1992).

Αργότερα οι Ρωμαίοι ανακάλυψαν τα ελαιόδεντρα μέσω των επαφών τους με τις Ελληνικές αποικίες στην Ιταλία. Παρόλο που δεν ήταν θαυμαστές του ελαιολάδου, οι Ρωμαίοι εξάπλωσαν το δέντρο σε ολόκληρη την αυτοκρατορία τους. Χρησιμοποιούσαν το ελαιόλαδο στο μπάνιο τους και ως καύσιμο, αλλά, για edώδιμους σκοπούς, το θεωρούσαν ως προϊόν μέτριας ποιότητας. Η γέννηση της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας και η κατάκτηση της Ελλάδας, της Μικράς Ασίας και της Αιγύπτου αύξησαν τα κανάλια συναλλαγής γύρω από τη Μεσόγειο και έτσι το ελαιόλαδο έγινε πολύ πιο σημαντικό, όχι μόνο ως

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

βασική τροφή, αλλά ακόμα ως φαρμακευτική και ενεργειακή πηγή (Chazau-Gilling, 1994).

Η εξάπλωση της ελαιοκαλλιέργειας συνεχίστηκε μέχρι τον 5ο αιώνα π.Χ. και αναβίωσε πάλι όταν άρχισαν να ακμάζουν τα θαλάσσια κράτη. Μεταξύ του 12ου και 16ου μ.Χ. αιώνα, μια εντυπωσιακή πρόοδος των ελαιώνων παρατηρήθηκε στην Ιταλία (Fiorino & Nizzi Griffi, 1992).

Όταν ανακαλύφθηκε η Αμερική, ιεραπόστολοι και άποικοι εισήγαγαν το κρασί και τα ελαιόδεντρα στο Νέο Κόσμο. Το κρασί εξαπλώθηκε παντού, αλλά τα ελαιόδεντρα καλλιεργήθηκαν μόνο σε περιορισμένες περιοχές, όπως στη Χιλή, στην Αργεντινή και την Καλιφόρνια.

Κατά τη διάρκεια του 19ου αιώνα, η καλλιέργεια της ελιάς έφθασε σε αιχμή διότι ο φωτισμός συνέχισε να βασίζεται σε λιπαρά υλικά και οι σπόροι της ελιάς χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή εδώδιμων ελαίων. Σήμερα, η καλλιέργεια της ελιάς έχει επεκταθεί σε πολλές περιοχές του κόσμου όπου οι κλιματικές συνθήκες είναι τόσο ευνοϊκές όσο με αυτές που επικρατούν στις Μεσογειακές χώρες (Boskou, 2006, pp. 14-19).

1.2 Το ελαιόδεντρο στην αρχαία Ελλάδα.

Η καλλιέργεια του ελαιόδεντρου στην Ελλάδα, ανάγεται στα βάθη των αιώνων με σαφείς ενδείξεις για τη χρήση του αρχικά ως καλλωπιστικό φυτό και αργότερα ως μέσο διατροφής. Αρχαιολογικές ανασκαφές έχουν αποκαλύψει την ύπαρξη απολιθωμάτων φύλλων ελιάς που χρονολογούνται από την Παλαιολιθική και Νεολιθική εποχή (37.000 π.Χ.) στο νησί της Σαντορίνης (Ελλάδα). Τα πιο παλιά ίχνη αγριελιάς '*Olea oleaster*' στην Ελλάδα είναι τα απολιθωμένα φύλλα που βρέθηκαν στην καλντέρα, στο νησί της Σαντορίνης που χρονολογούνται περίπου 50.000 χρόνων (Hodaj, Gixhari, & Ismaili, 2014).



Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι το ελαιόδεντρο στην Κρήτη καλλιεργείται ήδη από την προμινωική εποχή (3000 π.Χ.).

Εικόνα 1-2 Κουκούτσια από ελιές που έχουν βρεθεί στο ανάκτορο της Ζάκρου στην Κρήτη (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 3).

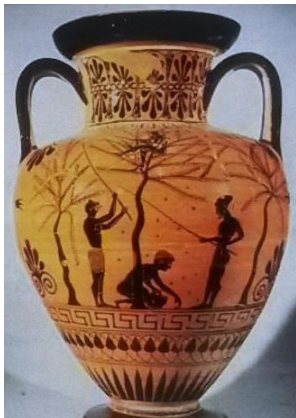


Το ελαιόδεντρο, εξαιτίας της υψηλής διατροφικής και δερματολογικής - καλλυντικής του αξίας απέκτησε στη χώρα μας ιερό χαρακτήρα, τον οποίο διατήρησε και στους χριστιανικούς χρόνους (Τζουγανάκη, 2007, σ. 86).

Οι αρχαίοι Έλληνες απέδιδαν ιδιαίτερη σημασία στην καλλιέργεια της ελιάς. Αξίζει να σημειωθεί ότι με ειδικούς νόμους του Σόλωνα παρότρυναν όσους ασχολούνταν με τη Γεωπονία την εποχή εκείνη, να δίνουν ιδιαίτερη σημασία στην ελαιοκαλλιέργεια, γιατί ήταν **"Μέγιστον αγαθόν προς πάσα του βίου θεραπεία ο της ελαίας καρπός"**.

Στην αρχαία Ελλάδα η ελιά αποτελούσε σύμβολο ειρήνης, σοφίας και νίκης, γι' αυτό και οι νικητές των Ολυμπιακών Αγώνων στεφανώνονταν με κλαδί ελιάς (Κυριακόπουλος, 2005).

Το ελαιόλαδο ήταν ένα από τα σημαντικότερα εμπορεύσιμα είδη της αρχαίας Ελλάδος. Η διακίνηση του γινόταν μέσα σε αμφορείς που συχνά εντοπίζονται σε ναύαγια. Έχει εντοπιστεί αρχαίο ελληνικό εμπορικό σκάφος το οποίο βυθίστηκε πριν από 24 αιώνες στην περιοχή της Χίου και το οποίο μετέφερε αμφορείς με ελαιόλαδο και κρασί (Hansson & Foley, 2008).



Εικόνα 1-3 Μελανόμορφη παράσταση ελαιοσυγκομιδής από αμφορέα του 6ου αιώνα π.Χ., όπου απεικονίζεται η αγροτική εργασία της ελαιοσυγκομιδής (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 6).

1.3 Το ελαιόδεντρο και οι αρχαιοελληνικοί μύθοι.

Ο πιο γνωστός αρχαίος μύθος, που αναφέρεται στην καλλιέργεια της ελιάς είναι εκείνος που θεωρεί το δέντρο δώρο της Αθηνάς. Όλα ξεκίνησαν από τη διαμάχη ανάμεσα στην Αθηνά και στον Ποσειδώνα που μάλωναν για την κυριαρχία στην Αττική. Ο Ποσειδώνας, θεός-κυρίαρχος των θαλασσών, σήκωσε την τριάινά του και την κάρφωσε στον ιερό βράχο της Ακρόπολης. Αλμυρό νερό άρχισε να αναβλύζει και να κυλά στα ριζά του βράχου. Πίστευε ο Ποσειδώνας πως αυτή η πηγή στο άνυδρο τοπίο της Αττικής θα μπορούσε να του προσφέρει τη νίκη. Η Αθηνά δε χρειάστηκε να κάνει καμιά εντυπωσιακή κίνηση. Έσκυψε μόνο και φύτεψε στον ίδιο τόπο μια ελιά. Μέσα σε λίγη ώρα είχε βλαστήσει και το ασημοπράσινο φύλλωμά της τους είχε όλους εντυπωσιάσει.

Ένας ακόμα γνωστός αρχαίος μύθος είναι αυτός του Αρισταίου. Ο Αρισταίος ήταν γιος του Απόλλωνα και της Κυρήνης, γεννήθηκε στη Λιβύη και ο Ερμής τον πήρε και τον πήγε στη Γαία και στις Ώρες για να τον αναθρέψουν. Ήταν ένα χαρισματικό παιδί που έζησε ονειρεμένα χρόνια κοντά στις όμορφες και πολύξερρες Νύμφες. Οι Μούσες, που, όταν μεγάλωσε, του είχαν αναθέσει τη φύλαξη των κοπαδιών τους στη Φθία, του δίδαξαν τη μαντική και την ιατρική τέχνη.



Εικόνα 1-4 Μελανόμορφος αμφορέας που απεικονίζει τον Αρισταίο, γύρω στο 540 π.Χ (Διακογιώργη, Μπαρής, Στεργιόπουλος, & Τσιλιγκιριάν, 2016, σ. 31).

Οι Νύμφες πάλι του έμαθαν πώς να καλλιεργεί τα αμπέλια και τις ελιές, πώς να φροντίζει τα μελίσσια και πώς να κάνει το γάλα τυρί. Ο τόπος εκεί ήταν γεμάτος αγριελιές κι οι Νύμφες του έδειξαν πώς να τις καλλιεργεί, να τις μπολιάζει για να δίνουν καρπό, να αλέθει τον καρπό του ελαιόδεντρου και να παίρνει το πολύτιμο αλλά άγνωστο ως τότε ελαιόλαδο. Οι αρχαίοι πίστευαν πως ο Αρισταίος ανακάλυψε το ελαιοπιεστήριο και έτσι τους έδειξε τον τρόπο να παίρνουν εύκολα το λάδι από τις ελιές.

Ο Αρισταίος δεν κράτησε αυτά τα μυστικά για τον εαυτό του αλλά με τη σειρά του δίδαξε τις τέχνες αυτές στους ανθρώπους. Η Μυθολογία μας λέει πως ταξίδεψε σε πολλά μέρη της Ελλάδας. Πήγε στη Σαρδηνία και κατόπιν στη Σικελία, όπου βρήκε εξαιρετικό γόνιμη γη για να καλλιεργήσει τις ελιές. Εκεί τιμήθηκε ως θεός-προστάτης των ελαιοκαλλιεργητών. Από τότε τα δάση της αγριελιάς, που υπήρχαν γύρω από τη Μεσόγειο, άρχισαν να καλλιεργούνται, τα άγρια δέντρα άρχισαν να μπολιάζονται και οι άνθρωποι έμαθαν να χρησιμοποιούν τον πολύτιμο καρπό της ελιάς στη διατροφή τους. Ο Αρισταίος τιμήθηκε από τους ανθρώπους όσο λίγοι θνητοί για την πλούσια προσφορά του (Διακογιώργη, Μπαρής, Στεργιόπουλος, & Τσιλιγκιριάν, 2016, σ. 31).

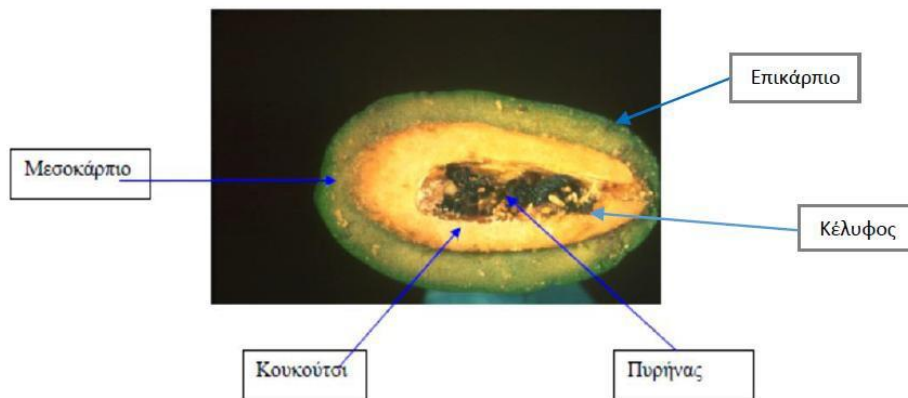
1.4 Ο ελαιόκαρπος.

Ο καρπός της ελιάς είναι σαρκώδης δρύπη, είναι δηλαδή σαρκώδης και αποτελείται από το ξυλώδες ενδοκάρπιο (κουκούτσι, κέλυφος, πυρήνας) γύρω από το οποίο υπάρχει το περικάρπιο. Το περικάρπιο αποτελείται από δύο τμήματα, το

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

επικάρπιο (επιδερμίδα) και το μεσοκάρπιο και αντιστοιχεί στο 65-83% του ωπού βάρους του καρπού (Εικόνα 1.5). Κατά την ωρίμανση του καρπού η επιδερμίδα μετατρέπεται από ανοιχτό πράσινο σε σκούρο μαύρο χρώμα. Το ενδοκάρπιο αντιστοιχεί στο 18-22% του συνολικού βάρους του καρπού και περιέχει το ενδοσπέρμιο (πυρήνας) (Κοψαχειλής, 2009).

Η μέση χημική σύσταση του ελαιοκάρπου είναι 50% νερό, 22% λάδι, 19% υδατάνθρακες και 1.6% πρωτεΐνες. Επίσης περιέχονται και άλλα σημαντικά συστατικά όπως πηκτίνες, οργανικά οξέα, χρωστικές, πολυφαινόλες και ανόργανα συστατικά (Στράντζαλη, 2009, σ. 9).



Εικόνα 1-5 Διαγραμματική απεικόνιση του ελαιοκάρπου (Στράντζαλη, 2009, σ. 9).

1.5 Διατροφική αξία του ελαιολάδου.

Το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο (Extra Virgin Olive Oil, EVOO) είναι ένα αναπόσπαστο συστατικό της μεσογειακής διατροφής. Πολλά στοιχεία δείχνουν ότι μπορεί να έχει οφέλη για την υγεία (Lopez-Miranda, et al., 2010) και τη μακροζωία (Trichoroulou, 2004) (Lopez-Miranda, et al., 2010).

Τα οφέλη από την κατανάλωση του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου μπορούν να αποδοθούν σε μεγάλο βαθμό όχι μόνο στα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα του (π.χ. ελαϊκό οξύ) αλλά και σε άλλες ενώσεις που ανήκουν στο μη σαπωνοποιήσιμο κλάσμα του. Συγκεκριμένα το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο περιέχει μια σημαντική οικογένεια βιοδραστικών ενώσεων, δηλαδή ενώσεων που συμβάλλουν στη βελτίωση της υγείας μέσω της μείωσης του κινδύνου εμφάνισης ασθενειών ή της βελτίωσης της λειτουργίας των

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου συστημάτων του οργανισμού (Κουτελιδάκης, 2017) και αντιπροσωπεύονται από καροτενοειδή, στερόλες, τοκοφερόλες και φαινόλες (ελευρωπαΐνη, ελαιοκανθάλη, υδροξυτυροσόλη και τυροσόλη) (Virtuso, et al., 2014).

1.5.1 Ευεργετικές ιδιότητες του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου.

Η καθημερινή κατανάλωση εύλογης ποσότητας ελαιολάδου συμβάλλει στη:

❖ Μείωση της «κακής» LDL-χοληστερόλης στο αίμα και στη διατήρηση της φυσιολογικής συγκέντρωσης της «καλής» HDL- χοληστερόλης.

Το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο περιέχει όχι μόνο υψηλά επίπεδα μονοακόρεστων λιπαρών οξέων [π.χ. ελαϊκό οξύ (63-83%)] αλλά έχει και υψηλή αναλογία μονοακόρεστων προς κορεσμένα λιπαρά οξέα. Μακροπρόθεσμα, αυτές οι ιδιότητες συμβάλλουν στη μείωση της «κακής» χοληστερόλης και την αύξηση της «καλής» χοληστερόλης (Bos, et al., 2010).

Επιπλέον εκτός της υψηλής περιεκτικότητας σε ελαϊκό οξύ, παρέχει σε υψηλή περιεκτικότητα πολυφαινόλες, οι οποίες έχουν αθηρογόνες, αντιοξειδωτικές και αντιφλεγμονώδεις επιδράσεις και μειώνουν την αναλογία της συγκέντρωσης της οξειδωμένης χαμηλής πυκνότητας λιποπρωτεΐνης (LDL) προς τη συγκέντρωση λιποπρωτεϊνών υψηλής πυκνότητας (HDL) (Perez-Jimenez, et al., 2005) (Covas, et al., 2006) (Jakobsen, et al., 2009) (Lopez-Miranda, et al., 2010).

❖ Μείωση της πιθανότητας εκδήλωσης στεφανιαίας νόσου, αθηροσκλήρωσης και καρδιοπάθειας.

Τα μονοακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα [ω -6 λινελαϊκό (6-8%) και ω -3 λινολενικό (0,8%)] (απαραίτητα λιπαρά) του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου, (Γενικό Χημείο του Κράτους (Κύπρος), 2014) σε συνδυασμό με την αντιοξειδωτική του δράση λόγω της παρουσίας των πολυφαινολών και των βιταμινών A-E και K μπορεί όχι μόνο να μειώσει την πιθανότητα εκδήλωσης στεφανιαίας νόσου, αθηροσκλήρωσης και καρδιοπάθειας αλλά

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

επίσης να οδηγήσει στην πρόληψη από διάφορες μορφές καρκίνου (Stark & Madar, 2002) (Perez-Jimenez, et al., 2005) (Lopez-Miranda, et al., 2010).

❖ Πρόληψη από διάφορες μορφές καρκίνου.

Τα πολυακόρεστα λίπη του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου, λειτουργούν προληπτικά όσον αφορά την ανάπτυξη καρκίνου στο στομάχι και στο ουροποιητικό σύστημα (La Vecchia & Franceschi, 2000), στο μαστό, στο παχύ έντερο και στον προστάτη (Lopez-Miranda, et al., 2010). Επιπλέον οι φαινόλες και οι τοκοφερόλες (π.χ. ελευρωπαΐνη) έχουν ισχυρές αντικαρκινικές ιδιότητες, αφού δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται κατά το μεταβολισμό και εμποδίζουν το σχηματισμό υπεροξειδίων και υδροϋπεροξειδίων με καρκινογόνο δράση. (Γενικό Χημείο του Κράτους (Κύπρος), 2014) (Perez-Jimenez, et al., 2005)

❖ Πρόληψη κατά του διαβήτη.

Η μεσογειακή διατροφή στην οποία περιέχονται φυτικές ίνες και φυτικά λίπη λειτουργεί προστατευτικά κατά του διαβήτη. Ειδικότερα, η προστασία αυτή εξασφαλίζεται με την πρόσληψη του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου (πλούσιο σε μονοακόρεστα) το οποίο βοηθά στη σταδιακή πέψη των υδατανθράκων και στην αποφυγή της γρήγορης αύξησης της γλυκόζης στο αίμα, δρώντας ευεργετικά κατά του διαβήτη (Perez-Jimenez, et al., 2005) (Martinez-Gonzalez, et al., 2008).

❖ Διατήρηση του σωματικού βάρους.

Αρκετές μελέτες έδειξαν ότι διατροφή πλούσια σε μονοακόρεστα όπως αυτά που περιέχονται στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο μπορεί να μειώσει τον κίνδυνο της παχυσαρκίας στην παιδική ηλικία (Ailhaud, Massiera, Alessandri, & Guesnet, 2007) (Haro-Mora, et al., 2011).

❖ Στην ανάπτυξη του εγκεφάλου και του νευρικού συστήματος στα βρέφη (όταν καταναλώνεται από τη μητέρα κατά το θηλασμό) (Γενικό Χημείο του Κράτους (Κύπρος), 2014)

Η παρουσία του ελαϊκού, λινελαϊκού, και λινολενικού οξέος συμβάλλει στην ανάπτυξη των οστών και του εγκεφάλου του μωρού (Harris & Baack, 2015).

❖ Σε περίπτωση πρόωρου τοκετού

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Επιπλέον, λόγω του υψηλού επιπέδου λιπαρών οξέων και λιποδιαλυτών βιταμινών, το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο είναι μια πολύ καλή πηγή ενέργειας και μερικές φορές συνιστάται σε περίπτωση πρόωρου τοκετού, μια κατάσταση που απαιτεί μία μεγάλη ποσότητα θερμίδων σε μια μικρή ποσότητα τροφής (1γρ. παρέχει 9 θερμίδες) (Gawecka, Michalkiewicz, Kornacka, Luckiewicz, & Kubiszewska, 2008).

Στην επιβράδυνση της πορείας γήρανσης

Τα αντιοξειδωτικά του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου όπως οι φαινόλες και οι τοκοφερόλες (π.χ. ελευρωπαΐνη) συνεισφέρουν στην επιβράδυνση της πορείας γήρανσης του οργανισμού (Γενικό Χημείο του Κράτους (Κύπρος), 2014) (Wengreen, et al., 2013) (Pitozzi, et al., 2012).

Επιπλέον ευεργετικές ιδιότητες:

- ❖ Διατήρηση της φυσιολογικής αρτηριακής πίεσης.
 - ❖ Καλή λειτουργία του πεπτικού συστήματος και προστασία από την ανάπτυξη έλκους στο δωδεκαδάχτυλο και στο στομάχι.
- ❖ Βελτίωση του λιπώδους ήπατος.
- ❖ Πρόληψη χολολιθίασης. (Γενικό Χημείο του Κράτους (Κύπρος), 2014)
 - ❖ Δρα προστατευτικά κατά του κινδύνου εμφάνισης άνοιας και της νόσου του Αλτσχάμερ (Lopez-Miranda, et al., 2010) (Perez-Jimenez, et al., 2005).

1.5.2 Ισχυρισμοί διατροφής και υγείας

Η Ευρωπαϊκή Αρχή Ασφάλειας Τροφίμων (European Food Safety Authority, EFSA) ενέκρινε τον **Ισχυρισμό Υγείας** ότι η κατανάλωση πολυφαινολών ελαιολάδου προστατεύει την LDL-χοληστερόλη από την οξείδωση. Αυτό επιτυγχάνεται με την καθημερινή κατανάλωση «5mg υδροξυτυροσόλης και παραγώγων της (σύμπλεγμα ελευρωπαΐνης και τυροσόλης) προερχόμενων από 20γρ. ελαιόλαδο» (20γρ. αντιστοιχούν σε 3 κουταλιές σούπας). Επιπλέον, ισχύει ο **Ισχυρισμός Διατροφής** ότι, εκ φύσεώς του το ελαιόλαδο είναι τρόφιμο με «Υψηλή περιεκτικότητα σε μονοακόρεστα» (Γενικό Χημείο του Κράτους (Κύπρος), 2014).

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Ισχυρισμός Υγείας είναι κάθε ισχυρισμός που δηλώνει, υπονοεί ή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει σχέση μεταξύ κατηγορίας τροφίμων, τροφίμου ή συστατικού του και της υγείας.

Ισχυρισμός Διατροφής είναι κάθε ισχυρισμός που δηλώνει, υπονοεί ή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τρόφιμο διαθέτει ιδιαίτερες ευεργετικές θρεπτικές ιδιότητες λόγω:

α) της ενέργειας (θερμιδικής αξίας) που παρέχει, παρέχει σε μειωμένο ή αυξημένο ποσοστό, ή δεν παρέχει, ή/και

β) των θρεπτικών και άλλων ουσιών που περιέχει, περιέχει σε μειωμένο ή αυξημένο ποσοστό, ή δεν περιέχει. (ΕΦΕΤ, 2015, σσ. 8,9)

Συνεπώς το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο το οποίο είναι ένα έλαιο μαγειρέματος που εξάγεται χωρίς τη χρήση βιομηχανικών διαλυτών όχι μόνο εκτιμάται για το λεπτό του άρωμα και την ευχάριστη γεύση του σε όλο τον κόσμο αλλά εκτιμάται και για την υψηλή διατροφική του αξία (Stark & Madar, 2002) (Harwood & Yaqoob, 2002) (Bendini, et al., 2007). Έτσι μπορεί να θεωρηθεί ως ένα «διατροφo-θεραπευτικό» ‘nutraceutical’ (“nutrition” (διατροφή) και “pharmaceutical” (φαρμακευτικός)) προϊόν (Virtuso, et al., 2014).

2 Στάδια επεξεργασίας του ελαιόκαρπου στο ελαιουργείο.

Τα βασικά στάδια επεξεργασίας του ελαιόκαρπου στο ελαιουργείο είναι τα ακόλουθα:

2.1 Παραλαβή του καρπού.

Μετά τη συγκομιδή οι ελιές παραδίδονται στις μεταποιητικές μονάδες για επεξεργασία το ταχύτερο δυνατόν. Η μεταφορά τους γίνεται σε πλαστικά τελάρα (κλούβες) με οπές αερισμού ή πλαστικούς σάκους. Σε περίπτωση που χρειάζεται να αποθηκευτεί ο καρπός θα πρέπει να είναι για μικρό χρονικό διάστημα σε χώρο με καλό αερισμό (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 185).

2.2 Αποφύλλωση, απομάκρυνση ξένων υλών και πλύσιμο.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Οι ξένες προσμίξεις εάν αλεσθούν μαζί με τον ελαιόκαρπο, επηρεάζουν αρνητικά το άρωμα του ελαιολάδου και αυξάνουν την οξύτητά του. Γι' αυτό το λόγο οι ελιές τοποθετούνται αρχικά στη χοάνη παραλαβής ελαιόκαρπου και στη συνέχεια στο αποφυλλωτήριο, για την απομάκρυνση των φύλλων και άλλων φερτών υλικών. Έπειτα ακολουθεί πλύσιμο για την απομάκρυνση ξένων υλών (λάσπη, γαιώδη συστατικά, σκόνη, χώμα) (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 185).

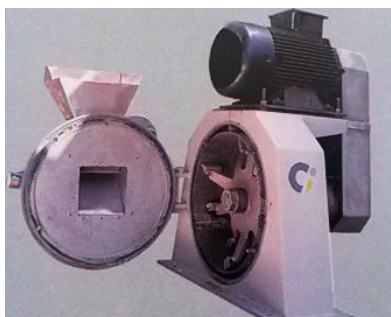
2.3 Σπάσιμο-άλεση ελαιόκαρπου.

Στα παραδοσιακά ελαιοτριβεία η άλεση του καρπού γίνεται με κυλινδρικές μυλόπετρες.



Εικόνα 2-1 Παραδοσιακός ελαιόμυλος με κυλινδρική μυλόπετρα (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 186).

Στις σύγχρονες μονάδες χρησιμοποιούνται μεταλλικοί μύλοι, σφυρόμυλοι και σπαστήρες με οδοντωτούς δίσκους (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 186). Η περιστροφή δεν πρέπει να γίνεται γρήγορα διότι αυξάνεται η θερμοκρασία και δημιουργούνται γαλακτώματα από τα οποία δεν μπορεί να εξαχθεί εύκολα το ελαιόλαδο (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 188).



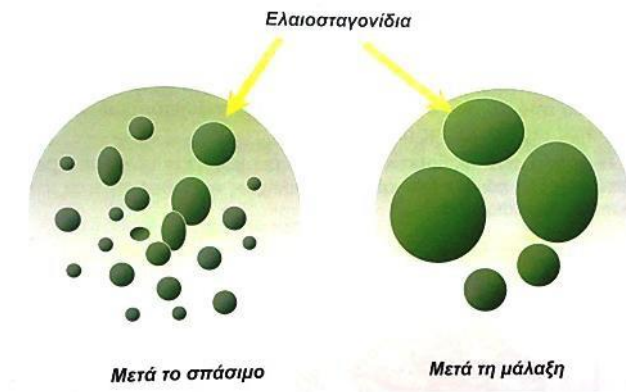
Εικόνα 2-2 Μεταλλικός σπαστήρας (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 187).

2.4 Μάλαξη.

Μετά την άλεση, η ελαιοζύμη αναμιγνύεται στο μαλακτήρα μετά την προσθήκη ζεστού νερού. Η μάλαξη αποτελεί βασικό στάδιο της επεξεργασίας και συντελεί στην

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

συνένωση των μικρών ελαιοσταγονιδίων με μεγαλύτερες σταγόνες λαδιού. Για τη διευκόλυνση της διαδικασίας η ελαιοζύμη θερμαίνεται στους 26-27°C (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 189). Αν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη τότε καταστρέφονται τα αρωματικά συστατικά του ελαιολάδου (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 372). Στο μαλακτήρα προστίθεται νερό μέχρι και 100 % της ποσότητας της ελαιοζύμης, πριν την εξαγωγή του ελαιολάδου σε διφασικό ή τριφασικό φυγοκεντρικό σύστημα (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 189).



Εικόνα 2-3 Οι ελαιοσταγόνες μετά το σπάσιμο και μετά τη μάλαξη της ελαιοζύμης (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 183).

2.5 Διαχωρισμός του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη.

Ο διαχωρισμός του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη σήμερα γίνεται με τρεις μεθόδους:

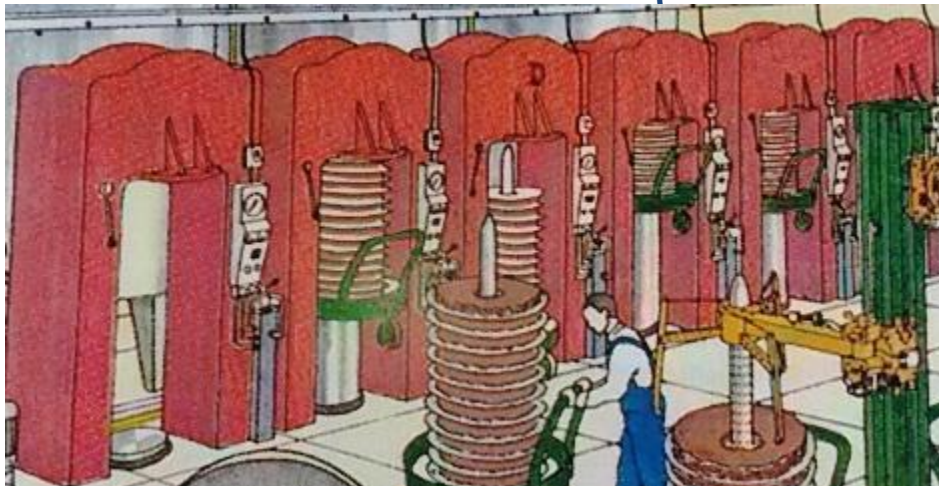
- Με την **κλασική** μέθοδο (πίεση της ελαιοζύμης σε υδραυλικό πιεστήριο).
- Με **φυγοκεντρικά** συστήματα (συνεχή συστήματα):

Ουσιαστικά αυτή η μέθοδος εκμεταλλεύεται τη διαφορά του ειδικού βάρους ανάμεσα στο νερό και στο λάδι και διαχωρίζεται στα φυγοκεντρικά συστήματα των **τριών** φάσεων (τριφασικά ελαιοτριβεία) και των **δύο** φάσεων (διφασικά ελαιοτριβεία).

- Με **σνάφεια**.

2.5.1 Κλασική μέθοδος

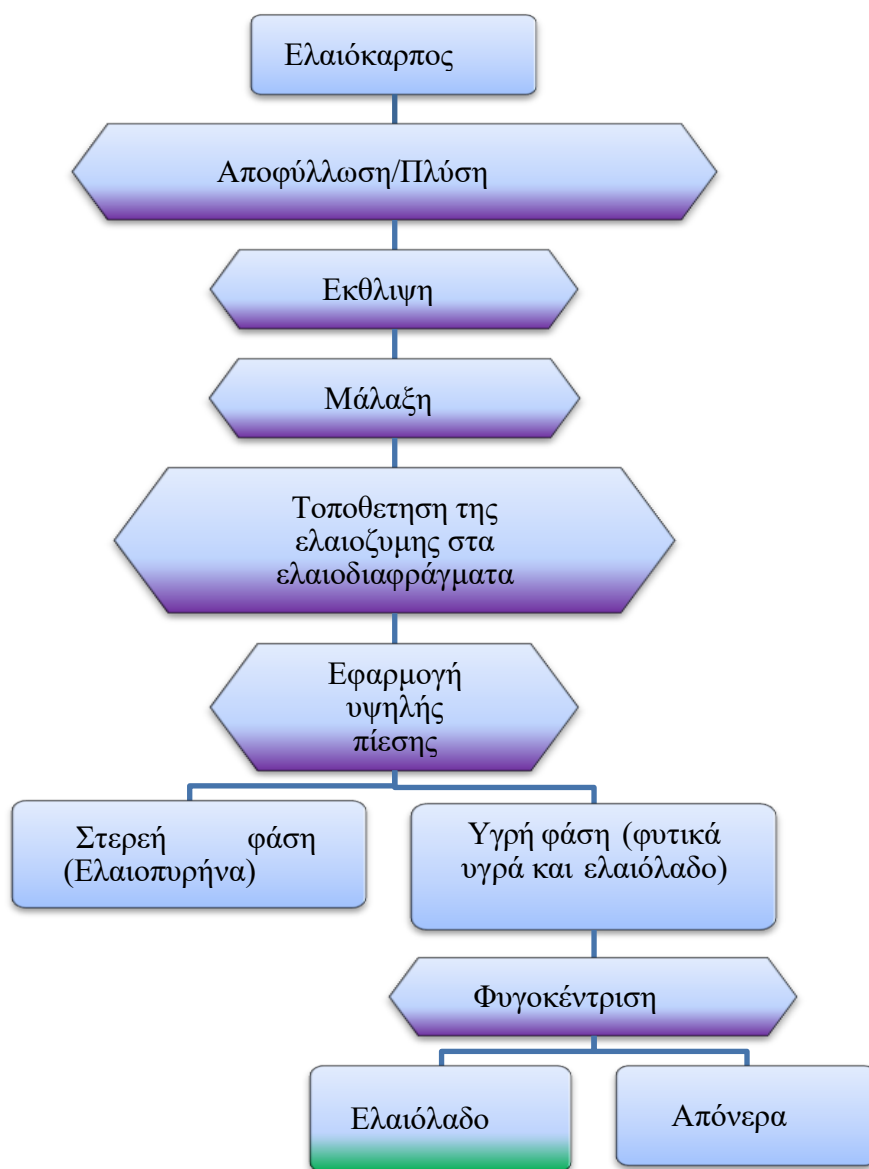
Στην παραδοσιακή μέθοδο εξαγωγής του ελαιολάδου, η ελαιοζύμη τοποθετείται σε ελαιοδιαφράγματα (ντορμπάδες) (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 192) και οδηγείται στο υδραυλικό πιεστήριο, όπου με την άσκηση πίεσης γίνεται διαχωρισμός της στερεής από την υγρή φάση.



Εικόνα 2-4 Το υδραυλικό πιεστήριο (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 195)

Η υγρή φάση που διέρχεται μέσα από τα ελαιοδιαφράγματα οδηγείται στο διαχωριστήρα όπου γίνεται η παραλαβή του ελαιολάδου (Σχήμα 2.1). Η παραδοσιακή μέθοδος είναι ασυνεχής διαδικασία και αυτός ήταν ο κύριος λόγος εγκατάλειψής της (Χρυσοβαλάντου, 2010, σ. 32).

Για την κατανόηση του σχήματος 2.1 ισχύουν τα εξής: τα εξάγωνα σχήματα αναπαριστούν διαδικασία (π.χ. Εκθλίψη) ενώ τα ορθογώνια ουσίες (π.χ. Ελαιολάδο).



Σχήμα 2-1 Διαγραμματική απεικόνιση παραγωγής ελαιολάδου με τη παραδοσιακή μέθοδο των υδραυλικών πιεστηρίων (Βασικά βήματα) (Χρυσοβαλάντου, 2010, σ. 32) (Βολικάκη, 2008, σ. 16).

2.5.2 Φυγοκεντρικά συστήματα.

Ο διαχωρισμός του λαδιού από την ελαιοζύμη γίνεται μέσω φυγοκέντρισης.

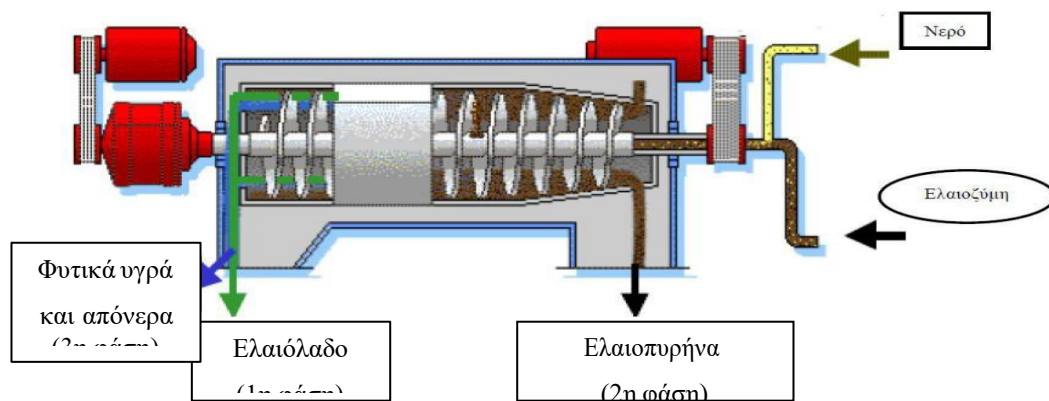
2.5.2.1 Τριφασικά Φυγοκεντρικά Συστήματα.

Η ελαιοζύμη μετά τη μάλαξη και αφού αραιωθεί με ζεστό νερό, εισάγεται από το ένα άκρο του οριζόντιου τριφασικού φυγοκεντρικού διαχωριστήρα (εμπορική ονομασία Tricanter αλλά συνήθως χρησιμοποιείται αδιάκριτα ο όρος Decanter που αφορά τους διφασικούς φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες).

Όλοι οι φυγοκεντρικοί διαχωριστές ελαιοζύμης χαρακτηρίζονται από:

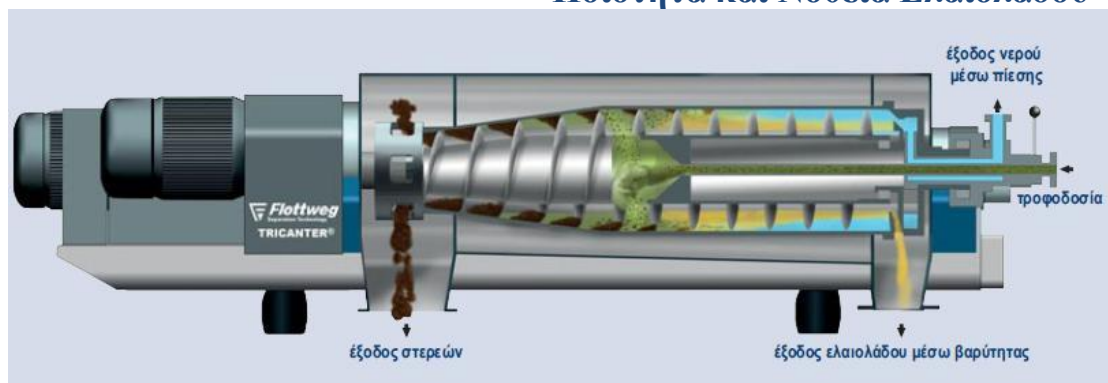
- Οριζόντιο άξονα και οριζόντιο τύμπανο.
- Εξωθητικό κοχλία, που περιστρέφεται με ελαφρά λιγότερες στροφές, αλλά κατά την ίδια φορά με το τύμπανο, έτσι ώστε να μετατοπίζει συνεχώς τις στερεές ύλες προς το άκρο του τυμπάνου.

Ο φυγοκεντρικός αυτός διαχωριστής χωρίζει την ελαιοζύμη σε τρεις χωριστές φάσεις, το **ελαιόλαδο (1η φάση)**, την **ελαιοπυρήνα (2η φάση)**, που αντιστοιχεί στα στερεά συστατικά του ελαιόκαρπου, και επεξεργάζεται στα πυρηνελαιουργεία για την παραγωγή πυρηνελαίου και πυρηνόξυλου και στα **φυτικά υγρά και απόνερα (3η φάση)**. Είναι συνεχούς λειτουργίας (continuous flow), με τη λάσπη (ελαιοπυρήνα), να ωθείται συνεχώς έξω από τον ελαιοδιαχωριστήρα, με τη βοήθεια του εξωθητικού κοχλία (Βολικάκη, 2008, σσ. 16,17).



Εικόνα 2-5 Τριφασικός ελαιοδιαχωριστήρας (Tricanter). (Καλογεράκου, 2009, σ. 7)

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου



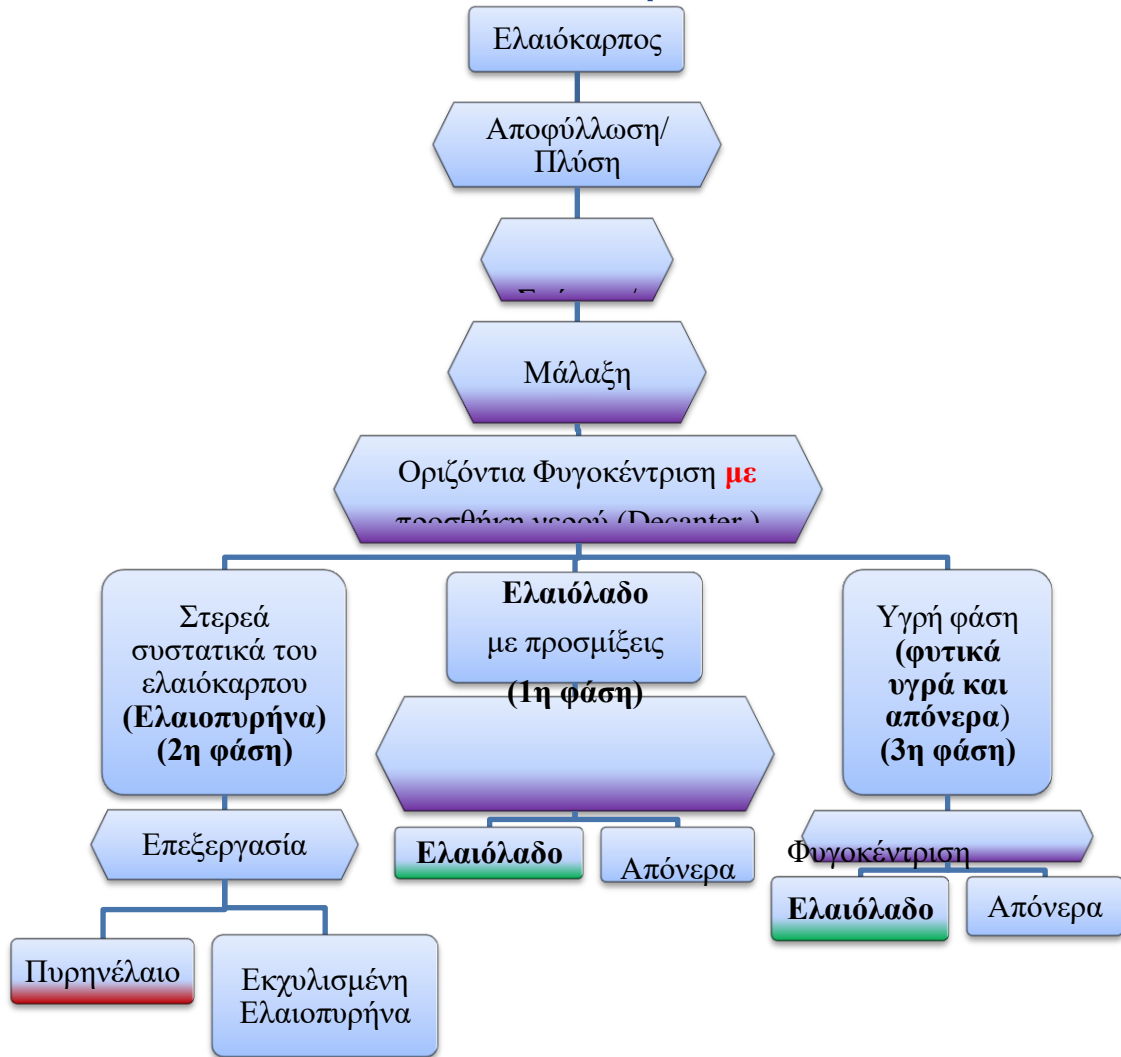
Εικόνα 2-6 Τριφασικός ελαιοδιαχωριστήρας (Tricanter) γνωστής εμπορικής εταιρίας (Flottweg SE Industriestrase).

Τα 3-φασικά ελαιουργικά συγκροτήματα έχουν το μειονέκτημα ότι καταναλώνουν σημαντικές ποσότητες πόσιμου νερού για την παραγωγή λαδιού, παράγοντας κατ'έκταση σημαντικές ποσότητες υγρών αποβλήτων, γνωστά ως κασίγαρος. Επιπλέον, λόγω της μεγάλης ποσότητας νερού που χρησιμοποιείται απομακρύνεται και μέρος των υδατοδιαλυτών συστατικών του ελαιολάδου όπως οι φαινόλες (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 87).

Στη συνέχεια, το λάδι οδηγείται για τελικό διαχωρισμό σε κάθετη διάταξη φυγοκέντρισης (Εικόνες 2.10 και 2.11).

Η όλη διαδικασία περιγράφεται στο σχήμα 2.2.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

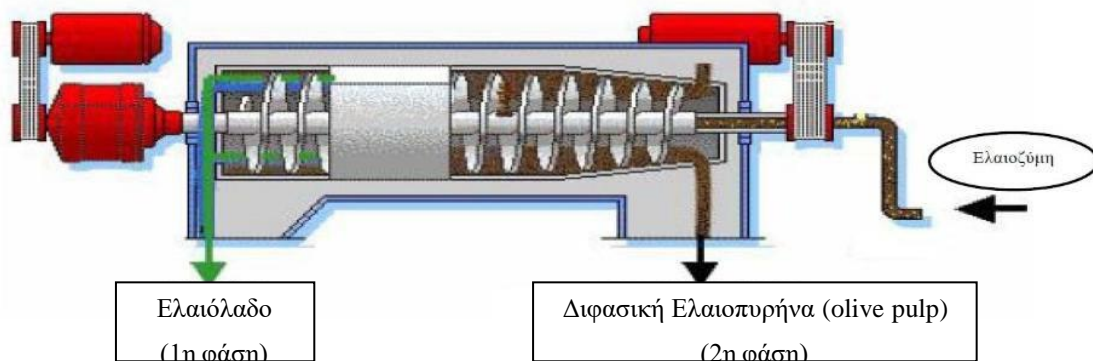


Σχήμα 2-2 Διαγραμματική απεικόνιση παραγωγής ελαιολάδου με τη με τη μέθοδο 3 – φάσεων (Βασικά βήματα) (Χρυσοβαλάντου, 2010, σ. 34) (Βολικάκη, 2008, σ. 18).

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

2.5.2.2 Διφασικά Φυγοκεντρικά Συστήματα.

Το συνεχές σύστημα **2-φάσεων** αποτελεί παραλλαγή του συστήματος 3-φάσεων. Στη διφασική λειτουργία, τα συστατικά του ελαιοκάρπου τροφοδοτούνται στον διφασικό φυγοκεντρικό διαχωριστήρα δύο φάσεων και διαχωρίζονται στο **ελαιόλαδο (1^η φάση)** και στη **διφασική ελαιοπυρήνα (2η φάση)** που αποτελείται από **πούλπα** (σαρκώδης πολτός ελιάς, olive pulp) και **φυτικά υγρά**. Τα φυγοκεντρικά ελαιουργικά συγκροτήματα 2-φάσεων, αποκαλούμενα και ως οικολογικά συστήματα, χρησιμοποιούνται τα τελευταία χρόνια. Σε αυτή τη διαδικασία, τα τελικά προϊόντα είναι το ελαιόλαδο και ο ελαιοπυρήνας, στον οποίο ενσωματώνονται τα φυτικά υγρά του καρπού. Το σημαντικό πλεονέκτημα του συστήματος είναι η μηδενική κατανάλωση νερού και η μηδενική παραγωγή υγρών αποβλήτων στο στάδιο της παραλαβής του ελαιολάδου (Χρυσοβαλάντου, 2010, σσ. 34,35).

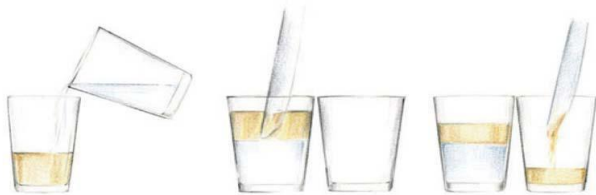


Εικόνα 2-7 Διφασικός ελαιοδιαχωριστήρας (decanter). (Καλογεράκου, 2009, σ. 8)

2.5.3 Μέθοδος Σινολέα (Sinolea)

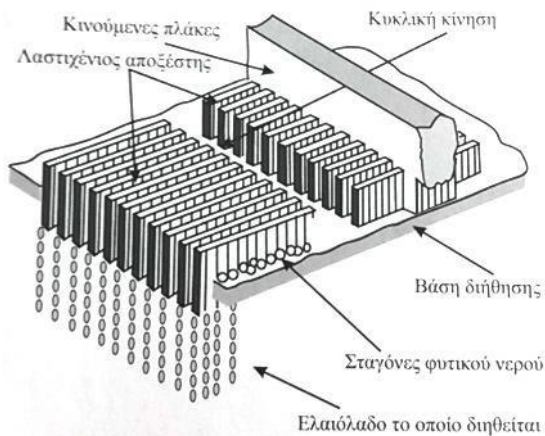
Αυτή η μέθοδος βασίζεται στη διαφορετική συνάφεια που παρουσιάζουν τα συστατικά της ελαιοζύμης (ελαιόλαδο και φυτικά υγρά) με το ειδικό μέταλλο (χάλυβας) των ελασμάτων (λεπτά μαχαιρίδια) τα οποία φέρει η μονάδα Sinolea.

Για να κατανοήσουμε την αρχή της λειτουργίας της sinolea μπορούμε να ανατρέξουμε στο παρακάτω απλό πείραμα (εικόνα 2.8). Παίρνουμε δυο ποτήρια και γεμίζουμε το πρώτο με νερό και λάδι, ενώ το δεύτερο το κρατάμε άδειο. Βυθίζουμε τώρα μια μεταλλική λάμα (κουτάλι ή μαχαίρι) στο πρώτο ποτήρι που περιέχει νερό και λάδι και την αφήνουμε να στάξει στο άδειο ποτήρι. Εάν έχουμε την υπομονή να επαναλάβουμε αυτήν την διαδικασία αρκετές φορές θα έχουμε μεταφέρει όλο το λάδι από το πρώτο στο δεύτερο ποτήρι, ενώ το νερό θα παραμείνει στο πρώτο ποτήρι.



Εικόνα 2-8 Πείραμα που εξηγεί την αρχή λειτουργία της μεθόδου SINOLEA

Για να γίνει η διαχωρισμός η ελαιοζύμη, τοποθετείται σε ένα δοχείο που περιέχει τη συσκευή Sinolea. Η τελευταία, αποτελείται από μια σειρά από λεπίδες ή δίσκους χάλυβα που βυθίζονται στην ελαιοζύμη με παλινδρομική συνεχή κίνηση. Τα ελάσματα αυτά παρουσιάζουν μεγάλη εκλεκτική συνάφεια με το ελαιόλαδο. Καμιά μηχανική πίεση δεν ασκείται στη ζύμη της ελιάς. Το ελαιόλαδο συλλέγεται από τις λεπίδες και στην συνέχεια παραλαμβάνεται με αποστράγγιση.



Εικόνα 2-9 Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου Sinolea

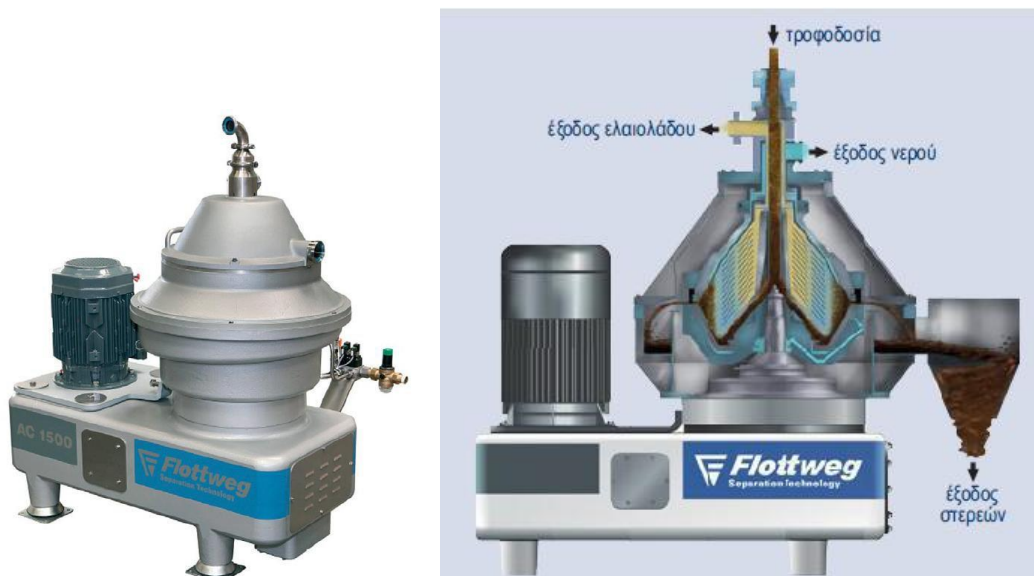
Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Αυτή η μέθοδος μπορεί να εξάγει περίπου το 50% του ελαίου. Ωστόσο, η υπόλοιπη ζύμη της ελιάς, μπορεί στη συνέχεια να υποβληθεί σε μια διαδικασία φυγοκέντρισης, για να παραληφθεί και το υπόλοιπο ελαιολάδο (Κυριτσάκης Α. , 2007, σσ. 212,213).

2.6 Τελικός διαχωρισμός.

Οποιαδήποτε μέθοδος και αν εφαρμοστεί για το διαχωρισμό και την παραλαβή του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη, απαραίτητο για τον τελικό καθαρισμό του είναι το πέρασμα του από τον κατακόρυφο ελαιοδιαχωριστήρα.

Ο ελαιοδιαχωριστήρας αποτελείται από τον σταθερό κορμό και το κινητό τύμπανο το οποίο περιστρέφεται με μεγάλο αριθμό στροφών (6.000-7.000 rpm). Ένας μεγάλος αριθμός κωνικών δίσκων είναι κατάλληλα προσαρμοσμένος σ' αυτό. Η υγρή φάση κατανέμεται σε πολλαπλά λεπτά στρώματα από τα πιάτα. Έτσι η φυγοκεντρική δύναμη γίνεται πιο αποτελεσματική και έτσι τελικά διαχωρίζεται το ελαιολάδο από τα απόνερα και τα στερεά απόβλητα. Τα διαχωρισμένα υγρά ρέουν στο πάνω μέρος του τυμπάνου, όπου το λάδι εκκενώνεται ενώ τα διαχωρισμένα στερεά οδηγούνται πάνω στα τοιχώματα του τυμπάνου (Κυριτσάκης Α. , 2007, σσ. 202,203).



Εικόνα 2-10 Ελαιοδιαχωριστήρας γνωστής εταιρίας (εξωτερική εμφάνιση και αρχή λειτουργίας) που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό 2 αδιάλυτων μεταξύ τους υγρών με ταυτόχρονο διαχωρισμό στερεών (Flottweg SE Industriestrase)

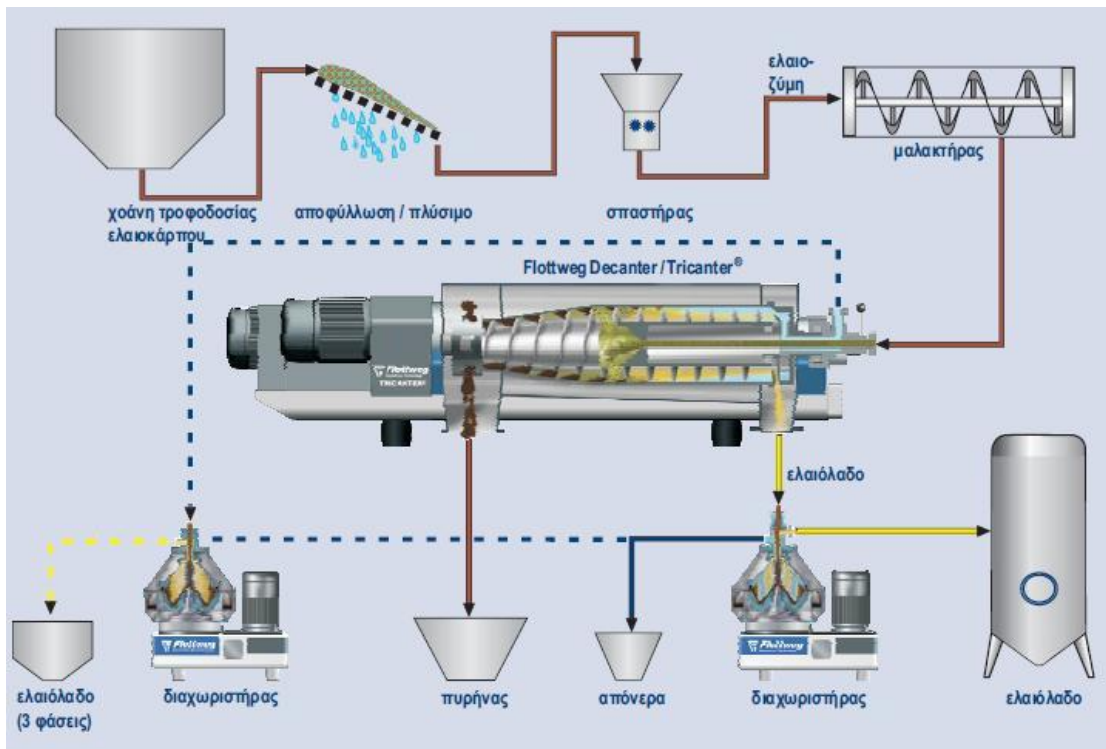
2.7 Τύποι ελαιουργείων

1. Κλασσικά

Ο διαχωρισμός του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη γίνεται με πίεση.

2. Φυγοκεντρικά διφασικά ή τριφασικά

Ο διαχωρισμός του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη γίνεται με φυγοκέντριση. Χρησιμοποιούνται διφασικές ή τριφασικές φυγοκεντρικές μηχανές (εμπορική ονομασία Decanter/Tricanter). Στη σχηματική αναπαράσταση 2.4 παρουσιάζεται με σχήματα ολόκληρο το ελαιουργικό συγκρότημα. Με την επάνω μπλε διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζεται η πορεία που ακολουθούν τα απόνερα από την οριζόντια φυγοκέντριση στην περίπτωση του διαχωρισμού τριών φάσεων. Τα απόνερα αυτά οδηγούνται στην κατακόρυφη φυγοκέντριση (κατακόρυφος ελαιοδιαχωριστήρας) για παραληφθεί το ελαιόλαδο που περιέχουν.

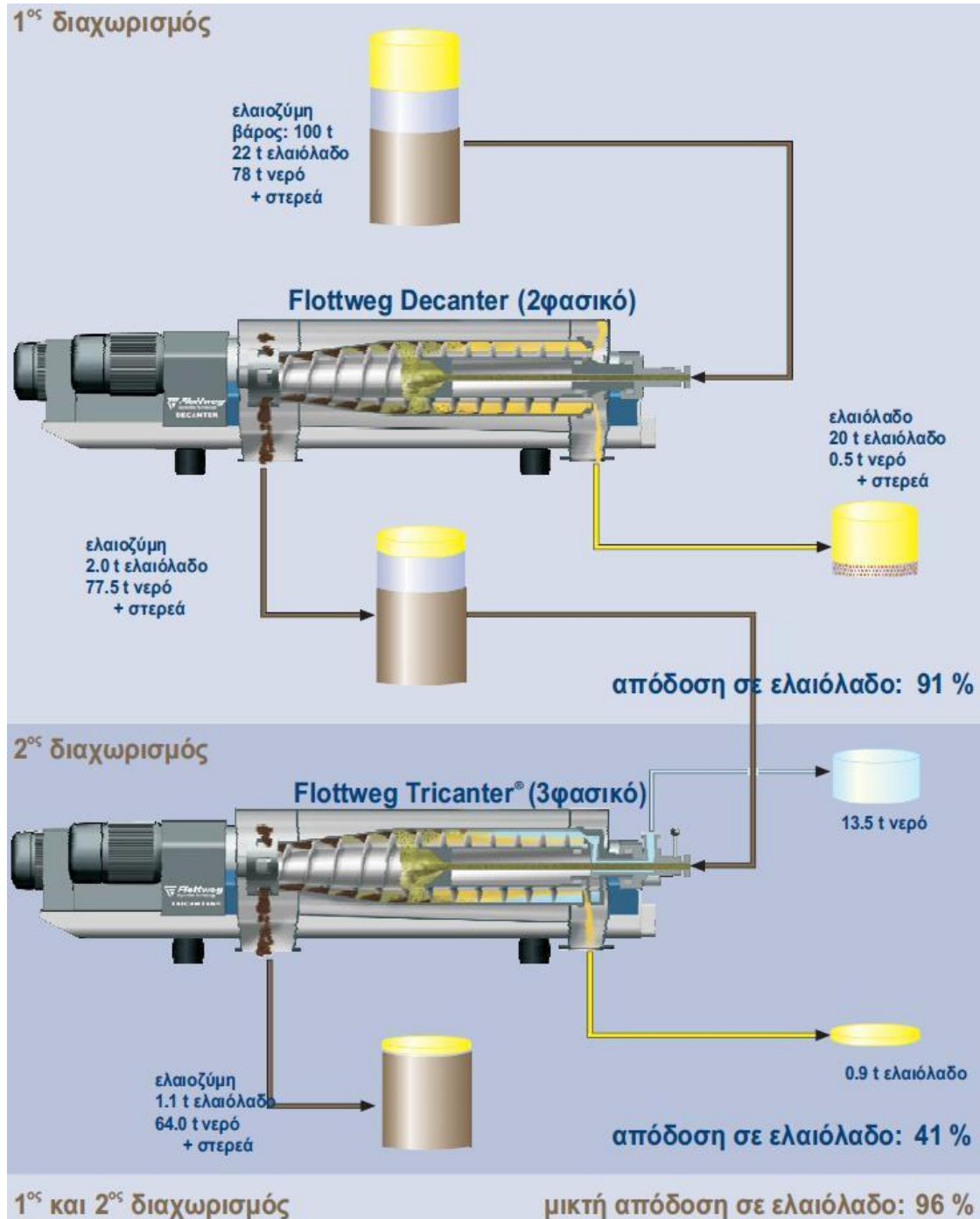


Σχήμα 2-4 Σχηματική αναπαράσταση ελαιουργικού συγκροτήματος που περιέχει Decanter 2 ή 3 φάσεων (Flottweg SE Industriestrase).

3. ΜΙΚΤΑ

A) Διφασικά και τριφασικά.

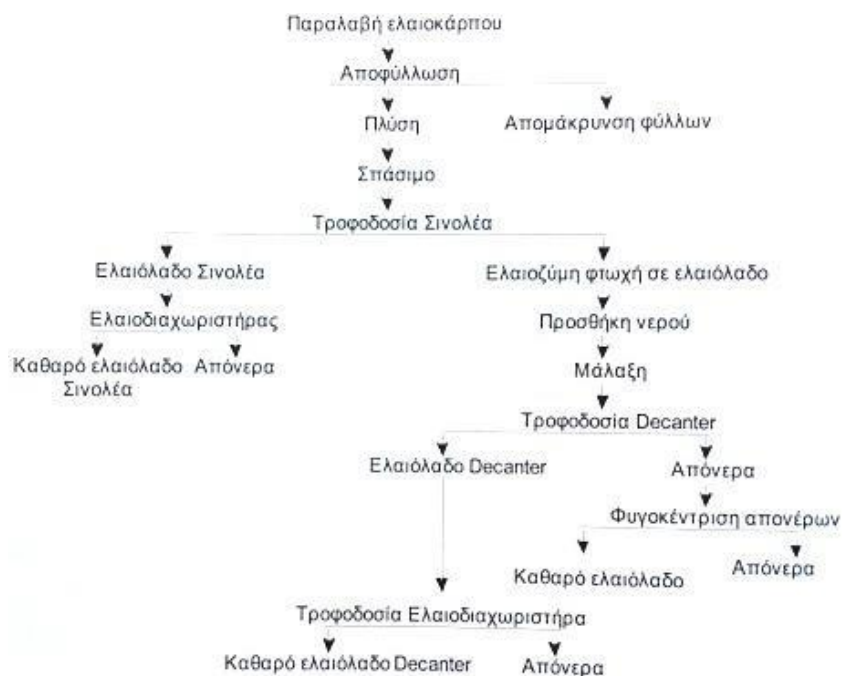
Στην περίπτωση αυτή γίνεται συνδυασμός ενός διφασικού αρχικά και ενός τριφασικού διαχωριστήρα ώστε να επιτευχθεί και αύξηση της απόδοσης σε ελαιόλαδο αλλά και να μειωθεί η ποσότητα των υγρών αποβλήτων.



Σχήμα 2-5 Σχηματική αναπαράσταση ελαιουργικού συγκροτήματος που περιέχει Decanter 2 και 3 φάσεων (Flottweg SE Industriestrase).

1.1.1 B) Sinolea- Decanter

Στην περίπτωση αυτή γίνεται συνδυασμός ενός sinolea αρχικά και ενός τριφασικού διαχωριστήρα ώστε να επιτευχθεί και αύξηση της απόδοσης σε ελαιόλαδο αλλά και να μειωθεί η ποσότητα των υγρών αποβλήτων.



Σχήμα 2-6 Στάδια επεξεργασίας σε ένα μικτού τύπου (sinolea- decanter) ελαιουργείο (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 214).

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου



Εικόνα 2-11 Πλήρες μικτό ελαιουργικό συγκρότημα με μονάδα Sinolea και Decanter (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 215).

3 Διαδικασίες παραγωγής και επεξεργασίας ελαιολάδου.

Στο κεφάλαιο 2 αναλύθηκε διεξοδικά η διαδικασία παραγωγής του παρθένου ελαιολάδου. Στο κεφάλαιο 3 θα παρουσιαστεί συνοπτικά η παραγωγή του παρθένου ελαιολάδου, του πυρηνελαίου καθώς και διαδικασίες που ακολουθούνται για τον εξευγενισμό του ελαιολάδου. Αυτό κρίνεται σκόπιμο έτσι ώστε να μπορεί ο αναγνώστης να κατανοήσει τα κεφάλαια που αφορούν τα κριτήρια ποιότητας του ελαιολάδου και την ανίχνευση της νοθείας του.

3.1 Παραγωγή παρθένου ελαιολάδου (συνοπτικά).

Αρχικά ο ελαιόκαρπος καθαρίζεται από φύλλα, χώματα και πέτρες. Αυτό γίνεται για να μην αποκτήσει το ελαιόλαδο πικρή γεύση. Στο επόμενο στάδιο ο ελαιόκαρπος πλένεται με νερό ώστε να απομακρυνθούν οι ξένες ύλες που μεταφέρει, όπως η σκόνη. Ακολουθεί το σπάσιμο και η άλεση του ελαιοκάρπου μέσα σε μεταλλικούς σπαστήρες όπου θρυμματίζεται η ελαιόσαρκα και ο πυρήνας. Στη συνέχεια γίνεται η μάλαξη ελαιοζύμης με μικρή θέρμανση της (η θερμοκρασία δεν πρέπει να ξεπερνά

τους 26-27°C για να μην καταστραφούν πολύτιμα συστατικά του ελαιολάδου). Η μάλαξη διευκολύνει την εξαγωγή του ελαιολάδου από τα φυτικά κύτταρα διότι συντελεί στη συνένωση των μικρών ελαιοσταγονιδίων σε μεγαλύτερες σταγόνες λαδιού. Στη συνέχεια με πίεση, φυγοκέντριση ή συνάφεια γίνεται ο διαχωρισμός του ελαιολάδου από τα υπόλοιπα συστατικά της ελαιοζύμης. Το ελαιόλαδο όμως ακόμα δεν είναι απολύτως καθαρό για αυτό πρέπει να περάσει από τον ελαιοδιαχωριστήρα όπου πραγματοποιείται νέα φυγοκέντριση για να γίνει καθαρισμός του (Φραγκάκη, 2005, σσ. 4-6). Σημειώνεται ότι σε όλα τα στάδια πρέπει να αποφεύγεται η έκθεση ελαιοζύμης κατά το δυνατό στον ατμοσφαιρικό αέρα για να αποφευχθεί η οξείδωση των συστατικών της (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 189).

3.2 Παραγωγή πυρηνέλαιου.

Το ελαιόλαδο που εκχυλίζεται από την ελαιοζύμη η οποία έχει μείνει πάνω στα υδραυλικά πιεστήρια ή από τη λάσπη των φυγοκεντρικών διαχωριστήρων, ονομάζεται πυρηνέλαιο. Η παραγωγή του πυρηνελαίου έχει ως εξής: Αρχικά οι υγροί ελαιοπυρήνες θα

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

πρέπει να υποστούν ξήρανση για να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο ποσοστό της υγρασίας και λειοτριβήση προκειμένου να δημιουργηθεί μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια, ώστε να διευκολυνθεί το στάδιο της εκχύλισης. Ο τρόπος εκχύλισης και η εκλογή του κατάλληλου διαλύτη (π.χ. εξάνιο (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 222), διθειάνθρακας, το τριγλωροαιθυλένιο, βενζίνη (Φραγκάκη, 2005, σσ. 4-6)) είναι παράγοντες που επηρεάζουν όχι μόνο το ποσοστό της απόδοσης σε πυρηνέλαιο, αλλά καθορίζουν την ποιότητά του. Το κοινό χαρακτηριστικό αυτών των διαλυτών είναι η μη πολικότητά τους που εξασφαλίζει τη χημική συγγένεια με τις λιπαρές ουσίες προκειμένου να επιτευχθεί μεγαλύτερο ποσοστό προϊόντος κατά την εκχύλιση (Φραγκάκη, 2005, σσ. 4-6). Το εξαγόμενο ελαιοδιάλυμα (miscella), διηθείται και αποστάζεται για να παραληφθεί το πυρηνέλαιο. Το πυρηνέλαιο αυτό για να χρησιμοποιηθεί ως εδώδιμο θα πρέπει να υποβληθεί σε ραφινάρισμα (Κυριτσάκης Α.

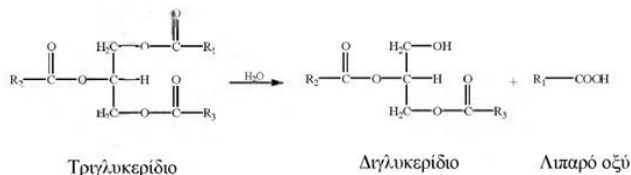
, 2007, σ. 222).

3.3 Ραφινάρισμα.

Τα μειονεκτικά παρθένα ελαιόλαδα (λαμπάντε), τα πυρηνέλαια και σχεδόν όλα τα σπορέλαια υπόκεινται σε ραφινάρισμα, δηλαδή σε μια σειρά από διεργασίες εξευγενισμού προκειμένου αυτά να γίνουν βρώσιμα. Οι διεργασίες αυτές δεν πρέπει να μην προκαλέσουν αλλαγές στην αρχική δομή των γλυκεριδίων. Τα στάδια του ραφινάρισματος είναι τα εξής:

1. Η απαλλαγή από τα ελεύθερα λιπαρά οξέα
2. Ο αποχρωματισμός
3. Η απόσμηση

Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η απαλλαγή από τα ελεύθερα λιπαρά οξέα. Η οξύτητα είναι το κριτήριο της ποιότητας ενός ελαιολάδου που καθορίζει αν είναι βρώσιμο ή όχι. Η οξύτητα στο ελαιόλαδο οφείλεται στη δράση του ενζύμου της λιπάσης, κατά την οποία υδρολύονται οι εστερικοί δεσμοί στις θέσεις 1,3 του μορίου της γλυκερόλης. Τα προϊόντα από τη δράση του ενζύμου είναι τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και διγλυκερίδια που σχηματίζονται σύμφωνα με την αντίδραση:



Χημική Εξίσωση 3-1 Υδρόλυση των εστερικών δεσμών στη θέση sn-1 του μορίου της γλυκερόλης.

Η απαλλαγή από τα ελεύθερα λιπαρά οξέα μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους εξής τρόπους:

- Εξουδετέρωση με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, οπότε τα ελεύθερα λιπαρά οξέα μετατρέπονται σε σάπωνες (η πιο συνηθισμένη).
- Εστεροποίηση με γλυκερόλη, οπότε τα ελεύθερα λιπαρά οξέα μετατρέπονται σε τριγλυκερίδια.
- Απόσταξη υπό ελαττωμένη πίεση και χρήση υπέρθερμου ατμού, οπότε τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, παρασύρονται με ρεύμα υδρατμών (φυσική μέθοδος) (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 327).

Το δεύτερο στάδιο είναι ο αποχρωματισμός, για να απομακρυνθούν οι φυσικές χρωστικές του ελαιολάδου διότι τα ραφιναρισμένα ελαιόλαδα πρέπει να είναι άχρωμα. Ο αποχρωματισμός επιτυγχάνεται τόσο με χημικούς τρόπους, όπως θειικό οξύ, θειώδη άλατα, όσο και με φυσικούς, όπως φυσικές γαίες αποχρωματισμού (πυριτικά άλατα του αργιλίου), ενεργός άνθρακας, γη διατόμων και υψηλές θερμοκρασίες.

Το τελευταίο στάδιο είναι η απόσμηση. Σε αυτό το στάδιο απομακρύνονται τα προϊόντα οξειδωτικής διάσπασης όπως είναι οι πτητικές αλδεΐδες και κετόνες (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 326). Οι ουσίες αυτές ευθύνονται για τη δυσάρεστη οσμή και γεύση του ελαιολάδου καθώς και για την υποβάθμιση της ποιότητάς του, μειώνοντας δραστικά την εμπορική του αξία. Η απόσμηση συνήθως

πραγματοποιείται με απόσταξη υπό κενό, όπου συμπυκνώνονται όλες οι πτητικές ουσίες, σε θερμοκρασίες 180-240 °C και σε πίεση 3-5 mbar (Φραγκάκη, 2005, σσ. 4- 6).

Τα ραφιναρισμένα (ή εξευγενισμένα) ελαιόλαδα μειονεκτούν ως προς τη βιολογική τους αξία αφού απομακρύνονται και ορισμένα από τα επιθυμητά συστατικά τους όπως οι φαινόλες και οι τοκοφερόλες. Επιπλέον λόγω των υψηλών θερμοκρασιών είναι δυνατόν να σχηματιστούν trans ακόρεστα λιπαρά οξέα, τα οποία θεωρούνται επιβλαβή για τον ανθρώπινο οργανισμό (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 326).

3.4 Απομαργαρίνωση (Χειμερινοποίηση-winterization).

Η απομαργαρίνωση είναι μια ακόμα διαδικασία εξευγενισμού κατά την οποία απομακρύνονται τριγλυκερίδια υψηλού σημείου τήξης από ελαιόλαδα και πυρηνέλαια (περιέχουν κυρίως παλμιτικό και στεατικό οξύ) και έτσι αποφεύγεται το θόλωμα του ελαίου σε χαμηλές θερμοκρασίες (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 332).

Κατά την απομαργαρίνωση τα ελαιόλαδα εκτίθενται σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου τα τριγλυκερίδια πήζουν και σχηματίζουν κρυστάλλους, οι οποίοι τέλος απομακρύνονται με φυγοκέντριση ή με διήθηση. (Φραγκάκη, 2005, σσ. 4-6)

Τα τριγλυκερίδια που απομακρύνονται αποτελούν πρώτη ύλη για τη βιομηχανία παρασκευής μαργαρινών (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 333).

3.5 Υδρογόνωση.

Η υδρογόνωση δηλαδή, η προσθήκη υδρογόνου στους διπλούς δεσμούς, παρουσία καταλύτη κυρίως νικελίου, αποτελεί μια χημική επεξεργασία που αποσκοπεί στη μετατροπή των ακόρεστων λιπαρών οξέων του ελαιολάδου, σε κορεσμένα. (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 333)



Χημική Εξίσωση 3-2 Υδρογόνωση αλκενίου

Κατά την υδρογόνωση οι διπλοί δεσμοί των λιπαρών οξέων μειώνονται ενώ παράλληλα οι διπλοί δεσμοί που δεν μετατράπηκαν σε απλούς ισομερίζονται από **cis** σε **trans**.

Με τη διεργασία αυτή τα ελαιόλαδα μετατρέπονται από υγρά σε στερεά και παράλληλα αυξάνεται η αντοχή τους στην οξείδωση. Γενικά, στα ελαιόλαδα η ρευστότητα και η ακορεστότητα συμβαδίζουν παράλληλα ενώ, η αντοχή στην οξείδωση και η ακορεστότητα βρίσκονται σε αντίστροφη σχέση.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Τα μειονεκτικά παρθένα ελαιόλαδα (λαμπάντε) και συχνά τα πυρηνέλαια έπειτα από τον πλήρη εξευγενισμό τους, υπόκεινται σε μερική υδρογόνωση, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή μαργαρινών, μαγειρικών λιπών κ.ά. Η υδρογόνωση πρέπει να είναι μερική, διαφορετικά το ελαιόλαδο οδηγείται σε υπερβολική σκλήρυνση κάτι που είναι ανεπιθύμητο. Το τελικό προϊόν πρέπει να έχει ένα συγκεκριμένο βαθμό ακορεστότητας ή αριθμό ιωδίου. (Φραγκάκη, 2005, σσ. 4-6).

4 Χημική σύσταση ελαιολάδου.

Το ελαιόλαδο, όπως και κάθε λιπαρή ύλη, είναι κυρίως μίγμα τριγλυκεριδίων (τριγλυκερόλες) δηλαδή τριεστέρων της γλυκερόλης με ανώτερα λιπαρά οξέα. Μερικά από τα λιπαρά οξέα είναι ακόρεστα ενώ άλλα είναι κορεσμένα. Εκτός από τα τριγλυκερίδια, το ελαιόλαδο περιέχει μικρές ποσότητες και από άλλα συστατικά που προέρχονται από τον ελαιόκαρπο ή σχηματίζονται κατά την παραλαβή του όπως:

- ελεύθερα λιπαρά οξέα (προϊόντα υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων)
- στερόλες
- αλειφατικές αλκοόλες
- φαινόλες
- τοκοφερόλες
- χρωστικές
- πτητικές οργανικές ενώσεις κ.λπ.

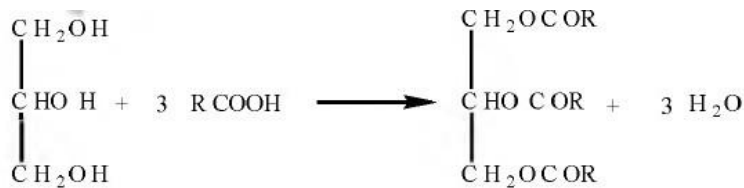
Τα συστατικά του ελαιολάδου διακρίνονται σε σαπωνοποιήσιμα (τριγλυκερίδια, φωσφολιπίδια, ελεύθερα λιπαρά οξέα) και ασαπωνοποίητα (υδρογονάνθρακες, αλειφατικές αλκοόλες, στερόλες, φαινόλες, κ.α.). Το 98-99% περίπου των συστατικών είναι τα σαπωνοποιήσιμα. Παρά το γεγονός ότι το μη σαπωνοποιήσιμο κλάσμα είναι ποσοτικά μικρό, τα συστατικά του διαδραματίζουν σημαντικό διατροφικό και βιολογικό ρόλο. (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 63)

Η σύσταση του ελαιολάδου όπως και των άλλων φυτικών ελαίων σε λιπαρά οξέα δεν είναι σταθερή. Παράγοντες όπως: η ποικιλία της ελιάς, οι εδαφοκλιματολογικές συνθήκες της περιοχής και ο βαθμός ωριμότητας του καρπού επηρεάζουν τη σύσταση του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα.

4.1 Το σαπωνοποιήσιμο κλάσμα.

4.1.1 Οι εστέρες της γλυκερόλης και τα λιπαρά οξέα του ελαιολάδου.

Τα σαπωνοποιήσιμα συστατικά του ελαιολάδου αποτελούν, περίπου το 98-99% του βάρους του και είναι σχεδόν κατά αποκλειστικότητα γλυκερίδια (μόνο-, δι- και κυρίως τριγλυκερίδια). Τα τριγλυκερίδια σχηματίζονται με την εστεροποίηση της γλυκερόλης, με λιπαρά οξέα (Χημική Εξίσωση 4.1).



Γλυκερόλη

Λιπαρό οξύ

Τριγλυκερίδιο

Χημική Εξίσωση 4-1 Σχηματισμός τριγλυκεριδίων

Οι εστέρες της γλυκερόλης με λιπαρά οξέα ονομάζονται ακυλο γλυκερόλες ή απλά γλυκερίδια. Διακρίνονται σε μονοακυλο γλυκερόλες ή μονογλυκερίδια, διακυλο γλυκερόλες ή διγλυκερίδια και τριακυλογλυκερόλες ή τριγλυκερίδια. Παρακάτω φαίνονται τα μόνο- και διγλυκερίδια.

Πίνακας 4-1 Σχηματική απεικόνιση μόνο- και διγλυκεριδίων.

$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOR} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CHOCOR} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOR} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCOR} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOR} \\ \\ \text{CHOCOR} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $
1 -μονοακυλο γλυκερόλη	2 -μονοακυλο γλυκερόλη	1,3-διακυλο γλυκερόλη	1,2-διακυλο γλυκερόλη

Αν οι ακυλομάδες ανήκουν στο ίδιο λιπαρό οξύ, το τριγλυκερίδιο είναι απλό. Τα λιπαρά οξέα συνήθως είναι διαφορετικά και το τριγλυκερίδιο είναι σύνθετο. Από τους τρεις τύπους γλυκεριδίων σημαντικότερα είναι τα τριγλυκερίδια που περιέχονται σε ποσοστό 97-99% στο ελαιόλαδο, τα διγλυκερίδια σε ποσοστό 1-3%, ενώ τα μονογλυκερίδια <0,3%.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Το μεγαλύτερο ποσοστό των λιπαρών οξέων του ελαιολάδου συνίσταται από **ακόρεστα οξέα**. Το **μονοακόρεστο ελαϊκό οξύ (C 18:1)** περιέχεται σε μεγαλύτερη ποσότητα (55-83%). Το δεύτερο κατά σειρά (3,5-21%), ακόρεστο λιπαρό οξύ είναι το **λινελαϊκό οξύ (C18:2)** και το τρίτο κατά σειρά (<0,9%) είναι το **λινολενικό οξύ (C18:3)**. Τα υπόλοιπα λιπαρά οξέα συναντώνται στο ελαιόλαδο σε πολύ μικρές ποσότητες σε ποσοστό μικρότερο του 0,9% όπως το αραχιδονικό οξύ (C20:4) και το παλμιτολεϊκό οξύ (C16:1). Από τα κορεσμένα οξέα σε μεγαλύτερο ποσοστό συναντάται το **παλμιτικό (C16:0)** σε ποσοστό 7,5-20% και το **στεατικό (C18:0)** σε ποσοστό 0,5-5%. Σε ίχνη συναντώνται το μυριστικό (C14:0), λαουρικό (C12:0) και αραχιδικό (C20:0) (Φραγκάκη, 2005, σσ. 2-4)).

Τα κύρια τριγλυκερίδια του ελαιολάδου είναι αυτά στα οποία απαντά το ελαϊκό οξύ, καθώς αποτελούν 70-80% του βάρους του ελαίου. Επειδή τα τριγλυκερίδια αυτά είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου, το ελαιόλαδο στο σύνολό του παραμένει σε υγρή κατάσταση στις συνήθεις θερμοκρασίες δωματίου.

Πίνακας 4-2 Διακύμανση της περιεκτικότητας του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα.

Λιπαρά οξέα	Περιεκτικότητα %	Λιπαρά οξέα	Περιεκτικότητα %
Ελαϊκό (C 18:1)	56,0 - 83,0	Μυριστικό (C14:0)	ίχνη – 0,1
Παλμιτικό (C 16:0)	7,5 – 20,0	Αραχιδικό (C20:0)	μεγ. 0,8
Λινελαϊκό (C18:2)	3,5-20,0	Βεχενικό (C22:0)	μεγ. 0,2
Στεατικό (C18:0)	0,5 – 5,0	Λιγνοκηρικό (C24:0)	μεγ. 1,0
Παλμιτελαϊκό (C 16:1)	0,3 – 3	Δεκαεπτανοϊκό	μεγ. 0,5
Λινολενικό (C18:3)	ίχνη -1,5	Δεκαεπτενείκό	μεγ. 0,6

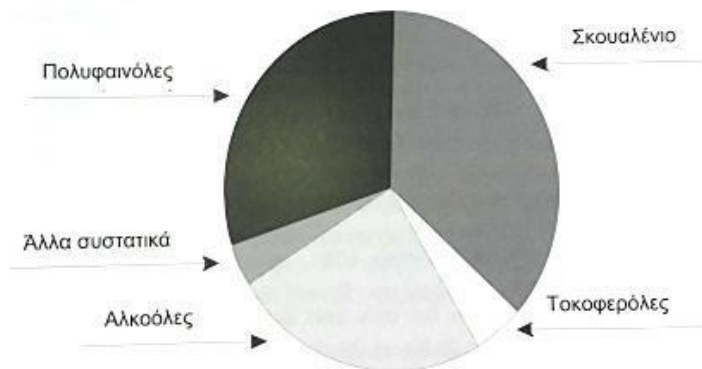
Στον παραπάνω πίνακα φαίνεται η μεγάλη διακύμανση του ελαιολάδου στην εκατοστιαία σύσταση σε λιπαρά οξέα. Έτσι είναι δύσκολο να υποστηριχθεί με βεβαιότητα αν οι διαφορές στην εκατοστιαία σύσταση σε λιπαρά οξέα σχετίζονται με το οικολογικό περιβάλλον, τις γενεαλογικές διαφορές της ποικιλίας ή με κάποιους άλλους παράγοντες όπως η **νοθεία** (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 67).

4.1.2 Τα φωσφολιπίδια του ελαιολάδου.

Το παρθένο ελαιόλαδο είναι φτωχό σε φωσφολιπίδια. Η συγκέντρωσή τους κυμαίνεται από 35 έως 40 mg/kg. Η μεγαλύτερη ποσότητα των φωσφολιπιδίων προέρχεται από τον πυρήνα του ελαιοκάρπου. Τα φωσφολιπίδια που απαντούν στο ελαιόλαδο είναι κυρίως η λεκιθίνη καθώς και η κεφαλίνη. Τα φωσφολιπίδια του ελαιολάδου περιέχουν κυρίως ως λιπαρό οξύ το ελαϊκό οξύ (Κυριτσάκης Α. , Χημική συσταση ελαιολάδου, 2007, σ. 69).

4.2 Το ασαπωνοποίητο κλάσμα του ελαιολάδου και οι κυριότερες κατηγορίες ασαπωνοποίητων συστατικών του ελαιολάδου.

Ως ασαπωνοποίητα συστατικά ορίζονται τα συστατικά του ελαιολάδου και των άλλων λιπαρών υλών τα οποία δεν σαπωνοποιούνται με τα υδροξείδια των αλκαλίων. Τα συστατικά αυτά τα οποία είναι αδιάλυτα στο νερό αλλά διαλυτά σ' όλους τους μη πολικούς διαλύτες, είναι κυρίως στερόλες, τοκοφερόλες, αλειφατικές αλκοόλες, υδρογονάνθρακες κ.α. (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 517).



Σχήμα 4-1 Το ασαπωνοποίητο κλάσμα του ελαιολάδου (Κυριτσάκης Α., 2007, σελ 87) .

Τα κυριότερα από τα συστατικά που περιέχονται στο ασαπωνοποίητο κλάσμα του παρθένου ελαιολάδου και του πυρηνελαίου δίνονται στον πίνακα 4-3. Με βάση τον πίνακα το παρθένο ελαιόλαδο και το πυρηνέλαιο διαφέρουν ως προς την εκατοστιαία περιεκτικότητα του ασαπωνοποίητου κλάσματος σε επί μέρους τάξεις ασαπωνοποίητων συστατικών (Κυριτσάκης Α. , Χημική συσταση ελαιολάδου, 2007, σ. 71).

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Πίνακας 4-3 Σύσταση του κλάσματος των ασαπωνοποιήτων συστατικών του παρθένου ελαιολάδου και του πυρηνελαίου (%).

Τάξη ασαπωνοποιήτων συστατικών	Παρθένο ελαιόλαδο	Πυρηνέλαιο
Σκουαλένιο και άλλοι υδρογονάνθρακες	30-50	12
Στερόλες	15	25
Τριτερπενικές αλκοόλες	10	12
Ανώτερες αλειφατικές αλκοόλες (λιπαρές αλκοόλες)	5	16
Καροτενοειδή, τοκοφερόλες και άλλα συστατικά	25-45	35

Στον παρακάτω πίνακα δίνεται η περιεκτικότητα του παρθένου και του εξευγενισμένου ελαιολάδου σε μη γλυκεριδικά συστατικά. Η σύσταση των διαφόρων τάξεων ασαπωνοποιήτων συστατικών π.χ. των στερολών και των τριτερπενοειδών αλκοολών χρησιμεύει στην εξακρίβωση της γνησιότητας του ελαιολάδου.

Πίνακας 4-4 Περιεκτικότητα του παρθένου και του εξευγενισμένου ελαιολάδου σε μη γλυκεριδικά συστατικά.

Μη γλυκεριδικά συστατικά	Παρθένο ελαιόλαδο (mg/kg)	Εξευγενισμένο ελαιόλαδο (mg/kg)
Υδρογονάνθρακες	3800	390
Τοκοφερόλες	150	100
Φαινόλες	350	80
Πτητικοί εστέρες	100	30
Πτητικές καρβονυλικές ενώσεις (αλδεΐδες και κετόνες)	40	10
Αλειφατικές αλκοόλες	200	100
Τριτερπενικές αλκοόλες και τριτερπενικές διαλκοόλες	3500	2500
Στερόλες	500	1500

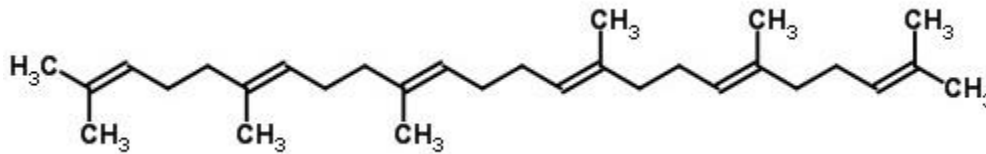
(Κυριτσάκης Α., Χημική σύσταση ελαιολάδου, 2007, σ. 72)

4.2.1 Υδρογονάνθρακες.

Το κύριο συστατικό του κλάσματος των υδρογονανθράκων του ελαιολάδου (40% w/w) είναι ένας τριτερπενικός υδρογονάνθρακας το σκουαλένιο, το οποίο αποτελεί μια

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

πρόδρομη ένωση στη βιοσύνθεση των στερολών. Πρόκειται για πολυακόρεστο υδρογονάνθρακα με τριάντα άτομα άνθρακα.



Σχήμα 4-2 Συντακτικός τύπος του σκουαλενίου. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.553635.html?rid=ea72501d-33ef-4cfc-b385-908714315458>

Στον παρακάτω πίνακα παρατηρούμε τη μεγάλη περιεκτικότητα σε σκουαλένιο των παρθένων ελαιολάδων σε σχέση με άλλες λιπαρές ουσίες. Το γεγονός που μπορεί να μας

Λιπαρή ύλη	Αριθμός δειγμάτων	Σκουαλένιο (mg/100g ελαίου)
Παρθένο ελαιόλαδο	44	136-708
Βαμβακέλαιο	12	4-12
Αραβοσιτέλαιο	9	19-36
Αραχιδέλαιο	11	13-49
Ηλιέλαιο	3	8-19
Σογιέλαιο	9	7-17
Σησαμέλαιο	1	3
Αμυγδαλέλαιο	1	21
Βούτυρο	1	7
Λίπος όρνιθας	1	4
Χοίρειο λίπος(λαρδί)	1	3
Βόειο λίπος (στέαρ)	1	10

βοηθήσει να ανιχνεύσουμε τη νοθεία.

Πίνακας 4-5 Η περιεκτικότητα διαφόρων λιπαρών υλών σε σκουαλένιο.

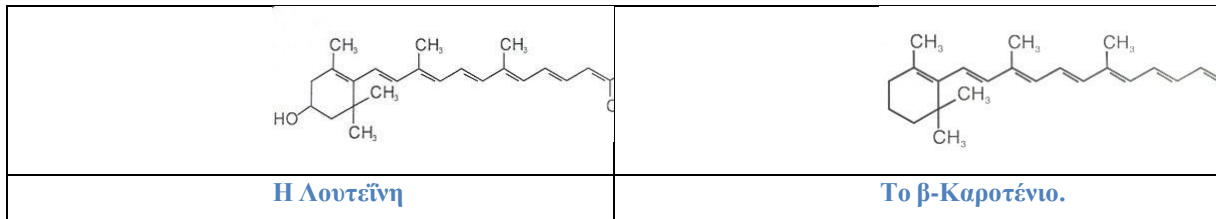
4.2.2 Καροτενοειδή

(Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 73)

Στο ελαιόλαδο υπάρχουν διάφορα καροτενοειδή στα οποία αποδίδεται η κίτρινη απόχρωσή του. Τα κύρια καροτενοειδή που υπάρχουν στο ελαιόλαδο είναι η λουτεΐνη, το β-καροτένιο, η βιολαξανθίνη και οι νεοξανθίνη. Τα επίπεδα των καροτενοειδών στο παρθένο ελαιόλαδο είναι υψηλά, ενώ στο πυρηνέλαιο αρκετά χαμηλά (Stancher, Zonta, & Bogoni, 1987).

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Επίσης η σύσταση του ελαιολάδου σε καροτενοειδή εξαρτάται τόσο από την ποικιλία της ελιάς όσο και από τον τρόπο επεξεργασίας του ελαιολάδου (Ranalli, 1992).

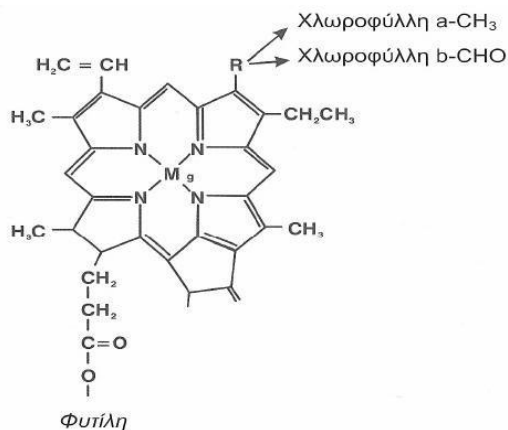


Σχήμα 4-3 Η Λουτεΐνη και το β-Καροτένιο. (Κυριτσάκης Α. , Χημική συσταση ελαιολάδου, 2007, σσ. 74,75).

4.2.3 Οι χλωροφύλλες.

Στο ελαιόλαδο απαντούν και άλλες χρωστικές όπως η χλωροφύλλη a και b. Η χλωροφύλλη b διαφέρει ως προς την a στο ότι έχει αλδεϋδική ομάδα (CHO) αντί μεθύλιο (CH₃) στο τρίτο άτομο άνθρακα. Η χλωροφύλλη a έχει κυανοπράσινο χρώμα, ενώ η χλωροφύλλη b είναι κιτρινοπράσινη και είναι αυτές που δίνουν το χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα στο ελαιόλαδο. Οι χρωστικές αυτές αποικοδομούνται εύκολα και μετατρέπονται στις αντίστοιχες φαιοφυτίνες.

Η ποσότητα της χλωροφύλλης στο ελαιόλαδο εξαρτάται από: την ποικιλία του καρπού, το έδαφος, τις κλιματολογικές συνθήκες, το στάδιο ωριμότητας του καρπού και τον τρόπο επεξεργασίας (Minguez-Mosquera & Rojas- Gandul, 1992).



Σχήμα 4-4 Η χλωροφύλλη (Κυριτσάκης Α. , Χημική συσταση ελαιολάδου, 2007, σ. 75).

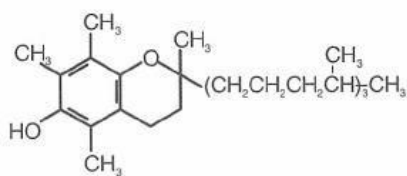
4.2.4 Βιταμίνες.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

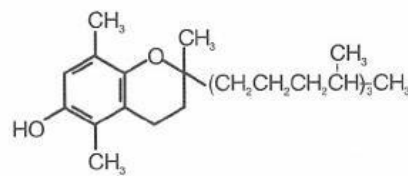
Στο ελαιόλαδο, όπως και σε όλες σχεδόν τις φυσικές λιπαρές ύλες, υπάρχει η βιταμίνη E (α-τοκοφερόλη). Επίσης υπάρχει και η προβιταμίνη A (β-καροτένιο) (Κυριτσάκης Α. , Χημική συσταση ελαιολάδου, 2007, σ. 77), καθώς και οι βιταμίνες D και K. (Γενικό Χημείο του Κράτους (Κύπρος), 2014)

4.2.5 Τοκοφερόλες.

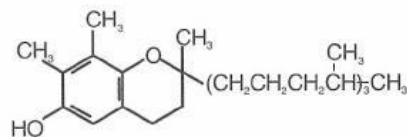
Οι τοκοφερόλες είναι σημαντικά συστατικά του ελαιολάδου. Πρόκειται για ετεροκυκλικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους. Οι διάφορες ομόλογες τοκοφερόλες διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τον αριθμό των μεθυλικών ομάδων που έχουν στο μόριο τους ή τη θέση στην οποία βρίσκονται οι ομάδες αυτές. Στο ελαιόλαδο η α-τοκοφερόλη είναι η κύρια και καλύπτει το 88,5% του συνόλου.



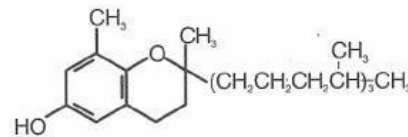
α-Τοκοφερόλη



β-Τοκοφερόλη



γ-Τοκοφερόλη



δ-Τοκοφερόλη

Σχήμα 4-5 Οι τοκοφερόλες (Κυριτσάκης Α. , Χημική συσταση ελαιολάδου, 2007, σ. 78).

Οι τοκοφερόλες αποτελούν φυσικά αντιοξειδωτικά του ελαιολάδου καθώς παρουσιάζουν αντιοξειδωτική δράση η οποία αυξάνεται από την α- προς τη δ-. Η σταθερότητα του ελαιολάδου στην οξείδωση οφείλεται και στο ότι οι τοκοφερόλες οξειδώνονται εύκολα. Επίσης ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των τοκοφερολών στο ελαιόλαδο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση της νοθείας με άλλα φυτικά έλαια (κεφ. 6) (Κυριτσάκης Α. , Χημική συσταση ελαιολάδου, 2007, σ. 77) .

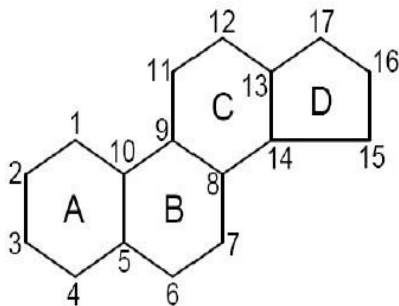
Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Πίνακας 4-6 Περιεκτικότητα ορισμένων φυτικών ελαίων σε τοκοφερόλες (Κυριτσάκης Α. , Χημική συσταση ελαιολάδου, 2007, σ. 77) .

Είδος ελαίου	Τοκοφερόλες (mg/g)			
	α	β+γ	δ	Σύνολο
Ελαιόλαδο	0,24	ίχνη	ίχνη	0,24
Βαμβακέλαιο	0,56	0,36	ίχνη	0,94
Αραβοσιτέλαιο	0,26	0,92	ίχνη	1,18
Σογέλαιο	0,07	0,78	0,24	1,09
Αραχιδέλαιο	0,23	0,31	ίχνη	0,54

4.2.6 Στερόλες.

Οι στερόλες είναι κυκλικές αλκοόλες μεγάλης σχετικής μοριακής μάζας και περιέχουν τον τετρακυκλικό ανθρακικό σκελετό των στεροειδών. Στην ονοματολογία τους το Δ⁷ σημαίνει διπλός δεσμός στη θέση 7.



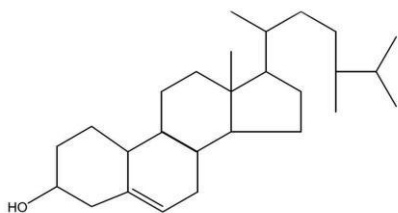
Σχήμα 4-6 Ο τετρακυκλικός σκελετός των στεροειδών στον οποίο φαίνονται οι θέσεις των ατόμων άνθρακα.

Βρίσκονται σε όλες τις φυσικές λιπαρές ύλες είτε ελεύθερες είτε δεσμευμένες με τη μορφή εστέρων με λιπαρά οξέα. Είναι διαλυτές στα λίπη, στα έλαια, στους μη πολικούς διαλύτες και αδιάλυτες στο νερό. Αποτελούν την κύρια τάξη των ασαπωνοποίητων συστατικών των λιπαρών υλών, όταν δεν είναι δεσμευμένες.

Διακρίνονται σε ζωοστερόλες (ζωικές λιπαρές ύλες), φυτοστερόλες (λιπαρές ύλες ανώτερων φυτών), μυκοστερόλες (λιπαρές ύλες κατώτερων φυτών και μυκήτων). Η

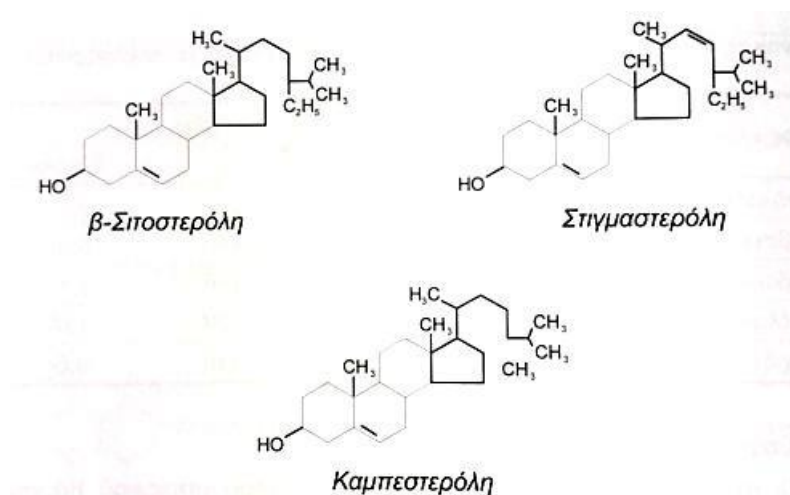
Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

διάκριση αυτή δεν είναι απόλυτη καθώς μερικές απαντούν και σε φυτικές και σε ζωικές λιπαρές ύλες. Γνωστή ζωοστερόλη είναι η χοληστερόλη(χοληστερίνη).



Σχήμα 4-7 Χοληστερόλη (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006).

Οι επικρατέστερες φυτοστερόλες είναι η β-σιτοστερόλη, η στιγμαστερόλη, και καμπεστερόλη.



Σχήμα 4-8 Οι επικρατέστερες φυτοστερόλες (Κυριτσάκης Α. , Χημική συσταση ελαιολάδου, 2007, σ. 80).

Στο ελαιόλαδο υπάρχουν τέσσερις κατηγορίες στερολών:

1. οι κοινές στερόλες (απομεθυλοστερόλες) (common sterols),
2. οι 4α-μέθυλοστερόλες (4α-methylsterols),
3. οι τριτερπενικές αλκοόλες (triterpene alcohols), (4,4-διμέθυλοστερόλες) (4, 4- dimethylsterols),
4. και οι τριτερπενικές διαλκοόλες (triterpene dialcohols)

.2.6.1 Κοινές στερόλες.

Εκτός από τις κύριες στερόλες (καμπεστερόλη, στιγμαστερόλη, β-σιτοστερόλη (σχήμα 4-8) και Δ⁵-αβεναστερόλη) (Kornfeld, 1981), βρέθηκαν σε ίχνη Δ⁷-

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

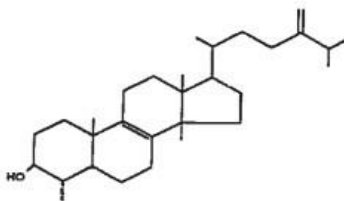
αβεναστερόλη καθώς και ορισμένες άλλες στερόλες όπως οι Δ^7 -stigmastenol, $\Delta^{5,23}$ -stigmastadienol, $\Delta^{5,24}$ -stigmastadienol) (Mariani, Bellan, & Grob, 1995).

Η β -σιτοστερόλη όμως, αποτελεί σχεδόν το σύνολο του στερολικού κλάσματος των ελαιολάδων. Η συνολική περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε στερόλες κυμαίνεται από 180 έως 265 mg/100g. Η εξακρίβωση της σύστασης του στερολικού κλάσματος μπορεί να βοηθήσει στη διαπίστωση πιθανής νοθείας του ελαιολάδου με άλλα φυτικά έλαια. Για παράδειγμα η υψηλή συγκέντρωση στιγμαστερόλης στο ελαιολάδο υποδηλώνει την παρουσία σογιέλαιου (Κυριτσάκης Α. , Χημική συσταση ελαιολάδου, 2007, σ. 80).

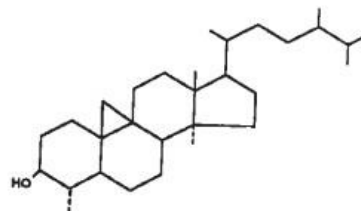
.2.6.2 4 α -Μεθυλοστερόλες.

Το ελαιολάδο περιέχει 4-μονομεθυλοστερόλες, ενδιάμεσα στην βιοσύνθεση των στερολών, σε μικρές ποσότητες. Είναι παρούσες σε ελεύθερη και εστεροποιημένη μορφή (Chryssafidis, Magos, & Kiosseoglou, 1992).

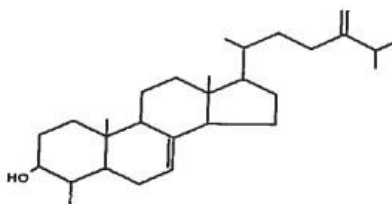
Οι μεθυλοστερόλες που επικρατούν είναι οι obtusifoliol, gramisterol, cycloeucaleanol και citrostadienol (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006, p. 54), οι οποίες είναι Δ^7 - ή Δ^8 -στερόλες εκτός τη cycloeucaleanol η οποία έχει ένα δαχτυλίδι 9,19-κυκλοπροπανίου στον στεροειδή σκελετό (Σχήμα 4-9).



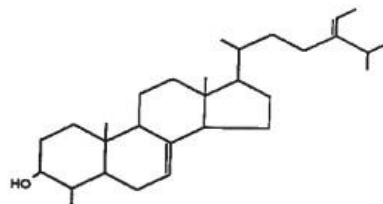
Obtusifoliol



Cycloeucaleanol



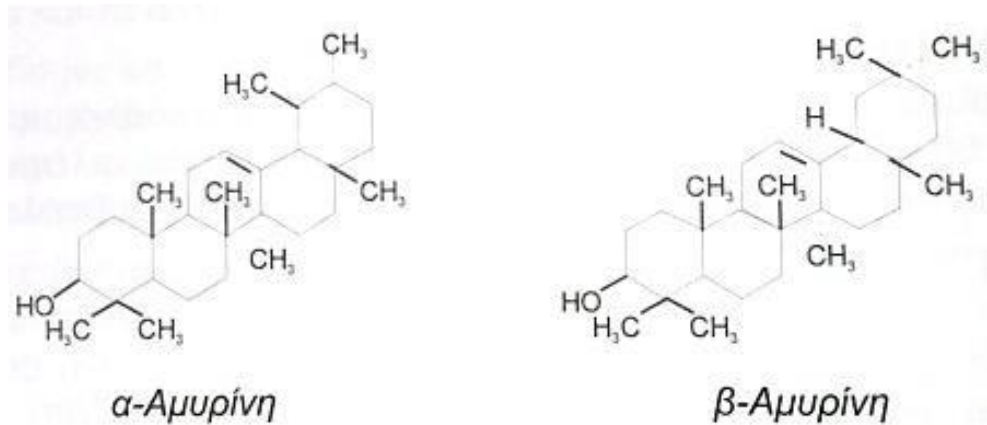
Gramisterol



Citrostadienol

.2.6.3 Τριτερπενικές αλκοόλες.

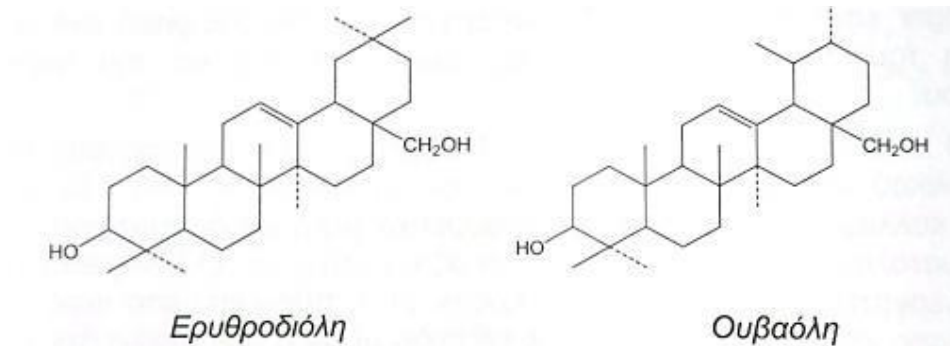
Οι τριτερπενικές αλκοόλες που απαντούν στο ελαιόλαδο είναι η α - και η β -αμυρίνη και ορισμένες άλλες τριτερπενικές αλκοόλες. Η συγκέντρωσή τους κυμαίνεται από 100 έως 150mg/100g ελαιολάδου. (Κυριτσάκης Α. , Χημική συσταση ελαιολάδου, 2007, σ. 82)



Σχήμα 4-10 α - Αμυρίνη και β - Αμυρίνη (Κυριτσάκης Α. , Χημική συσταση ελαιολάδου, 2007, σ. 82).

.2.6.4 Τριτερπενικές διαλκοόλες.

Οι δύο κύριες τριτερπενικές διαλκοόλες του ελαιολάδου είναι η **ερυθροδιόλη** και η **ουβαόλη**.



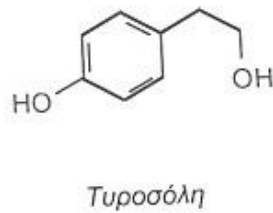
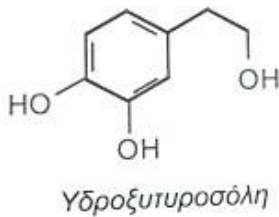
Σχήμα 4-11 Ερυθροδιόλη και ουβαόλη. (Κυριτσάκης Α. , Χημική συσταση ελαιολάδου, 2007, σ.

82).

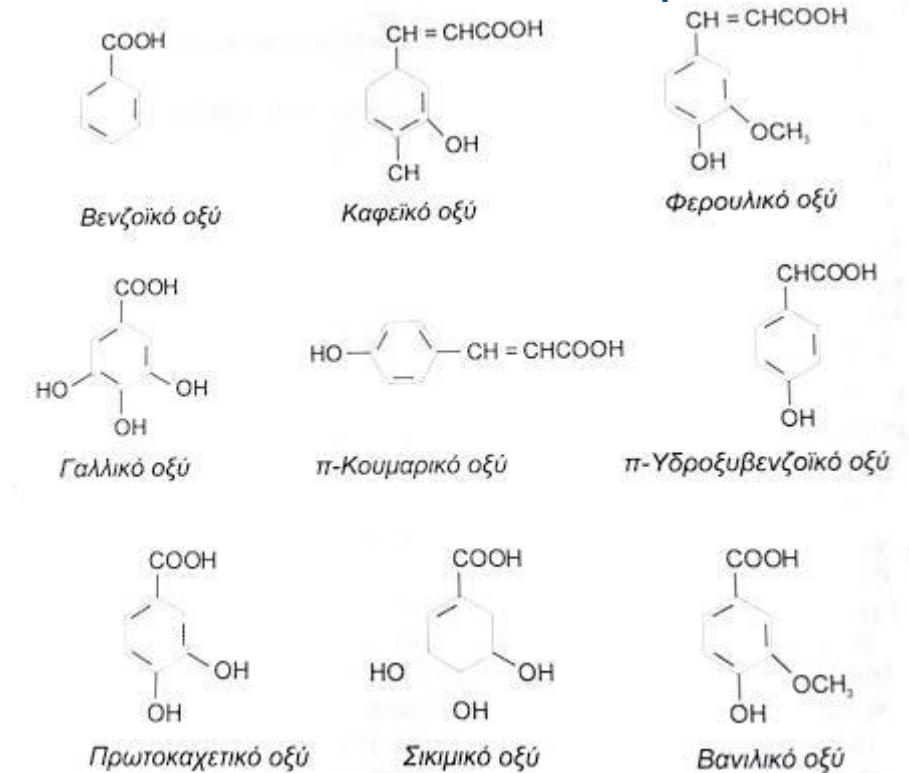
Οι ποσότητες της ερυθροδιόλης και της ουβαόλης κυμαίνονται από 1-20mg/100g στο ελαιολάδο και ενώ στο πυρηνέλαιο μπορεί να είναι ως και 280mg/100g. Η σχετική τους περιεκτικότητα στο ολικό κλάσμα όπως καθορίζεται από την αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται ως μια αξιόπιστη ένδειξη για το διαχωρισμό του παρθένου ελαιολάδου από το πυρηνέλαιο, αφού το πυρηνέλαιο περιέχει περισσότερη ερυθροδιόλη από ουβαόλη (πίνακας 4-7 και κεφ. 6) (Κυριτσάκης Α. , Χημική συσταση ελαιολάδου, 2007, σ. 80).

4.2.7 Φαινόλες.

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



Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου



Σχήμα 4-12 Μερικές φαινόλες του ελαιολάδου (Κυριτσάκης Α. , Χημική σύσταση ελαιολάδου, 2007).

Οι απλές φαινόλες είναι άχρωμες στερεές ενώσεις όταν είναι καθαρές αλλά συνήθως οξειδώνονται και αποκτούν σκούρο χρώμα όταν εκτίθενται στον αέρα. Η ιδιότητά τους να διαλύονται στο νερό αυξάνεται ανάλογα με τον αριθμό των φαινολικών υδροξυλικών ομάδων που έχουν στο μόριο τους. Η διαλυτότητα 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 στο μόριο τους δεύτερης ή τρίτης φαινολικής υδροξυλικής ομάδας αυξάνει σε ανάλογο βαθμό με την αντιοξειδωτική 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 με τον καρπό.

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

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

- την ποικιλία του ελαιόκαρπου
- τους περιβαλλοντικούς παράγοντες
- το βαθμό ωριμότητας του ελαιόκαρπου
- τις συνθήκες διατήρησης του ελαιόκαρπου πριν από την επεξεργασία στο ελαιουργείο
- τον τύπο του ελαιουργείου και
- τις συνθήκες (θερμοκρασία, ποσότητα νερού) που εφαρμόζονται στο ελαιουργείο.

Η υψηλή αντιοξειδωτική σταθερότητα των παρθένων ελαιολάδων σε σύγκριση με τα άλλα έλαια οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση του ελαϊκού οξέος, τη χαμηλή περιεκτικότητα των τριγλυκεριδίων σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα και στα επίπεδα των φαινολικών συστατικών με αντιοξειδωτική δράση (Κυριτσάκης Α. , Χημική συσταση ελαιολάδου, 2007, σ. 86).

Πίνακας 4-7 Σύσταση σε λιπαρά οξέα και στερόλες του ελαιολάδου (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σσ. 14,15).

Κατηγορία	Σύσταση σε λιπαρά οξέα ⁽¹⁾						Ολική ισομερή του ελαϊκού οξέος (%)	Ολική ισομερή του trans-λινοελαϊκού + trans-λινολενικού οξέος (%)	Σύσταση σε στερόλες						Ερυθρορόλη και ουβαόλη (%) ^(**)	
	Μυριστικό (%)	Λινολενικό (%)	Αραχιδϊκό (%)	Εικοσενικό (%)	Βεγγενικό (%)	Λιγνοκηρικό (%)			Χόληστερόλη (%)	Βρασσικατερόλη (%)	Καμπεστερόλη ⁽²⁾ (%)	Στιγμαστερόλη (%)	Φανόμεινι β σιτοστερόλη ⁽³⁾ (%) ^(**)	Δ-7 στιγμαστερόλης ⁽²⁾ (%)		Ολικές στερόλες (mg/kg)
1. Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 0,60	≤ 0,40	≤ 0,20	≤ 0,20	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 4,0	<Καμπ.	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1000	≤ 4,5
2. Παρθένο ελαιόλαδο	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 0,60	≤ 0,40	≤ 0,20	≤ 0,20	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 4,0	<Καμπ.	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1000	≤ 4,5
3. Μειονεκτικό ελαιόλαδο (λαμπάντε)	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 0,60	≤ 0,40	≤ 0,20	≤ 0,20	≤ 0,10	≤ 0,10	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 4,0	—	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1000	≤ 4,5 ⁽⁴⁾
4. Εξευγενισμένο ελαιόλαδο	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 0,60	≤ 0,40	≤ 0,20	≤ 0,20	≤ 0,20	≤ 0,30	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 4,0	<Καμπ.	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1 000	≤ 4,5
5. Σύνθετο ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξευγενισμένα και παρθένα ελαιόλαδα	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 0,60	≤ 0,40	≤ 0,20	≤ 0,20	≤ 0,20	≤ 0,30	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 4,0	<Καμπ.	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1000	≤ 4,5
6. Ακατέργαστο πυρηνέλαιο	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 0,60	≤ 0,40	≤ 0,30	≤ 0,20	≤ 0,20	≤ 0,10	≤ 0,5	≤ 0,2	≤ 4,0	—	> 93,0	< 0,5	≥ 2500	> 4,5 ⁽⁵⁾
7. Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 0,60	≤ 0,40	≤ 0,30	≤ 0,20	≤ 0,40	≤ 0,35	≤ 0,5	≤ 0,2	≤ 4,0	<Καμπ.	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1800	> 4,5
8. Πυρηνέλαιο	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 0,60	≤ 0,40	≤ 0,30	≤ 0,20	≤ 0,40	≤ 0,35	≤ 0,5	≤ 0,2	≤ 4,0	<Καμπ.	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1600	> 4,5

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Παραπομπές

(1) Περιεκτικότητα σε άλλα λιπαρά οξέα (%): παλμιτικό: 7,50-20,00, παλμιτελαϊκό: 0,30-3,50, δεκαεπτανικό: < 0,30, δεκαεπτενικό: < 0,30, στεατικό: 0,50-5,00, ελαϊκό: 55,00-83,00, λινελαϊκό: 2,50-21,00.

(2) Βλέπε δενδροδιαγράμματα του παρόντος εγχειριδίου υποενότητα 6.1.1.

(3) Φαινόμενη β-σιτοστερόλη: $\Delta^{5,23}$ -στιγμασταδιενόλη + κλεροστερόλη + β-σιτοστερόλη + σιτοστανόλη + Δ^5 -αβεναστερόλη + $\Delta^{5,24}$ -στιγμασταδιενόλη.

(4) Τα έλαια με περιεκτικότητα σε κηρούς μεταξύ 300 και 350mg/kg θεωρούνται μειονεκτικά ελαιόλαδα, εάν η περιεκτικότητα σε ολικές αλειφατικές αλκοόλες είναι μικρότερη ή ίση με 3,5 %.

(5) Τα έλαια με περιεκτικότητα σε κηρούς μεταξύ 300 και 350 mg/kg θεωρούνται ακατέργαστα πυρηνέλαια, εάν η περιεκτικότητα σε ολικές αλειφατικές αλκοόλες υπερβαίνει τα 350mg/kg ή εάν η εκατοστιαία αναλογία ερυθροδιόλης και ουβαόλης υπερβαίνει το 3,5 % ή είναι ίση με 350 mg/kg ή εάν η εκατοστιαία αναλογία ερυθροδιόλης και ουβαόλης είναι μικρότερη ή ίση με 3,5 %.

Σημειώσεις

α) Τα αποτελέσματα των αναλύσεων πρέπει να εκφράζονται με τον αριθμό δεκαδικών ψηφίων που προβλέπεται για κάθε χαρακτηριστικό. Το τελευταίο αριθμητικό ψηφίο πρέπει να αυξάνεται κατά μία μονάδα, εάν το επόμενο ψηφίο είναι μεγαλύτερο από 4.

β) Αρκεί έστω και ένα χαρακτηριστικό να μην ανταποκρίνεται στις αναγραφόμενες τιμές για να καταταχθεί το ελαιόλαδο σε άλλη κατηγορία ή να δηλωθεί ότι δεν είναι καθαρό για τους σκοπούς του κανονισμού 2568/91.

γ) Τα χαρακτηριστικά που σημειώνονται με διπλό αστερίσκο (***) υποδηλώνουν ότι, για όλα τα είδη πυρηνελαίων, τα δύο σχετικά όρια μπορούν να διαφέρουν συγχρόνως από τις αναγραφόμενες τιμές.

(Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σσ. 14,15)

4.3 Συστατικά ελαιολάδου που συμβάλλουν στη διαμόρφωση του αρώματος και της γεύσης του.

Το σαπωνοποιήσιμο κλάσμα του ελαιολάδου αποτελείται κυρίως από τριγλυκερίδια, η διάσπαση των οποίων παράγει τα ελεύθερα λιπαρά οξέα τα οποία είναι υπεύθυνα για την οξύτητα του προϊόντος. Τα τριγλυκερίδια είναι υπεύθυνα για τη λιπαρή αίσθηση στην αφή και στο στόμα.

Η γεύση και το χαρακτηριστικό άρωμα του ελαιολάδου οφείλονται στα πτητικά κυρίως συστατικά που βρίσκονται στο ασαπωνοποίητο κλάσμα, όπως οι αλειφατικοί και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οι αλειφατικές και τερπενικές αλκοόλες, οι αλδεΐδες, οι κετόνες, οι εστέρες, τα παράγωγα του φουρανίου και του θειοφαινίου (Fedeli, 1977) (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 93). Το χρώμα του καθορίζεται από τις περιεχόμενες χρωστικές ουσίες (καροτένια, χλωροφύλλες κλπ. (ΕΦΕΤ, 2015, σ. 16)).

Στις επόμενες δύο παραγράφους θα παρουσιαστούν αναλυτικά οι χημικές ουσίες που συνεισφέρουν στη γεύση και στο άρωμα του ελαιολάδου καθώς και ο βιοχημικός μηχανισμός παραγωγής κάποιων πτητικών συστατικών που συνεισφέρουν στο άρωμα του.

4.3.1 Άρωμα και γεύση.

Τα επίπεδα των πτητικών συστατικών εξαρτώνται από την ποικιλία, την περιοχή που καλλιεργείται το ελαιόδεντρο αλλά και το στάδιο ωρίμανσης του ελαιόκαρπου. Τα ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που περιγράφουν το **άρωμα** του παρθένου ελαιολάδου είναι (α) η φρουτώδης οσμή, που παραπέμπει σε εκείνη της ελιάς, και (β) η οσμή πράσινων φύλλων, που παραπέμπει στην οσμή των φρεσκοκομμένων φύλλων ή των μη ώριμων καρπών της ελιάς (Χαλασταρά, 2008, σ. 11).

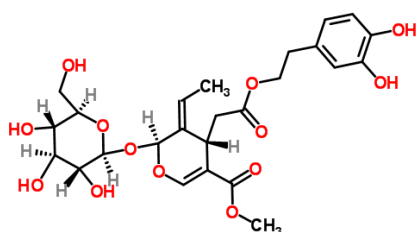
Οι αλδεΐδες και οι αλκοόλες (ελεύθερες ή με τη μορφή εστέρων) με έξι άτομα άνθρακα στο μόριό τους (όπως η εξανάλη, η trans-2-εξενάλη, η 1-εξανόλη) έχουν άρωμα που προσομοιάζει αυτό φρεσκοκομμένων φύλλων διαφόρων δέντρων, των ανώριμων φρούτων ή λαχανικών και του φρεσκοκομμένου πράσινου χόρτου (γρασίδι). Οι ενώσεις αυτές, ιδιαίτερα οι αλδεΐδες (αποτελούν περίπου το 50% και 75% του συνόλου των πτητικών συστατικών στον πράσινο και στο μαύρο ελαιόκαρπο

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

αντίστοιχα), συνεισφέρουν έντονα στο άρωμα του καλής ποιότητας παρθένου ελαιολάδου επειδή η συγκέντρωσή τους είναι πολύ υψηλότερη από το κατώφλι αντίληψης της οσμής τους σε ένα άοσμο έλαιο (Χαλασταρά, 2008, σ. 12).

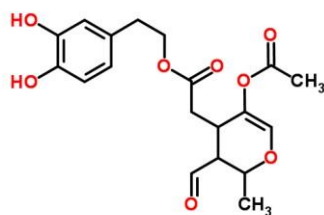
Ορισμένα φαινολικά συστατικά επηρεάζουν τη γεύση, όπως η υδροξυτυροσόλη, η τυροσόλη, το καφεϊκό οξύ, το π-κουμαρικό οξύ και το π-υδροξυβενζοϊκό οξύ. Ωστόσο, ορισμένα φαινολικά συστατικά (πχ. η υδροξυτυροσόλη) όταν απαντούν σε επίπεδα υψηλότερα από μια καθορισμένη συγκέντρωση επηρεάζουν αρνητικά τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου (Morello, Motilva, Tovar, & Romero, 2004) (Κυριτσάκης Α. , 2007, σσ. 94,95).

Υπεύθυνοι για την πικρή γεύση του ελαιολάδου θεωρούνται κυρίως ορισμένοι εστέρες της υδροξυτυροσόλης που δημιουργούνται κατά την υδρόλυση της ελευρωπαΐνης.



Σχήμα 4-13 Η ελευρωπαΐνη. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.4444876.html?rid=fe3e7e6d-d3bf-4433-8b8c-787195f97c41>

Επιπλέον και η αλδεϋδική μορφή της αγλυκόνης της ελευρωπαΐνης είναι υπεύθυνη για την πικρή γεύση (Mateos, Cert, Perez-Camino, & Garcia, 2004).

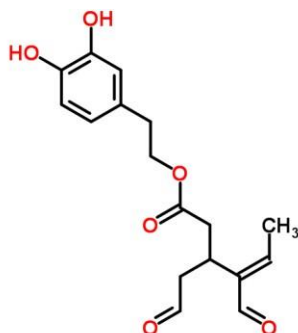


Σχήμα 4-14 Η αλδεϋδική μορφή της αγλυκόνης της ελευρωπαΐνης. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.35518209.html?rid=088be34b-0ad1-426b-bed1-4b373766dccc>

Ο Beauchamp και οι συνεργάτες του (2005), απέδωσαν την ονομασία ελαιοκανθάλη (oleocanthal), στη διαλδεϋδική μορφή της αγλυκόνης της ελευρωπαΐνης που προκαλεί το κάψιμο και το τσούξιμο στο λαιμό κατά την κατανάλωση φρέσκου παρθένου ελαιολάδου. Η

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

απόδοση του όρου oleocanthal σε αυτό το συστατικό συνδέεται με τις λέξεις oleo (ελιά), canth (κάνιμο) και al (κατάληξη για αλδεΐδη). (Beauchamp, Keast, Morel, Lins, & Han, 2005)



Σχήμα 4-15 Η διαλδεΐδική μορφή της αγλυκόνης της ελευρωπαΐνης (ελαιοκανθάλη).

<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.9998012.html?rid=b199390a-1b7e-43f9-90dc-8432c50ffa19>

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται πτητικά συστατικά που έχουν απομονωθεί και ταυτοποιηθεί καθώς και τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά (Κυριτσάκης Α.

Πτητικά συστατικά	Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά	Πτητικά συστατικά	Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά
Αλδεΐδες			
Πεντανάλη	Ξύλινο, πικρό, ελαιώδες	Επταν-2-όνη	φρουτώδες
3-Μεθυλοβουτανάλη	Γλυκό, φρουτώδες	Οκταν-2-όνη	Μουχλιασμένο
(E)-2-Πεντενάλη	Πράσινο, μήλο	6-Μεθυλο-5-επτεν-2-όνη	Φρουτώδες
(Z)-2-Πεντενάλη	Πράσινο, ευχάριστο	Εννεαν-2-όνη	Φρουτώδες
Εξανάλη	Λιπαρό, ισχυρό, ελαιώδες, χλωώδες	Αλκοόλες	
(E)-2-Εξενάλη	Πικρά αμύγδαλα, χλωώδες	1-Πεντεν-3-όλη	Υγρή γη
(Z)-2-Εξενάλη	φρουτώδες, αμύγδαλα	(Z)-2-πεντεν-1-όλη	Μπανάνα
(E)-3-Εξενάλη	Αγκινάρα, πράσινο	3-Μεθυλοβουτανόλη	Γλυκό μήλο
(Z)-3-Εξενάλη	Πράσινο, πράσινα φύλλα	2-Μεθυλοβουταν-1-όλη	I; υέλαιο
Επτανάλη	Ελαιώδες, λιπαρό, βαρύ, ξύλινο, διαπεραστικό	Εξαν-1-όλη	Φρουτώδες, χλωώδες, αρωματικό, απαλό
2-Επτενάλη	Οξειδωμένο, λιπώδες, δριμύ	(E)-2-Εξεν-1-όλη	Πράσινο, χλωώδες

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

2,4-Επταδιενάλη	Λιπαρό, ταγγισμένο, κανέλα	(Z)-3-Εξεν-1-όλη	Μπανάνα
Οκτανάλη	Λιπαρό, αψύ, ξινό	Εστέρες	
2-Οκτενάλη	Καφέ φασόλια, ποώδεις, πικάντικο	Προπανικός αιθυλεστέρας	Γλυκό, φράουλα, μήλο

2007, σσ. 107,108).

Πίνακας 4-8 Πτητικά συστατικά του ελαιολάδου που αναφέρθηκαν από τους (Morales, Rios, & Aparido, 1977) (Kiritsakis, 1998) (Aparido & Morales, 1998).

Στον παρακάτω πίνακα εμφανίζονται ο χαρακτηρισμός του ελαιολάδου και οι κυριότερες ενώσεις στον οποίο οφείλονται (Τασιούλα-Μάργαρη, 2014, σ. 37).

Πίνακας 4-9 Ο χαρακτηρισμός του ελαιολάδου και οι κυριότερες ενώσεις στον οποίο οφείλεται.

Χαρακτηρισμός	Ενώσεις
φρέσκο χόρτο, φρουτώδεις (EVOO)	(E)-2-εξενάλη, (Z)-2-εξενάλη, (Z) 3-εξενάλη, (Z) 3-εξενόλη, 1-εξανόλη, 1-πεντέν-3-ονη, αιθανικός εξυλεστέρας, Οξικός 3-
Ατροχάδο / ζυμωμένο	(E)-2-εξενόλη, 2-phenylethanol
Μουχλιασμένο	οκτανάλη, οκταν-2-όνη, 1-οκτεν-3-όνη, 1-οκτεν-3-όλη
Κρασώδεις / ξυδάτο	Οξικός 3-αιθυλεστέρας, αιθανόλη, οξικό οξύ
Μούργα	ισοβουτανικός αιθυλεστέρας ισοβουτανικό οξύ, βουτανικό οξύ, προπανικό οξύ
Ταγγό	εξανάλη, (E)-2-επτενάλη

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

4.3.2 Σχηματισμός των πτητικών συστατικών που συνεισφέρουν στο χαρακτηριστικό άρωμα του ελαιολάδου.

Ο σχηματισμός των πτητικών συστατικών του ελαιοκάρπου που συνεισφέρουν στη διαμόρφωση του χαρακτηριστικού αρώματος του ελαιολάδου οφείλεται σε μία αλληλουχία ενζυμικών αντιδράσεων η ταχύτητα των οποίων εξαρτάται από την τιμή του pH και τη θερμοκρασία.

Αρχικά το λινελαϊκό οξύ ($\Delta^{9,12}$ Δεκαοκταδιενοϊκό οξύ) διασπάται με τη δράση της λιποξυγενάσης και σχηματίζεται το 13-υδρο-ϋπερόξυ-9,11-δεκαοκταδιενοϊκό (13- Hydroperoxy-9,11-octadecadienoate) σύμφωνα με την αντίδραση:



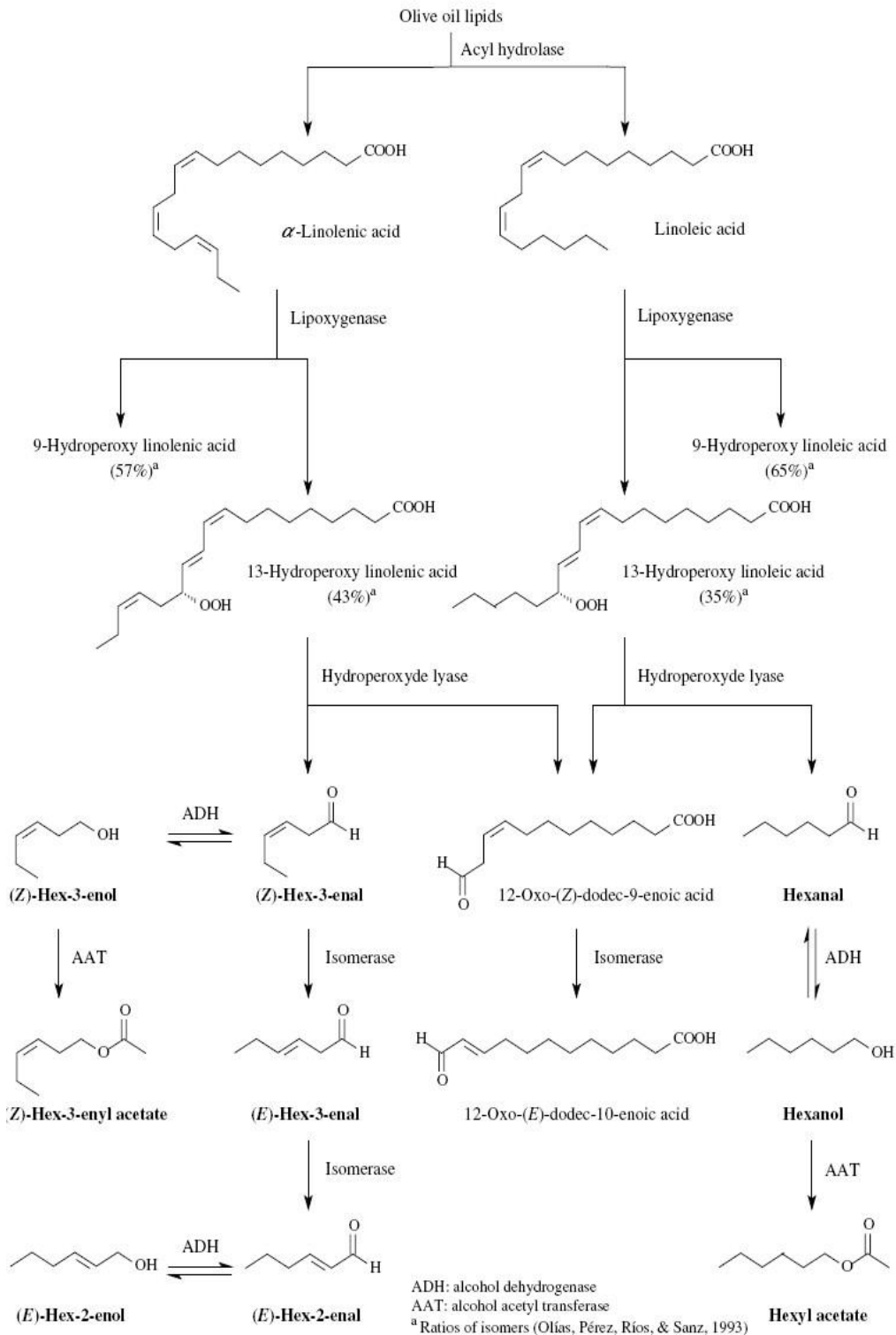
Το 13-υδρο-ϋπερόξυ-9,11-δεκαοκταδιενοϊκό στη συνέχεια λόγω της ενζυμικής οξειδωσης του αποικοδομείται προς εξανάλη με τη δράση μιας λυάσης. Η αλδεϋδη αυτή μπορεί να αναχθεί ενζυμικά προς 1-εξανόλη (σχήμα 4-16) (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 97).

Η δράση της λυάσης οδηγεί στην παραγωγή μικρού μοριακού βάρους ενώσεων, όπως είναι η 2-(E)-εξενάλη και η εξανάλη. (Παναγάκου, 2010)

Με ανάλογο τρόπο, από το αντίστοιχο υδροϋπεροξειδίο του λινολενικού οξέος ($\Delta^{9,12,15}$ Δεκαοκτατριενοϊκό οξύ) προκύπτει η cis-3-εξενάλη (Z-3-εξενάλη), η οποία με τη δράση μιας ισομεράσης μετατρέπεται στην trans-2-εξενάλη (E-3-εξενάλη). Από την ενζυμική αναγωγή αυτών των αλδεϋδών προκύπτουν η cis-3-εξενόλη και η trans-2-εξενόλη (σχήμα 4-16).

Τα παραπάνω πτητικά συστατικά μπορούν να προκύψουν και από την υδρόλυση των τριγλυκεριδίων και των φωσφολιπιδίων. Συγκεκριμένα υπάρχει μία άλλη ενζυμική οδός στην οποία εμπλέκεται εκτός από τη λιποξυγενάση και τη λυάση και μια ακυλδρολάση. Η τελευταία καταλύει την υδρόλυση των τριγλυκεριδίων και των φωσφολιπιδίων προς λιπαρά οξέα. Έπειτα ακολουθεί η πορεία που αναφέρθηκε προηγουμένως (σχήμα 4-16) (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 97).

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου



Σχήμα 4-16 Σχηματισμός των πτητικών συστατικών του ελαιολάδου από το 13-υδροϋπεροξειδίο του λινελαϊκού και λινολενικού οξέος με τη δράση ενζύμων (Χαλασταρά, 2008, σ. 17).

5 Ποιοτικά κριτήρια και κατηγορίες ελαιολάδου.

5.1 Κριτήρια ποιότητας ελαιολάδου.

Η ποιότητα του ελαιολάδου επηρεάζεται σημαντικά από πληθώρα παραγόντων που είναι δυνατό να επιδρούν ακόμη και κατά το στάδιο ανάπτυξης του καρπού κατά την επαφή του με παράσιτα, μικροοργανισμούς, υγρασία, οξυγόνο, έντονο φως, θερμοκρασία και προσδιορίζεται με τη μέτρηση ορισμένων φυσικοχημικών παραμέτρων όπως η οξύτητα, ο αριθμός υπεροξειδίων και η απορρόφηση στο υπεριώδες (K₂₇₀/K₂₃₂/ΔΚ). Για τα παρθένα ελαιόλαδα στα κριτήρια ποιότητας συμπεριλαμβάνεται και η οργανοληπτική αξιολόγηση (ΕΦΕΤ, 2015, σ. 12).

1.1.2 5.1.1 Οξύτητα.

(Κανονισμός Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΟΚ) Αριθ. 2568/91 Παράρτημα II, σελ 24-26, IOC: according to ISO 660 or AOCS Cd 3d-63(99))

5.1.1.1 Εισαγωγή.

Η οξύτητα αποτελεί το παλαιότερο και βασικότερο κριτήριο ποιοτικής αξιολόγησης του ελαιολάδου. Με βάση την οξύτητα, το ελαιόλαδο διακρίνεται σε βρώσιμο ή βιομηχανικό και ανάλογα διαμορφώνεται η τιμή του και η εμπορευσιμότητα του (Κυριτσάκης Α. , 2007, σσ. 378-381).

Ως **Ελεύθερη Οξύτητα** στο ελαιόλαδο ορίζεται ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας του ελαιολάδου σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και εκφράζεται σε γραμμάρια ελαϊκού οξέος ανά 100 γραμμάρια ελαιολάδου. Ένα ειδικό ένζυμο η λιπάση, που βρίσκεται στον καρπό της ελιάς δρα λιπολυτικά ειδικά στις θέσεις 1 και 3 των τριγλυκεριδίων και έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ελεύθερων λιπαρών οξέων (που είναι υπεύθυνα για την οξύτητα στο ελαιόλαδο) και μονο- και δι- γλυκεριδίων (ΕΦΕΤ, 2015, σ. 12) (Κυριτσάκης Α. , 2007, σσ. 378-381).

Για τον υπολογισμό της αρχικά διαλύεται το δείγμα σε μείγμα διαλυτών και τα περιεχόμενα ελεύθερα λιπαρά οξέα τιτλοδοτούνται, χρησιμοποιώντας διάλυμα υδροξειδίου

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

του καλίου ή διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σσ. 24-26).

5.1.1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την ελεύθερη οξύτητα.

Η υδρόλυση των τριγλυκεριδίων, αποτέλεσμα της οποίας είναι η αύξηση της οξύτητας του ελαιολάδου, μπορεί να επηρεαστεί από πολλούς παράγοντες μεταξύ των οποίων είναι ο βαθμός ωρίμανσης, η υγρασία, η θερμοκρασία, τα ένζυμα και οι μικροοργανισμοί (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 420).

Υψηλότερη οξύτητα αποκτούν τα ελαιόλαδα όταν ο ελαιόκαρπος έχει αποθηκευτεί για παρατεταμένο χρονικό διάστημα. Στην περίπτωση αυτή διευκολύνεται η ανάπτυξη ικανού αριθμού μικροοργανισμών στη σάρκα της ελιάς, με αποτέλεσμα την αύξηση της υδρόλυσης των γλυκεριδίων (μικροβιακή λιπόλυση) (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 420) και την παραγωγή ελεύθερων λιπαρών οξέων, ενώ παράλληλα, σε μικρότερο ποσοστό, παράγονται λιπαρά οξέα μικρής αλυσίδας (οξικό, προπανικό, βουτυρικό, ισοβουτυρικό κ.ά.) τα οποία μαζί με άλλες δυσάρεστες στην οσμή ουσίες προσδίδουν στο έλαιο χαρακτηριστική οσμή που είναι γνωστή και ως ατροχάδο (ΕΦΕΤ, 2015, σ. 13).

Η λιπάση, ένζυμο που υπάρχει φυσιολογικά στον ελαιόκαρπο, δρα λιπολυτικά στον καρπό της ελιάς (ενζυμική λιπόλυση) (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 421), ειδικότερα στις κυψελίδες που έχουν καταστραφεί. Η λιπολυτική της δράση αυξάνεται σημαντικά σε θερμοκρασίες μεταξύ 35 και 40 °C, ενώ μειώνεται με την πτώση της θερμοκρασίας (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 421).

Επιπλέον, η επαφή των τριγλυκεριδίων με το νερό έχει ως συνέπεια την υδρόλυση τους. Συνεπώς, η επίδραση υψηλής υγρασίας δημιουργεί προβλήματα τόσο άμεσα καθώς προάγει τη διαδικασία της υδρόλυσης όσο και έμμεσα υποβοηθώντας τη δράση των λιπολυτικών ενζύμων και μικροοργανισμών (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 421).

Η υδρόλυση λαμβάνει χώρα κατά κύριο λόγο πριν την εξαγωγή του ελαιολάδου. Συνεπώς, η οξύτητα μεταβάλλεται ελάχιστα μετά την εξαγωγή του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο (ΕΦΕΤ, 2015, σ. 13).

5.1.1.3 Συμβουλές για τον παραγωγό.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Με βάση τα όσα προαναφέρθηκαν, είναι δυνατό να παραχθούν **ελαιόλαδα χαμηλής οξύτητας** όταν:

- Ο ελαιοκάρπος είναι υγιής, χωρίς να έχουν καταστραφεί οι κυψελίδες.
- Ο χρόνος παραμονής του ελαιοκάρπου μετά τη συγκομιδή του μέχρι τη μεταφορά του στο ελαιοτριβείο, καθώς και ο χρόνος παραμονής αυτού στο ελαιοτριβείο περιοριστούν στο ελάχιστο.
- Η αποθήκευση του ελαιοκάρπου στο ελαιοτριβείο γίνεται σε δροσερό, καλά αεριζόμενο και προστατευμένο χώρο (αποφυγή υγρασίας και άλλων δυσμενών συνθηκών (ΕΦΕΤ, 2015, σ. 13)).

5.1.2 Αριθμός Υπεροξειδίων.

Η **οξείδωση** αποτελεί κριτήριο ελέγχου της ποιοτικής κατάστασης του ελαιολάδου και γενικότερα των λιπαρών υλών αφού τα προϊόντα της οξείδωσης έχουν δυσάρεστη γεύση και οσμή (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 421). Ο έλεγχος του βαθμού οξείδωσης ενός δείγματος ελαιολάδου μπορεί να γίνει κυρίως με τον υπολογισμό του **αριθμού των υπεροξειδίων** καθώς και με τη **μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος στο υπεριώδες φάσμα**.

(Κανονισμός Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΟΚ) Αριθ. 2568/91 Παράρτημα III, σελ 27-29, IOOC: according to ISO 3960, "Determination of the peroxide value", or AOCS Cd 8b-90.)

5.1.2.1 Εισαγωγή.

Ο προσδιορισμός του αριθμού των υπεροξειδίων, αποτελεί βασικό κριτήριο ελέγχου του βαθμού οξείδωσης του ελαιολάδου. Τα υπεροξείδια είναι χημικές ενώσεις που δημιουργούνται από την επίδραση του οξυγόνου στο ελαιόλαδο. Ο αριθμός των υπεροξειδίων οφείλεται στα υδροϋπεροξείδια, τα οποία είναι προϊόντα του πρωτογενούς σταδίου οξείδωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων. Η οξείδωση μπορεί να είναι ενζυμική, χημική ή φωτοχημική (Κυριτσάκης Α. , 2007, σσ. 425,445).

Η **ενζυμική** οξείδωση οφείλεται στη δράση των λιποξειδασών, ενζύμων που υπάρχουν στον ελαιοκάρπο. Η **χημική** οξείδωση γίνεται κατά τη διάρκεια αποθήκευσης

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

του ελαιολάδου (αυτοξειδωση) μέσω ενός μηχανισμού σχηματισμού ελεύθερων ριζών (Κυριτσάκης Α. , 2007, σσ. 422-425) (ΕΦΕΤ, 2015, σ. 13).

Για να αρχίσει η **φωτοχημική οξείδωση** πρέπει οι ευαισθητοποιητές, όπως η χλωροφύλλη και η φαιοφυτίνη να έλθουν σε επαφή με το φως (άμεσο ηλιακό, διάχυτο φως δωματίου ή φως φθορισμού) για να διεγερθούν, στη συνέχεια αυτοί με τη σειρά τους θα ενεργοποιήσουν το μοριακό οξυγόνο (O_2) και αυτό με τη σειρά του θα δημιουργήσει υδροϋπεροξειδία. Το β-καροτένιο δρα ως αποσβέστης του ενεργοποιημένου οξυγόνου και παρεμποδίζει την φωτοχημική οξείδωση (Κυριτσάκης Α. , 2007, σσ. 436-444).

Ο αριθμός υπεροξειδίων εκφράζει την ποσότητα των υπεροξειδίων στο δείγμα, εκφραζόμενη σε χιλιοστοϊσοδύναμα ενεργού οξυγόνου ανά χιλιόγραμμο ελαίου (**meq O_2 / kg ελαίου**), που οξειδώνουν το ιωδιούχο κάλιο. Για τον υπολογισμό του γίνεται αρχικά επεξεργασία του δείγματος, σε διάλυμα σε οξικό οξύ και χλωροφόρμιο, με διάλυμα ιωδιούχου καλίου. Έπειτα ακολουθεί τιτλοδότηση του ιωδίου που ελευθερώθηκε με πρότυπο διάλυμα θειοθειικού νατρίου. (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 27)

Η οριακή τιμή των 20 meq O_2 / kg έχει καθοριστεί για τα παρθένα ελαιόλαδα, 5 meq O_2 / kg για τα εξευγενισμένα ελαιόλαδα, 15 meq O_2 / kg για μείγματα παρθένων ελαιολάδων με εξευγενισμένα ελαιόλαδα και 15 meq O_2 / kg για πυρηνέλαιο (μείγμα εξευγενισμένου πυρηνελαίου και παρθένου ελαιολάδου). (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σσ. 11-13)

5.1.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τον αριθμό υπεροξειδίων.

Όταν οι κυψελίδες ελαιοκάρπου έχουν σπάσει κατά τη διάρκεια της συγκομιδής και αποθήκευσης ή κατά τη διάρκεια του σπασίματος και της άλεσης του ελαιοκάρπου, τότε δρουν τα **ένζυμα της λιποξειδάσης**. Τα ένζυμα αυτά όμως είναι υδατοδιαλυτές πρωτεΐνες συνεπώς δρουν οξειδωτικά όσο υπάρχει επαφή ανάμεσα στο λάδι και στα απόνερα. Όταν το ελαιόλαδο διαχωρίζεται από τα απόνερα στο ελαιοτριβείο, αυτά τα ένζυμα απομακρύνονται με τα απόνερα έτσι το ελαιόλαδο παύει να υπόκειται στην δράση αυτών των ενζύμων. Η δράση των λιποξειδασών

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

ποικίλλει ανάλογα με τη θερμοκρασία, όμως αυτά τα ένζυμα είναι ενεργά ακόμη και στους -40°C (ΕΦΕΤ, 2015, σ. 13) (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 445).

Η **χημική οξείδωση** ευνοείται από το φως, την υψηλή θερμοκρασία, την παρουσία οξυγόνου και μεταλλικών στοιχείων (π.χ. ο σίδηρος δρα ως καταλύτης) . Η **φωτοχημική οξείδωση** ευνοείται από το φως, την υψηλή θερμοκρασία και την παρουσία οξυγόνου (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 425).

Τα υψηλά επίπεδα υπεροξειδίων υποδηλώνουν ότι το ελαιόλαδο έχει υποστεί οξειδωτικές αλλοιώσεις. Συνεπώς, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των υπεροξειδίων μας επιτρέπει την εξαγωγή συμπερασμάτων για την ηλικία και το είδος της αποθήκευσης (υπό τις ενδεδειγμένες ή μη συνθήκες) του ελαιολάδου (ΕΦΕΤ, 2015, σ. 13). (Κυριτσάκης Α. , 2007, σσ. 425-429)

Μετά την επίτευξη μιας μέγιστης τιμής για τα υδροϋπεροξειδία η τιμή τους μειώνεται λόγω του σχηματισμού των δευτερευόντων προϊόντων, χαρακτηριστικό της παραπάνω διαδικασίας είναι το τάγγισμα στη γεύση του ελαιολάδου. (Angerosa, Campestre, & Giasante, 2006, p. 113)

5.1.2.3 Συμβουλές για τον παραγωγό.

Με βάση τα όσα προαναφέρθηκαν, είναι δυνατό να παραχθούν **ελαιόλαδα με χαμηλό αριθμό υπεροξειδίων** όταν:

- Εφαρμόζονται καλές πρακτικές στην καλλιέργεια (αποφυγή εντομολογικών και μυκητολογικών προσβολών), τη συγκομιδή, την αποθήκευση (διατήρηση του ελαιόκαρπου σε καλή κατάσταση), την έκθλιψη του ελαιόκαρπου (άμεση έκθλιψη) και την παραγωγή του ελαιολάδου (περιορισμός της επαφής της ελαιοζύμης με τον ατμοσφαιρικό αέρα και άμεσος διαχωρισμός του ελαιολάδου από τα απόνερα) (Κυριτσάκης Α. , 2007, σσ. 365-373), αποφεύγοντας την ενζυμική οξείδωση.

- Το ελαιόλαδο προστατεύεται από το φως (αποθήκευση σε αδιαφανή περιέκτες), την υψηλή θερμοκρασία, τον αέρα και τα ίχνη μεταλλικών στοιχείων (χρήση ανοξειδωτων δεξαμενών) , αποφεύγοντας τη χημική και φωτοχημική οξείδωση (ΕΦΕΤ, 2015, σ. 14).

5.1.3 Απορρόφηση στο υπεριώδες φάσμα.

(Κανονισμός Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΟΚ) Αριθ. 2568/91 Παράρτημα ΙΧ, σελ 57-59, IOOC: according to COI/T.20/Doc. No 19/Rev. 3, "Spectrophotometric investigation in the ultraviolet", or ISO 3656 or AOCS Ch 5-91.)

5.1.3.1 Εισαγωγή.

Με τη φασματοφωτομετρική εξέταση στο υπεριώδες είναι δυνατόν να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα μιας λιπαρής ύλης, την κατάσταση διατήρησής της και τις μεταβολές που προκλήθηκαν με τεχνολογικές διεργασίες (προσδιορισμός οξειδωτικής αλλοίωσης). Η απορρόφηση στα μήκη κύματος που καθορίζονται στη μέθοδο οφείλεται στην παρουσία συζυγιακών διενίων και τριενίων που προέρχονται από διαδικασίες οξείδωσης και/ή πρακτικές εξευγενισμού. Η εν λόγω απορρόφηση εκφράζεται ως **ειδική απόσβεση** (η απόσβεση διαλύματος 1% w/v της λιπαρής ύλης σε καθοριζόμενο διαλύτη, σε κυψελίδα του 1 cm), η οποία δηλώνεται κατά σύμβαση με το σύμβολο K (αναφέρεται επίσης ως «**συντελεστής απόσβεσης**»).

Για τον υπολογισμό της απορρόφησης στο υπεριώδες αρχικά το δείγμα διαλύεται στον απαιτούμενο διαλύτη και στη συνέχεια, μετράται η απορρόφηση του διαλύματος στα καθορισμένα μήκη κύματος έναντι του καθαρού διαλύτη. Υπολογίζονται οι ειδικές αποσβέσεις σε μήκη κύματος 232 nm και 268 nm σε ισοοκτάνιο ή 232 nm και 270 nm σε κυκλοεξάνιο, για συγκέντρωση 1 % w/v και με κυψελίδα του 1 cm (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 57).

Ο προσδιορισμός των σταθερών K_{232} και K_{270} (**ειδική απόσβεση ή συντελεστής απόσβεσης**) γίνεται με τη βοήθεια της σχέσης

$$K_{\lambda} = \frac{E_{\lambda}}{c \cdot s}$$

όπου:

K_{λ} = ειδική απόσβεση σε μήκος κύματος λ ,

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

E_λ ή A = μετρούμενη απορρόφηση (απόσβεση) σε μήκος κύματος λ ,

c = συγκέντρωση του διαλύματος, σε g/100 ml,

s = πάχος της κυψελίδας από χαλαζία, σε cm.

(Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σσ. 56-59)

Μετά τη μέτρηση της απορρόφησης σε 268 ή 270 nm μετράται και η απορρόφηση σε λ_{\max} , $\lambda_{\max} + 4$ και $\lambda_{\max} - 4$. Οι εν λόγω τιμές απορρόφησης χρησιμοποιούνται για να προσδιοριστεί η μεταβολή της ειδικής απόσβεσης (ΔK) από τη σχέση:

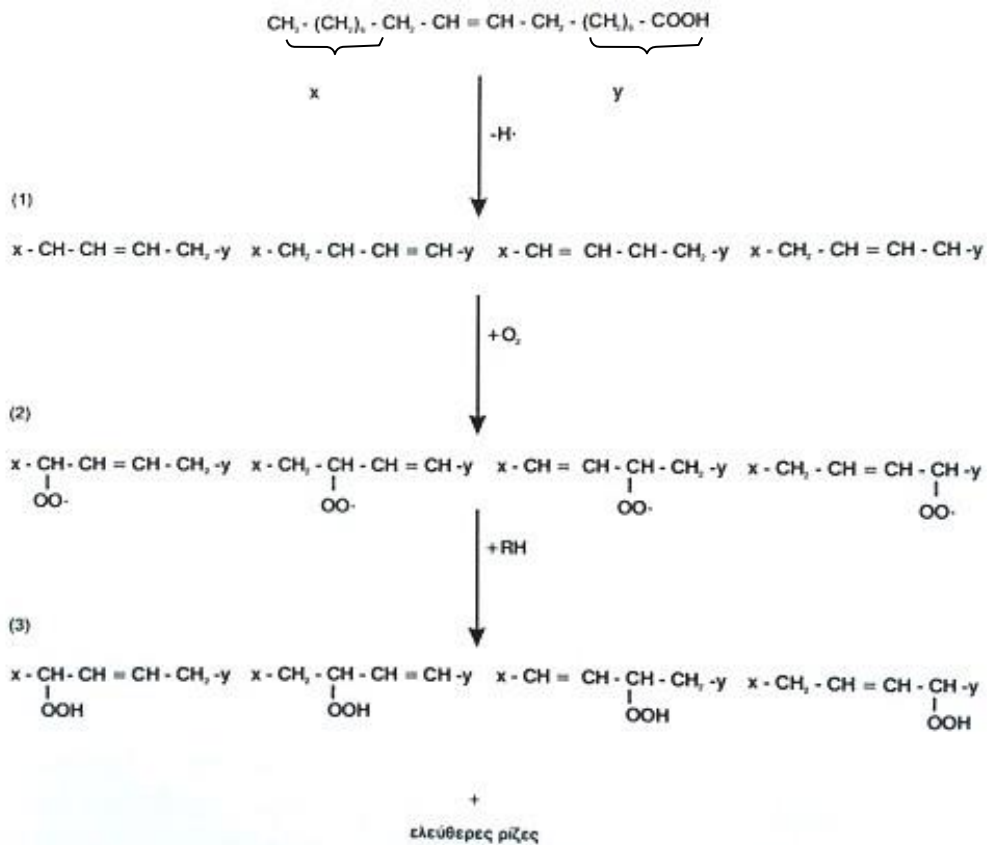
$$\Delta K = K_{268} - \frac{K_{262} + K_{264}}{2}$$

(Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 58)

Η απορρόφηση στα **232nm** οφείλεται στα:

- Υδροϋπεροξειδία, τα οποία παράγονται σε ένα πρωταρχικό στάδιο οξειδωσης (Κυριτσάκης Α. , Αλλοιώσεις ελαιολάδου και άλλων λιπαρών υλών, 2007, σ. 431).

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

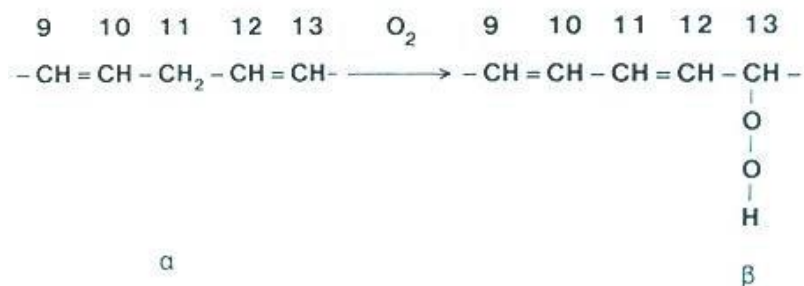


Σχήμα 5-1 Μηχανισμός και πρωτογενή προϊόντα οξείδωσης του ελαϊκού οξέος.

- (1) Οι τέσσερις πιθανές ελεύθερες ρίζες (μονήρη ηλεκτρόνια στο άτομο άνθρακα 8 έως 11),
- (2) Οι αντίστοιχες υπερόξυ-ρίζες,
- (3) Τα υδροϋπεροξειδία που σχηματίζονται και οι νέες ελεύθερες ρίζες που προκύπτουν

(Κυριτσάκης Α., Αλλοιώσεις ελαιολάδου και άλλων λιπαρών υλών, 2007, σ. 430).

• Συζυγή διένια, τα οποία παράγονται σε μια ενδιάμεση κατάσταση οξείδωσης (Κυριτσάκης Α., Αλλοιώσεις ελαιολάδου και άλλων λιπαρών υλών, 2007, σ. 431).



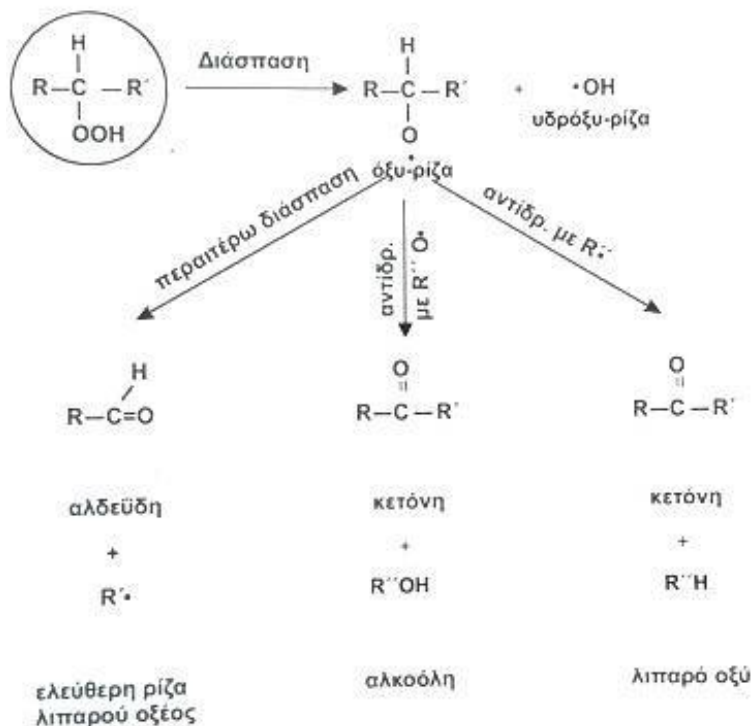
Σχήμα 5-2 Δομή του λινελαϊκού οξέος πριν (α) και μετά (β) την οξείδωσή. Δημιουργία συζυγούς διενίου (Κυριτσάκης Α., Αλλοιώσεις ελαιολάδου και άλλων λιπαρών υλών, 2007, σ. 430)

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Η τιμή του συντελεστή απορρόφησης K_{232} αυξάνεται όταν ο ελαιοκαρπος αποθηκεύεται για πολλές ημέρες μέχρι την έκθλιψή του και το ελαιόλαδο έχει αποθηκευτεί σε ακατάλληλες συνθήκες.

Η απορρόφηση στα **270nm** οφείλεται στις:

- Καρβονυλικές ομάδες (κετόνες και αλδεύδες), οι οποίες είναι δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης (Κυριτσάκης Α. , Αλλοιώσεις ελαιολάδου και άλλων λιπαρών υλών, 2007, σ. 431).



Σχήμα 5-3 Προϊόντα διάσπασης των υδροϋπεροξειδίων των ακόρεστων λιπαρών οξέων του ελαιολάδου και των άλλων λιπαρών υλών. (Κυριτσάκης Α. , Αλλοιώσεις ελαιολάδου και άλλων λιπαρών υλών, 2007, σ. 433)

- Συζυγή τριένια, τα οποία παράγονται όταν το ελαιόλαδο υποβάλλεται σε βιομηχανική επεξεργασία.

Η τιμή του συντελεστή απορρόφησης K_{270} εξαρτάται από το πόσο φρέσκο είναι το ελαιόλαδο. Παλαιά ελαιόλαδα ή μείγματα με παλαιά ελαιόλαδα έχουν αυξημένες τιμές του K_{270} . Επιπλέον, η τιμή του K_{270} είναι πολύ χαμηλή αμέσως μετά την εμφιάλωση και αυξάνεται με την πάροδο της ηλικίας του ελαιολάδου. Η έκθεση του ελαιολάδου στην ηλιακή ακτινοβολία ή σε υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνουν την πρόοδο της γήρανσης (ΕΦΕΤ, 2015, σ. 14).

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Ο προσδιορισμός των σταθερών K_{232} και K_{270} μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τον έλεγχο της νοθείας του ελαιολάδου με ραφινάρισμένο ελαιόλαδο ή σπορέλαια, τα οποία υποβάλλονται υποχρεωτικά στη διεργασία του ραφινάρισματος γιατί στα 232 και στα 270nm απορροφούν επίσης και τα συζυγή διένια και τριένια τα οποία προκύπτουν κατά το ραφινάρισμα (εξευγενισμό). Όταν οι τιμές των σταθερών K_{232} και K_{270} είναι υψηλές και εκτός των επιθυμητών ορίων υπάρχει περίπτωση να έχουμε νοθεία του ελαιολάδου με ραφινάρισμένα ελαιόλαδα. Επομένως, αν γίνει παράλληλα και ο προσδιορισμός του βαθμού οξείδωσης με τη μέθοδο των υπεροξειδίων είναι δυνατόν να καταλήξουμε σε συμπέρασμα αν οι υψηλές τιμές K_{232} και K_{270} που βρέθηκαν οφείλονται σε οξείδωση ή σε νοθεία (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 379).

Στον πίνακα 5.3 παρουσιάζονται τα όρια των σταθερών απόσβεσης.

Κατηγορία	Αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAEE) mg/kg (*)	Οξύτητα (%) (*)	Αριθμός υπεροξειδίων meq O ₂ / Kg (*)	Κηροί mg/kg (**)	Μονοπαλμιτικό 2-γλυκερίδιο (%)	Στιγμα-σταδιένια mg/kg (†)	Διαφορά μεταξύ ECN42 (HPLC) και ECN42 (θεωρητικός υπολογισμός)	K_{232} (*)	K_{268} ή K_{270} (*)	ΔK (*)	Διάμεση τιμή των ελαττωμάτων (Md) (*)	Διάμεση τιμή του φρουτώδους (Mf) (*)
Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο	FAEE ≤ 40 (ελακομική περίοδος 2013-2014) (2)	≤ 0,8	≤ 20	C42 + C44 + C46 ≤ 150	≤ 0,9 εάν ολικό παλμιτικό οξύ % ≤ 14%	≤ 0,05	≤ 0,2	≤ 2,50	≤ 0,22	≤ 0,01	Md = 0	Mf > 0
	FAEE ≤ 35 (ελακομική περίοδος 2014-2015)				≤ 1,0 εάν ολικό παλμιτικό οξύ % > 14%							
Παρθένο ελαιόλαδο	—	≤ 2,0	≤ 20	C42 + C44 + C46 ≤ 150	≤ 0,9 εάν ολικό παλμιτικό οξύ % ≤ 14%	≤ 0,05	≤ 0,2	≤ 2,60	≤ 0,25	≤ 0,01	Md ≤ 3,5	Mf > 0
					< 1,0 εάν ολικό παλμιτικό οξύ % > 14%							
Ελαιόλαδο λαμπάντε	—	> 2,0	—	C40 + C42 + C44 + C46 ≤ 300 (3)	≤ 0,9 εάν ολικό παλμιτικό οξύ % ≤ 14%	≤ 0,50	≤ 0,3	—	—	—	Md = 3,5 (4)	—
					≤ 1,1 εάν ολικό παλμιτικό οξύ % > 14%							

5.1.3.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την απορρόφηση στο υπεριώδες, ως κριτήριο ποιότητας.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν το γεγονός ότι οι ουσίες που είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση στο υπεριώδες (ως κριτήριο ποιότητας), είναι προϊόντα οξειδωτικών αντιδράσεων, είναι προφανές ότι ο αέρας, το φως, η θερμοκρασία και τα ίχνη μεταλλικών στοιχείων είναι παράγοντες που επηρεάζουν την απορρόφηση στο υπεριώδες (ΕΦΕΤ, 2015, σ. 14).

5.1.3.3 Συμβουλές για τον παραγωγό.

Σύμφωνα με τα παραπάνω πρέπει να αποφεύγεται η παρατεταμένη αποθήκευση του ελαιολάδου, ενώ κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής του θα πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα ώστε ισχύουν αυτά που αναφέρθηκαν στην υποενότητα **5.1.2.3**.

5.1.4 Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.

(Κανονισμός Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΟΚ) Αριθ. 2568/91 Παράρτημα XII, σελ 71-82, IOC: according to [COI/T.20/Doc. No 15 Rev. 8 - 2015](#), "Organoleptic assessment of virgin olive oil".)

Ένα από τα κριτήρια ποιότητας για τα παρθένα ελαιόλαδα είναι η οργανοληπτική αξιολόγηση. Οργανοληπτική αξιολόγηση είναι η ανίχνευση και περιγραφή των ποιοτικών και ποσοτικών οσφραντικο-γευστικών χαρακτηριστικών του παρθένου ελαιολάδου, χρησιμοποιώντας τις ανθρώπινες αισθήσεις και η ταξινόμηση αυτού σύμφωνα με τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.

Η μέθοδος περιγράφεται στο παράρτημα XII του κανονισμού 2568/91 και ακολουθεί το πρότυπο του Δ.Σ.Ε. (IOC/T.20/Doc. No 15). Σύμφωνα με τη μέθοδο για την οργανοληπτική αξιολόγηση απαιτείται μία ομάδα 8-12 επιλεγμένων και εκπαιδευμένων δοκιμαστών καθώς και κατάλληλα διαμορφωμένοι χώροι. Επειδή υπεισέρχεται το υποκειμενικό κριτήριο του κάθε δοκιμαστή αυτοί επιλέγονται, εκπαιδεύονται και ελέγχονται ως ομάδα έτσι ώστε η κρίση της ομάδας πλέον να είναι αντικειμενική. Η

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

μέθοδος αυτή εφαρμόζεται μόνον για την ταξινόμηση των παρθένων ελαιολάδων, σύμφωνα με την αντιλαμβανόμενη ένταση του επικρατέστερου ελαττώματος και την παρουσία ή όχι του φρουτώδους. (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 71)

5.1.4.1 Ειδικό λεξιλόγιο.

Βασικό λεξιλόγιο της οργανοληπτικής ανάλυσης

Αρνητικές ιδιότητες

Ατροχάδο/Μούργα: Χαρακτηριστική οσμή-γεύση ελαιολάδου που προέρχεται από ελιές στοιβαγμένες σε σωρούς ή αποθηκευμένες υπό συνθήκες τέτοιες ώστε να βρίσκονται σε προχωρημένο στάδιο αναερόβιας ζύμωσης, ή ελαιολάδου που έχει παραμείνει σε επαφή με το ίζημα το οποίο καθιζάνει σε δεξαμενές και βαρέλια σε υπόγειες αποθήκες και έχει επίσης υποστεί αναερόβια ζύμωση.

Μουχλιασμένο- νοτισμένο-χωματίλα: Χαρακτηριστική οσμή-γεύση ελαιολάδου που προέρχεται από καρπούς προσβεβλημένους σε μεγάλη έκταση από μύκητες και ζυμομύκητες, λόγω της αποθήκευσής τους επί πολλές ημέρες σε υγρό περιβάλλον, ή ελαιολάδου που προέρχεται από ελιές οι οποίες συλλέχθηκαν μαζί με χώμα ή λάσπη και δεν πλύθηκαν.

Κρασώδες – ξυδάτο –ξινό - ξινισμένο: Χαρακτηριστική οσμή-γεύση ορισμένων ελαιολάδων που θυμίζει κρασί ή ξύδι. Οφείλεται κυρίως σε διεργασία αερόβιας ζύμωσης των ελιών ή υπολειμμάτων ελαιοζύμης σε σάκους (τάπητες) ελαιοπιεστηρίου που δεν καθαρίστηκαν σωστά, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό οξικού οξέος, οξικού αιθυλεστέρα και αιθανόλης.

Ταγγό: Οσμή-γεύση των ελαιολάδων που έχουν υποστεί έντονη οξειδωση.

Παγωμένης ελιάς (υγρό ξύλο): Χαρακτηριστική οσμή-γεύση ελαιολάδων που έχουν παραχθεί από ελιές οι οποίες επλήγησαν από παγετό πάνω στο δένδρο.

Ψημένο ή καμένο: Χαρακτηριστική οσμή-γεύση ελαιολάδων προερχόμενη από υπερβολική και/ή παρατεταμένη θέρμανση κατά την επεξεργασία και, ιδιαίτερα, κατά τη θερμομάλαξη της ελαιοζύμης, όταν αυτή πραγματοποιείται σε ακατάλληλες θερμικές συνθήκες.

Αχυρο-ξύλο: Χαρακτηριστική οσμή-γεύση ορισμένων ελαιολάδων που προέρχονται από ελιές οι οποίες έχουν αφυδατωθεί.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Τραχύ: Πηχτή και ζυμώδης αίσθηση που παράγεται στο στόμα από ορισμένα παλαιά έλαια.

Γράσο: Οσμής-γεύση ελαιολάδου που θυμίζει πετρέλαιο, λιπαντικά ή ορυκτέλαια.

Φυτικά υγρά: Οσμής-γεύση που αποκτάται από το ελαιόλαδο ύστερα από παρατεταμένη επαφή του με φυτικά υγρά του ελαιοτριβείου τα οποία έχουν υποστεί ζύμωση.

Άλμη: Οσμής-γεύση ελαιολάδου που προέρχεται από ελιές διατηρημένες σε άλμη.

Μεταλλικό: Οσμής-γεύση που θυμίζει μέταλλο. Είναι χαρακτηριστική ιδιότητα ελαιολάδου που έχει παραμείνει επί μακρόν σε επαφή με μεταλλικές επιφάνειες, κατά τη θραύση του ελαιοκάρπου, τη μάλαξη, την έκθλιψη ή την αποθήκευση.

Σπάρτο: Χαρακτηριστική οσμής-γεύση ελαιολάδου που προέρχεται από ελιές οι οποίες έχουν υποστεί έκθλιψη σε καινούριους σάκους ελαιοπιεστηρίου από σπάρτο. Μπορεί να διαφέρει ανάλογα με το αν πρόκειται για σάκους κατασκευασμένους από χλωρό ή από αποξηραμένο σπάρτο.

Σκουληκιασμένο: Οσμής-γεύση ελαιολάδου που προέρχεται από ελιές οι οποίες έχουν προσβληθεί σοβαρά από νύμφες δάκου (*Bactrocera oleae*).

Αγγουρώδες: Οσμής-γεύση ελαιολάδου η οποία οφείλεται σε υπερβολικά μακρόχρονη ερμητική συσκευασία, και ειδικότερα σε λευκοσιδηρά δοχεία, και αποδίδεται στον σχηματισμό 2,6-εννεαδιενάλης.

ΘΕΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Φρουτώδες: Σύνολο οσφραντικών αισθήσεων χαρακτηριστικών των ελαιολάδων, το οποίο εξαρτάται από την ποικιλία της ελιάς και προέρχεται από υγιείς και φρέσκες ελιές, ώριμες ή άγουρες. Γίνεται αντιληπτό απευθείας με την όσφρηση και/ή από την οπισθορινική οδό.

Πικρό: Χαρακτηριστική πρωταρχική γεύση ελαιολάδου που έχει ληφθεί από πράσινες ελιές ή από ελιές των οποίων το χρώμα αρχίζει να αλλάζει. Γίνεται αντιληπτή μέσω των περιχαρακωμένων γευστικών θηλών που σχηματίζουν το γευστικό λάμδα της γλώσσας.

Πικάντικο: Καυστική απτική αίσθηση, χαρακτηριστική των ελαιολάδων που παράγονται στην αρχή της ελαιοκομικής περιόδου, κυρίως από ελιές που είναι ακόμη

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

άγουρες. Μπορεί να γίνει αντιληπτή σε όλη τη στοματική κοιλότητα, ιδίως στον φάρυγγα.

Το φρουτώδες κατηγοριοποιείται σε:

Άγουρο φρουτώδες: Σύνολο οσφραντικών αισθήσεων χαρακτηριστικών των ελαιολάδων, το οποίο θυμίζει άγουρο καρπό, εξαρτάται από την ποικιλία της ελιάς και προέρχεται από πράσινες, υγιείς και φρέσκες ελιές. Γίνεται αντιληπτό απευθείας με την όσφρηση και/ή από την οπισθορινική οδό.

Ωριμο φρουτώδες: Σύνολο οσφραντικών αισθήσεων χαρακτηριστικών των ελαιολάδων, το οποίο θυμίζει ώριμο καρπό, εξαρτάται από την ποικιλία της ελιάς και προέρχεται από υγιείς και φρέσκες ελιές. Γίνεται αντιληπτό απευθείας με την όσφρηση και/ή από την οπισθορινική οδό.

Φρουτώδες: Όταν δεν κυριαρχεί ούτε το άγουρο ούτε το ώριμο φρουτώδες.

Γίνεται αντιληπτό απευθείας με την όσφρηση και/ή από την οπισθορινική οδό.

Γενικά το ελαιόλαδο μπορεί να χαρακτηριστεί ως:

Ισορροπημένο: Έλαιο που δεν παρουσιάζει έλλειψη ισορροπίας. Ως έλλειψη ισορροπίας νοείται η αίσθηση όσφρησης και γεύσης και αφής όπου η διάμεση τιμή της ιδιότητας του πικρού και/ή της ιδιότητας του πικάντικου υπερβαίνει κατά δύο μονάδες τη διάμεση τιμή της ιδιότητας του φρουτώδους.

Ήπιο ελαιόλαδο: Ελαιόλαδο στο οποίο η διάμεση τιμή της ιδιότητας του πικρού και εκείνη της ιδιότητας του πικάντικου είναι μικρότερες ή ίσες με 2.

Πίνακας 5-1 Κατάλογος όρων ανάλογα με την ένταση της αντίληψης: (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σσ. 71-73)

Όροι που υπόκεινται στην προσκόμιση πιστοποιητικού	Διάμεση τιμή της ιδιότητας
Φρουτώδες	—
Ωριμο φρουτώδες	—
Άγουρο φρουτώδες	—
Απαλό φρουτώδες	Μικρότερη του 3
Μέτριο φρουτώδες	Μεταξύ 3 και 6
Έντονο φρουτώδες	Υπερβαίνει το 6
Απαλό ώριμο φρουτώδες	Μικρότερη του 3
Μέτριο ώριμο φρουτώδες	Μεταξύ 3 και 6

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Έντονο ώριμο φρουτώδες	Υπερβαίνει το 6
Απαλό άγουρο φρουτώδες	Μικρότερη του 3
Μέτριο άγουρο φρουτώδες	Μεταξύ 3 και 6
Έντονο άγουρο φρουτώδες	Υπερβαίνει το 6
Απαλό Πικρό	Μικρότερη του 3
Μέτριο Πικρό	Μεταξύ 3 και 6
Έντονο πικρό	Υπερβαίνει το 6
Απαλό πικάντικο	Μικρότερη του 3
Μέτριο πικάντικο	Μεταξύ 3 και 6
Έντονο πικάντικο	Υπερβαίνει το 6

5.1.4.2 Οργανοληπτική κατάταξη ελαιολάδων.

Για να γίνει η οργανοληπτική κατάταξη των ελαιολάδων απαιτείται ο προσδιορισμός της διάμεσης τιμής των ελαττωμάτων και της διάμεσης τιμής της ιδιότητας του φρουτώδους (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 79).

Η **διάμεση τιμή**, με απλά λόγια, είναι ο κεντρικός αριθμός ενός συνόλου διατεταγμένων αριθμών των οποίων το πλήθος είναι περιττός αριθμός ή ο μέσος όρος των δύο κεντρικών αριθμών ενός συνόλου διατεταγμένων αριθμών των οποίων το πλήθος είναι άρτιος αριθμός. (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 81)

Το έλαιο κατατάσσεται σε κατηγορίες, ανάλογα με τη διάμεση τιμή των ελαττωμάτων και τη διάμεση τιμή της ιδιότητας του φρουτώδους. Η διάμεση τιμή των ελαττωμάτων ορίζεται ως η διάμεση τιμή του ελαττώματος που γίνεται αντιληπτό με τη μεγαλύτερη ένταση. Η διάμεση τιμή των ελαττωμάτων και η διάμεση τιμή του φρουτώδους εκφράζονται με ένα δεκαδικό ψηφίο. (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 79)

Το έλαιο κατατάσσεται στις κατωτέρω κατηγορίες:

Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο: η διάμεση τιμή των ελαττωμάτων είναι ίση με 0 και η διάμεση τιμή για το φρουτώδες είναι μεγαλύτερη του 0.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Παρθένο ελαιόλαδο: η διάμεση τιμή των ελαττωμάτων είναι μεγαλύτερη του 0, χωρίς όμως να υπερβαίνει το 3,5, και η διάμεση τιμή του φρουτώδους είναι μεγαλύτερη του 0.

Ελαιόλαδο λαμπάντε: η διάμεση τιμή των ελαττωμάτων υπερβαίνει το 3,5 ή η διάμεση τιμή των ελαττωμάτων είναι μικρότερη ή ίση με 3,5 και η διάμεση τιμή του φρουτώδους είναι ίση με 0.

(Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 79)

5.1.4.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.

Τα συστατικά, που είναι υπεύθυνα για τις **αρνητικές** οργανοληπτικές ιδιότητες οφείλονται σε:

- παραλαβή του ελαιολάδου από κακής ποιότητας ελαιόκαρπο, ελαιόκαρπο αποθηκευμένο σε κακές συνθήκες, ακατάλληλη αποθήκευση του ελαιολάδου, κακές διαδικασίες κατά τη διαδικασία παραγωγής.

- Παρθένα ελαιόλαδα τα οποία προέρχονται από ελαιόκαρπο που δεν ελαιοποιήθηκε άμεσα ή παραλήφθηκε με ακατάλληλες τεχνικές (υψηλές θερμοκρασίες, ακάθαρτο σύστημα ελαιοποίησης, κλπ.), ελαιόλαδα που αποθηκεύτηκαν σε ακατάλληλους χώρους αλλά και ελαιόλαδα των οποίων έχει λήξει η διάρκεια ζωής και εμφανίζουν συγκεκριμένα ελαττώματα όπως μούχλα, μούργα, ταγγό κ.α.

Αντίθετα, παρθένο ελαιόλαδο με **θετικά** οργανοληπτικά χαρακτηριστικά παραλαμβάνεται όταν εφαρμόζονται αυτά που αναφέρθηκαν στις υποενότητες 5.1.1.3, 5.1.2.3, 5.1.3.3 (ΕΦΕΤ, 2015, σσ. 16,17)

5.2 Κατηγορίες ελαιολάδου σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε./Ε.Σ.) και το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (Δ.Σ.Ε./Ι.Ο.Σ.).

(ΙΟΚ COI/T.15/NC No 3/Rev8, 2015) (Κανονισμός (ΕΚ) αριθ 1234/2007, 2007)

Στον κανονισμό του συμβουλίου της ευρωπαϊκής ένωσης αριθ. 1234/2007 της

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

22ας Οκτωβρίου 2007 για τη θέσπιση κοινής οργάνωσης των γεωργικών αγορών και ειδικών διατάξεων για ορισμένα γεωργικά προϊόντα («Ενιαίος κανονισμός ΚΟΑ») στο άρθρο 118 (σελ 111) και στο παράρτημα XVI (σελ. 275) (Κανονισμός (ΕΚ) αριθ 1234/2007, 2007, σ. 275) καθώς και στο πρότυπο που εφαρμόζει το Δ.Σ.Ε. (Ι.Ο.Σ.) (IOC COI/T.15/NC No 3/Rev8, 2015, pp. 1-3) περιγράφονται οι κατηγορίες των ελαιολάδων και πυρηνελαίων.

Τα επιπλέον κριτήρια γνησιότητας και ποιότητας περιγράφονται στον κανονισμό 2568/91 της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Σ.) (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91,

Επικαιροποιημένος 11.10.2016) και στο πρότυπο COI/T.15/NC No 3/Rev8 του Δ.Σ.Ε. (Ι.Ο.Σ.) (IOC COI/T.15/NC No 3/Rev8, 2015, pp. 3-8)

Η Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Σ.) και το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (Ι.Ο.Σ.) κατατάσσουν τα ελαιόλαδα στις εξής κατηγορίες:

5.2.1 Παρθένα ελαιόλαδα.

Παρθένα έλαια θεωρούνται τα έλαια που λαμβάνονται από τον ελαιόκαρπο μόνο με μηχανικές μεθόδους ή άλλες φυσικές επεξεργασίες με συνθήκες που δεν προκαλούν αλλοίωση του ελαίου, και τα οποία δεν έχουν υποστεί καμία άλλη επεξεργασία πλην της πλύσης, της μετάγγισης, της φυγοκέντρισης και της διήθησης. Εξαιρούνται τα έλαια που λαμβάνονται με διαλύτες, με βοηθητικές ύλες παραλαβής που έχουν χημική ή βιοχημική δράση, ή με μεθόδους επανεστεροποίησης ή πρόσμειξης με έλαια άλλης φύσης

Τα παρθένα ελαιόλαδα κατατάσσονται αποκλειστικά και περιγράφονται με τις ακόλουθες ονομασίες:

α) Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο.

Παρθένο ελαιόλαδο του οποίου η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, **δεν υπερβαίνει τα 0,8 g ανά 100 g**. Ο αριθμός υπεροξειδίων εκφρασμένος σε meq O₂/ kg ελαίου είναι μικρότερος ή ίσος του 20, η σταθερά *K*₂₇₀ είναι μικρότερη ή ίση με 0,22 και η σταθερά Δ*K* είναι μικρότερη ή ίση με 0,01. Επιπλέον τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή (Πίνακας 5.2).

β) Παρθένο ελαιόλαδο.

Παρθένο ελαιόλαδο του οποίου η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, **δεν υπερβαίνει τα 2 g ανά 100 g**. Ο αριθμός υπεροξειδίων εκφρασμένος σε meq O₂/ kg ελαίου είναι μικρότερος ή ίσος του 20, η σταθερά K₂₇₀ είναι μικρότερη ή ίση με 0,25 και η σταθερά ΔΚ είναι μικρότερη ή ίση με 0,01. Επιπλέον τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή (Πίνακας 5.2).

γ) Ελαιόλαδο λαμπάντε.

Παρθένο ελαιόλαδο του οποίου η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, **υπερβαίνει τα 2 g ανά 100 g**. Το ελαιόλαδο αυτό είναι ακατάλληλο για βρώση ως έχει και προορίζεται για ραφινάρισμα ή για βιομηχανική χρήση. (Κυριτσάκης Α. , 2007, σσ. 383,384)

Το Δ.Σ.Ε. διατηρεί την κατηγορία ‘**Κοινό παρθένο ελαιόλαδο**’: παρθένο ελαιόλαδο του οποίου η ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, είναι **κατά μέγιστο 3,3g ανά 100g**. Ο αριθμός υπεροξειδίων εκφρασμένος σε meq O₂/ kg ελαίου είναι μικρότερος ή ίσος του 20, η σταθερά K₂₇₀ είναι μικρότερη ή ίση με 0,25 και η σταθερά ΔΚ είναι μικρότερη ή ίση με 0,01. (IOC COI/T.15/NC No 3/Rev8, 2015, p. 3)

5.2.2 Εξευγενισμένο ελαιόλαδο.

Ελαιόλαδο λαμβανόμενο από τον εξευγενισμό παρθένων ελαιολάδων, του οποίου η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, **δεν υπερβαίνει τα 0,3 g ανά 100 g**. Ο αριθμός υπεροξειδίων εκφρασμένος σε meq O₂/ kg ελαίου είναι μικρότερος ή ίσος του 5, η σταθερά K₂₇₀ είναι μικρότερη ή ίση με 1,1 και η σταθερά ΔΚ είναι μικρότερη ή ίση με 0,16. Επιπλέον τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή (Πίνακας 5.2).

5.2.3 Ελαιόλαδο (Ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξευγενισμένα και παρθένα ελαιόλαδα).

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Έλαιο που λαμβάνεται από ανάμειξη εξευγενισμένου ελαιολάδου και παρθένων ελαιολάδων, εκτός από το ελαιοάδο λαμπάντε, του οποίου η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, **δεν υπερβαίνει το 1 g ανά 100g**. Ο αριθμός υπεροξειδίων εκφρασμένος σε meq O₂/ kg ελαίου είναι μικρότερος ή ίσος του 15, η σταθερά K₂₇₀ είναι μικρότερη ή ίση με 0,9 και η σταθερά ΔΚ είναι μικρότερη ή ίση με 0,15. Επιπλέον τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή (Πίνακας 5.2).

5.2.4 Ακατέργαστο πυρηνέλαιο.

Έλαιο που λαμβάνεται από τους πυρήνες της ελιάς κατόπιν επεξεργασίας με διαλύτες ή με φυσικά μέσα ή έλαιο που αντιστοιχεί, με εξαίρεση ορισμένα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, σε ελαιοάδο λαμπάντε εξαιρούνται τα έλαια που λαμβάνονται με διεργασίες επανεστεροποίησης και πρόσμειξης με έλαια άλλης φύσης και των οποίων τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή (Πίνακας 5.2).

5.2.5 Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο.

Έλαιο που λαμβάνεται από τον εξευγενισμό του ακατέργαστου πυρηνελαίου, του οποίου η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, **δεν υπερβαίνει τα 0,3 g ανά 100 g**. Ο αριθμός υπεροξειδίων εκφρασμένος σε meq O₂/ kg ελαίου είναι μικρότερος ή ίσος του 10, η σταθερά K₂₇₀ είναι μικρότερη ή ίση με 2 και η σταθερά ΔΚ είναι μικρότερη ή ίση με 0,2. Τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή (Πίνακας 5.2).

5.2.6 Πυρηνέλαιο.

Έλαιο που λαμβάνεται από ανάμειξη εξευγενισμένου πυρηνελαίου και παρθένων ελαιολάδων, εκτός από το ελαιοάδο λαμπάντε, του οποίου η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, **δεν υπερβαίνει το 1 g ανά 100 g** και του οποίου τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή (Πίνακας 5.2). (Κανονισμός (ΕΚ) αριθ 1234/2007, 2007) (IOC COI/T.15/NC No 3/Rev8, 2015)

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιόλαδου

Πίνακας 5-2 Συγκεντρωτικός πίνακας με τα σημαντικότερα κριτήρια ποιότητας σύμφωνα με τον κανονισμό 2568/91 της ΕΕ (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σσ. 12-14).

Κατηγορία	%Οξύτητα	Αριθμός υπεροξειδίων μεq O ₂ / kg	K ₂₃₂	K ₂₇₀	ΔΚ	Οργανοληπτική Ενδιάμεση τιμή (Md) ελαττωμάτων	Αξιολόγηση Ενδιάμεση τιμή (Mf) φρουτώδους
Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο	≤ 0,8	≤ 20	≤ 2,50	≤ 0,22	≤ 0,01	Md = 0	Mf > 0
Παρθένο ελαιόλαδο	≤ 2,0	≤ 20	≤ 2,60	≤ 0,25	≤ 0,01	Md ≤ 3,5	Mf > 0
Ελαιόλαδο λαμπάντε	> 2,0	—	—	—	—	Md = 3,5	—
Εξευγενισμένο ελαιόλαδο	≤ 0,3	≤ 5	—	≤ 1,10	≤ 0,16	—	—
Σύνθετο ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξευγενισμένα και παρθένα ελαιόλαδα	≤ 1,0	≤ 15	—	≤ 0,90	≤ 0,15	—	—
Ακατέργαστο πυρηνέλαιο	—	—	—	—	—	—	—
Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο	≤ 0,3	≤ 5	—	≤ 2,00	≤ 0,20	—	—
Πυρηνέλαιο	≤ 1,0	≤ 15	—	≤ 1,70	≤ 0,18	—	—

Στα άρθρα 71 και 72 του κώδικα τροφίμων και ποτών αναφέρεται ότι **στο λιανικό εμπόριο μπορούν να διατίθενται μόνο το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο, το παρθένο ελαιόλαδο, το (σύνθετο) ελαιόλαδο και το πυρηνέλαιο** (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2014).

Υπάρχουν όμως και άλλα κριτήρια που περιγράφονται στον κανονισμό 2568/91 και τα οποία φαίνονται στο ακόλουθο πίνακα και όπως θα δούμε στη συνέχεια χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της νοθείας (κεφ. 6).

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Πίνακας 5-3 Συγκεντρωτικός πίνακας με τα ΟΛΑ τα κριτήρια ποιότητας σύμφωνα με τον κανονισμό 2568/91 (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σσ. 11-13).

Κατηγορία	Αιθυλεστέρες λπαρών οξέων (FAEE) mg/kg (*)	Οξύτητα (%) (*)	Αριθμός υπεροξειδίων meq O ₂ / Kg (*)	Κηροί mg/kg (**)	Μονοπαλμιτικό 2-γλυκερίδιο (%)	Στιγμα-σταδιένια mg/kg (1)	Διαφορά μεταξύ ECN42 (HPLC) και ECN42 (θεωρητικός υπολογισμός)	K ₂₃₂ (*)	K ₂₆₈ ή K ₂₇₀ (*)	ΔΚ (*)	Διάμεση τιμή των ελαττωμάτων (Μd) (*)	Διάμεση τιμή του φρουτώδους (Μf) (*)
Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο	FAEE ≤ 40 (ελακομοική περίοδος 2013-2014) (2)	≤ 0,8	≤ 20	C42 + C44 + C46 ≤150	≤ 0,9 εάν ολικό παλμιτικό οξύ % ≤ 14%	≤ 0,05	≤ 0,2	≤ 2,50	≤ 0,22	≤ 0,01	Md = 0	Mf > 0
	FAEE ≤ 35 (ελακομοική περίοδος 2014-2015)				≤ 1,0 εάν ολικό παλμιτικό οξύ % > 14%							
Παρθένο ελαιόλαδο	—	≤ 2,0	≤ 20	C42 + C44 + C46 ≤150	≤ 0,9 εάν ολικό παλμιτικό οξύ % ≤ 14%	≤ 0,05	≤ 0,2	≤ 2,60	≤ 0,25	≤ 0,01	Md ≤ 3,5	Mf > 0
					< 1,0 εάν ολικό παλμιτικό οξύ % > 14%							
Ελαιόλαδο λαμπάντε	—	> 2,0	—	C40 + C42 + C44 + C46 ≤300 (3)	≤ 0,9 εάν ολικό παλμιτικό οξύ % ≤ 14%	≤ 0,50	≤ 0,3	—	—	—	Md = 3,5 (4)	—
					≤ 1,1 εάν ολικό παλμιτικό οξύ % > 14%							

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Κατηγορία	Αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAEE) mg/kg (*)	Οξύτητα (%) (*)	Αριθμός υπεροξειδίων meq O ₂ / Kg (*)	Κηροί mg/kg (**)	Μονοπαλμικό 2-γλυκερίδιο (%)	Στηγμα-σταδία mg/kg (1)	Διαφορά μεταξύ ECN42 (HPLC) και ECN42 (θεωρητικός υπολογισμός)	K_{232} (*)	K_{268} ή K_{270} (*)	ΔK (*)	Διάμεση τιμή των ελαττωμάτων (M _d) (*)	Διάμεση τιμή του φρουτώδους (M _f) (*)
Εξυγνευμένο ελαιόλαδο	—	≤ 0,3	≤ 5	C40 + C42 + C44 + C46 ≤ 350	≤ 0,9 εάν ολικό παλμικό οξύ % ≤ 14% ≤ 1,1 εάν ολικό παλμικό οξύ % > 14%	—	≤ 0,3	—	≤ 1,10	≤ 0,16	—	—
Σύνθετο ελαιόλαδο	—	≤ 1,0	≤ 15	C40 + C42 + C44 + C46 ≤ 350	≤ 0,9 εάν ολικό παλμικό οξύ % ≤ 14% ≤ 1,0 εάν ολικό παλμικό οξύ % > 14%	—	≤ 0,3	—	≤ 0,90	≤ 0,15	—	—
Ακατέργαστο πυρηνέλαιο	—	—	—	C40 + C42 + C44 + C46 > 350 (*)	≤ 1,4	—	≤ 0,6	—	—	—	—	—
Εξυγνευμένο πυρηνέλαιο	—	≤ 0,3	≤ 5	C40 + C42 + C44 + C46 > 350	≤ 1,4	—	≤ 0,5	—	≤ 2,00	≤ 0,20	—	—
Πυρηνέλαιο	—	≤ 1,0	≤ 15	C40 + C42 + C44 + C46 > 350	≤ 1,2	—	≤ 0,5	—	≤ 1,70	≤ 0,18	—	—

Παρατηρήσεις:

(1) Άθροισμα των ισομερών που θα μπορούσαν να διαχωριστούν (ή όχι) με τριχοειδή στήλη.

(2) Το όριο ισχύει για τα ελαιόλαδα που έχουν παραχθεί από την 1η Μαρτίου 2014 και έπειτα.

(3) Τα έλαια με περιεκτικότητα σε κηρούς μεταξύ 300 και 350 mg/kg θεωρούνται μειονεκτικά ελαιόλαδα, εάν η περιεκτικότητα σε ολικές αλειφατικές αλκοόλες είναι μικρότερη ή ίση με 350 mg/kg ή εάν η εκατοστιαία αναλογία ερυθροδιόλης και ουβαόλης είναι μικρότερη ή ίση με 3,5 %.

(4) Η διάμεση τιμή των ελαττωμάτων μπορεί να είναι μικρότερη ή ίση με 3,5 και η διάμεσος του φρουτώδους να ισούται με 0.

(5) Τα έλαια με περιεκτικότητα σε κηρούς μεταξύ 300 και 350 mg/kg θεωρούνται ακατέργαστα πυρηνέλαια, εάν η περιεκτικότητα σε ολικές αλειφατικές αλκοόλες υπερβαίνει τα 350 mg/kg και η εκατοστιαία αναλογία ερυθροδιόλης και

ουβαόλης υπερβαίνει το 3,5 %.

Σημειώσεις:

α) Τα αποτελέσματα των αναλύσεων πρέπει να εκφράζονται με τον αριθμό δεκαδικών ψηφίων που προβλέπεται για κάθε χαρακτηριστικό. Το τελευταίο αριθμητικό ψηφίο πρέπει να αυξάνεται κατά μία μονάδα, εάν το επόμενο ψηφίο είναι μεγαλύτερο από 4.

β) Αρκεί έστω και ένα χαρακτηριστικό να μην ανταποκρίνεται στις αναγραφόμενες τιμές για να καταταχθεί το ελαιόλαδο σε άλλη κατηγορία ή να δηλωθεί ότι δεν είναι καθαρό για τους σκοπούς του παρόντος κανονισμού.

γ) Τα αναφερόμενα στην ποιότητα του ελαιολάδου χαρακτηριστικά που σημειώνονται με αστερίσκο (*) υποδηλώνουν ότι:

— προκειμένου για μειονεκτικό ελαιόλαδο, τα δύο σχετικά όρια μπορούν να διαφέρουν συγχρόνως από τις αναγραφόμενες τιμές,

— προκειμένου για παρθένο ελαιόλαδο, η διαφορά ενός τουλάχιστον από τα όρια αυτά από τις αναγραφόμενες τιμές συνεπάγεται αλλαγή κατηγορίας, το ελαιόλαδο όμως εξακολουθεί να κατατάσσεται σε μία από τις κατηγορίες παρθένου ελαιολάδου. δ) Τα χαρακτηριστικά που σημειώνονται με διπλό αστερίσκο (**) υποδηλώνουν ότι, για όλα τα είδη πυρηνελαίων, τα δύο σχετικά όρια μπορούν να διαφέρουν συγχρόνως από τις αναγραφόμενες τιμές.

(Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σσ. 11-13)

5.2.7 Κατηγοριοποίηση σύμφωνα με τον κώδικα τροφίμων και ποτών του γενικού χημείου του κράτους.

[Κώδικας τροφίμων και ποτών 17^η Έκδοση (Απρίλιος 2014) Άρθρα 71 και 72]

Στον κώδικα τροφίμων και ποτών του γενικού χημείου του κράτους (2014, 17^η έκδοση) στο **Άρθρο71** αναφέρονται οι παρακάτω φυσικές και χημικές σταθερές του ελαιολάδου ως εξής:

-Δείκτης διάθλασης (n^{20}): 1,4677 - 1,4705

-Αριθμός σαπωνοποίησης (mg KOH / g ελαίου): 184 - 196

-Αριθμός ιωδίου (Wijs): 75 – 94

(Γενικό Χημείο του Κράτους, 2014, σσ. 71-1)

Όμως υπάρχουν κάποιες **διαφοροποιήσεις** όσον αφορά τα όρια στις κατηγορίες του ελαιολάδου, συγκεκριμένα:

1. Παρθένο ελαιόλαδο

α) Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο (extra virgin olive oil): παρθένο ελαιόλαδο του οποίου ο βαθμός οργανοληπτικής αξιολόγησης είναι ίσος ή ανώτερος του 6,5, και η **ελεύθερη οξύτητα του είναι κατά μέγιστο 1g ανά 100g.**

β) Παρθένο ελαιόλαδο (μπορεί να χρησιμοποιείται και ο χαρακτηρισμός «εκλεκτό» στο στάδιο της παραγωγής και του χονδρικού εμπορίου): παρθένο ελαιόλαδο του οποίου ο βαθμός οργανοληπτικής αξιολόγησης είναι ίσος ή ανώτερος του 5,5, και η **ελεύθερη οξύτητά του είναι κατά μέγιστο 2g ανά 100g**

γ) Κοινό παρθένο ελαιόλαδο: παρθένο ελαιόλαδο του οποίου ο βαθμός οργανοληπτικής αξιολόγησης είναι ίσος ή ανώτερος του 3,5, και η ελεύθερη οξύτητά του είναι κατά μέγιστο 3,3g ανά 100g.

δ) Μειονεκτικό (LAMPANTE) παρθένο ελαιόλαδο: παρθένο ελαιόλαδο του οποίου ο βαθμός οργανοληπτικής αξιολόγησης είναι κατώτερος του 3,5 ή/και η **ελεύθερη οξύτητά του είναι μεγαλύτερη από 3,3g ανά 100g.**

2. Εξευγενισμένο (ραφινέ) ελαιόλαδο

Ελαιόλαδο λαμβανόμενο από εξευγενισμό παρθένου ελαιολάδου, του οποίου η **ελεύθερη οξύτητα δεν υπερβαίνει τα 0,5g ανά 100g.**

3. Ελαιόλαδο

Ελαιόλαδο προερχόμενο από ανάμιξη εξευγενισμένου ελαιολάδου και παρθένου ελαιολάδου εξαιρουμένου του μειονεκτικού, του οποίου η **ελεύθερη οξύτητα δεν υπερβαίνει το 1,5g ανά 100g.**

(Γενικό Χημείο του Κράτους, 2014, σσ. 71-2)

Στον κώδικα τροφίμων και ποτών του γενικού χημείου του κράτους (2014, 17^η έκδοση) στο **Άρθρο72** αναφέρονται οι παρακάτω φυσικές και χημικές σταθερές του εξευγενισμένου ελαίου από ελαιοπυρήνες (απομαργαρινωμένο ή μη), ως εξής:

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

-Δείκτης διάθλασης (η^{20}): 1,4680 - 1,4707

-Αριθμός σαπωνοποίησης (mg KOH/g ελαίου): 182 - 193

-Αριθμός ιωδίου (W_{ijs}): 75 - 92

Επιπλέον υπάρχουν και εδώ κάποιες διαφοροποιήσεις όσο αφορά τις κατηγορίες του πυρηνέλαιου και συγκεκριμένα:

1. Ακατέργαστο πυρηνέλαιο - Ακατέργαστο έλαιο από ελαιοπυρήνες.

Έλαιο λαμβανόμενο δια κατεργασίας ελαιοπυρήνων με διαλύτη, εξαιρουμένων των ελαίων που λαμβάνονται με επανεστεροποίηση και κάθε μίγματος με άλλα έλαια και του οποίου τα λοιπά χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή.

2. Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο-Εξευγενισμένο έλαιο από ελαιοπυρήνες.

Έλαιο λαμβανόμενο με εξευγενισμό ακατέργαστου πυρηνελαίου, του οποίου η ελεύθερη οξύτητα δεν υπερβαίνει τα **0,5 g ανά 100g**.

3. Πυρηνέλαιο-Έλαιο από ελαιοπυρήνες

Έλαιο αποτελούμενο από μίγμα εξευγενισμένου πυρηνελαίου και παρθένου ελαιολάδου, εξαιρουμένου του μειονεκτικού, του οποίου η ελεύθερη οξύτητα δεν υπερβαίνει τα **1,5 g ανά 100 g**

(Γενικό Χημείο του Κράτους, 2014, σσ. 71-2)

Πίνακας 5-4 Συνοπτικός πίνακας με την % οξύτητα στις κατηγορίες του ελαιολάδου σύμφωνα με Ε.Ε, Δ.Σ.Ε & Κώδικα Τροφίμων και Ποτών.

	Κατηγορία	% Οξύτητα		
		Ε.Ε.	Δ.Σ.Ε.	Κώδικας Τροφίμων
Παρθένα Ελαιόλαδα	Εξαιρετικό παρθένο Ελαιόλαδο	≤ 0,8	≤ 0,8	≤ 1
	Παρθένο ελαιόλαδο	≤ 2,0	≤ 2,0	≤ 2,0
	Ελαιόλαδο Λαμπάντε (μειονεκτικό)	> 2,0	> 2,0	> 3,3
			Κοινό Παρθένο ≤ 3,3	Κοινό Παρθένο ≤ 3,3
	Εξευγενισμένο Ελαιόλαδο	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,5
	Σύνθετο ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξευγενισμένα και παρθένα ελαιόλαδα	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,5

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

	Ακατέργαστο πυρηνέλαιο	—	—	—
	Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,5
	Πυρηνέλαιο	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,5

6 Ο Έλεγχος της Νοθείας του Ελαιολάδου.

Στον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών του 2014/άρθρο 3 παράγραφος 8θ, ως νοθεία ενός τροφίμου θεωρείται η παρουσία ξένων προσμίξεων, που δεν μπορεί να δικαιολογηθεί από τη φυσική του κατάσταση ή από την επεξεργασία του, με οποιοδήποτε τρόπο (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2014).

Με απλά λόγια, νοθεία είναι η **προσθήκη στα τρόφιμα ουσιών των οποίων απαγορεύεται η χρήση**, καθώς και η **μη κανονική (μεγαλύτερη ή μικρότερη) περιεκτικότητά τους σε ουσίες που επιτρέπονται**. Μη νοθευμένο θεωρείται ένα τρόφιμο, εφόσον αναγράφεται στη συσκευασία η σύσταση του και η οποία ταυτίζεται με τη σύνθεσή του (Τσίντζου, Γιαννακάς, & Λεοντίου, 2006, σ. 30).

Η νόθευση των προϊόντων διατροφής με ένα φτηνό συστατικό δεν είναι μόνο μια οικονομική απάτη, αλλά μπορεί να έχει επίσης σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία των καταναλωτών. Χαρακτηριστική περίπτωση είναι το συμβάν που έλαβε χώρα στην Ισπανία το 1981 και ονομάστηκε σύνδρομο του τοξικού ελαίου (Spanish toxic oil syndrome, TOS). (Angerosa, Campestre, & Giasante, 2006)

Κατά το συμβάν αυτό έγινε κατανάλωση κραμβέλαιου νοθευμένο με μετουσιωμένη ανιλίνη. Η ανιλίνη είναι ένα ισχυρό τοξικό δηλητήριο που όταν περάσει στον ανθρώπινο οργανισμό χτυπά άμεσα το νευρικό σύστημα προκαλώντας πονοκεφάλους, υπνηλία, κυάνωση, πνευματική σύγχυση και μυϊκούς σπασμούς. Μέσα σε λίγους μήνες, πάνω από 350 άνθρωποι, οι περισσότεροι γυναίκες και παιδιά, είχαν πεθάνει στη Μαδρίτη ενώ οι θάνατοι από τις άμεσες ή έμμεσες συνέπειες της δηλητηρίασης υπολογίζονται σήμερα σε 1.000. Σύμφωνα με τα στοιχεία του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας, η υγεία άλλων 20.000 ανθρώπων που κατανάλωσαν το λάδι κλονίστηκε σοβαρά καθώς ανέπτυξαν χρόνιες παθήσεις με μη αναστρέψιμες βλάβες σε ζωτικά όργανα (Gelri, et al., 2002).

Το εκλεκτό παρθένο ελαιόλαδο (extra virgin olive oil) λόγω της σταθερά αυξανόμενης ζήτησης και του υψηλού κόστους παραγωγής του έχει υψηλότερη τιμή από ό, τι άλλα φυτικά έλαια. Ως εκ τούτου, υπάρχουν πολλές περιπτώσεις νόθευσης του με λιγότερο ακριβά φυτικά έλαια και πυρηνέλαια. Ακόμα όμως και τα εξευγενισμένα ελαιόλαδα, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε μονο-ακόρεστα λιπαρά οξέα αλλά και σε άλλες ιδιότητες τους, συχνά έχουν και αυτά τιμές υψηλότερες από αυτές του πυρηνελαίου ή άλλων σπορέλαιων. Έτσι, υπάρχουν προσπάθειες να αντικατασταθεί

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

μερικός ή ολικός τόσο το παρθένο όσο και εξευγενισμένο ελαιόλαδο με πυρηνέλαιο, σπορέλαια ή συνθετικά προϊόντα που παρασκευάζονται από λιπαρά οξέα. (Angerosa, Campestre, & Giasante, 2006, p. 113) Στον κανονισμό της Ευρωπαϊκής Ένωσης 1234/2007 (Κανονισμός (ΕΚ) αριθ 1234/2007, 2007, σ. 275) δίνονται οι ορισμοί για τις κατηγορίες του ελαιολάδου και του πυρηνελαίου (παράγραφοι 5.2.1-5.2.7). Συνεπώς, **οποιαδήποτε διαφοροποίηση στη χημική σύσταση καθώς και στις παραμέτρους που περιγράφονται στον κανονισμό της Ευρωπαϊκής Ένωσης 2568/91** (Πίνακας 5.3) (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σσ. 11-15) και στον κανονισμό της Ευρωπαϊκής Ένωσης 1234/2007 (Κανονισμός (ΕΚ) αριθ 1234/2007, 2007, σ. 275)

θεωρείται ως νοθεία του ελαιολάδου.

Τα κριτήρια που χρησιμοποιούνται για την κατάταξη του ελαιολάδου στις διάφορες κατηγορίες του διακρίνονται στα κριτήρια ποιότητας τα οποία αναλύθηκαν στο 5^ο κεφάλαιο καθώς και στα **κριτήρια γνησιότητας (καθαρότητας)** που αναλύονται στην ενότητα 6.1.

Ως **κριτήρια γνησιότητας (καθαρότητας)**, χαρακτηρίζονται διάφορες παράμετροι ελέγχου που καθορίζονται από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή (Ε.Ε.) (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016) και τα πρότυπα εμπορίου του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιοκομίας (Ι.Ο.Ε.) (ΙΟΕ COI/T.15/NC Νο 3/Rev8, 2015) και μέσω αυτών των κριτηρίων ανιχνεύεται η παρουσία σπορέλαιων ή άλλων ξένων ελαίων στο υπό εξέταση ελαιόλαδο. Η ανίχνευση στηρίζεται στις διαφορές που υπάρχουν στη χημική σύσταση των ελαιολάδων και του προστιθέμενου άλλου ελαίου. Τα κριτήρια γνησιότητας μπορούν να ταξινομηθούν σε 3 κατηγορίες σύμφωνα με την χρήση τους στον έλεγχο της γνησιότητας (Πίνακας 6-1). (ΕΦΕΤ, 2015)

Επιπλέον υπάρχουν και άλλες μέθοδοι που προτείνονται σήμερα από ερευνητές (ενότητα 6.2) θεωρούνται όμως μέχρι τώρα ανεπίσημες (Angerosa, Campestre, & Giasante, 2006, p. 114).

Στη συνέχεια του κεφαλαίου θα αναλυθούν οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους, ενώ η πορεία που πρέπει να ακολουθηθεί από τα χημικά εργαστήρια προκειμένου να ελεγχθεί η γνησιότητα του ελαιολάδου περιγράφεται στο κεφάλαιο 7.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

6.1 Μέθοδοι για τον έλεγχο γνησιότητας του ελαιολάδου που περιλαμβάνονται στα διεθνή πρότυπα.

Οι παλιότερες επίσημες μεθοδολογίες (δεν χρησιμοποιούνται σήμερα) περιελάμβαναν μετρήσεις κάποιας χημικής και φυσικής σταθεράς, όπως η τιμή του ιωδίου, ο προσδιορισμός του δείκτη διάθλασης και ειδικές αντιδράσεις αλλαγής χρώματος, όπως: Δοκιμή Carocci – Buzzi, Δείκτης Bellier – Marcille, Δοκιμή ανίχνευσης τσαγιελαίου, Ανίχνευση σπορελαίων με τη δοκιμή Bellier, Δείκτης Vizern

– Gullot, Αντίδραση με πυκνό νιτρικό οξύ-Αντίδραση Συνοδινού – Κώνστα. (Κυριτσάκης Α. , 2007)



Ενδεικτικά θα παρουσιαστεί μια παραλλαγή της αντίδρασης με πυκνό νιτρικό οξύ (Αντίδραση Συνοδινού – Κώνστα), που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο φυσικών επιστημών του λυκείου Νεάπολης. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ενεργός άνθρακας αντί αποχρωστική γη Tonsil χωρίς να αλλάξει το αποτέλεσμα της ανίχνευσης. Η αντίδραση αυτή χρησιμοποιείται συνήθως για την ανίχνευση νοθείας του ελαιολάδου με σπορέλαια. Δεν είναι γνωστό σε ποιες ενώσεις οφείλονται τα χρώματα που σχηματίζονται.

Όργανα – Σκεύη – Αντιδραστήρια
Γυάλινο χωνί
Πτυχωτός ηθμός
Κωνική φιάλη
Πυκνό νιτρικό οξύ
Ενεργός άνθρακας.

Πειραματική πορεία

- Σε ογκομετρικό κύλινδρο με πόμα των 50ml φέρονται 30ml του δείγματος και 3g αποχρωστικού σώματος (ενεργός άνθρακας).

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

	
<p>Εικόνα 6-1 Αριστερά το ηλιέλαιο δεξιά το ελαιόλαδο.</p>	<p>Εικόνα 6-2 Αριστερά το ηλιέλαιο δεξιά το ελαιόλαδο μετά τη προσθήκη του ενεργού άνθρακα.</p>

Αναδεύουμε και διηθούμε με πτυχωτό ηθμό, 10ml του διηθημένου ελαίου φέρονται σε κύλινδρο των 50ml.



Εικόνα 6-3 Αριστερά το ελαιόλαδο δεξιά το ηλιέλαιο μετά τη διήθηση.

- Προστίθενται 10ml HNO_3 ($d = 1,52 \text{ g/ml}$)



Εικόνα 6-4 Αριστερά το ελαιόλαδο δεξιά το ηλιέλαιο μετά την προσθήκη του πυκνού νιτρικού οξέος.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Πωματίζουμε και αναταράσσουμε για 30sec. Αμέσως μετά και μέχρι 5min παρατηρούμε την ελαϊκή στιβάδα. Αν είναι χρωματισμένη λαδοκίτρινη, το έλαιο είναι παρθένο. Κάθε άλλο χρώμα δηλώνει την παρουσία σπορελαιών- πυρηνελαιίων.



Εικόνα 6-5 Το ελαιόλαδο (αριστερά) εμφανίζει το λαδοκίτρινο χρώμα, αντίθετα με το ηλιέλαιο (δεξιά) που εμφανίζει καφέ χρώμα.

Σήμερα, αυτές οι μέθοδοι έχουν πλήρως αντικατασταθεί από σύγχρονους χρωματογραφικούς και φασματομετρικούς προσδιορισμούς που παρέχουν περισσότερες πληροφορίες και μπορεί να οδηγήσουν σε πιο πειστικά αποτελέσματα. Οι σημερινές μέθοδοι για τον έλεγχο της γνησιότητας του ελαιολάδου στηρίζονται σε δύο σημεία:

- Στην ιδιαίτερη χημική σύσταση του ελαιολάδου.
- Στις αλλαγές που συμβαίνουν σε ορισμένα συστατικά του ελαιολάδου λόγω της επεξεργασίας του.

(Angerosa, Campestre, & Giasante, 2006, p. 113)

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται συγκεντρωτικά οι τρόποι με τους οποίους νοθεύεται συνήθως το ελαιόλαδο καθώς και η μέθοδος με την οποία μπορεί να ανιχνευτεί νοθεία.

Πίνακας 6-1 Οι συνηθισμένοι τρόποι νόθευσης του ελαιολάδου. Μέσα στην παρένθεση αναφέρεται η υποενότητα στην οποία αναλύεται το κριτήριο γνησιότητας(καθαρότητας).

Προσθήκη άλλων ελαίων	Προσθήκη πυρηνελαιίων	Προσθήκη ραφιναρισμένων ελαίων
Προσδιορισμός στερολών (6.1.1)	Προσδιορισμός ερυθροδιόλης και ουβαόλης (6.1.2)	Προσδιορισμός trans λιπαρών οξέων (6.1.7)
Προσδιορισμός κορεσμένων λιπαρών οξέων στην 2-θέση των τριγλυκεριδίων (6.1.4)	Προσδιορισμός κηρών (6.1.3)	Προσδιορισμός Στιγμασταδιενίου (6.1.8)
Προσδιορισμός ΔECN42 (6.1.5)	Προσδιορισμός αλειφατικών αλκοολών (6.1.9)	Απορρόφηση στο Υπεριώδες (6.1.10)

Προσδιορισμός λιπαρών οξέων

(6.1.6)

Προσδιορισμός trans λιπαρών οξέων (6.1.7)

Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν τα βασικά σημεία των μεθόδων που χρησιμοποιούνται σήμερα για τον προσδιορισμό της νοθείας.

6.1.1 Προσδιορισμός στερολών

(Κανονισμός Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΟΚ) Αριθ. 2568/91 Παράρτημα V, σελ 36-48, IOC According to [COI/T.20/Doc. No 30](#), "Determination of the composition and content of sterols and triterpene dialcohols by capillary column gas chromatography")

6.1.1.1 Εισαγωγή.

Στα έλαια απαντούν διάφορες στερόλες, όπως η καμπεστερόλη, η εργοστερόλη, η στιγμαστερόλη, η β-σιτοστερόλη και άλλες. Η ποιοτική και η ποσοτική σύσταση των στερολών όμως, είναι χαρακτηριστική για κάθε φυτικό έλαιο. Συνεπώς η σύσταση των στερολών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση της νοθείας.

Πίνακας 6-2 Σύσταση στερολών των κυριότερων σπορέλαιων σύμφωνα με τον κώδικα 'codex Alimentarius'

Sterolic composition of main seed oils according to Codex Alimentarius.									
	Rapeseed oil (low erucic acid)	Safflowerseed oil (high oleic acid)	Soyabean oil	Sunflowerseed oil (high oleic acid)	Peanut oil	Maize oil	Grapeseed oil		
Cholesterol	ND-1.3	ND-0.7	ND-0.5	0.2-1.4	ND-0.7	ND-0.5	ND-3.8	0.2-0.6	ND-0.5
Brassicasterol	5.0-13.0	ND-0.4	ND-2.2	ND-0.3	ND-0.2	ND-0.3	ND-0.2	ND-0.2	ND-0.2
Campesterol	24.7-38.6	9.2-13.3	8.9-19.9	15.8-24.2	6.5-13.0	5.0-13.0	12.0-19.8	16.0-24.1	7.5-14.0
Stigmasterol	0.2-1.0	4.5-9.6	2.9-8.9	14.9-19.1	6.0-13.0	4.5-13.0	5.4-13.2	4.3-8.0	7.5-12.0
beta-sitosterol	45.1-57.9	40.2-50.6	40.1-66.9	47.0-60.0	50.0-70.0	42.0-70.0	47.4-69.0	54.8-66.6	64.0-70.0
delta-5-avenasterol	2.5-6.6	0.8-4.8	0.2-8.9	1.5-3.7	ND-6.9	1.5-6.9	5.0-18.8	1.5-8.2	1.0-3.5
delta-7-stigmasterol	ND-1.3	13.7-24.6	3.4-16.4	1.4-5.2	6.5-24.0	6.5-24.0	ND-5.1	0.2-4.2	0.5-3.5
delta-7-avenasterol	ND-0.8	2.2-6.3	ND-8.3	1.0-4.6	3.0-7.5	ND-9.0	ND-5.5	0.3-2.7	0.5-1.5
Others	ND-4.2	0.5-6.4	4.4-11.9	ND-1.8	ND-5.3	3.5-9.5	ND-1.4	ND-2.4	ND-5.1
Total sterols (mg/kg)	4500-11300	2100-4600	2000-4100	1800-4500	2400-5000	1700-5200	900-2900	7000-22100	2000-7000

ND not detectable

(rapeseed oil: κραμβέλαιο, safflower seed oil: σπορέλαιο κνήκου, soybean oil :σογιέλαιο, sunflower seed oil: ηλιέλαιο, peanut oil: φυσιτικέλαιο, maize oil: αραβοσιτέλαιο, grapeseed oil: έλαιο από κουκούτσια σταφυλιού)

(Angerosa, Campestre, & Giasante, 2006, p. 135)

Τα παρθένα ελαιόλαδα είναι κατά κανόνα πλούσια σε β-σιτοστερόλη ενώ τα επίπεδα της στερόλης αυτής στα εξευγενισμένα ελαιόλαδα είναι χαμηλότερα γιατί κατά τον εξευγενισμό και κυρίως στα στάδια της εξουδετέρωσης και του αποχρωματισμού

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

καταστρέφεται μέρος των στερολών, ενώ στο στάδιο της απόσπησης ένα άλλο μέρος συναποστάζει με τα δύσοσμα πτητικά συστατικά. (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 556)

Ο Πίνακας 6.2 δίνει τις διάφορες στερόλες που έχουν βρεθεί στο ελαιόλαδο και ο Πίνακας 6.3 τα ελάχιστα όρια για τα επίπεδα των ολικών στερολών στις διάφορες κατηγορίες ελαιολάδου και πυρηνελαίου.

Είδος στερόλης	Περιεκτικότητα (%)
Χοληστερόλη	≤ 0,5
Βρασσικαστερόλη	≤ 0,1
Καμπεστερόλη	≤ 4,0
Στιγμαστερόλη	< Καμπεστερόλης
Δ ⁷ -Στιγμαστενόλη	≤ 0,5

Πίνακας 6-3 Στερόλες που έχουν ταυτοποιηθεί στο ελαιόλαδο.

Φαινομενική β-σιτοστερόλη (Δ ^{5,23} -στιγμασταδιενόλη + κλεροστερόλη + β-σιτοστερόλη + σιτοστανόλη + Δ ⁵ -	≥ 93,0
--	--------

(Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 562) Πίνακας 4.7 του παρόντος

Η φαινομενική β-σιτοστερόλη (Δ^{5,23}-στιγμασταδιενόλη + κλεροστερόλη + β-σιτοστερόλη + σιτοστανόλη + Δ⁵-αβεναστερόλη + Δ^{5,24}-στιγμασταδιενόλη) πρέπει να καλύπτει το 93% του συνόλου των στερολών στα παρθένα ελαιόλαδα.

Πίνακας 6-4 Όρια για τα επίπεδα των ολικών στερολών στις διάφορες κατηγορίες ελαιολάδου και πυρηνελαίου.

Κατηγορία	Όρια ολικών στερολών (mg/kg)
Παρθένο	≥ 1000
Εξευγενισμένο	≥ 1000
Ελαιόλαδο	≥ 1000
Ακατέργαστο	≥ 2500
Εξευγενισμένο	≥ 1800
Πυρηνέλαιο	≥ 1600 (Δεν συνυπολογίζονται οι τριτερπενικές διαλκοόλες ερυθροδιόλη, ουβαόλη)

(Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 562) Πίνακας 4.7 του παρόντος

Το ελαιόλαδο δεν πρέπει να περιέχει περισσότερο από 0,5% χοληστερόλη, υψηλότερα ποσοστά αυτής της στερόλης είναι απόδειξη της παρουσίας ζωικών λιπών ή φοινικέλαιου. Επίσης υψηλότερες τιμές από το όριο 0,1% της βρασσικαστερόλης δείχνουν νοθεία με έλαια όπως το κραμβέλαιο. Ποσοστά άνω του 0,5% της Δ⁷-Στιγμαστερόλη δείχνουν νοθεία με ηλιέλαιο.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Η καμπεστερόλη βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα σε σογιέλαιο, ελαιοκράμβη, και ηλιέλαιο ενώ για το ελαιόλαδο η μέγιστη τιμή που έχει καθοριστεί είναι 4,0%. Επιπλέον, αν ως ποσοστό η στιγμαστερόλη είναι μεγαλύτερη από εκείνη της καμπεστερόλης, τότε πρόκειται για πρόσμιξη με σογιέλαιο. Παρόλα αυτά ορισμένα παρθένα ελαιόλαδα έχουν περιεκτικότητα σε καμπεστερόλη που υπερβαίνει το ανώτατο όριο που καθορίζεται από κανονισμούς της ΕΕ (Angerosa, Campestre, & Giasante, 2006, p. 135)

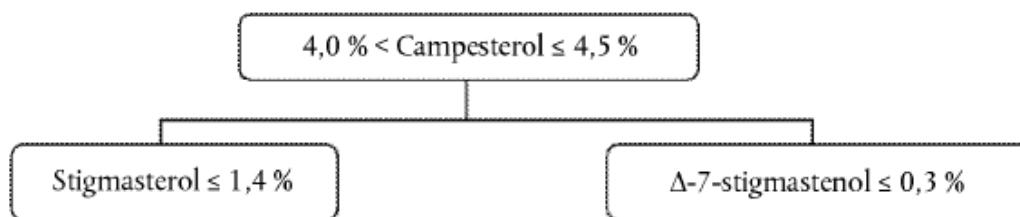
6.1.1.2 Αρχή της μεθόδου.

Στο παράρτημα V του 2568/91 περιγράφεται η μέθοδος για τη διαδικασία προσδιορισμού της περιεκτικότητας ελαιολάδων και πυρηνελαιίων σε στερόλες. Αρχικά το έλαιο, στο οποίο έχει προστεθεί α-χολεστανόλη ως εσωτερικό πρότυπο, σαπωνοποιείται με αιθανολικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου, στη συνέχεια, οι ασαπωνοποίητες ύλες εκχυλίζονται με αιθυλαιθέρα.

Το κλάσμα στερολών και τριτερπενικών διαλκοολών διαχωρίζεται από τις ασαπωνοποίητες ύλες με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας σε πλάκα επιστρωμένη με οξείδιο του πυριτίου (silica gel). Τα ανακτώμενα από την πλάκα κλάσματα μετατρέπονται σε τριμεθυλοσιλυλαιθέρες και στη συνέχεια, υποβάλλονται σε ανάλυση με αεριοχρωματογραφία (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 36).

Στον κανονισμό 2568/91 δίνονται τα παρακάτω δενδροδιαγράμματα:

I) Δενδροδιάγραμμα αποφάσεων σχετικά με την **καμπεστερόλη** για παρθένα και εξαιρετικό παρθένα ελαιόλαδα:

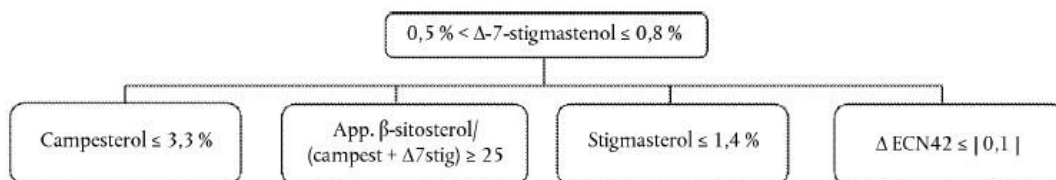


Οι άλλες παράμετροι συμμορφώνονται με τα όρια του κανονισμού 2568/91.

II) Δενδροδιάγραμμα αποφάσεων σχετικά με τη **Δ-7 στιγμαστερόλη** για:

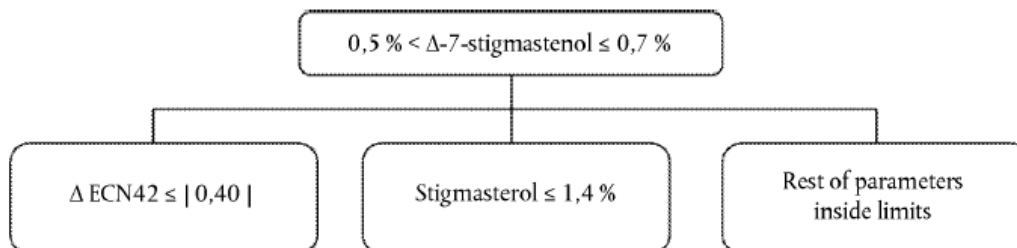
A) Εξαιρετικά παρθένα και παρθένα ελαιόλαδα

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου



Οι άλλες παράμετροι συμμορφώνονται με τα όρια του κανονισμού 2568/91.

B) Πυρηνέλαια (ακατέργαστα και εξευγενισμένα)



(Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 16)

6.1.2 Προσδιορισμός ερυθροδιόλης και ουβαόλης.

[Κανονισμός Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΟΚ) Αριθ. 2568/91 Παράρτημα V, σελ 36-48, IOC According to [COIT.20/Doc. No 30](#), "Determination of the composition and content of sterols and triterpene dialcohols by capillary column gas chromatography"]

6.1.2.1 Εισαγωγή.

Στη σάρκα και στην επιδερμίδα των καρπών της ελιάς συσσωρεύεται μια πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε ερυθροδιόλη, ουβαόλη, κηρούς και αλειφατικές αλκοόλες, συνεπώς τα έλαια που λαμβάνονται με εκχύλιση είναι ιδιαίτερα πλούσια σε αυτά τα συστατικά (Angerosa, Campestre, & Giasante, 2006, p. 135).

Η ερυθροδιόλη (συνήθως γνωστή ως η διόλη ερυθροδιόλη μαζί με τη διόλη ουβαόλη) είναι ένα συστατικό του μη σαπωνοποιήσιμου κλάσματος. Συναντάται σε σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις σε ελαιόλαδο εξ εκχυλίσεως από ό,τι σε άλλα έλαια, όπως ελαιόλαδο εξ εκθλίψεως και επομένως η παρουσία της μπορεί να υποδηλώνει τη παρουσία πυρηνέλαιου.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

(Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 44)

Το ποσό της ερυθροδιόλης και της ουβαόλης, στο συνολικό κλάσμα των στερολών, δεν πρέπει να υπερβαίνει το 4,5% στο ελαιόλαδο. Στα πυρηνέλαια μπορεί να είναι της τάξης του 30%. (Angerosa, Campestre, & Giasante, 2006, p. 135) (πίνακας 4.7 του παρόντος εγχειριδίου)

6.1.2.2 Η αρχή της μεθόδου.

Στο παράρτημα V του κανονισμού 2568/91 περιγράφεται η μέθοδος για τη διαδικασία προσδιορισμού της περιεκτικότητας ελαιολάδων και πυρηνελαιών σε τριτερπενικές διαλκοόλες όπως ερυθροδιόλη και ουβαόλη μέσω αέριας χρωματογραφίας (σχήμα 4.12).

Η λιπαρή ουσία σαπωνοποιείται με υδροξείδιο του καλίου σε αιθανολικό διάλυμα. Το μη σαπωνοποιήσιμο κλάσμα εκχυλίζεται κατόπιν με αιθυλικό αιθέρα και καθαρίζεται με διέλευση μέσα από στήλη αλουμίνας. Τα μη σαπωνοποιήσιμα μέρη υπόκεινται σε χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας σε πλάκα διοξειδίου του πυριτίου έως ότου διαχωριστούν οι στοιβάδες που αντιστοιχούν στα κλάσματα στερολών και ερυθροδιόλης. Οι επανακτούμενες από την πλάκα στερόλες και η ερυθροδιόλη μετατρέπονται σε τριμεθυλοσιλυλαιθέρους και το μείγμα αναλύεται με αέρια χρωματογραφία. Το αποτέλεσμα εκφράζεται ως το ποσοστό ερυθροδιόλης στο μείγμα ερυθροδιόλης και στερολών.

(Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 36)

6.1.3 Προσδιορισμός κηρών με αέρια χρωματογραφία.

[Κανονισμός Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΟΚ) Αριθ. 2568/91 Παράρτημα IV, σελ 30-36, IOC According to [COIT.20/Doc. No. 18 2003](#) or AOCS Ch 8-02(02), "Determination of wax content by capillary column gas chromatography"]

6.1.3.1 Εισαγωγή.

Οι κηροί διαχωρίζονται ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα. Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί κυρίως για τη διάκριση μεταξύ του ελαιολάδου που λαμβάνεται με έκθλιψη και εκείνου που λαμβάνεται με εκχύλιση (πυρηνέλαιο)

Το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο χαρακτηρίζεται από την **απουσία κηρών με 40-**

46 άτομα άνθρακα. Οι κηροί βρίσκονται σε μεγαλύτερες ποσότητες στο εξευγενισμένο ελαιόλαδο και στο πυρηνέλαιο έτσι ο προσδιορισμός των κηρών επιτρέπει

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

τη διαφοροποίηση του πυρηνελαίου από το παρθένο ελαιόλαδο. Το ανώτατο όριο για την περιεκτικότητα του παρθένου ελαιολάδου σε κηρούς, διαφοροποιείται αρκετά από των άλλων κατηγοριών όπως φαίνεται στον πίνακα 5.3. Συνεπώς ο προσδιορισμός των κηρών καθιστά εφικτή την ανίχνευση της νοθείας του ελαιολάδου με πυρηνέλαιο (πίνακας 4.7).

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση, ο προσδιορισμός των κηρών είναι πιο αποτελεσματικός σε σχέση με τον προσδιορισμό των αλειφατικών αλκοολών (6.1.9) για τον έλεγχο της νοθείας του παρθένου ελαιολάδου (Κυριτσάκης Α. , 2007, σσ. 568,569).

6.1.3.2 Αρχή της μεθόδου.

Στο παράρτημα IV του κανονισμού 2568/91 περιγράφεται η μέθοδος για τη διαδικασία προσδιορισμού των ελαιολάδων και πυρηνελαίων σε κηρούς με αέρια χρωματογραφία. Αρχικά προστίθεται στη λιπαρή ουσία κατάλληλο εσωτερικό πρότυπο και ακολουθεί διαχωρισμός με χρωματογραφία σε στήλη ένυδρου διοξειδίου του πυριτίου (silica gel). Παραλαμβάνεται το πρώτο κλάσμα που εκλύεται στις συνθήκες της δοκιμής (με πολικότητα μικρότερη εκείνης των τριγλυκεριδίων) και υποβάλλεται σε άμεση ανάλυση με αέρια χρωματογραφία (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 33).

6.1.4 Προσδιορισμός των κορεσμένων λιπαρών οξέων στη 2-θέση του μορίου των τριγλυκεριδίων. (Προσδιορισμός της εκατοστιαίας αναλογίας της 2- μονοπαλμιτίνης)

[Κανονισμός Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΟΚ) Αριθ. 2568/91 Παράρτημα VII, σελ 48-56, IOC According to [COI/T.20/Doc. No. 23- 2006](#), "Determination of the percentage of 2-glyceril monopalmitate"]

Τα **ακόρεστα λιπαρά οξέα** βρίσκονται στη **2-θέση των τριγλυκεριδίων** και μόνο μια πολύ μικρή ποσότητα των **κορεσμένων λιπαρών οξέων** υπάρχουν στη θέση αυτή, αντίθετα τα οξέα αυτά βρίσκονται στις **θέσεις 1,3**. Τα λάδια που περιέχουν συνθετικά τριγλυκερίδια που έχουν προέλθει από εστεροποίηση λιπαρών οξέων περιέχουν κορεσμένα

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

οξέα στη θέση 2 σε αυξημένο ποσοστό, επομένως μπορεί να ανιχνευθεί η νοθεία ελαιολάδου με συνθετικά έλαια. (Angerosa, Campestre, & Giasante, 2006, p. 133)

Το παλμιτικό και το στεατικό οξύ είναι τα κύρια κορεσμένα λιπαρά οξέα των τριγλυκεριδίων του ελαιολάδου και του πυρηνελαίου. Σύμφωνα με τον κανονισμό της Ευρωπαϊκής Ένωσης η μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή των τριγλυκεριδίων σε παλμιτικό και στεατικό είναι 1,5% για τα παρθένα ελαιόλαδα, 1,8% για εξευγενισμένο ελαιόλαδα, και 2,2% για τα πυρηνέλαια, ποσοστά υψηλότερα από τα όρια είναι αποδείξεις για προσθήκη εστεροποιημένων ελαίων. (Angerosa, Campestre, & Giasante, 2006, p. 133)

6.1.4.1 Αρχή της μεθόδου.

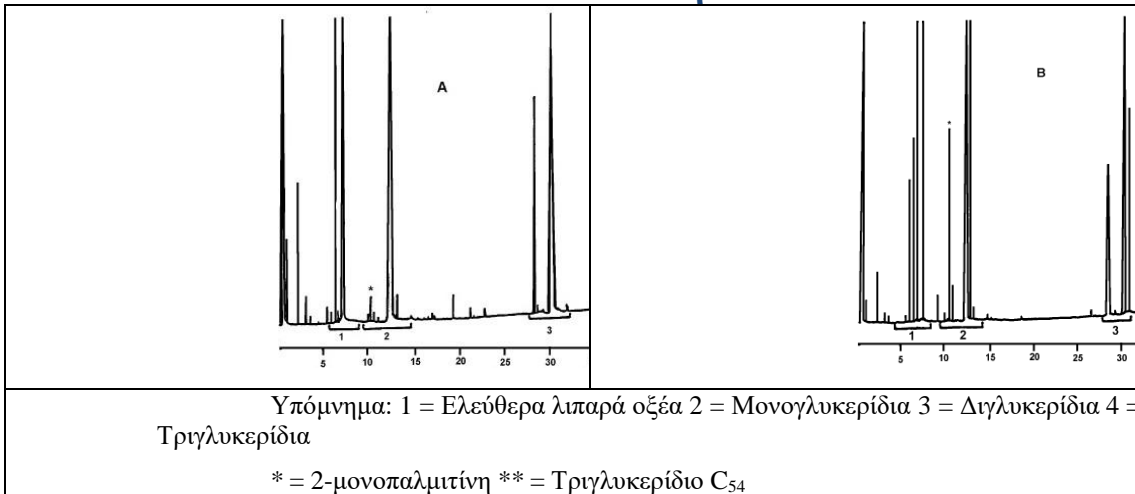
Στο παράρτημα VII του κανονισμού 2568/91 περιγράφεται η μέθοδος για τη διαδικασία προσδιορισμού της εκατοστιαίας αναλογίας παλμιτικού οξέος στη θέση 2 των τριγλυκεριδίων μέσω της εκτίμησης της 2-μονοπαλμιτίνης. Η μέθοδος έχει εφαρμογή στα φυτικά έλαια που είναι υγρά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20 °C). Μετά την παρασκευή του, το δείγμα ελαιολάδου υφίσταται την επίδραση παγκρεατικής λιπάσης, λόγω μερικής και εξειδικευμένης υδρόλυσης στις θέσεις 1 και 3 του μορίου του τριγλυκεριδίου, σχηματίζονται μονογλυκερίδια στη θέση 2. Μετά από σιλυλίωση (σιλιανοποίηση, δηλαδή αντικατάσταση των ενεργών υδρογόνων με την τριμέθυλο σιλυλο ομάδα –TMS– για να γίνουν τα μονογλυκερίδια περισσότερο πτητικά και θερμικά πιο σταθερά), προσδιορίζεται η εκατοστιαία αναλογία 2- μονοπαλμιτίνης στο κλάσμα των μονογλυκεριδίων με αέρια χρωματογραφία. (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 48)

Στη συνέχεια παρατίθενται δύο χρωματογραφήματα, ενός μη εστεροποιημένου και ενός εστεροποιημένου ελαιολάδου στα οποία εμφανίζεται η διαφοροποίηση στην κορυφή της 2-μονοπαλμιτίνης.

Πίνακας 6-5

Χρωματογράφημα Α: μη εστεροποιημένου ελαιολάδου, μετά από την επίδραση λιπάσης και από σιλυλίωση (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 54)

Χρωματογράφημα Β: εστεροποιημένου ελαίου, μετά από την επίδραση λιπάσης και από σιλυλίωση (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 55)



6.1.5 Ανάλυση τριγλυκεριδίων. Προσδιορισμός της διαφοράς μεταξύ πραγματικής και θεωρητικής περιεκτικότητας σε τριγλυκερίδια με ισοδύναμο αριθμό άνθρακα 42 (ΔECN42).

[Κανονισμός Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΟΚ) Αριθ. 2568/91 Παράρτημα XVIII, σελ 96-108, IOC According to [COIT.20/Doc. No. 20- 2010](#), "Determination of difference between actual and theoretical content of triacylglycerols with ECN 42"]

6.1.5.1 Εισαγωγή-Ισοδύναμος Αριθμός Ατόμων Άνθρακα (ECN).

Η ανάλυση της σύστασης του ελαιολάδου σε τριγλυκερίδια βοηθά κατά πολύ στον καθορισμό της ποικιλίας και στην ανίχνευση της νοθείας του. Συνήθως τα τριγλυκερίδια ομαδοποιούνται σύμφωνα με τον ισοδύναμο αριθμό ατόμων άνθρακα (ECN) που δίνεται από τη σχέση: $ECN = CN - 2n$ όπου:

CN = ο αριθμός των ατόμων άνθρακα των τριών λιπαρών οξέων που απαντούν στο μόριο του τριγλυκεριδίου

n = ο αριθμός των διπλών δεσμών στο μόριο του τριγλυκεριδίου.

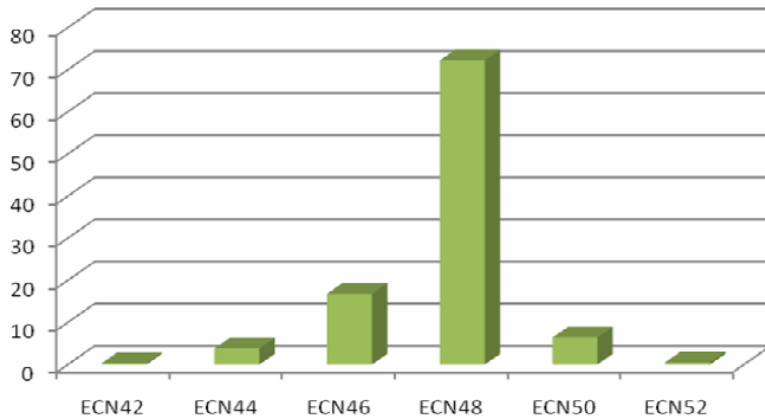
Ο ισοδύναμος αριθμός ατόμων άνθρακα (ECN) για την τριλινελαΐνη είναι: **42** ($18 \times 3 - 2 \times 6 = 42$).

Το ελαιόλαδο χαρακτηρίζεται από την παρουσία σε **υψηλό ποσοστό των τριγλυκεριδίων, που έχουν ECN 44, 46, 48 και 50**. Τριγλυκερίδια με ECN 40 απουσιάζουν τελείως από το ελαιόλαδο, ενώ απαντούν σε πολύ μικρά ποσοστά τριγλυκερίδια με ECN 42 και 52. Αντιθέτως τα συνηθισμένα σπορέλαια τα οποία είναι

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

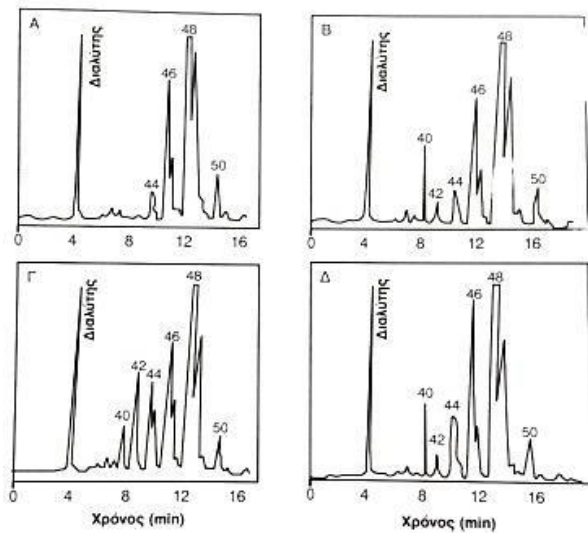
πλούσια σε λινελαϊκό οξύ όπως αραβοσιτέλαιο, ηλιέλαιο και σογιέλαιο περιέχουν σε υψηλό ποσοστό τριγλυκερίδια με ECN 42.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η εκατοστιαία σύσταση των τριγλυκεριδίων παρθένου ελαιολάδου σε ECN 42, 44, 46, 48, 50 και 52,



Εικόνα 6-6 Σύσταση (%) τριγλυκεριδίων παρθένου ελαιολάδου σε διάφορα ECN (Κυριτσάκης Α., 2007, σ. 578)

Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζονται χρωματογραφήματα στα οποία φαίνεται η σύσταση των τριγλυκεριδίων σε δείγματα νοθευμένου ελαιολάδου με διάφορα σπορέλαια.



Εικόνα 6-7 Χρωματογραφήματα στα οποία φαίνεται η σύσταση των τριγλυκεριδίων.

Α: παρθένο ελαιόλαδο,

Β: παρθένο ελαιόλαδο νοθευμένο με 7,5% σογιέλαιο, Γ: παρθένο ελαιόλαδο νοθευμένο με 30% σογιέλαιο,

Δ: παρθένο ελαιόλαδο νοθευμένο με 30% κάνολα (Κυριτσάκης Α., 2007, σ. 578).

6.1.5.2 Διαφορά πραγματικής και θεωρητικής τιμής του ECN42 για την ανίχνευση της νοθείας (Εισαγωγή - Αρχή της μεθόδου).

Για καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά την ανίχνευση της νοθείας έχει προταθεί τόσο από την Ευρωπαϊκή Ένωση όσο και από το Δ.Σ.Ε. η διαφορά πραγματικής και θεωρητικής τιμής του ECN42

6.1.5.2.1 Εισαγωγή.

Στα γνήσια ελαιόλαδα η περιεκτικότητα σε τριγλυκερίδια με ισοδύναμο αριθμό ατόμων άνθρακα ίσο με 42, προσδιοριζόμενη με ανάλυση HPLC (**ECN42 HPLC**), και η θεωρητική περιεκτικότητα σε τριγλυκερίδια με ισοδύναμο αριθμό ατόμων άνθρακα ίσο με 42 (**ECN 42 θεωρητικό**) συμπίπτουν εντός ενός ορίου. Διαφορές μεγαλύτερες από τις τιμές που έχουν υιοθετηθεί για κάθε τύπο ελαιολάδου υποδηλώνουν ότι το ελαιόλαδο περιέχει σπορέλαια (πλούσια σε λινελαϊκό οξύ).

6.1.5.2.2 Αρχή της μεθόδου.

Στο παράρτημα XVIII του κανονισμού 2568/91 περιγράφεται η μέθοδος για τη διαδικασία προσδιορισμού του ΔECN. Στη μέθοδο αυτή διακρίνονται τρεις φάσεις: προσδιορισμός της σύστασης σε λιπαρά οξέα με αέρια χρωματογραφία, υπολογισμός της θεωρητικής σύστασης σε τριγλυκερίδια με ECN 42 με τη βοήθεια λογισμικού βάσει της σύστασης σε λιπαρά οξέα (**ECN 42 θεωρητικό**) και προσδιορισμός των τριγλυκεριδίων με ECN 42 με ανάλυση HPLC (**ECN42 HPLC**). (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 96)

Για τον υπολογισμό της θεωρητικής τιμής της περιεκτικότητας των τριγλυκεριδίων με ECN42 χρησιμοποιούνται λογισμικά όπως αυτό που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Calculation of theoretical triglyceride composition (1,3-R-2-R) V3								
Fill in the yellow fields!								
MW	256,4	284,5	254,4	282,5	280,4	278,4	MW	
Area % (GLC)	P	S	Po	O	L	Ln	Sum	
Input FA-Composition	15,6	2,4	1,9	64,8	13,6	0,7	99,0	
Corr. FA-Composition	17,0	2,3	2,1	64,3	13,6	0,7	100,0	
Theoretical Compositon of Triglycerides with ECN42:							LLL	0,24309
							PoLL	0,11382
							PoPoL	0,01776
							PoPoPo	0,00092
							OLnL	0,34606
							PoOLn	0,05401
							PLnL	0,10274
							PPoLn	0,01604
							SLnLn	0,00035
							Theoretical value ECN42:	0,8948
							HPLC value ECN42:	1,2100
							Difference ECN42:	0,3152

Εικόνα 6-8 Λογισμικό που χρησιμοποιείται από το IOC για τον υπολογισμό της θεωρητικής τιμής της περιεκτικότητας των τριγλυκεριδίων με ECN42

Το ΔECN42 δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 0,2 για παρθένα ελαιόλαδα, 0,3 για το λαμπάντε και εξευγενισμένα ελαιόλαδα, 0,5 για το εξευγενισμένο πυρηνέλαιο και το πυρηνέλαιο, και μπορεί να φθάσει 0,6 για το ακατέργαστο πυρηνέλαιο. Το ΔECN42 είναι ένα πολύ χρήσιμο και αποτελεσματικό εργαλείο για την ανίχνευση της παρουσίας των περισσότερων φυτικών ελαίων (Angerosa, Campestre, & Giasante, 2006, p. 134) Πίνακας 5.3.

6.1.6 Ανάλυση των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων για την εξακρίβωση της γνησιότητας του ελαιολάδου.

[Κανονισμός Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΟΚ) Αριθ. 2568/91 Παράρτημα Χ, σελ. 60-69, Determination of the fatty acid composition and trans fatty acid content IOC

According to According to [COIT.20/Doc. No 33](#) "Determination of fatty acid methyl esters by gas-chromatography"

6.1.6.1 Εισαγωγή

Η σύσταση των φυτικών λιπών και ελαίων σε λιπαρά οξέα είναι διαφορετική, γεγονός που μπορεί να μας βοηθήσει στην ανίχνευση της γνησιότητας τους. Ακολουθούν δύο πίνακες στους οποίους αναγράφονται τα λιπαρά οξέα που απαντώνται στις πιο συνηθισμένες λιπαρές ουσίες (πίνακας 6.6).

Πίνακας 6-6 Το προφίλ των λιπαρών οξέων είναι πολύ διαφορετικό στα βρώσιμα λάδια.

Οξέα	Σογτέλαιο	Ηλιανθέλαιο	Κραμβέλαιο	Βαμβοκέλαιο	Αραβοσιτέλαιο	Σησαμέλαιο	Κακαόλιπος	Ελαιόλαδο	Φοινικό πυργνέλαιο	Κοκόλιπος	Αραχιδέλαιο
8:0 Καπριλικό Οκτανοϊκό	-	-	-	-	-	-	-	-	1,3	7,1	0,1
10:0 Καπρικό Δεκανοϊκό	-	-	-	-	-	-	-	-	3,2	7,3	0,1
12:0 Λαυρικό Δωδεκανοϊκό	-	-	-	-	ίχνη	-	-	-	58,7	54,9	0,6
14:0 Μυριστικό Δεκατετρανοϊκό	0,1	0,1	ίχνη	0,6	ίχνη	ίχνη	0,1	-	21,7	17,4	0,3
16:0 Παλμικό δεκαεξανοϊκό	11,3	6,0	3,8	23,8	13,8	9,8	28,3	9,9	5,2	6,1	13,3
16:1	0,1	0,1	0,3	0,6	0,5	ίχνη	0,5	0,6	ίχνη	-	0,3
18:0 Στεατικό δεκαοκτανοϊκό	4,5	4,3	1,0	3,2	2,8	4,9	34,9	2,6	33,0	1,6	2,1
18:1 Ελαϊκό cis-9 - δεκαοκτανοϊκό	24,0	38,3	14,5	17,8	26,2	41,4	30,5	79,0	4,7	5,0	47,8
18:2 Λινελαϊκό cis-cis-9,12- δεκαοκταδιενοϊκό	51,0	50,9	13,4	53,8	55,2	43,4	3,0	6,2	1,3	1,3	29,2
18:3 Λινελαϊκό 9,12,15- εκαοκτατριενοϊκό	7,7	0,3	9,4	-	1,1	0,2	ίχνη	0,7	0,1	-	1,0
20:0 Αραχιδικό Εικοσανοϊκό	0,5	-	0,9	0,1	0,2	0,2	2,3	0,4	-	-	1,2
20:1	0,3	0,1	9,9	-	-	-	-	-	-	-	
20:2	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	
20:4 Αραχιδονικό	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
22:0 Βαγενικό Εικοσιδιανοϊκό	0,3	ίχνη	0,7	-	-	-	ίχνη	-	-	-	2,9
22:1 Ερωϊκό	-	-	44,7	-	-	-	-	-	-	-	0,1

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

(Τσάκνης, 2014, σ. 17)

Εμπειρική Ονομασία		Συντομ	Χημικός τύπος	Συστηματική Ονομασία	Άτομ	Δ.Δ.	Πηγές		
ΚΟΡ	Βουτυρικό	Butyric	B	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Βουτανοϊκό	4	0	Λίπος βουτύρου	
	Καπροϊκό	Caproic	H	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Εξανοϊκό	6	0	Λίπος βουτύρου, έλαιο καρύδας	
	Καπρυλικό	Caprylic	Cy	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	Οκτανοϊκό	8	0	Λίπος βουτύρου, έλαιο καρύδας	
	Καπρικό	Capric Acid	Ci	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	Δεκανοϊκό	10	0	Λίπος βουτύρου, έλαιο	
	Λαουρικό	Lauric Acid	La	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	Δωδεκανοϊκό	12	0	φοινικοπυρηγέλαιο	
	ΕΣΜ	Μυριστικό	Myristic	M	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	Δεκατετρανοϊκό	14	0	Λίπος βουτύρου, έλαιο
		Παλμιτικό	Palmitic	P	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	δεκαεξανοϊκό	16	0	φοινικέλαιο
	ΕΝΑ	Στεατικό	Stearic	St	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	δεκαοκτενοϊκό	18	0	ζωικά λίπη
		Αραχιδικό	Arachidic	A	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	Εικοσανοϊκό	20	0	φυστικέλαιο, ιχθυέλαια,
		Βεχενικό	Behenic	B	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	Εικοσιδιανοϊκό	22	0	κραμβέλαιο, φυστικέλαιο
Λιγνοκηρικό		Lignoceric	Tc	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	Εικοσιτετρανοϊκό	24	0	κραμβέλαιο, φυστικέλαιο	
ΜΟΝΟΑ	Παλμιτελαϊκό	Palmitoleic	Po	C ₁₅ H ₂₉ COOH	9-δεκαεξανοϊκό	16	1	ζωικά λίπη	
ΚΟΡΕΣ	Ελαϊκό	Oleic Acid	O	C ₁₇ H ₃₃ COOH	cis-9-δεκαοκτενοϊκό	18	1	ελαιόλαδο, κραμβέλαιο	
	Ελαϊδικό	Elaidic	E	C ₁₇ H ₃₃ COOH	trans-9-δεκαοκτενοϊκό	18	1	λίπος βουτύρου, ζωικά λίπη,	
ΤΑ	Ερουκικό	Erucic Acid		C ₂₁ H ₄₁ COOH	Εικοσιδυοενοϊκό	22	1	κραμβέλαιο	
ΒΙΟΑΥΑ	Λινελαϊκό	Linoleic	L	C ₁₇ H ₃₁ COOH	ciscis9,12-δεκαοκταδιενοϊκό	18	2	αραβοσιτέλαιο, ηλιέλαιο	
ΚΟΡΕΣ	Λινολενικό	Alpha-	Le	C ₁₇ H ₂₉ COOH	9,12,15-δεκαοκτατριενοϊκό	18	3	λινέλαιο	
	Αραχιδονικό	Arachidonic	Ara	C ₁₉ H ₃₁ COOH	5,8,11,14-εικοσιτετραενοϊκό	20	4	φιστίκια, φυστικέλαιο	

Πολλά λιπαρά οξέα έχουν σημείο ζέσεως υψηλότερο από 400°C αλλά συχνά αποσυντίθενται σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Τα τριγλυκερίδια έχουν επίσης υψηλό σ.ζ. και ορισμένα διασπώνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αντίθετα οι μεθυλεστέρες έχουν σημαντικά χαμηλότερο σ.ζ. οπότε εξαερώνονται χωρίς να διασπαστούν. Συνεπώς η εύρεση της σύστασης των φυτικών λιπών και ελαίων σε λιπαρά οξέα με τον χρωματογραφικό προσδιορισμό προϋποθέτει τη μετατροπή τους σε μεθυλεστέρες (FAME) που είναι πτητικοί (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 571).

6.1.6.2 Αρχή της μεθόδου

Στο παράρτημα X του κανονισμού 2568/91 περιγράφεται η μέθοδος για τη διαδικασία προσδιορισμού της σύστασης των λιπών και των ελαίων σε λιπαρά οξέα.

Συγκεκριμένα το παράρτημα X παρέχει καθοδήγηση για το χρωματογραφικό προσδιορισμό των ελεύθερων και των δεσμευμένων λιπαρών οξέων σε φυτικά λίπη και έλαια μετά τη μετατροπή τους σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME). Τα δεσμευμένα λιπαρά οξέα των τριγλυκεριδίων (TAG) και, ανάλογα με τη μέθοδο εστεροποίησης, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA), μετατρέπονται σε μεθυλεστέρες

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

λιπαρών οξέων (FAME), που προσδιορίζονται με αεριοχρωματογραφία. Η μέθοδος που περιγράφεται στο παράρτημα επιτρέπει τον προσδιορισμό των FAME από C12 έως C24, περιλαμβανομένων των κορεσμένων, cis- και trans-μονοακόρεστων και cis- και trans-πολυακόρεστων μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων.

Η αεριοχρωματογραφία (GC) χρησιμοποιείται για την ποσοτική ανάλυση των FAME (μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων). Η παρασκευή των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων ελαιολάδου και πυρηνελαίων εκτελείται με μετεστεροποίηση (κατά τη μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων, τα περιεχόμενα τριγλυκερίδια αντιδρούν με κάποια αλκοόλη παρουσία καταλύτη, προς σχηματισμό μίγματος αλκυλεστέρων και γλυκερίνης) σε μεθανολικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου σε θερμοκρασία δωματίου. Εν συνεχεία, εγχέονται στο σύστημα έγχυσης και εξατμίζονται εντός αυτού. Ο διαχωρισμός των FAME διεξάγεται σε αναλυτικές στήλες συγκεκριμένης πολικότητας και μήκους. Για την ανίχνευση των FAME χρησιμοποιείται ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID) (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 62).

Για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση χρειαζόμαστε πρότυπο αναφοράς, δηλαδή μείγμα μεθυλεστέρων καθαρών λιπαρών οξέων ή μεθυλεστέρες λιπών γνωστής σύστασης, κατά προτίμηση ανάλογης με τη σύσταση της προς ανάλυση λιπαρής ύλης. Τα cis και trans ισομερή δεκαοκτενοϊκών, δεκαοκταδιενικών και δεκαοκτατριενικών μεθυλεστέρων είναι χρήσιμα για τον προσδιορισμό των trans ισομερών των ακόρεστων οξέων (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 62).

Για την έκφραση των αποτελεσμάτων στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση ακολουθούμε τους εξής κανόνες:

- **Ποιοτική ανάλυση**

Οι κορυφές του χρωματογραφήματος που αντιστοιχούν στους μεθυλεστέρες του δείγματος ταυτοποιούνται με σύγκριση με εκείνες των μειγμάτων μεθυλεστέρων αναφοράς.

- **Ποσοτική ανάλυση**

Υπολογίζεται το κλάσμα της κατά μάζα περιεκτικότητας w_i των επιμέρους μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων, εκφραζόμενο ως κατά μάζα εκατοστιαία αναλογία μεθυλεστέρων, ως εξής:

Η περιεκτικότητα σε δεδομένο συστατικό i , εκφραζόμενη σε κατά μάζα εκατοστιαία αναλογία μεθυλεστέρων, υπολογίζεται με τον προσδιορισμό του επί τοις

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

εκατό ποσοστού που αντιπροσωπεύει το εμβαδόν της αντίστοιχης κορυφής ως προς το άθροισμα των εμβαδών όλων των κορυφών, εφαρμόζοντας τον ακόλουθο τύπο:

$$w_i = (A_i / \Sigma A) \times 100 \%$$

όπου:

A_i : είναι το εμβαδόν της κορυφής του επιμέρους μεθυλεστέρα λιπαρού οξέος i

ΣA : είναι το άθροισμα των εμβαδών όλων των κορυφών των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων.

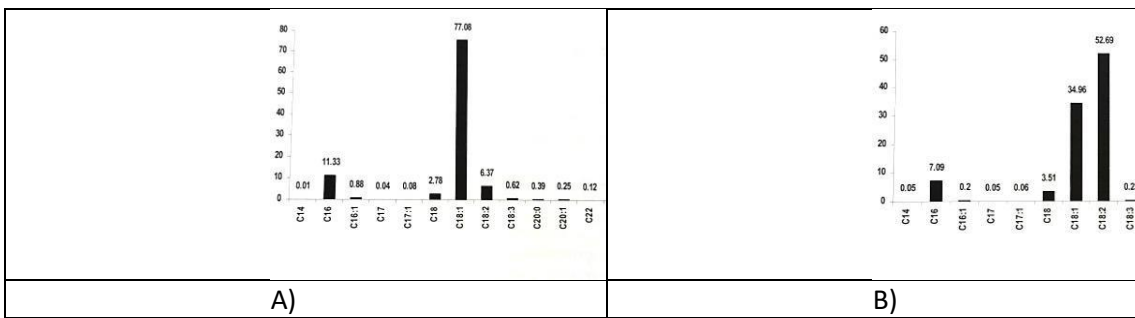
Τα αποτελέσματα εκφράζονται με δύο δεκαδικά ψηφία (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 65).

Επιπλέον τα αποτελέσματα αυτά είναι δυνατόν να διορθωθούν με τη βοήθεια πρότυπου αναφοράς ή εσωτερικού πρότυπου. (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 66)

Στη συνέχεια παρατίθενται μια προσομοίωση χρωματογραφήματος στο οποίο εμφανίζεται ο διαχωρισμός των συστατικών του ελαιολάδου, καθώς και δύο γραφήματα στα οποία εμφανίζεται η σύσταση μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων σε δείγμα παρθένου ελαιολάδου και σε δείγμα νοθευμένου ελαιολάδου.



Εικόνα 6-9 Αεριοχρωματογραφικός διαχωρισμός ελεύθερων λιπαρών οξέων, διγλυκεριδίων και άλλων συστατικών του ελαιολάδου (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 571).



Εικόνα 6-10 Σύσταση μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων Α) Δείγματος παρθένου ελαιολάδου Β) Δείγματος νοθευμένου ελαιολάδου (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 571).

Η ανίχνευση όμως της παρουσίας πυρηνελαίου στο ελαιόλαδο είναι δύσκολη γιατί η σύσταση των δύο αυτών ελαίων σε λιπαρά οξέα είναι παρόμοια. Ο λόγος που το ελαιόλαδο και το πυρηνέλαιο έχουν παρόμοια σύσταση σε λιπαρά οξέα οφείλεται στο ότι η πρώτη ύλη είναι κοινή, καθώς, κατά την επεξεργασία του ελαιοκάρπου στο ελαιουργείο, η διαδικασία της άλεσης και της μάλαξης οδηγούν στην πλήρη ομογενοποίηση της σάρκας και του πυρήνα της ελιάς. Έτσι, το έλαιο που μένει στην ελαιοπυρήνα και παραλαμβάνεται στη συνέχεια με εκχύλιση έχει περίπου την ίδια σύσταση σε λιπαρά οξέα με το ελαιόλαδο (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 571).

Υψηλές ποσότητες αραχιδικού (εικοσανοϊκού) και βεγενικού (εικοσιδιανοϊκού) οξέος είναι χαρακτηριστικές του σογιέλαιου και του κραμβέλαιου, υψηλές ποσότητες ερουκικού οξέος στο κραμβέλαιο, υψηλές ποσότητες λιγνοκηρικού (εικοσιτετρανοϊκού) οξέος στο φυστικέλαιο. Τα παραπάνω όρια για τα λιπαρά οξέα δεν είναι χρήσιμα για την ανίχνευση της νοθείας, εφόσον η προσθήκη σπορέλαιου είναι περίπου 5% (Angerosa, Campestre, & Giasante, 2006, p. 130).

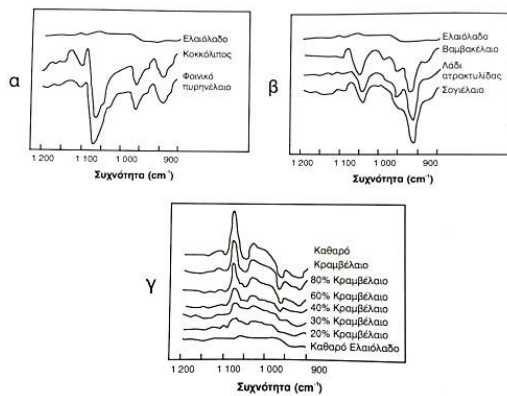
6.1.7 Προσδιορισμός των trans-ακόρεστων ή των trans-ισομερών των ακόρεστων λιπαρών οξέων για την εξακρίβωση της γνησιότητας του ελαιολάδου.

[Κανονισμός Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΟΚ) Αριθ. 2568/91 Παράρτημα Χ, σελ 60-69, IOC According to COI/T.20/Doc. No. 17 Determination of trans unsaturated fatty acids by capillary column gas chromatography”]

6.1.7.1 Εισαγωγή.

Τα **trans** - **ακόρεστα** λιπαρά οξέα υπάρχουν σε πολύ μικρές ποσότητες στο παρθένο ελαιόλαδο. Απαντούν όμως στο εξευγενισμένο ελαιόλαδο καθώς σχηματίζονται κυρίως στο στάδιο της απόσπησης, ιδίως όταν αυτή λαμβάνει χώρα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

Υπάρχουν πολλές τεχνικές προσδιορισμού των **trans** ακόρεστων λιπαρών οξέων στο ελαιόλαδο και τα άλλα έλαια. Οι κυριότερες από αυτές είναι η φασματομετρία υπερέθρου (IR), η αεριοχρωματογραφία (GC) και η υγρή χρωματογραφία υψηλής επίδοσης (HPLC).



Εικόνα 6-11 Φάσματα υπερέθρου παρθένου ελαιολάδου και μειγμάτων του με άλλα φυτικά έλαια (Κυριτσάκης Α., 2007, σ. 576).

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα ανώτατα επιτρεπτά όρια για τα επίπεδα των **trans** ακόρεστων λιπαρών οξέων στις διαφορετικές κατηγορίες ελαιολάδου όπως αυτά έχουν προταθεί από το Δ.Σ.Ε.

Πίνακας 6-7 Ανώτατα όρια περιεκτικότητας (%) των λιπαρών οξέων των διαφόρων κατηγοριών ελαιολάδου και πυρηνελαίου σε **trans** - **ακόρεστα** λιπαρά οξέα. (IOC COI/T.15/NC No 3/Rev8, 2015, p. 3)

Έλαιο	Trans - ακόρεστα λιπαρά οξέα (%)	
	18:1	C18:2 + C18:3
Παρθένο ελαιόλαδο	< 0,05	< 0,05
Λαμπάντε ελαιόλαδο	≤ 0,10	≤ 0,10
Εξευγενισμένο ελαιόλαδο	≤ 0,20	≤ 0,30
Ελαιόλαδο	≤ 0,20	≤ 0,30
Ακατέργαστο πυρηνέλαιο	≤ 0,20	≤ 0,10
Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο	≤ 0,40	≤ 0,35
Πυρηνέλαιο	≤ 0,40	≤ 0,35

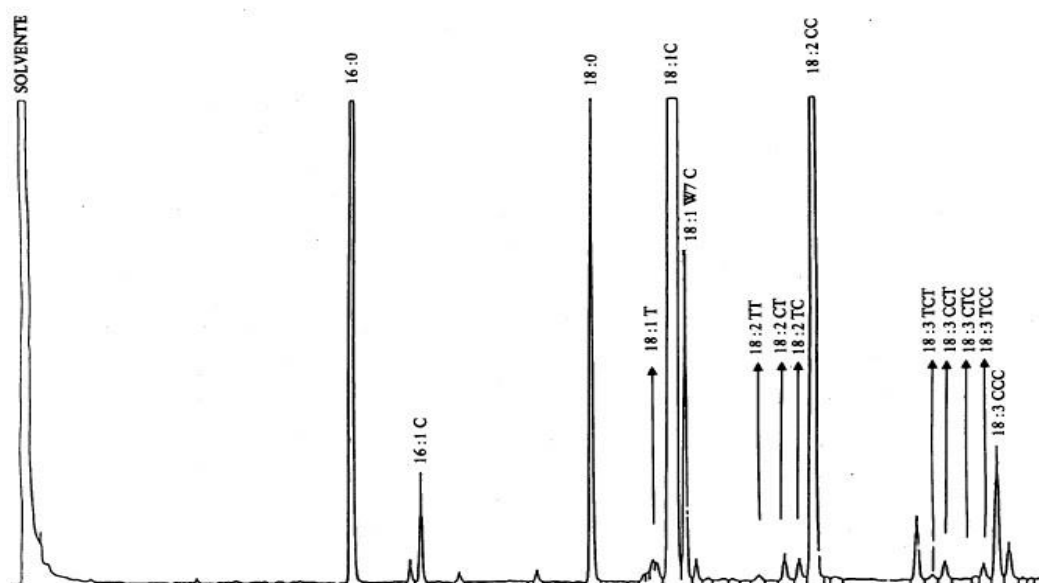
6.1.7.2 Αρχή της μεθόδου.

Στο παράρτημα Χ του κανονισμού 2568/91 περιγράφεται η μέθοδος για τη διαδικασία προσδιορισμού των trans ισομερών των λιπαρών οξέων η οποία είναι ίδια με τη διαδικασία που περιγράφεται και για τον χρωματογραφικό προσδιορισμό των ελεύθερων και των δεσμευμένων λιπαρών οξέων σε φυτικά λίπη και έλαια μετά τη μετατροπή τους σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME).

Έτσι είναι δυνατό να προσδιορισθεί η περιεκτικότητα σε trans ισομερή των λιπαρών οξέων με αριθμό ατόμων άνθρακος μεταξύ 10 και 24, με διαχωρισμό των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων και με χρήση τροχοειδών στηλών αέριας χρωματογραφίας οι οποίες έχουν συγκεκριμένη πολικότητα. Ο έλεγχος της νοθείας γίνεται με τη βοήθεια του πίνακα 6.7 (του παρόντος εγχειριδίου)

Το ποσοστό των διαφόρων οξέων trans υπολογίζεται με τη βοήθεια του εμβαδού της αντίστοιχης κορυφής και του αθροίσματος των εμβαδών όλων των κορυφών όπως είδαμε και στην παράγραφο 6.1.6.2.

Στη συνέχεια παρατίθεται ένα χρωματογράφημα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των ισομερών trans των λιπαρών οξέων καθώς και ο πίνακας με τα οξέα που λαμβάνονται υπόψη.



Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Εικόνα 6-12 Χρωματογράφημα για τον προσδιορισμό των ισομερών trans των λιπαρών οξέων με τριχοειδή στήλη (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθμ 2568/91., Επικαιροποιημένος 2008, σ. 72)

Πίνακας 6-8 Λιπαρά οξέα που λαμβάνονται υπόψη (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθμ 2568/91., Επικαιροποιημένος 2008, σ. 78)

Μυριστικό (C14:0).
Παλμιτικό (C16:0). Άθροισμα των εμβადών των κορυφών που αντιστοιχούν στους μεθυλικούς και αιθυλικούς εστέρες.
Παλμιτελαϊκό (C16:1). Άθροισμα των εμβადών των κορυφών που αντιστοιχούν στα ισομερή ω9 και ω7 του μεθυλικού εστέρα.
Δεκαεπτανοϊκό (C17:0).
Δεκαεπτενοϊκό (C17:1).
Στεατικό (C18:0).

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

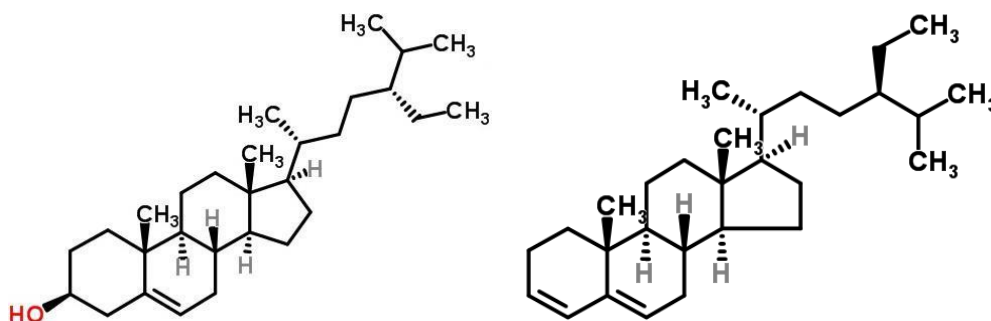
Ελαϊκό (C18:1). Άθροισμα των εμβადών των κορυφών που αντιστοιχούν στα ισομερή ω9 και ω7 του μεθυλικού εστέρα, του αιθυλικού εστέρα και των trans ισομερών του μεθυλικού εστέρα.
Λινελαϊκό (C18:2). Άθροισμα των εμβαδών των κορυφών που αντιστοιχούν στους μεθυλικούς και αιθυλικούς εστέρες και στα trans ισομερή του μεθυλικού εστέρα.
Αραχιδικό (C20:0).
Λινολενικό (C18:3). Άθροισμα των εμβαδών του μεθυλικού εστέρα και των trans ισομερών του μεθυλικού εστέρα.
Εικοσενοϊκό (C20:1).
Βεχενικό (C22:0).
Λιγνοκηρικό (C24:0).

1.1.3 6.1.8 Προσδιορισμός στιγμασταδιενίων.

[Κανονισμός Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΟΚ) Αριθ. 2568/91 Παράρτημα XVII, σελ 89-95, IOC According to [COI/T.20/Doc. No. 11](#), "Determination of stigmadienes in vegetables oils"]

6.1.8.1 Εισαγωγή.

Τα στεραδιένια είναι υδρογονάνθρακες οι οποίοι σχηματίζονται από την αφυδάτωση των στερολών κατά τη διάρκεια του εξευγενισμού των ελαίων. Ο εξευγενισμός προκαλεί το σχηματισμό ολεφινικών στεροειδών όπως τα στιγμασταδιένια τα οποία προέρχονται από την απομάκρυνση ενός μορίου νερού από την β-σιτοστερόλη.



Σχήμα 6-1 Η β-σιτοστερόλη και το στιγμάστα-3,5-διένιο

<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.192962.html?rid=ea20cdc9-e38a-48c6-9bbd-f02882455edd>

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Ομοίως προκύπτουν και τα καμπεσταδιένια αλλά από την απομάκρυνση ενός μορίου νερού από την καμπεστερόλη.

Τέτοια αφυδάτωση μπορεί να συμβεί κατά την διάρκεια της λεύκανσης ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες (π.χ. 50 °C) και κατά την θέρμανση σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 160 °C. Η λεύκανση για την απομάκρυνση των ελεύθερων στερολών από υψηλές συγκεντρώσεις λευκαντικών γαιών παράγει πολλές εκατοντάδες μικρογραμμάρια ολεφινικών προϊόντων ανά κιλό λαδιού. Αυτά μπορεί να είναι στιγμασταδιένια, στιγμαστατριένια (από την αφυδάτωση της στιγμαστερόλης), καμπεσταδιένια και καμπεστατριένια (από την αφυδάτωση της βρασσικαστερόλης), ανάλογα με την σύσταση του κλάσματος των στερολών.

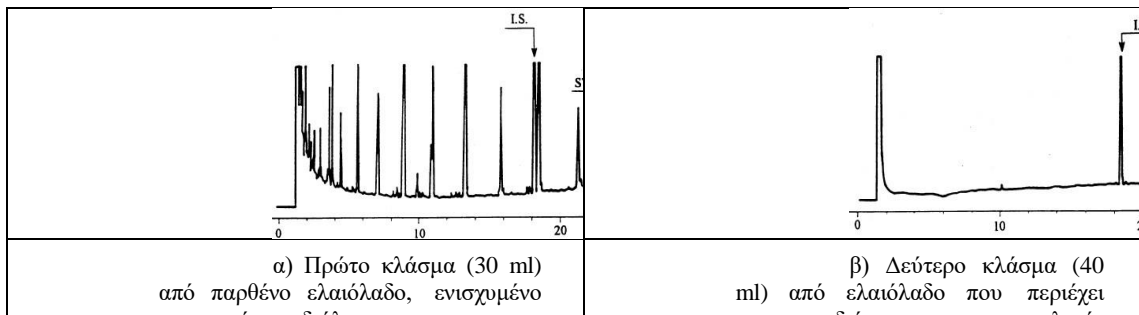
Τα πιο σημαντικά συστατικά που σχηματίζονται κατά τον εξευγενισμό είναι κυρίως το στιγμάστα-3,5-διένιο και στη συνέχεια το καμπεστα-3,5-διένιο. Όπως προαναφέρθηκε το στάδιο της λεύκανσης είναι αυτό που επηρεάζει κατά κύριο λόγο τη σύσταση του κλάσματος των στερολών. Κατά το στάδιο αυτό το κύριο προϊόν υποβίβασης της ποιότητας του ελαιολάδου που σχηματίζεται είναι το στιγμάστα-3,5-διένιο. (Μαυρίδης, 2009)

6.1.8.2 Αρχή της μεθόδου.

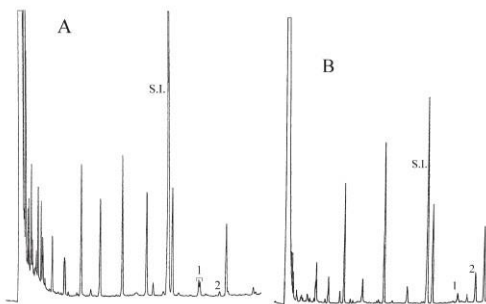
Στο παράρτημα XVII του κανονισμού 2568/91 περιγράφεται η μέθοδος για τη διαδικασία προσδιορισμού των στιγμασταδιενίων. Η μέθοδος είναι εφαρμόσιμη για όλα τα φυτικά έλαια, οι μετρήσεις όμως είναι αξιόπιστες μόνον όταν η περιεκτικότητα του ελαίου στους εν λόγω υδρογονάνθρακες περιλαμβάνεται μεταξύ των τιμών 0,01 και 4,0 mg/kg. Η μέθοδος προσφέρεται κυρίως για την ανίχνευση της παρουσίας εξευγενισμένων (ραφιναρισμένων) φυτικών ελαίων (ελαιολάδων, πυρηνελαίων, ηλιανθελαίων, φοινικελαίων, κ.λπ.) στο παρθένο ελαιόλαδο, αφού τα εξευγενισμένα έλαια περιέχουν στιγμασταδιένια ενώ τα παρθένα όχι. Αρχικά γίνεται απομόνωση των ασαπωνοποίητων υλών, διαχωρισμός του κλάσματος στεροειδών υδρογονανθράκων με χρωματογραφία στήλης με διοξείδιο του πυριτίου (silica gel) και ανάλυση με αέριο χρωματογραφία (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016). Τα όρια που θέτουν οι διεθνείς οργανισμοί για τα στιγμασταδιένια δεν υπερβαίνουν τα 0,05 mg/kg σε παρθένο

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

ελαιόλαδο και 0,5 mg/kg για το λαμπάντε. (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σσ. 11-13)



Εικόνα 6-13 Χρωματογραφήματα από αέρια χρωματογραφία ληφθέντα από δείγματα ελαιολάδου που αναλύθηκαν σε τριχοειδή στήλη (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 94).



Εικόνα 6-14 Χρωματογραφήματα αέριας χρωματογραφίας (HRGC) σε (Α) παρθένο ελαιόλαδο και (Β) εξευγενισμένο ελαιόλαδο στα οποία φαίνονται τα (1) καμπεσταδιένια και τα (2) τα στιγμασταδιένια (Angerosa, Campestre, & Giasante, 2006, p. 141).

6.1.9 Προσδιορισμός αλειφατικών και τριτερπενικών αλκοολών με αέρια χρωματογραφία τριχοειδούς στήλης.

[Κανονισμός Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΟΚ) Αριθ. 2568/91 Παράρτημα XIX, σελ 109-118, IOC According to [COI/T.20/Doc. No. 26](#), "Determination of aliphatic alcohols content by capillary gas chromatography (February 2015)"]

6.1.9.1 Εισαγωγή.

Οι αλειφατικές αλκοόλες συσσωρεύονται στη σάρκα και στην επιδερμίδα των καρπών της ελιάς κατά συνέπεια, τα έλαια που προκύπτουν με εκχύλιση από διαλύτη

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

περιέχουν υψηλότερα ποσοστά από αυτά που προκύπτουν με μηχανικό τρόπο (Angerosa, Campestre, & Giasante, 2006, p. 140).

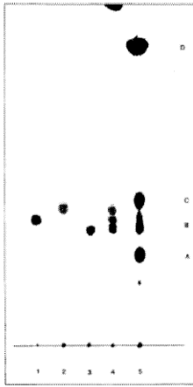
Συνεπώς τα ελαιόλαδα περιέχουν μικρότερες ποσότητες αλειφατικών αλκοολών, από ότι τα πυρηνέλαια. Οι Gracian και Cota (1984), πραγματοποίησαν αεριοχρωματογραφική ανάλυση του κλάσματος των αλειφατικών αλκοολών του ελαιολάδου και του πυρηνελαίου και διαπίστωσαν την παρουσία κορεσμένων αλκοολών με γραμμική αλυσίδα, καθώς και μονο- και δισακόμεστων αλκοολών με 18-30 άτομα άνθρακα (εικόνα 8.9) (Κυριτσάκης Α. , 2007, σ. 567).

Η υψηλή συγκέντρωση αλειφατικών αλκοολών σε ελαιόλαδο, είναι ενδεικτική της προσθήκης πυρηνέλαιου αλλά δεν μπορεί να θεωρηθεί απόλυτη, δεδομένου ότι ορισμένα γνήσια λάδια παρουσιάζουν επίσης τα επίπεδα αλειφατικών αλκοολών που υπερβαίνουν τα προτεινόμενα όρια. Σε αυτές τις περιπτώσεις, θα πρέπει να γίνουν και άλλες αναλύσεις για να επιβεβαιωθεί η νοθεία (Angerosa, Campestre, & Giasante, 2006, p. 140).

6.1.9.2 Αρχή της μεθόδου.

Στο παράρτημα XIX του κανονισμού 2568/91 περιγράφεται η μέθοδος για τη διαδικασία προσδιορισμού της περιεκτικότητας λιπαρών υλών σε αλειφατικές και τριτερπενικές αλκοόλες μέσω αέριας χρωματογραφίας. Αρχικά η λιπαρή ύλη, μετά από προσθήκη 1-εικοσανόλης ως εσωτερικό πρότυπο, σαπωνοποιείται με αιθανολικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου και στη συνέχεια τα ασαπωνοποίητα συστατικά εκχυλίζονται με αιθυλαιθέρα.

Το κλάσμα των αλκοολών διαχωρίζεται από το εκχύλισμα των ασαπωνοποίητων με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας, σε βασική πλάκα διοξειδίου του πυριτίου. Ακολουθεί παράδειγμα διαχωρισμού TLC και παραδείγματα χρωματογραφημάτων.



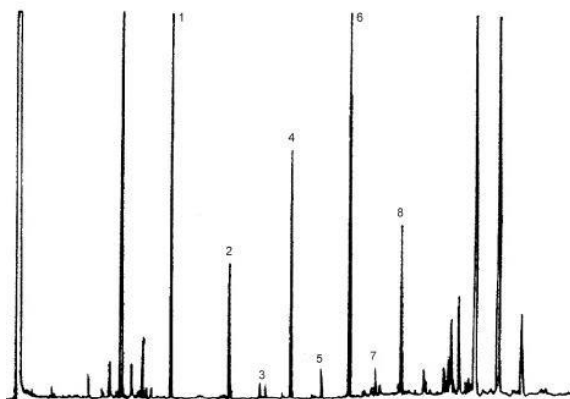
Εικόνα 6-15. Πλάκα χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας του ασαπωνοποίητου κλάσματος από ελαιόλαδο στο οποίο γίνεται έκλυση με εξάνιο/διαιθυλαιθέρα (65/35). Όπου:

1 Αλκοόλη C 26	A
2 Αλκοόλη C 30	B
3 Αλκοόλη C 20	Γ
4 Μείγμα	Δ
5 Εξαιρετικό παρθένο ασαπωνοποίητο.	

(Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 115)

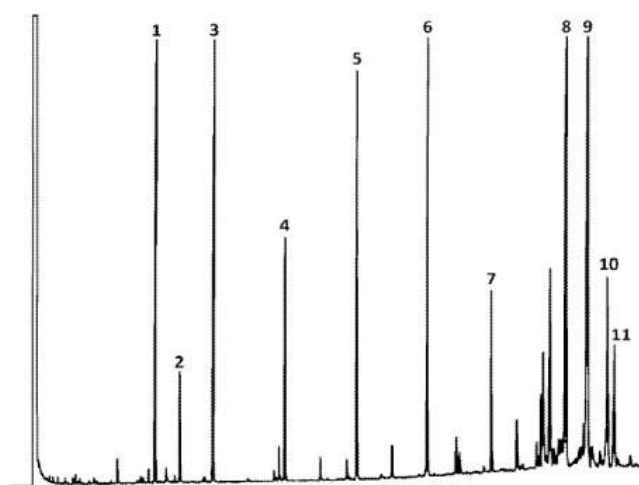
Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Οι ανακτώμενες από το διοξείδιο του πυριτίου αλκοόλες μετατρέπονται σε τριμεθυλοσιλυλαιθέρες και αναλύονται με αέρια χρωματογραφία. (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 109)



Εικόνα 6-16 Χρωματογράφημα του αλκοολικού κλάσματος ενός παρθένου ελαιολάδου 1 = Εικοσανόλη 2 = Εικοσιδυνάολη 3 = Εικοσιτριανάολη 4 = Εικοσιτετρανόλη

5 = Εικοσιπεντανόλη 6 = Εικοσιεξανάολη 7 = Εικοσιεπτανόλη 8 = Εικοσιοκτανόλη (Κυριτσάκης Α., 2007, σ. 567)



1 = φωτόλη	5 = αλκοόλη C ₂₄	9 = 24-μεθυλο-10-κυκλοορτενύλη
2 = γερανύλ, γερανύλη	6 = αλκοόλη C ₂₆	10 = κηπροσταύενύλη
3 = αλκοόλη C ₂₀ (IS)	7 = αλκοόλη C ₂₈	11 = κυκλοβρανύλη
4 = αλκοόλη C ₂₂	8 = κυκλοορτενύλη	

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Εικόνα 6-17 Χρωματογράφημα του αλκοολικού κλάσματος ενός εξευγενισμένου ελαιολάδου (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 115).

Τα έλαια με περιεκτικότητα σε κηρούς μεταξύ 300 και 350 mg/kg θεωρούνται μειονεκτικά ελαιοάδα, εάν η περιεκτικότητα σε ολικές αλειφατικές αλκοόλες είναι μικρότερη ή ίση με 350 mg/kg ή εάν η εκατοστιαία αναλογία ερυθροδιόλης και ουβαόλης είναι μικρότερη ή ίση με 3,5 %. Τα έλαια με περιεκτικότητα σε κηρούς μεταξύ 300 και 350 mg/kg θεωρούνται ακατέργαστα πυρηνέλαια, εάν η περιεκτικότητα σε ολικές αλειφατικές αλκοόλες υπερβαίνει τα 350 mg/kg ή εάν η εκατοστιαία αναλογία ερυθροδιόλης και ουβαόλης υπερβαίνει το 3,5 %. (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 15) ([πίνακας 4.7](#))

6.1.10 Φασματοφωτομετρική ανάλυση στο υπεριώδες.

[Κανονισμός Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΟΚ) Αριθ. 2568/91 Παράρτημα ΙΧ, σελ 57-59, IOC According to According to [COI/T.20/Doc. No 19/Rev. 3](#), "Spectrophotometric investigation in the ultraviolet"]

6.1.10.1 Εισαγωγή.

Με τη φασματοφωτομετρική εξέταση υπεριώδους είναι δυνατόν να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα μιας λιπαρής ύλης, την κατάσταση διατήρησής της και τις μεταβολές που προκλήθηκαν με τεχνολογικές διεργασίες. (παράγραφος 5.1.3.1 του παρόντος) (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 57)

6.1.10.2 Αρχή της μεθόδου.

Στο παράρτημα ΙΧ του 2568/91 περιγράφεται η μέθοδος για τη διαδικασία φασματοφωτομετρικής εξέτασης του ελαιολάδου στο υπεριώδες τμήμα του φάσματος (παράγραφος 5.1.3.1 του παρόντος). (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 57).

6.2 Μεθοδολογίες που δεν περιλαμβάνονται στις επίσημες μεθόδους.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Οι συνηθέστερες μέθοδοι ανάλυσης των συστατικών των φυτικών ελαιολάδων είναι η αέρια χρωματογραφία και η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης. Οι χρωματογραφικές αναλυτικές τεχνικές έχουν το πλεονέκτημα των χαμηλών ορίων ανίχνευσης. Παρουσιάζουν όμως, και μειονεκτήματα όπως : απαιτούν βαθμονόμηση με πρότυπες ουσίες και απαιτούν προηγούμενη κατεργασία του δείγματος. Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι παρουσιάζουν τα πλεονεκτήματα της μικρής διάρκειας του πειράματος και της μη καταστροφής του δείγματος. (Ulberth & Buchgraber, 2000)

Παράλληλα, η εφαρμογή της χημειομετρίας στα δεδομένα που προκύπτουν από την ανάλυση των συστατικών των ελαίων, μπορεί να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα για τη διάκριση ανάμεσα στους διάφορους τύπους των ελαιολάδων καθώς και πληροφορίες για πιθανή νοθεία. Σε αυτόν τομέα, εφαρμόζονται αρκετές πολυπαραμετρικές στατιστικές μέθοδοι, όπως η Ανάλυση Κυρίων Αξόνων, η Ανάλυση Διακριτότητας, η Ανάλυση Συστάδων κ.ά. Θεωρητικά, έπειτα από την εφαρμογή των στατιστικών συναρτήσεων διάκρισης, σε ένα αριθμό αναλυτικών δεδομένων, το στατιστικό μοντέλο που προκύπτει μπορεί επιτυχώς να διακρίνει κατηγορίες ελαιολάδων, αλλά και δείγματα τα οποία διαφέρουν από τα γνήσια, δηλαδή νοθεία. (Vigli, Filippidis, Spyros, & Dais, 2003)

6.2.1 Φασματοσκοπία Mid-Infrared (MIR, 4000-400 cm^{-1}) και Near-Infrared (NIR, 15000-4000 cm^{-1}).

Οι φασματοσκοπίες Mid-Infrared και Near-Infrared έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την ανίχνευση προσμίξεων στο ελαιόλαδο παρέχοντας συγκεκριμένες πληροφορίες για τα συστατικά του χωρίς ιδιαίτερη προετοιμασία του δείγματος. Μια διακριτή περιοχή που εμφανίζεται στο φάσμα MIR είναι 3100-1700 cm^{-1} , όπου η απορρόφηση που οφείλεται στη δόνηση τάσης του C-H του cis λιπαρού οξέος (-CH=CH-) εμφανίζεται κοντά 3.005 cm^{-1} στην τριελαΐνη ενώ η αντίστοιχη trans μορφή απορροφά σχεδόν 3025 cm^{-1} (Angerosa, Campestre, & Giasante, 2006, p. 146).

Η πυρολυτική φασματομετρία μάζας (pyrolysis mass spectrometry - pyMS) έχει χρησιμοποιηθεί για τη διάκριση του έξτρα παρθένου ελαιολάδου, από το φοινικέλαιο και ζωικά λίπη. (Goodacre, Kell, & Bianchi, 1993)

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Μελέτες με τις φασματοσκοπίες υπερύθρου (Fourier Transform Infrared- FTIR) και Raman (Fourier Transform Raman) έχουν δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα για την ανίχνευση νοθείας μειγμάτων έξτρα παρθένου ελαιολάδου με πυρηνέλαια (Yang

& Irudayaraj, 2001) και αραβοσιτέλαια (Wesley, Barnes, & McGill, 1995). Οι ίδιες τεχνικές σε συνδυασμό με τις στατιστικές αναλύσεις των Κυρίων Αξόνων και της Ανάλυσης Διακριτότητας ανίχνευσαν μείγματα του έξτρα παρθένου ελαιολάδου με φυτικά έλαια όπως φουντουκέλαιο (Consuelo, Bianchi, & Goodacre, 2003) και ηλιέλαιο (Tay, Sing, S.S., & Gore, 2002).

Ακόμα, ο συνδυασμός της φασματοσκοπίας ορατού και υπερύθρου με τις στατιστικές μεθόδους Ανάλυση Συστάδων (hierarchical cluster analysis, soft

independent modeling of class analogy- SIMCA method)), και των Ελαχίστων Τετραγώνων (partial least squares regression - PLS), διέκρινε νοθεία έως και 1% σε μείγματα ηλιέλαιου σε παρθένο ελαιόλαδο (Downey, McIntyre, & Davies, 2002).

6.2.2 Η φασματοσκοπία NMR.

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, ολοένα και κερδίζει έδαφος ανάμεσα στις άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές. Με τη φασματοσκοπία ^{13}C - NMR (^{13}C Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy analysis) έχουν ταυτοποιηθεί οι κύριες άκυκλο ομάδες (κορεσμένα οξέα, ακόρεστα οξέα (ελαϊκό οξύ, λινελαϊκό οξύ, λινολενικό οξύ), καθώς και διάφορα ισομερή των λιπαρών οξέων με cis/trans στερεοχημεία τα οποία προκύπτουν ως παραπροϊόντα κατά την καταλυτική

υδρογόνωση των ελαιολάδων για το σχηματισμό μαργαρινών. (Lie Ken Jie M., Lam, Pasha, Stefenov, & Marekov, 1996)

Με τη φασματοσκοπία ^1H - NMR (^1H Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy analysis) μπορούν να ανιχνευθούν ενώσεις που χρησιμεύουν ως δείκτες του παρθένου ελαιολάδου όσο αφορά τη νοθεία (λινολενικό οξύ, στερόλες, και μερικές γλυκερόλες) καθώς και εκείνες που σχετίζονται με την ποιότητά του (Sacchi, et al., 1996) (Sacchi, Addeo, & Paolillo, 1997).

Ακόμα, η φασματοσκοπία ^1H - NMR έχει δώσει πληροφορίες για τα ελάσσονα

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

συστατικά του έξτρα παρθένου ελαιολάδου όπως β-σιτοστερόλη, n-αλκένια, πτητικά συστατικά (Sacchi, et al., 1998).

Ο συνδυασμός της ^1H -NMR και ^{13}C -NMR με τις στατικές αναλύσεις των Κυρίων Αξόνων και την Ανάλυση Συστάδων έχει δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα για την γεωγραφική ταξινόμηση των παρθένων ελαιολάδων. (Sacchi, et al., 1998) (Fauh, Reniero, & Guillou, 2000) (Mannina, Patumi, Proietti, Bassi, & Serge, 2001)

Ακόμα, η μελέτη του μη σαπωνοποιούμενου τμήματος στο ελαιολάδου με τη φασματοσκοπία ^{13}C NMR και τη στατιστική μέθοδο Ανάλυσης Διακριτότητας και των νευρωνικών δικτύων (artificial neural networks) έχει επιτυχώς διαχωρίσει τα παρθένα ελαιόλαδα από ραφιναρισμένα ελαιόλαδα, αγνά ελαιόλαδα, και πυρηνέλαια (Zamora, Navarro, & Hidalgo, 1994).

Με τη φασματοσκοπία ^1H NMR, μπορεί να ανιχνευτεί η γνησιότητα του έξτρα παρθένου ελαιολάδου από τον προσδιορισμό της σύστασης των λιπαρών οξέων. Για παράδειγμα, περιεκτικότητα σε λινολενικό οξύ μεγαλύτερη από 0,9% υποδηλώνει πιθανή νοθεία με φυτικά έλαια (Mannina, Patumi, Fiordiponti, Emanuele, & Segre, 1999). Ακόμα, η χρήση των λόγων της σύστασης του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα όπως προσδιορίζεται από τη φασματοσκοπία ^1H NMR μπορεί να διακρίνει το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο από μείγματά του, με φουντουκέλαιο και ηλιέλαιο (Fauh, Reniero, & Guillou, 2000).

Η φασματοσκοπία ^{13}C NMR, μπορεί να δώσει πληροφορίες για την κατανομή των λιπαρών οξέων στο μόριο της γλυκερόλης. Μελέτες, που έχουν γίνει στα έξτρα παρθένα ελαιόλαδα αποδεικνύουν ότι στη θέση sn 2 επικρατούν κυρίως τα ακόρεστα λιπαρά οξέα, ενώ τα κορεσμένα λιπαρά οξέα εστεροποιούνται κυρίως τις θέσεις sn1 και sn3 του μορίου της γλυκερόλης. Η εφαρμογή αυτής της μεθόδου δίνει πληροφορίες για τη νοθεία έξτρα παρθένου ελαιολάδου με συνθετικά εστεροποιημένα ελαιόλαδα. Σε αυτά τα ελαιόλαδα εμφανίζεται τυχαία κατανομή των ακόρεστων λιπαρών οξέων στις τρεις θέσεις του μορίου της γλυκερόλης. (Manvomoustakos, και συν., 1997).

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μια νέα μέθοδος που χρησιμοποιεί τη φασματοσκοπία NMR του πυρήνα φωσφόρου-31 (^{31}P NMR) για τον προσδιορισμό ορισμένων ελασσόνων συστατικών του έξτρα παρθένου ελαιολάδου όπως μονογλυκερίδια και διγλυκερίδια (Spyros & Dais, 2000) καθώς και πολυφαινόλες (Christophoridou, Spyros, & Dais, 2001).

κορυφών του φάσματος σε σχέση με ένα εσωτερικό πρότυπο όπως η κυκλοεξανόλη. (Fragaki, 2005)

7 Διάγραμμα αποφάσεων για την εξακρίβωση της συμφωνίας ενός δείγματος ελαιολάδου με τη δηλωθείσα κατηγορία.

[(Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σσ. 20-23) (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθμ 2568/91., Επικαιροποιημένος 2008, σσ. 15-25)]

Ο έλεγχος της ποιότητας (κεφάλαιο 5^ο) και της γνησιότητας των ελαιολάδων (κεφάλαιο 6^ο) γίνεται όπως αναφέραμε επίσημα με τη βοήθεια μιας σειράς παραμέτρων και μεθόδων. Στο 7^ο κεφάλαιο θα παρατεθούν τα διαγράμματα των αποφάσεων που βρίσκονται στον κανονισμό 2568/91 για την εξακρίβωση της συμφωνίας ενός δείγματος ελαιολάδου με τη δηλωθείσα κατηγορία. Η ανάλυση της

συμφωνίας ενός ελαιολάδου ή ενός πυρηνελαίου προς τη δηλωθείσα κατηγορία δύναται να διεξαχθεί:

α) είτε με την πραγματοποίηση, με οποιαδήποτε σειρά, των αναλύσεων που προβλέπονται για να εξακριβωθεί η τήρηση των χαρακτηριστικών που αναφέρονται στον πίνακα 5.3.

β) είτε με την πραγματοποίηση, με τη σειρά που αναφέρεται στο διάγραμμα αποφάσεων, των αναλύσεων που προβλέπονται σε αυτό, μέχρι να φθάσουμε σε μια από τις αποφάσεις που αναφέρονται από το εν λόγω διάγραμμα αποφάσεων.

Το διάγραμμα αποφάσεων εφαρμόζεται σε όλες τις κατηγορίες ελαιολάδου και πυρηνελαίου. Αποτελείται από πίνακες αριθμημένους από 1 έως 11 οι οποίοι πρέπει να συμπληρωθούν σε συνάρτηση με την κατηγορία για την οποία έχει δηλωθεί το ελαιόλαδο, με τη σειρά που προβλέπεται στον γενικό πίνακα.

Για την ανάγνωση του διαγράμματος των αποφάσεων, ισχύουν τα εξής:

- η διπλή γραμμή (=) δείχνει την πορεία που πρέπει να ακολουθηθεί σε περίπτωση συμφωνίας (θετική απάντηση) με τους όρους που προβλέπονται στο προηγούμενο τετραγωνίδιο. Η διάστικτη γραμμή (...) δείχνει την αντίθετη πορεία που

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

πρέπει να ακολουθηθεί σε περίπτωση μη συμφωνίας,

- οι τίτλοι των τετραγωνιδίων που φαίνονται στους πίνακες 1 έως 11 αναφέρονται στις αναλύσεις που προβλέπονται από τον κανονισμό 2568/1991,
- τα γράμματα της παραπομπής που φαίνονται στους κύκλους της αρνητικής απόφασης των πινάκων 1 έως 11 αντιστοιχούν στις εξής ενδεικτικές πληροφορίες:

Πίνακας 1

α) Βλέπε παρθένο ή λαμπάντε ελαιόλαδο (κριτήρια ποιότητας πίνακας 2, ή κριτήρια ποιότητας και καθαρότητας, πίνακας 4)

β) Βλέπε λαμπάντε ελαιόλαδο (κριτήρια ποιότητας και καθαρότητας, πίνακας 4)

Πίνακας 2

- α) Βλέπε λαμπάντε ελαιόλαδο (κριτήρια ποιότητας και καθαρότητας, πίνακας 4)
- β) Βλέπε εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο (κριτήρια ποιότητας, πίνακας 1)

Πίνακας 3

- α) Παρουσία εξευγενισμένου ελαίου (ελιάς ή άλλα)
- β) Παρουσία πυρηνελαίου

Πίνακας 4

α) Βλέπε εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο και παρθένο ελαιόλαδο (κριτήρια ποιότητας πίνακες 1 και 2)

β) Παρουσία εξευγενισμένου ελαίου (ελιάς ή άλλα)

γ) Παρουσία πυρηνελαίου

δ) Παρουσία εστεροποιημένων ελαίων

Πίνακας 7

- α) Παρουσία πυρηνελαίου
- β) Παρουσία εστεροποιημένων ελαίων

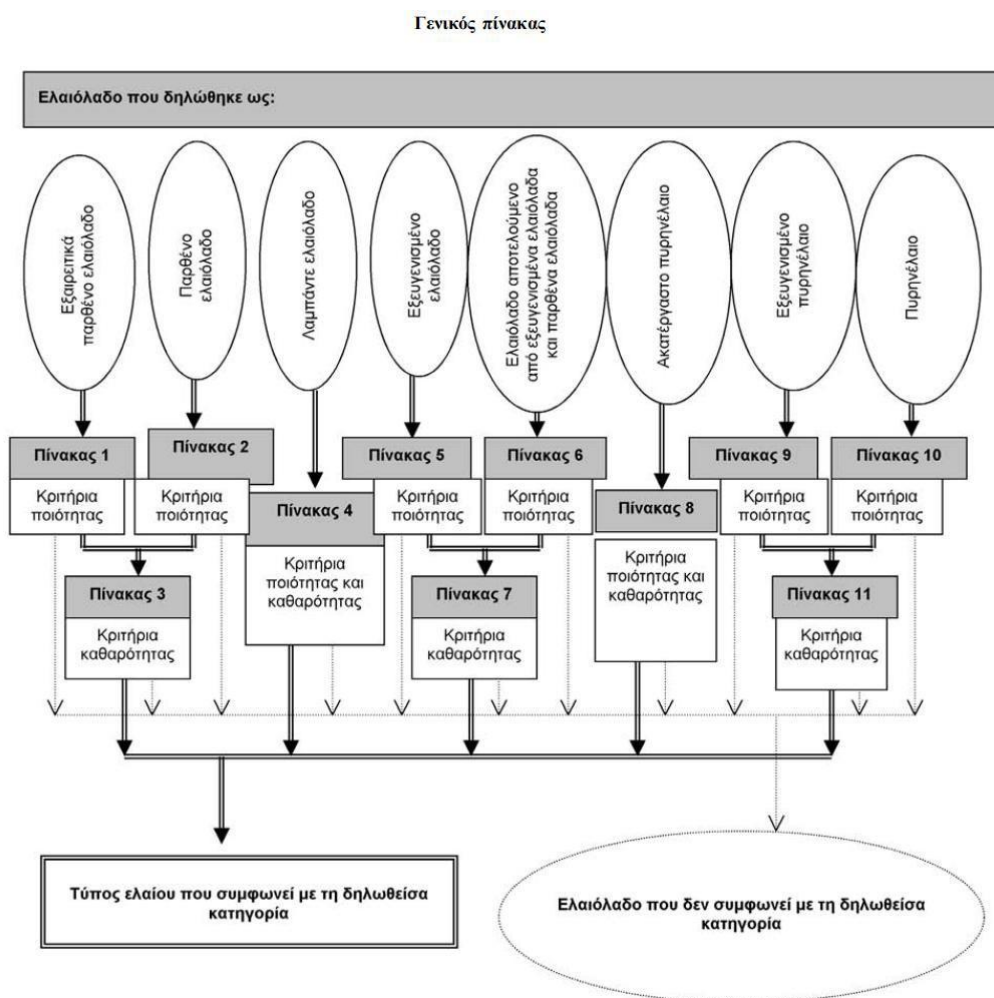
Πίνακας 8

- α) Παρουσία εξευγενισμένου ελαίου (ελιάς ή άλλα)
- β) Βλέπε λαμπάντε ελαιόλαδα (κριτήρια ποιότητας και καθαρότητας, πίνακας 4)
- γ) Παρουσία εστεροποιημένων ελαίων

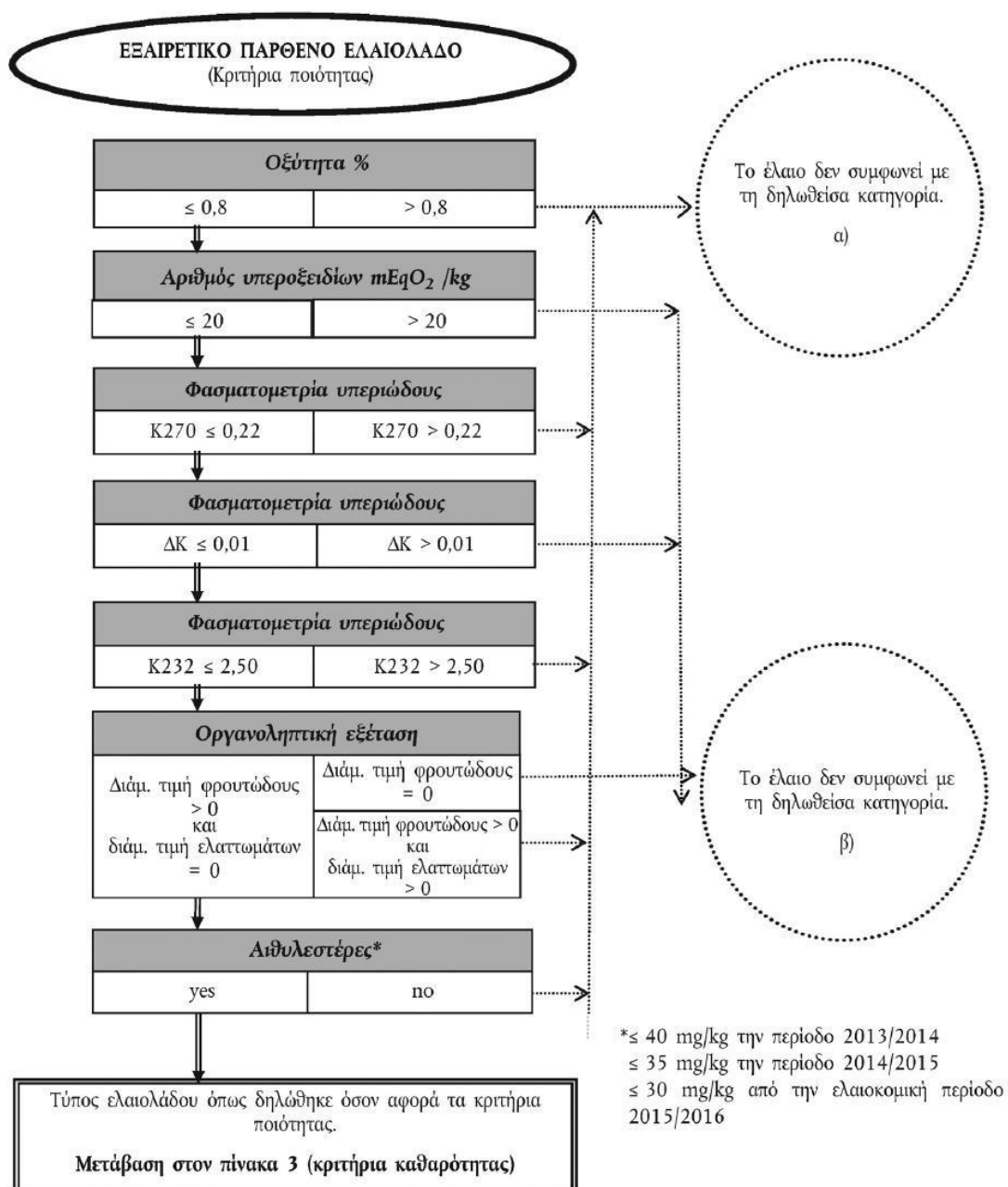
Πίνακας 11

α) Παρουσία εστεροποιημένων ελαίων

(Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθμ 2568/91., Επικαιροποιημένος 2008, σ. 28)



Εικόνα 7-1 Γενικό διάγραμμα αποφάσεων



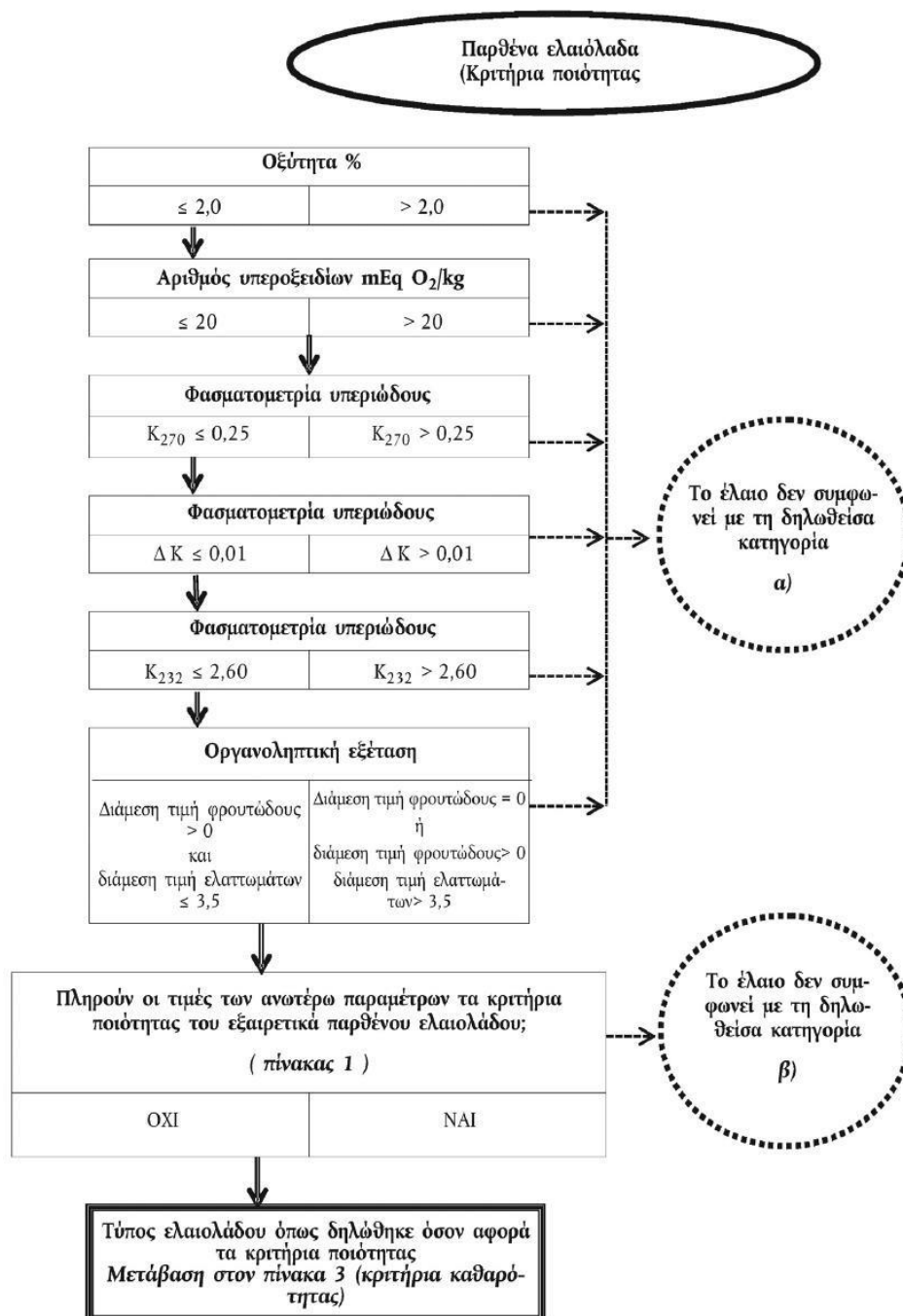
Σχήμα 7-1 (Πίνακας 1) Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο (κριτήρια ποιότητας).

Πίνακας 1

α) Βλέπε παρθένο ή λαμπάντε ελαιόλαδο (κριτήρια ποιότητας πίνακας 2, ή κριτήρια ποιότητας και καθαρότητας, πίνακας 4)

β) Βλέπε λαμπάντε ελαιόλαδο (κριτήρια ποιότητας και καθαρότητας, πίνακας 4)

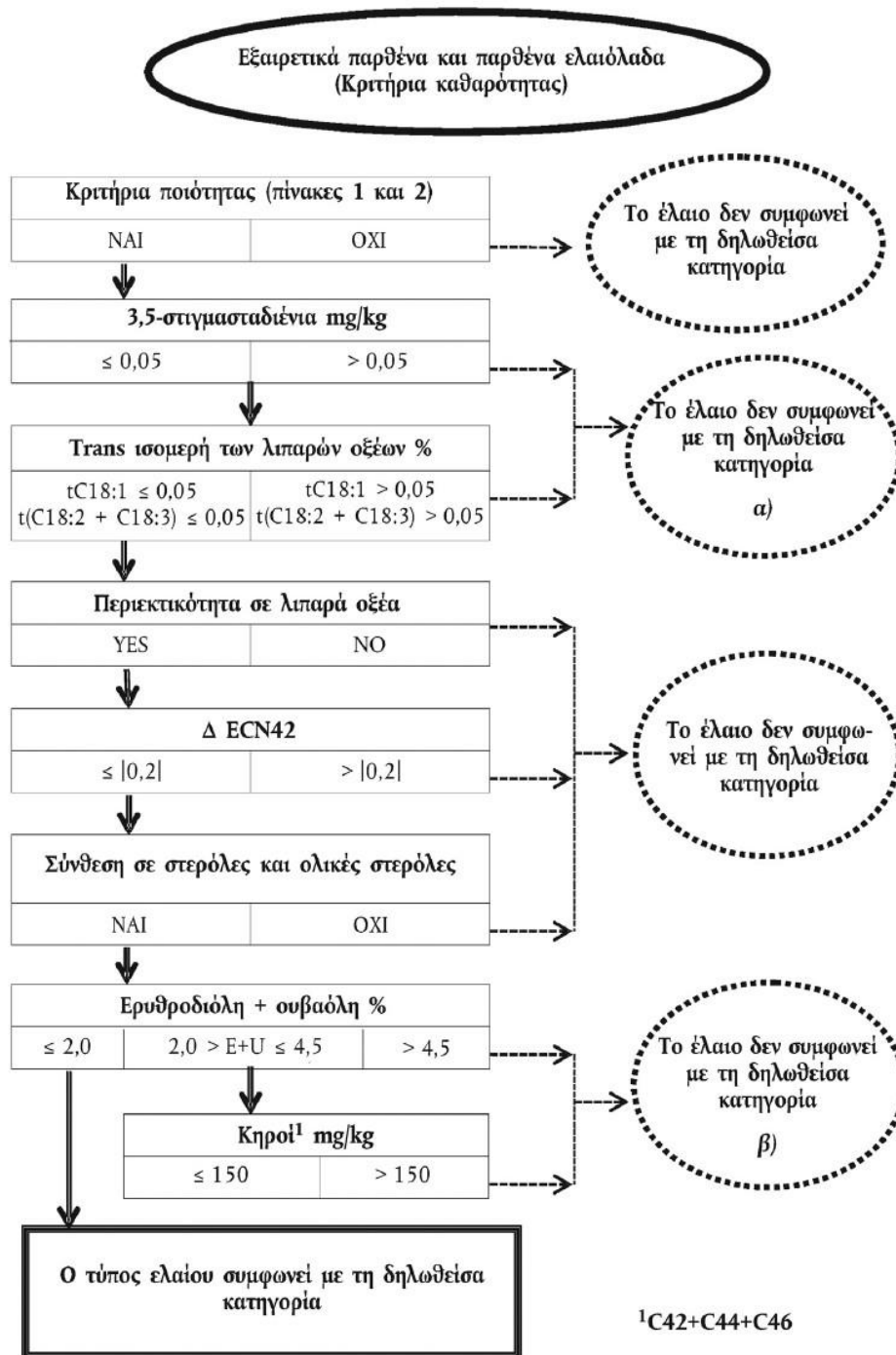
Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου



Σχήμα 7-2 (Πίνακας 2) Παρθένο ελαιόλαδο (κριτήρια ποιότητας).

Πίνακας 2

- α) Βλέπε λαμπάντε ελαιόλαδο (κριτήρια ποιότητας και καθαρότητας, πίνακας 4)
- β) Βλέπε εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο (κριτήρια ποιότητας, πίνακας 1)



Σχήμα 7-3 (Πίνακας 3) Εξαιρετικό παρθένο και παρθένο (κριτήρια καθαρότητας).

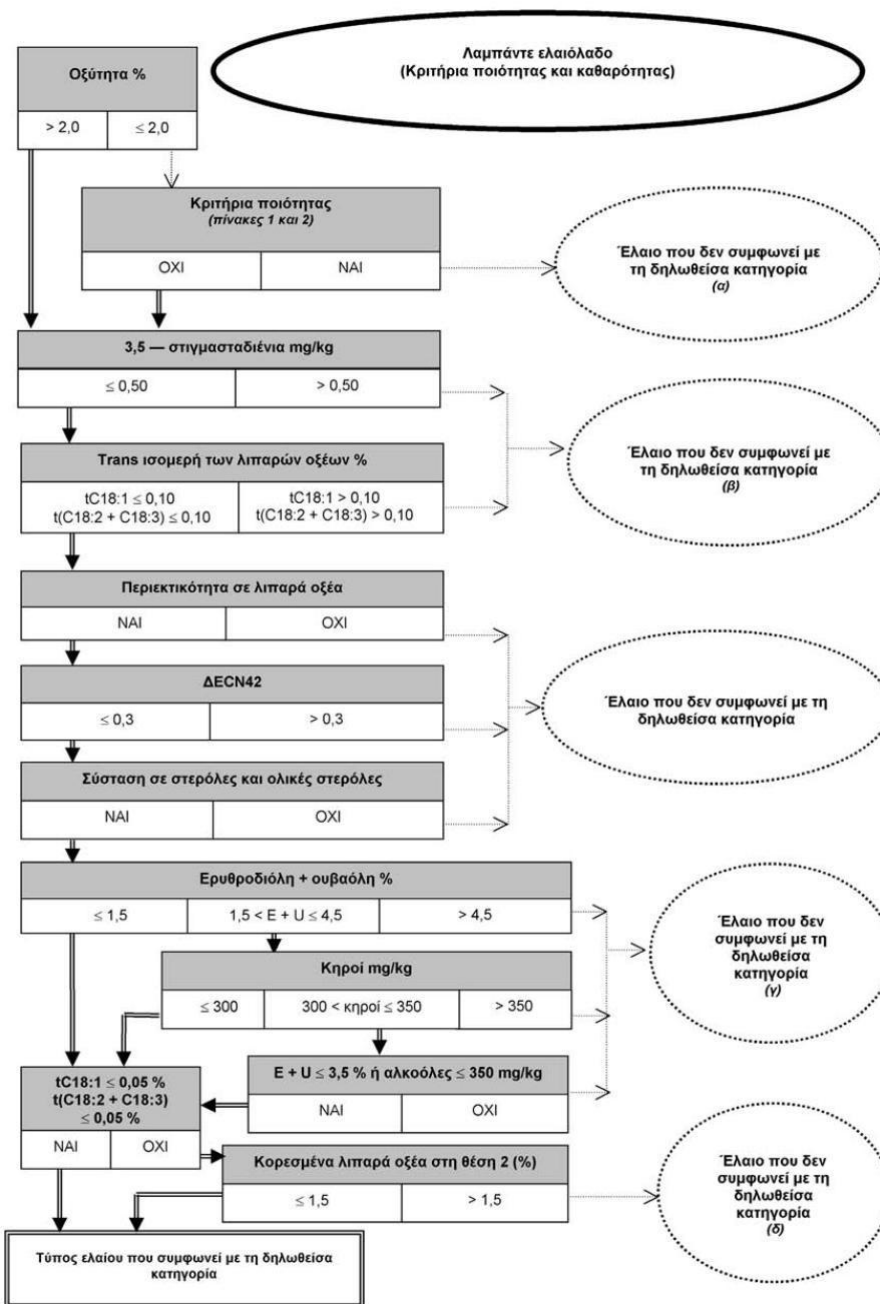
(Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σσ. 20-22)

Πίνακας 3

α) Παρουσία εξευγενισμένου ελαίου (ελιάς ή άλλα)

β) Παρουσία πυρηνελαίου

Πίνακας 4



Σχήμα 7-4(Πίνακας 4) Λαμπάντε ελαιόλαδο(κριτήρια ποιότητας και καθαρότητας).

Πίνακας 4

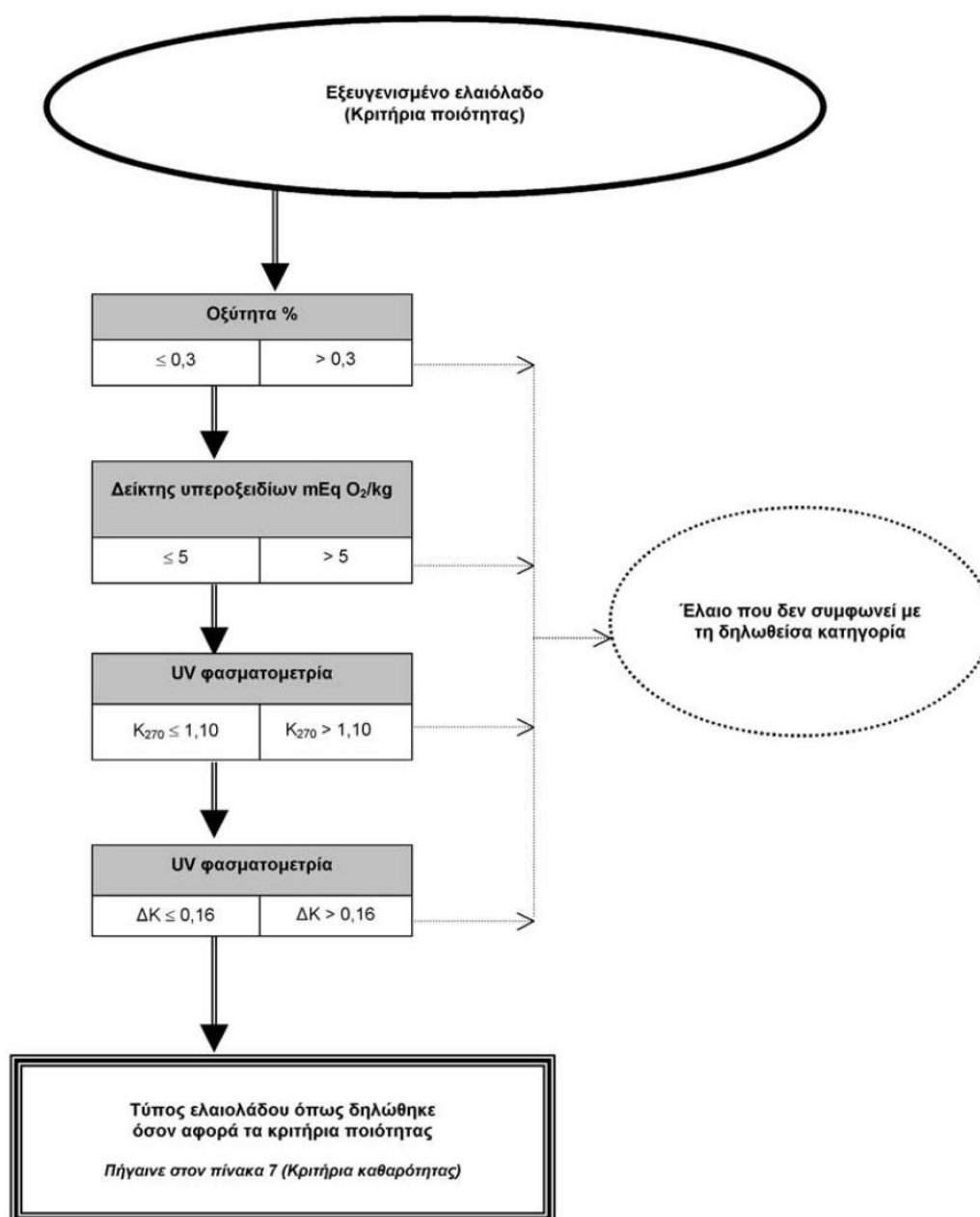
Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

α) Βλέπε εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο και παρθένο ελαιόλαδο (κριτήρια ποιότητας πίνακες [1](#) και [2](#))

β) Παρουσία εξευγενισμένου ελαίου (ελιάς ή άλλα) γ) Παρουσία πυρηνελαίου

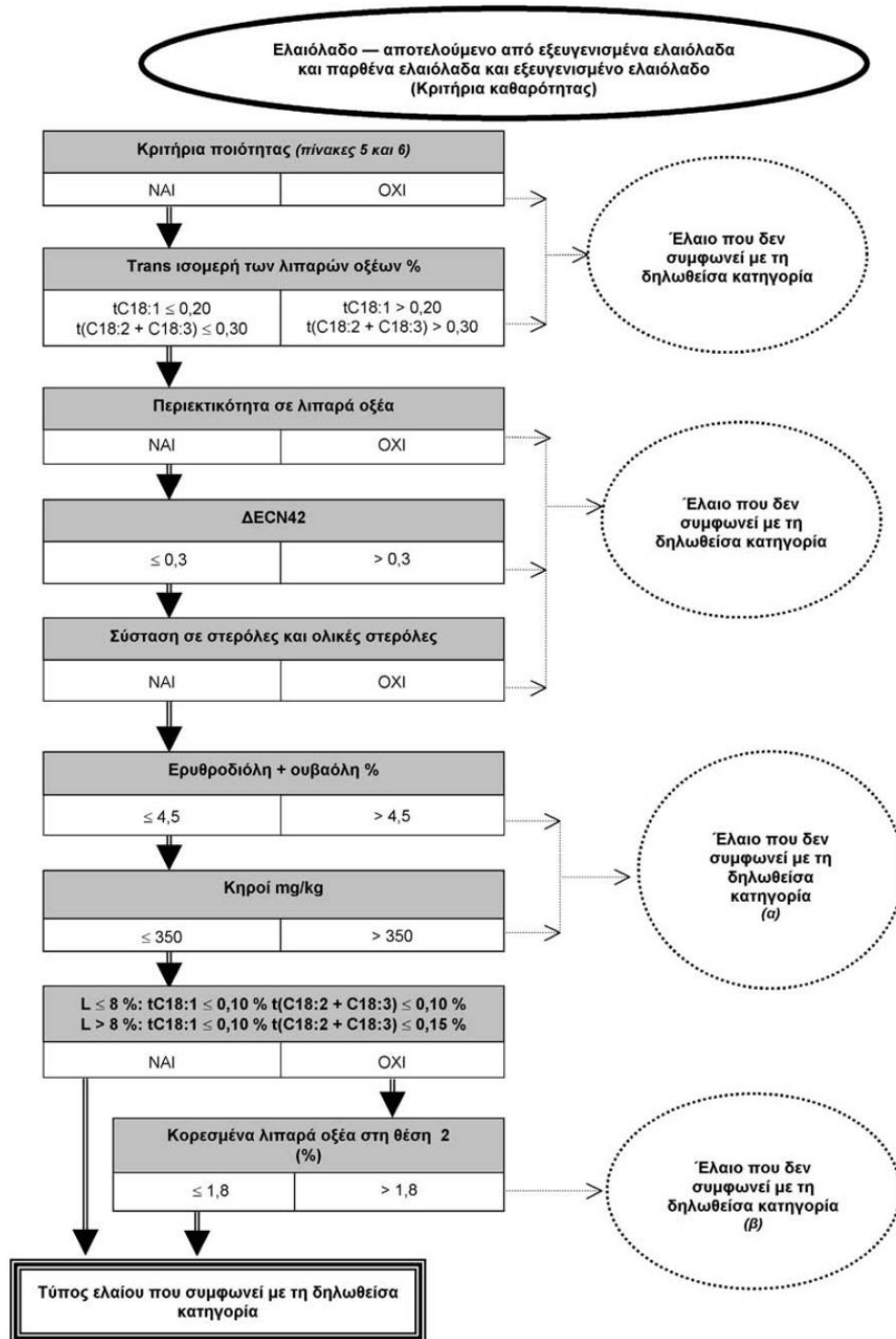
δ) Παρουσία εστεροποιημένων ελαίων

Πίνακας 5



Σχήμα 7-6(Πίνακας 6) Ελαιόλαδο αποτελούμενο από παρθένα και εξευγενισμένα ελαιόλαδα.(κριτήρια ποιότητας).

Πίνακας 7

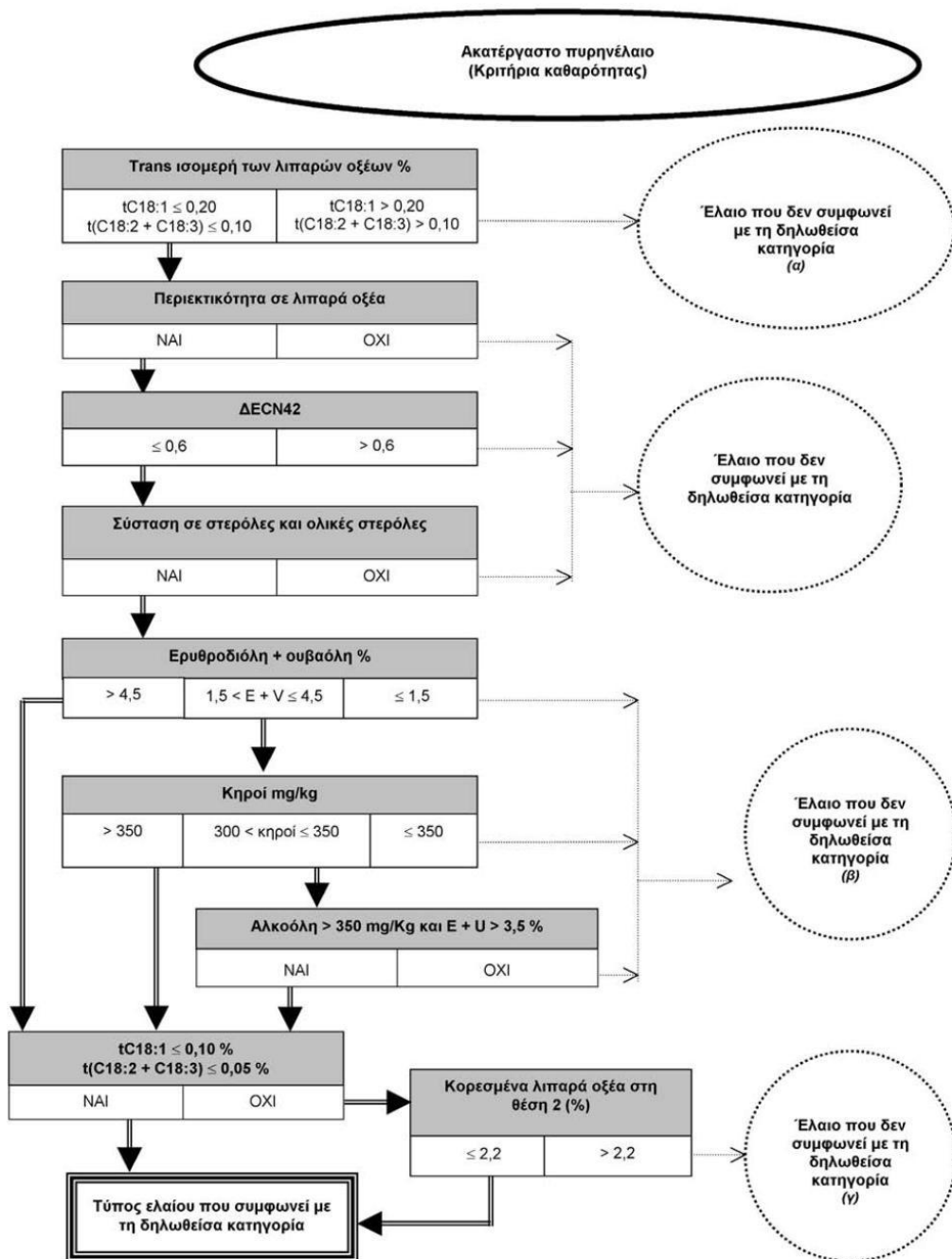


Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου
Σχήμα 7-7(Πίνακας 7) Ελαιόλαδο αποτελούμενο από παρθένα και
εξυγениσμένα ελαιόλαδα.(κριτήρια καθαρότητας).

Πίνακας 7

- α) Παρουσία πυρηνελαίου
- β) Παρουσία εστεροποιημένων ελαίων

Πίνακας 8



Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου Σχήμα 7-8 (Πίνακας 8) ακατέργαστο πυρηνέλαιο.(κριτήρια καθαρότητας).

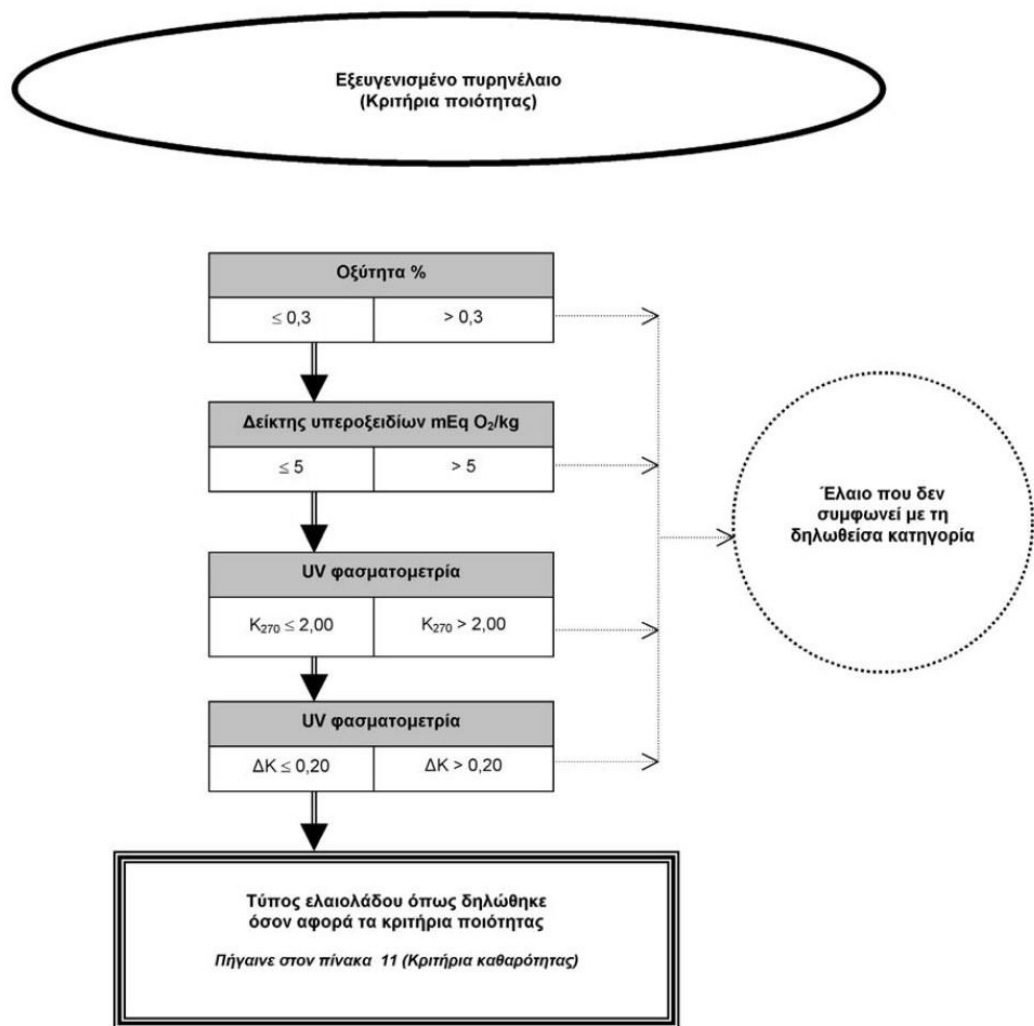
Πίνακας 8

α) Παρουσία εξευγενισμένου ελαίου (ελιάς ή άλλα)

β) (Βλέπε λαμπάντε ελαιόλαδα (κριτήρια ποιότητας και καθαρότητας, πίνακας

4) γ) Παρουσία εστεροποιημένων ελαίων

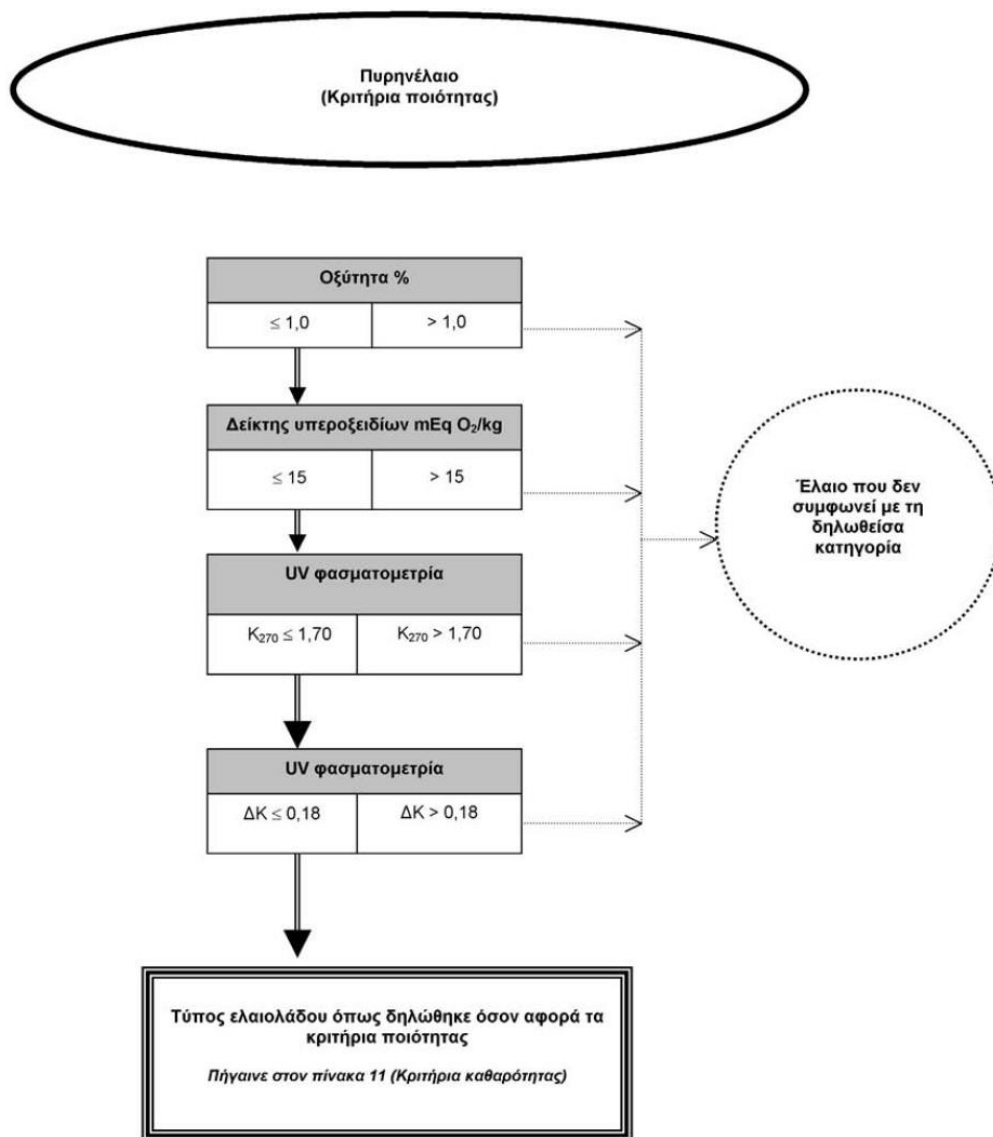
Πίνακας 9



Σχήμα 7-9 (Πίνακας 9) Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο (κριτήρια ποιότητας).

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

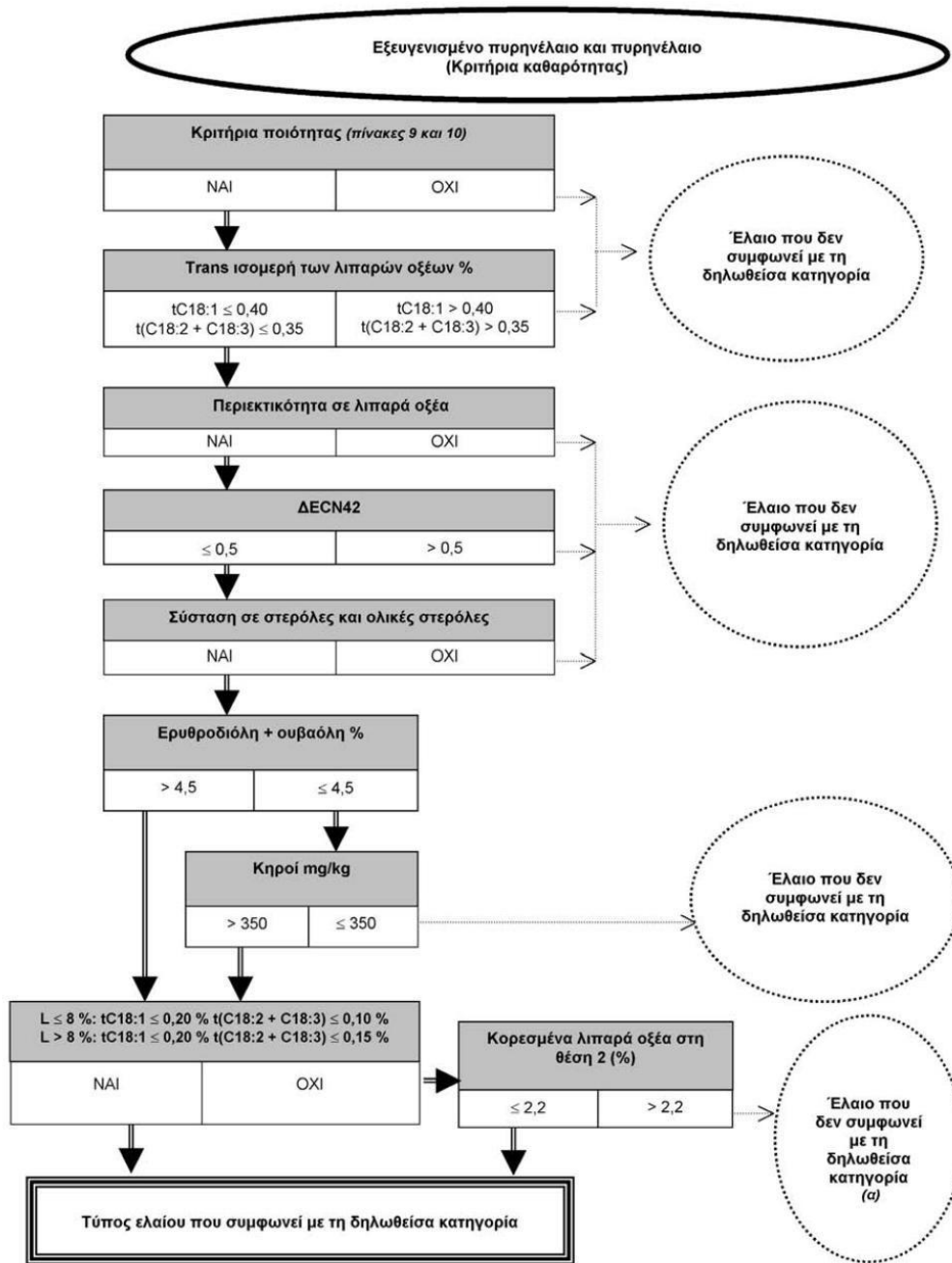
Πίνακας 10



Σχήμα 7-10(Πίνακας 10) Πυρηνέλαιο(κριτήρια ποιότητας).

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Πίνακας 11



Σχήμα 7-11 (Πίνακας 11) Πυρηνέλαιο και εξευγενισμένο πυρηνέλαιο.(κριτήρια καθαρότητας).

(Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθμ 2568/91., Επικαιροποιημένος 2008)

Πίνακας 11

α) Παρουσία εστεροποιημένων ελαίων

Με τη χρήση των παραπάνω πινάκων μπορούμε όχι μόνο να κατατάξουμε το ελαιόλαδο σε συγκεκριμένη κατηγορία αλλά και να ανιχνεύσουμε περίπτωση νοθείας.

8 Ενόργανες μέθοδοι ανάλυσης – Εφαρμογές στον έλεγχο ποιότητας και νοθείας του ελαιολάδου.

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν κάποιες βασικές ενόργανες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στον έλεγχο της ποιότητας και της νοθείας στο ελαιόλαδο.

Αναλυτική χημεία είναι ο κλάδος της χημείας που έχει ως αντικείμενο έρευνας το χημικό χαρακτηρισμό της ύλης και έχει ως κύριο σκοπό τον καθορισμό της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης ενός χημικού συστήματος (ποιοτική και ποσοτική ανάλυση). Η ποιοτική ανάλυση έχει σκοπό την ταυτοποίηση (αναγνώριση) των στοιχείων, ιόντων ή ενώσεων, που υπάρχουν σε ένα άγνωστο δείγμα ύλης, ενώ η ποσοτική ανάλυση τον ακριβή ποσοτικό προσδιορισμό ενός ή περισσότερων συστατικών του δείγματος (Χατζηιωάννου & Κουμπάρη, 1990, σ. 3).

Μια πρώτη ταξινόμηση των ενόργανων τεχνικών ανάλυσης μπορεί να γίνει με βάση το μετρούμενο μέγεθος. Έτσι διακρίνονται σε ηλεκτροχημικές (π.χ. ποτενσιομετρία) όπου μετρούνται με συγκεκριμένα όργανα διάφορες ηλεκτρικές ιδιότητες, σε οπτικές (π.χ. φασματοφωτομετρία απορρόφησης, κ.α.) οι οποίες βασίζονται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και δείγματος, ουσιαστικά μετράται η εκπεμπόμενη ή η απορροφούμενη ή η σκεδαζόμενη ακτινοβολία και τέλος είναι οι ειδικές όπως οι χρωματογραφικές, οι ανοσοχημικές, οι ραδιοχημικές, η φασματομετρία μαζών κ.α.. (Χατζηιωάννου & Κουμπάρη, 1990, σσ. 6-8)

8.1 Φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού(UV-VIS).

8.1.1 Αρχή της μεθόδου.

Οι οπτικές τεχνικές ενόργανης ανάλυσης διακρίνονται σε δυο κατηγορίες:

A) Φασματοσκοπικές

Βασίζονται στην ικανότητα διαφόρων ουσιών να εκπέμπουν ή να αλληλεπιδρούν με ακτινοβολίες χαρακτηριστικών συχνοτήτων και στη μέτρηση των φασμάτων (π.χ.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

φασματοφωτομετρία, φθορισμομετρία, φλογοφασματοφωτομετρία, φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης, φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού).

1.1.4 Β) Μη Φασματοσκοπικές

Δε χρησιμοποιούν φάσματα, αλλά βασίζονται στην αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης η οποία συνεπάγεται αλλαγή στη διεύθυνση ή στις φυσικές ιδιότητες της ακτινοβολίας (π.χ. διαθλασιμετρία, νεφελομετρία, πολωσιμετρία) (Χατζηγιάννου & Κουμπάρη, 1990, σ. 161).

Το τμήμα του μορίου που είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας λέγεται **χρωμοφόρο**.

Πίνακας 8-1 Παραδείγματα χρωμοφόρων ομάδων

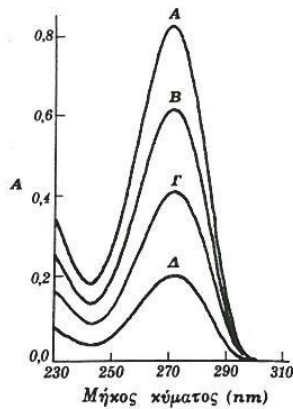
Χρωμοφόρος ομάδα	λ_{\max} / nm
-C-C-	150
-O-	185
-N-	195
-S-	195
>C=O	190
	300
>C=C<	190

Η απεικόνιση της **απορρόφησης** (A) ή της διαπερατότητας (T) συναρτήσει του μήκους κύματος (λ) ή του κυματαριθμού (σ) παρέχει το φάσμα απορρόφησης το οποίο μπορεί χρησιμοποιηθεί για τη διαπίστωση της ύπαρξης χαρακτηριστικών ομάδων, για τη διευκρίνιση της δομής της ουσίας που απορροφά και για την ταυτοποίησή της. Η εμφάνιση των χαρακτηριστικών ταινιών απορρόφησης είναι ενδεικτική για την ύπαρξη χρωμοφόρων ομάδων στο μόριο.

Η φασματοφωτομετρία UV-Vis αναφέρεται στην απορρόφηση μονοχρωματικής ακτινοβολίας από το δείγμα στην περιοχή UV (190 -400nm) και την ορατή περιοχή – Vis (400 –780nm). Χρησιμοποιείται κυρίως για τον ποσοτικό προσδιορισμό ουσιών, μέσω της συσχέτισης του ποσού απορρόφησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και της

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

συγκέντρωσης της ουσίας που είναι υπεύθυνη για την απορρόφηση (Χατζηιωάννου & Κουμπάρη, 1990, σ. 168).

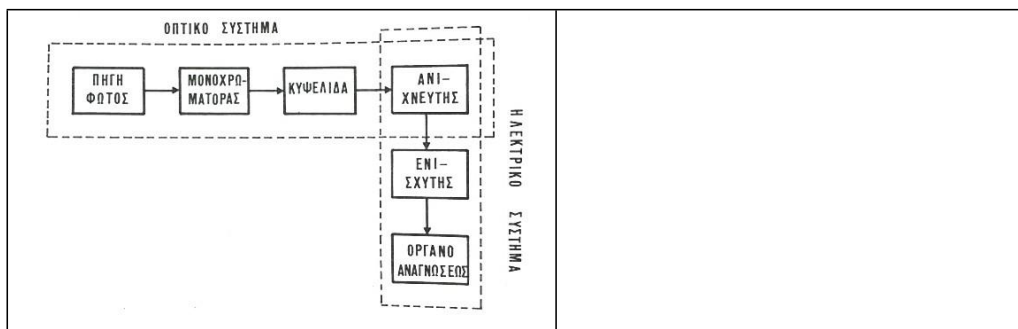


Εικόνα 8-1 Φάσμα απορρόφησης στο οποίο μπορούμε να παρατηρήσουμε την εξάρτηση της απορρόφησης από το μήκος κύματος αλλά και από τη συγκέντρωση της ουσίας (θεοφυλλίνη) στο διάλυμα (Χατζηιωάννου & Κουμπάρη, 1990, σ. 170).

1.2 8.1.2 Οργανολογία.

Ένα φασματοφωτόμετρο απλής δέσμης αποτελείται από:

- Πηγή ακτινοβολίας
- Επιλογή μήκους κύματος
- Κυψελίδα
- Ανιχνευτή ακτινοβολίας που μετατρέπει το οπτικό σήμα σε ηλεκτρικό (μεταλλάκτης)
- Σύστημα μέτρησης που περιλαμβάνει ενισχυτή σήματος και όργανο ανάγνωσης. (Χατζηιωάννου & Κουμπάρη, 1990, σ. 180)



Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Εικόνα 8-2 Σχηματικά διαγράμματα φασματοφωτόμετρου απλής (μονής) δέσμης (Χατζηιωάννου & Κουπάρη, 1990, σ. 180) (Καρκαλούσος & Τσότσου, 2015, σ. 22)

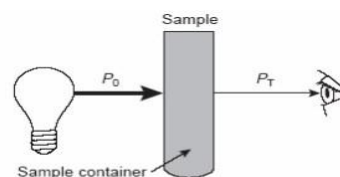
Στον παρακάτω σύνδεσμο υπάρχει video που μας παρουσιάζει την πειραματική διαδικασία https://www.youtube.com/watch?feature=player_embedded&v=0n-dbLzj_HM

8.1.3 Αρχές ποσοτικής φασματοφωτομετρίας. Νόμος Lambert-Beer.

Έστω P_0 , η ισχύς της μονοχρωματικής ακτινοβολίας που προσπίπτει στο διάλυμα και P , η ισχύς της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το

διάλυμα .

Σύμφωνα με το Νόμο Lambert – Beer ισχύει:



Εικόνα 8-3
Σχηματική απεικόνιση της προσπίπτουσας P_0 και της εξερχόμενης ακτινοβολίας P .

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

$$A = \log(P_0/P) = -\log(P/P_0) = -\log T = \alpha \cdot s \text{ (cm)} \cdot c \text{ (g/l)} = \varepsilon \cdot s \text{ (cm)} \cdot c \text{ (mol/l)}$$

Όπου:

A = απορρόφηση (absorbance)

$T = (P/P_0)$ η διαπερατότητα (transmittance)

P_0 = η ισχύς της μονοχρωματικής ακτινοβολίας που προσπίπτει στο διάλυμα

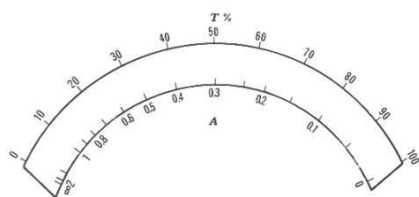
P = η ισχύς της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το διάλυμα

s = το μήκος της διαδρομής της ακτινοβολίας μέσα στο διάλυμα (ή εσωτερικό πάχος κυψελίδας. (cm)

c = η συγκέντρωση της ουσίας που αναλύεται (mol/l ή g/l)

α = (συντελεστής αναλογίας) η απορροφητικότητα της ουσίας (αν $c \rightarrow$ g/l)

ε = (συντελεστής αναλογίας) η μοριακή απορροφητικότητα της ουσίας ή **μοριακός συντελεστής απόσβεσης** (molar absorptivity) (αν $c \rightarrow$ mol/l). Οι συντελεστές α και ε συνδέονται με τη σχέση $\varepsilon = \alpha Mr$ όπου Mr η σχετική μοριακή μάζα της χρωμοφόρου ουσίας.



Εικόνα 8-4 Αναλογική κλίμακα φασματοφωτόμετρου. (Χατζηιωάννου & Κουμπάρη, 1990, σ. 171)

Για να ισχύει ο νόμος Lambert-Beer θα πρέπει:

- τα διαλύματα να μην είναι πυκνά ($0,1 < A < 1$),
- η ακτινοβολία να είναι μονοχρωματική,
- η κυψελίδα να έχει ομοιόμορφη διατομή,
- τα μόρια της διαλυμένης ουσίας να μην αντιδρούν μεταξύ τους,
- η μέτρηση να γίνεται στο λ_{\max} (το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης, χαρακτηριστικό για κάθε ένωση).

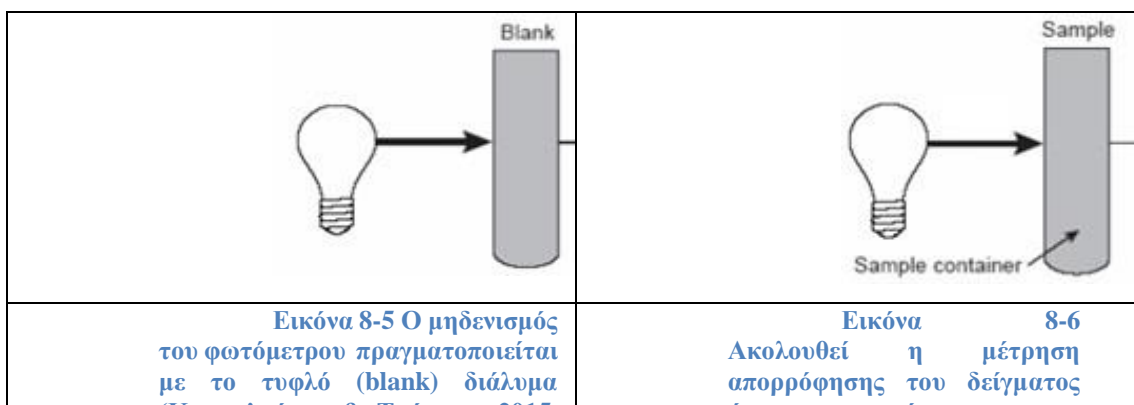
Γενικά κατά τη διαδικασία της φωτομέτρησης πρέπει να ισχύουν τα παρακάτω:

- το διάλυμα που θα φωτομετρηθεί θα πρέπει να είναι σε ισορροπία.
- ο μηδενισμός του φωτόμετρου πραγματοποιείται με το **τυφλό (blank)**

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

διάλυμα το οποίο περιέχει όλα τα αντιδραστήρια και έχει υποστεί την ίδια διαδικασία με το προς μέτρηση διάλυμα, δεν περιέχει όμως την ένωση που θέλουμε να προσδιορίσουμε.

- οι κυβελίδες που θα χρησιμοποιηθούν θα πρέπει να είναι ίδιες και καθαρές και κατάλληλες για το μήκος κύματος της μέτρησης (π.χ. στο υπεριώδες χρησιμοποιούνται κυβελίδες χαλαζία (Καρκαλούσος & Τσότσου, 2015, σ. 22)



Γενικά η πορεία φασματοφωτομετρικής ανάλυσεως είναι η εξής:

1. Λήψη του φάσματος απορρόφησης της προς προσδιορισμό ουσίας (αναλύτης)
2. Επιλογή του καταλληλότερου μήκους κύματος
3. Κατασκευή της καμπύλης αναφοράς
4. Μέτρηση της απορρόφησης του άγνωστου δείγματος

8.1.3.1 Η εφαρμογή της φασματοσκοπίας UV στην ανάλυση του ελαιολάδου.

Με τη φασματοφωτομετρική εξέταση υπεριώδους είναι δυνατόν να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα του ελαιολάδου, την κατάσταση διατήρησής του και τις μεταβολές που προκλήθηκαν με τεχνολογικές διεργασίες. Η απορρόφηση στα μήκη κύματος που καθορίζονται στη μέθοδο οφείλεται στην παρουσία συζυγιακών διενίων και τριενίων που προέρχονται από διαδικασίες οξείδωσης και/ή πρακτικές εξευγενισμού. Περισσότερες πληροφορίες υπάρχουν στην υποενότητα 5.1.3.1 Α μέρος.

(Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 57).

8.2 Χρωματογραφικές τεχνικές.

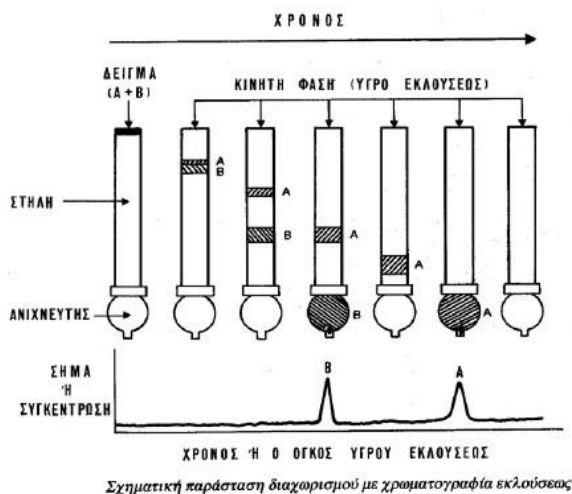
Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Στην ενότητα αυτή πριν παρουσιαστούν οι χρωματογραφικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται στον έλεγχο της ποιότητας και της νοθείας στο ελαιόλαδο (αέρια χρωματογραφία και υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης) θα γίνει μια εισαγωγή στη χρωματογραφική ανάλυση συγκεκριμένα στους μηχανισμούς διαχωρισμού (προσροφήσεως - ιονανταλλαγής - κατανομής - μοριακού αποκλεισμού - συγγένειας), ενώ στη συνέχεια θα γίνει παρουσίαση της χρωματογραφίας χάρτου και της χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας (TLC). Τέλος θα γίνει παρουσίαση της αέριας και της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης. Αυτό κρίνεται σκόπιμο διότι για να γίνουν κατανοητές μέθοδοι της σύγχρονης ενόργανης ανάλυσης όπως είναι η υγρή και η αέρια χρωματογραφία θα πρέπει προηγουμένως να έχουν γίνει κατανοητές οι βασικές αρχές που τις διέπουν.

8.2.1 Εισαγωγή στη χρωματογραφία (Ορισμός - Μηχανισμοί διαχωρισμού).

Η χρωματογραφική ανάλυση, γνωστή συνήθως ως χρωματογραφία, περιλαμβάνει σειρά τεχνικών φυσικού διαχωρισμού και προσδιορισμού των συστατικών μείγματος ανόργανων ή οργανικών ουσιών. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με κατανομή των συστατικών μεταξύ δύο φάσεων, μιας στατικής και μιας κινητής, που βρίσκονται στη χρωματογραφική «στήλη». Ο διαχωρισμός βασίζεται στις διαφορές, που υπάρχουν σε ορισμένες ιδιότητες των συστατικών ενός μείγματος, όπως είναι το σημείο ζέσεως, η πολικότητα, το ηλεκτρικό φορτίο (για ιονικές ενώσεις), το μέγεθος των μορίων κ.ά. Οι διαφορές αυτές διαφοροποιούν τη σχετική φυσικοχημική συγγένεια κάθε συστατικού προς τις δύο φάσεις της χρωματογραφικής στήλης. Έτσι, η κινητή (ή φέρουσα) φάση, διερχόμενη μέσα από τη στατική, προκαλεί διαφορετική μετατόπιση επάνω σε αυτή των συστατικών του μείγματος, τα οποία διαχωρίζονται μεταξύ τους και συνήθως εξέρχονται από τη στήλη, σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Εάν στην έξοδο της στήλης υπάρχει σύστημα ανίχνευσης και καταμέτρησης της ποσότητας κάθε συστατικού, εκτός από το διαχωρισμό και παράλληλα με αυτό, πραγματοποιείται και ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών.

Η χρωματογραφία ανακαλύφθηκε και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από το Ρώσο βοτανολόγο Tswett (1903), στην προσπάθειά του να διαχωρίσει τις χρωστικές των φύλλων. (Χατζηγιάννου & Κουμπάρη, 1990, σ. 403)



Εικόνα 8-7 Σχηματική αναπαράσταση χρωματογραφίας (Χατζηιωάννου & Κουππάρη, 1990, σ. 409).

Στη συνέχεια παρατίθενται κάποιοι δυνατοί τρόποι ταξινόμησης των χρωματογραφικών τεχνικών. Έτσι η ταξινόμηση μπορεί να γίνει με βάση (Χατζηιωάννου & Κουππάρη, 1990, σσ. 404,405):

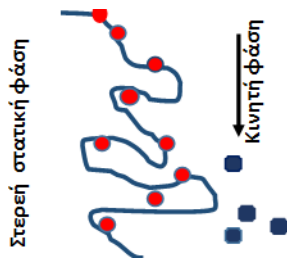
1. Τη φύση της κινητής και στατικής φάσεως: Ταξινομούνται σε υγρή χρωματογραφία (LC) και αέρια χρωματογραφία (GC), αναλόγως του εάν η κινητή φάση είναι υγρή ή αέρια αντίστοιχα.

2. Το μηχανισμό διαχωρισμού δηλαδή ανάλογα με το μηχανισμό, με τον οποίο τα συστατικά του μείγματος κατακρατούνται από τη στατική φάση και γίνεται έτσι δυνατός ο διαχωρισμός (Χατζηιωάννου & Κουππάρη, 1990, σσ. 404,405):

a) Χρωματογραφία προσρόφησης (adsorption chromatography). Στη χρωματογραφία προσρόφησης η στατική φάση είναι ένα στερεό, η δε κινητή φάση υγρό ή αέριο. Τα συστατικά του μείγματος αλληλεπιδρούν (προσροφούνται) στην επιφάνεια ή σε ορισμένες θέσεις της στερεής επιφάνειας - στατικής φάσης. Κατά την προσρόφηση σχηματίζονται διαμοριακές δυνάμεις ανάμεσα στη στατική φάση και τις προς διαχωρισμό ουσίες με αποτέλεσμα οι ουσίες να προσροφώνται σε διαφορετικό βαθμό από το προσροφητικό, ανάλογα με τη φύση τους (δηλαδή τις ομάδες που περιέχουν). Η ισορροπία, που αποκαθίσταται μεταξύ των προσροφημένων σωματιδίων και των

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

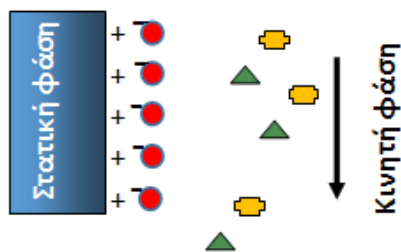
σωματιδίων στην κινητή φάση οδηγεί στο διαχωρισμό. Ως προσροφητικά υλικά χρησιμοποιούνται κυρίως το διοξείδιο του πυριτίου SiO_2 (silica gel), η γη διατόμων (Kieselguhr), η αλουμίνα Al_2O_3 , το MgCO_3 και το MgO . (Κομιώτης & Μαντά, 2007, σ. 76)



Εικόνα 8-8 Χρωματογραφία προσρόφησης: Ο κόκκινος αναλύτης προσροφάται ισχυρότερα στην στατική φάση σε σχέση με τον μπλε, οπότε καθυστερεί να εξέλθει (Καρκαλούσος & Τσότσου, 2015, σ. 225).

b) Χρωματογραφία ιονανταλλαγής (ion-exchange chromatography).

Χρησιμοποιούνται συνήθως ιονανταλλακτικές ρητίνες ως στερεή στατική φάση και ένα υγρό, ως κινητή φάση. Τα ιονικά συστατικά του μείγματος συγκρατούνται ηλεκτροστατικά με διαφορετικό βαθμό από τις με αντίθετο φορτίο ιονικές ομάδες της στατικής φάσεως. (Χατζιωάννου & Κουπάρη, 1990, σσ. 404,405)



Εικόνα 8-9 Χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής: Ο αρνητικά φορτισμένος κόκκινος αναλύτης αλληλεπιδρά με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με τις θετικά φορτισμένες ομάδες της στατικής φάσης, οπότε καθυστερεί να εξέλθει (Καρκαλούσος & Τσότσου, 2015, σ. 225)

c) Χρωματογραφία κατανομής (partition chromatography). Στην τεχνική αυτή τα συστατικά του μείγματος κατανέμονται μεταξύ λεπτής στιβάδας υγρής στατικής φάσης, που σχηματίζεται στην επιφάνεια στερεού υποστρώματος και μιας υγρής ή αέριας κινητής φάσεως. Οι ουσίες κατανέμονται στις δύο φάσεις ανάλογα με τη συνάφειά τους με τη

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

στατική φάση. Οι ουσίες που έχουν μικρότερη συνάφεια με τη στατική φάση μετακινούνται γρηγορότερα από εκείνες που έχουν μεγαλύτερη συνάφεια με τη στατική φάση. Η χρωματογραφία κατανομής είναι πιο αποτελεσματική για το διαχωρισμό ουσιών που διαφέρουν ως προς τη συνάφειά τους με τη στατική φάση π.χ. ουσίες μιας ομόλογης σειράς.



Υγρή στατική φάση

Εικόνα 8-10 Χρωματογραφία κατανομής: Ο κόκκινος αναλύτης κατανέμεται ισχυρότερα στην στατική φάση σε σχέση με τον μπλε, οπότε καθυστερεί να εξέλθει (Καρκαλούσος & Τσότσου, 2015, σ. 225).

d) Χρωματογραφία μοριακού αποκλεισμού (molecular exclusion chromatography), όπου τα μόρια του δείγματος διαχωρίζονται με βάση το μέγεθος τους, με τα μεγάλα μόρια να εξέρχονται πρώτα. Αντίθετα, τα μικρά μόρια εισέρχονται στους πόρους του πληρωτικού υλικού και συγκρατούνται περισσότερο.

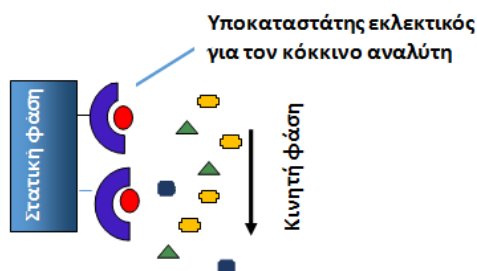


Πορώδης στερεή στατική φάση

Εικόνα 8-11 Χρωματογραφία μοριακού αποκλεισμού: ο κόκκινος αναλύτης εισχωρώντας στους πόρους της στατικής φάσης καθυστερεί να εξέλθει σε σχέση με τους υπόλοιπους (Καρκαλούσος

& Τσότσου, 2015, σ. 225).

e) Χρωματογραφία συγγένειας (affinity chromatography), βασίζεται στην εξαιρετικό εξειδικευμένη αλληλεπίδραση ενός μορίου του μείγματος με ένα μόριο που έχει χημικά δεσμευτεί στη στατική φάση.



Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Εικόνα 8-12 Χρωματογραφία χημικής συγγένειας: Ο κόκκινος αναλύτης δεσμεύεται από τη στατική φάση στην οποία υπάρχει ακινητοποιημένος υποκαταστάτης με εκλεκτική συγγένεια για τον κόκκινο αναλυτή. Κατά συνέπεια, καθυστερεί να εξέλθει σε σχέση με τους υπόλοιπους (Καρκαλούσος & Τσότσου, 2015, σ. 226).

3. Με βάση τη διάταξη της ακίνητης φάσης, η χρωματογραφία διακρίνεται σε:

a) **Χρωματογραφία στήλης** όπου η ακίνητη φάση συγκρατείται σε κυλινδρική στήλη μέσα από την οποία η κινητή φάση διαβιβάζεται με πίεση ή ρέει λόγω βαρύτητας.

b) **Επίπεδη Χρωματογραφία**, όπου η ακίνητη φάση είναι σε επίπεδο (χρωματογραφία χάρτου PC και λεπτής στιβάδας TLC)

Διαχωρισμοί με αέρια χρωματογραφία μπορούν να πραγματοποιηθούν μόνο σε στήλη, ενώ με υγρή, σε στήλη, χαρτί ή λεπτή στιβάδα. (Χατζηγιάννου & Κουπάρη, 1990, σσ. 404-406)

8.2.2 Βασική αρχή και ορολογία χρωματογραφίας εκλούσεως.

Στη χρωματογραφία **εκλούσεως** (elution chromatography), τα συστατικά του δείγματος μεταφέρονται από την κινητή φάση με διαφορετική ταχύτητα κατά μήκος της στατικής φάσης, οπότε εξέρχονται σε διαφορετικούς χρόνους.

Στην αρχή γίνεται προσθήκη του δείγματος. Ακολουθεί κατανομή των συστατικών μεταξύ στατικής και κινητής φάσης. Το κλάσμα κάθε συστατικού που βρίσκεται στην κινητή φάση μετακινείται στη στήλη, έρχεται σε επαφή με νέο τμήμα της στατικής φάσης οπότε και έχουμε νέα κατανομή. Το κλάσμα που βρισκόταν στη στατική φάση, έρχεται σε επαφή με την κινητή φάση οπότε και έχουμε νέα κατανομή. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται καθώς διαβιβάζεται νέα κινητή φάση

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Τα συστατικά μετακινούνται μόνο όταν βρίσκονται στην κινητή φάση με ταχύτητα η οποία εξαρτάται από το χρόνο παραμονής τους σε αυτή, αυτό είναι συνάρτηση του συντελεστή κατανομής τους στις δυο φάσεις.

Η βάση της χρωματογραφίας εκλούσεως είναι η κατανομή των συστατικών του μείγματος μεταξύ κινητής και στατικής φάσης που περιγράφεται με το **συντελεστή κατανομής K** :

$$K = \frac{C_S}{C_M}$$

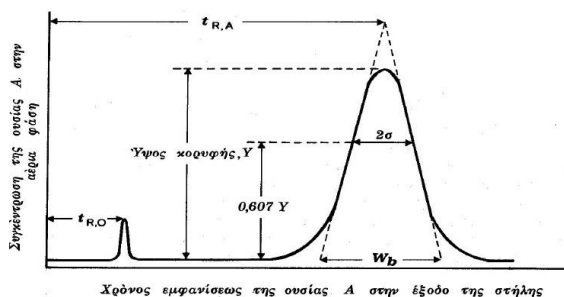
Όπου C_S και C_M είναι οι συγκεντρώσεις του συστατικού στη στατική και στη κινητή φάση αντίστοιχα. Η κινητή φάση (υγρό ή αέριο) ονομάζεται εκλουστικό. Το διάλυμα που εξέρχεται από τη στήλη έκλουσμα και η διαδικασία ονομάζεται έκλουση.

Στο τέλος της στήλης τοποθετείται ανιχνευτής που παρακολουθεί μια αναλυτική ιδιότητα και παράγει σήμα κάθε φορά που εκλύεται ένα συστατικό (**χρωματογραφική κορυφή**) Το διάγραμμα του σήματος συναρτήσει του όγκου ή του χρόνου ονομάζεται **χρωματογράφημα**.

Ο όγκος της κινητής φάσης που απαιτείται για να εκλουσθεί μια ουσία στο μέγιστο της συγκεντρώσεως της ονομάζεται **όγκος συγκράτησης ή ανάσχεσης V_R** . Ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ εισαγωγής του δείγματος και εμφάνισης του μεγίστου της κορυφής του ονομάζεται **χρόνος συγκράτησης ή ανάσχεσης t_R** . Το μέγεθος της συγκράτησης μιας ουσίας από τη στήλη εκφράζεται από το **λόγο συγκράτησης ή επιβράδυνσης R_F** (retention ratio ή retardation factor) και ορίζεται από τη σχέση:

$$R_F = \frac{\text{μέση ταχύτητα ουσίας στη στήλη}}{\text{μέση ταχύτητα του υγρού εκλούσεως}}$$

Επειδή όμως η ουσία μετακινείται μόνο όταν βρίσκεται στη κινητή φάση, ο λόγος των ταχυτήτων R_F ισούται με το κλάσμα του χρόνου που η ουσία βρίσκεται στην κινητή φάση, το οποίο ισούται με το μοριακό κλάσμα της ουσίας στην ίδια φάση. (Χατζηιωάννου & Κουππάρη, 1990, σσ. 404-406)



Εικόνα 8-13 Χρωματογράφημα και διάγραμμα συγκέντρωσης των ουσιών Α και Ο(αδρανής) κατά σειρά εξόδου από τη χρωματογραφική στήλη (Χατζηιωάννου & Κουμπάρη, 1990, σσ. 404- 406).

8.2.3 Χρωματογραφία χάρτου.

Στη χρωματογραφία χάρτη, που αναπτύχθηκε από τους Consden, Gordon και Martin (1944), χρησιμοποιείται ταινία ή φύλλο χάρτου (κυτταρίνη) ως στερεό υλικό στηρίξεως της στατικής φάσεως. Η στατική φάση είναι πιθανόν ένα σύμπλοκο ύδατος

- κυτταρίνης (ακόμη και ακατέργαστος χάρτης σε ισορροπία με τον ατμοσφαιρικό αέρα περιέχει 20% νερό). Έτσι, ο κύριος μηχανισμός διαχωρισμού είναι η κατανομή μεταξύ δύο υγρών, ενός πολικού (συνήθως νερό) καθηλωμένου στο χάρτη (στατική φάση) και ενός λιγότερου πολικού (οργανικός διαλύτης), το οποίο κινείται στο χάρτη (κινητή φάση). Μπορεί όμως να συμβεί σε μικρή κλίμακα και προσρόφηση, καθώς και ιονανταλλαγή (Χατζηιωάννου & Κουμπάρη, 1990, σ. 427).

Για την εκτέλεση της χρωματογράφησης χάρτου, σταγόνα λίγων μL του διαλύματος του δείγματος τοποθετείται με μικροσιφόνιο ή μικρομετρική σύριγγα, ως κηλίδα, πλησίον του ενός άκρου λωρίδας χάρτου ή της μιας πλευράς φύλλου χάρτου, σε θέση που έχει προσημειωθεί με μολύβι. Στη συνέχεια η λωρίδα ή το φύλλο του χάρτου τοποθετείται στο θάλαμο ανάπτυξης, ο οποίος περιέχει τον πολικό διαλύτη της στατικής φάσης σε ξεχωριστό δοχείο. Προστίθεται η κινητή φάση έτσι, ώστε να έρθει σε επαφή με το άκρο της λωρίδας ή το φύλλο του χάρτου. Λαμβάνεται φροντίδα ώστε ο διαλύτης αναπτύξεως να μην αγγίξει την κηλίδα του δείγματος (Χατζηιωάννου & Κουμπάρη, 1990, σ. 428).

Όταν ο διαλύτης φθάσει στο άλλο άκρο του χάρτη, σημειώνεται η θέση του (μέτωπο διαλύτη) με μολύβι, ο χάρτης ξηραίνεται με ρεύμα θερμού αέρα ή στο πυριαντήριο, και επακολουθεί η εμφάνιση του χρωματογραφήματος, δηλαδή η ανίχνευση των κηλίδων των ουσιών που διαχωρίστηκαν. Η εμφάνιση γίνεται, είτε με κατάλληλα αντιδραστήρια, τα οποία

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

σχηματίζουν με τις ουσίες που διαχωρίστηκαν έγχρωμες ενώσεις, είτε με έκθεση του χρωματογραφήματος σε υπεριώδη ακτινοβολία, οπότε οι φθορίζουσες ουσίες παρέχουν κιτρινοπράσινες ή κυανές κηλίδες, ενώ οι ουσίες που απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία φαίνονται ως μαύρες κηλίδες στο κυανωπό φθορίζον πεδίο του χάρτη. Οι εμφανιζόμενες κηλίδες σημειώνονται με μολύβι για περαιτέρω μελέτη. (Χατζηιωάννου & Κουμπάρη, 1990, σ. 430)

Η διαπίστωση της ταυτότητας των συστατικών ενός μείγματος μπορεί να γίνει με βάση την τιμή του συντελεστή επιβραδύνσεως, R_F , που στην περίπτωση της χρωματογραφίας χάρτη δίνεται από τη σχέση:




$$R_F = \frac{\text{απόσταση που διάνυσε η ουσία}}{\text{απόσταση που διάνυσε το μέτωπο του η ουσία}}$$

Η τιμή του R_F επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως π.χ. από τη σύσταση του διαλύτη ανάπτυξης, από τη φύση του χάρτη, από τον τρόπο ανάπτυξης του χρωματογραφήματος, από τη θερμοκρασία κλπ. Για δεδομένες συνθήκες αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση μιας άγνωστης ουσίας, με σύγκριση της τιμής R_F , της προς τις τιμές R_F γνωστών ουσιών στις ίδιες συνθήκες (Χατζηιωάννου & Κουμπάρη, 1990, σ. 431).

8.2.4 Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας.

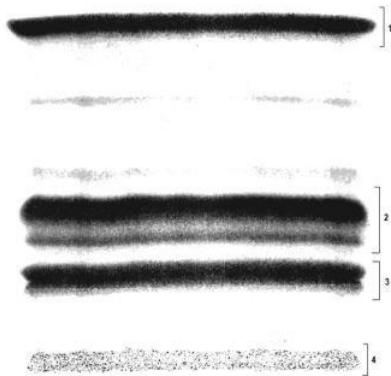
Η χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (Thin Layer Chromatography, TLC), που αναπτύχθηκε κυρίως από το Stahl (1950-1958), είναι τεχνική υγρής χρωματογραφίας. Η στατική φάση και ο μηχανισμός, στον οποίο οφείλεται ο διαχωρισμός των συστατικών ενός μείγματος, είναι παρόμοιοι με αυτούς της χρωματογραφίας στήλης (κατανομή, προσρόφηση). Η τεχνική λήψεως του χρωματογραφήματος είναι η ίδια με αυτή της χρωματογραφίας χάρτου, αντί όμως χάρτης χρησιμοποιείται υάλινη πλάκα (ή φύλλο αργιλίου ή πλαστικού), επιστρωμένη με λεπτή ομοιόμορφη στιβάδα από λεπτότατα διαμερισμένο προσροφητικό υλικό, όπως π.χ. ενεργοποιημένου διοξειδίου του πυριτίου (silica gel), οξειδίου του αργιλίου (alumina). Στην TLC ο μηχανισμός διαχωρισμού είναι συνδυασμός κατανομής και προσρόφησης (Χατζηγιάννου & Κουμπάρη, 1990, σ. 434).

Πίνακας 8-2 Διαδικασία χρωματογραφίας TLC (Οι φωτογραφίες έχουν ληφθεί στο πανεπιστήμιο Κρήτης- Τμήμα Χημείας).

		
<p style="text-align: center;">Μια σταγόνα δ/τος τοποθετείται πάνω στην πλάκα TLC.</p>	<p style="text-align: center;">Η πλάκα TLC τοποθετείται στο θάλαμο αναπτύξεως.</p>	<p style="text-align: center;">Έκθεση του χρωματογραφήματος σε υπεριώδη ακτινοβολία.</p>

8.2.4.1 Η εφαρμογή της χρωματογραφίας (TLC) στην ανάλυση του ελαιολάδου.

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας ελαιολάδων και πυρηνελαίων σε στερόλες και σε τριτερπενικές διαλκοόλες, μεμονωμένες και ολικές (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V και πίνακας 6.1) (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 36), θα πρέπει το κλάσμα των στερολών και των τριτερπενικών διαλκοολών να διαχωριστεί από τις ασαπωνοποιητές ύλες με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας σε βασική πλάκα οξειδίου του πυριτίου (silica gel). Τα ανακτώμενα από την πλάκα κλάσματα μετατρέπονται σε τριμεθυλοσιλυλαιθέρους και, στη συνέχεια, υποβάλλονται σε ανάλυση με αεριοχρωματογραφία (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 36).



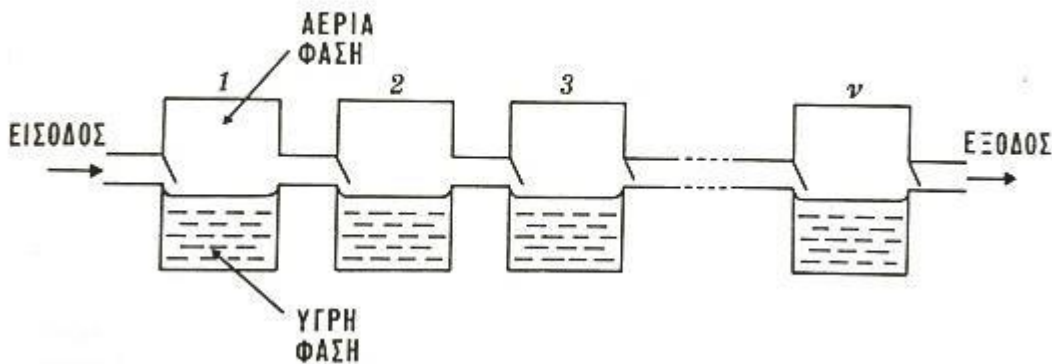
Εικόνα 8-14 Πλάκα χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας ελαιολάδου-πυρηνελαίου με τη ζώνη που πρέπει να αποξεστεί για τον προσδιορισμό των στερολών και τριτερπενικών διαλκοολών. (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 47)

- 1 – Σκουαλένιο
- 2 – Τριτερπενικές και αλειφατικές αλκοόλες
- 3 – Στερόλες και τριτερπενικές διαλκοόλες
- 4 – Εκκίνηση και ελεύθερα λιπαρά οξέα

(Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 47)

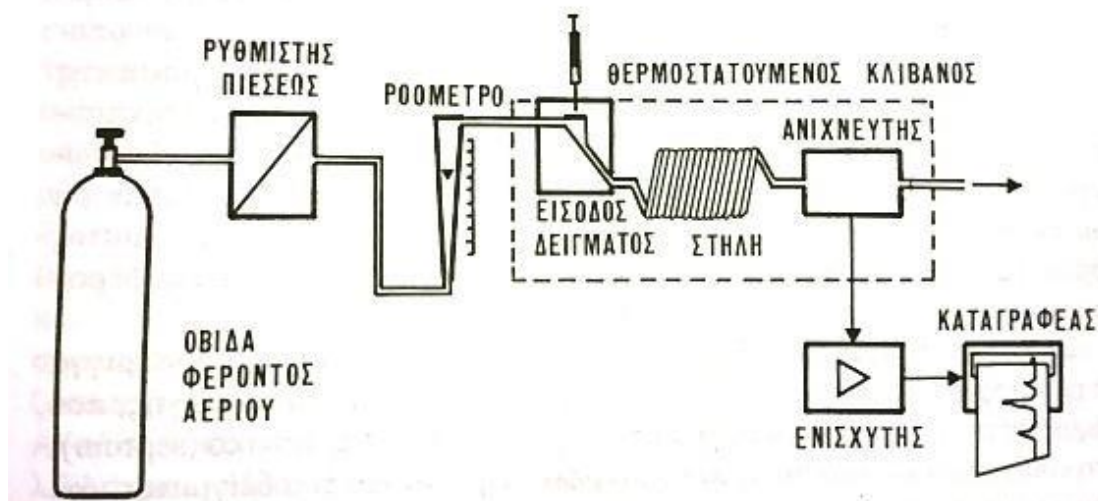
8.2.5 Αέρια χρωματογραφία.

Στην αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται αέρια κινητή φάση με στερεή στατική φάση (αέρια - στερεή χρωματογραφία, **GSC**) ή υγρή στατική φάση (αέρια - υγρή χρωματογραφία, **GLC**). Στην αέρια-στερεή χρωματογραφία ο διαχωρισμός οφείλεται σε **προσρόφηση ή μοριακό αποκλεισμό** των συστατικών του μείγματος στη στατική φάση. Στην αέρια-υγρή χρωματογραφία ή απλώς αέρια χρωματογραφία, ο διαχωρισμός των συστατικών (αέριων ή πτητικών) βασίζεται στην **κατανομή τους μεταξύ ενός μη πτητικού υγρού** (στατική φάση), καθηλωμένου σε στερεό φορέα ή στα τοιχώματα ανοικτών τριχοειδών στηλών, και ενός αερίου (κινητή φάση, φέρον αέριο). **Ο διαχωρισμός οφείλεται στην κίνηση των συστατικών μέσα από τη στήλη με διαφορετικές ταχύτητες, που εξαρτώνται από τις τάσεις ατμών των συστατικών και από τις αλληλεπιδράσεις τους με τη στατική φάση** (Χατζηιωάννου & Κουπάρη, 1990, σ. 439).



Εικόνα 8-15 Σχηματική διάταξη θαλάμων εξισορροπήσεως σε σειρά σε χρωματογραφική στήλη (Χατζηιωάννου & Κουπάρη, 1990, σ. 439) .

Στο παρακάτω σχηματικό διάγραμμα φαίνονται οι βασικές μονάδες ενός αέριου χρωματογράφου.



Εικόνα 8-16 Σχηματικό διάγραμμα αέριου χρωματογράφου (Χατζιωάννου & Κουμπάρη, 1990, σ. 441).

Φέρον αέριο. Το φέρον αέριο αποτελεί την κινητή φάση, και πρέπει να είναι χημικώς αδρανές έναντι του υλικού κατασκευής του αέριου χρωματογράφου, του πληρωτικού υλικού της στήλης και των προς διαχωρισμό ουσιών. Χρησιμοποιούνται κυρίως He, N₂ και Ar και σπανιότερα H₂ και CO₂. Η επιλογή του φέροντος αερίου γίνεται κυρίως με βάση τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή, γιατί το φέρον αέριο πρέπει να διαφέρει σημαντικά από τις διαχωριζόμενες ουσίες ως προς μία ιδιότητα, π.χ. θερμική αγωγιμότητα, πυκνότητα κλπ., στην οποία βασίζεται η λειτουργία του ανιχνευτή. Το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο αέριο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας είναι το ήλιο, παρά το υψηλό του κόστος, επειδή έχει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα (Χατζιωάννου & Κουμπάρη, 1990, σ. 441).

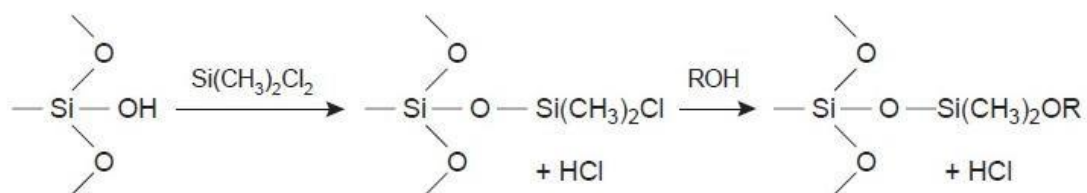
Ρυθμιστής πίεσεως - ροόμετρο. Το φέρον αέριο από τη φιάλη, όπου βρίσκεται σε υψηλή πίεση 100-200 ατμοσφαιρών, διαβιβάζεται μέσα από το ρυθμιστή (μειωτήρα) πίεσεως, ο οποίος μειώνει δραστικά την πίεση (συνήθως σε 1-2 atm πάνω από την ατμοσφαιρική πίεση), και στη συνέχεια μέσα από το ροόμετρο, με το οποίο μετρείται με ακρίβεια η ταχύτητά του. Η πολύ ακριβής μέτρηση της ταχύτητας ροής του φέροντος αερίου είναι απαραίτητη, ιδίως στην ταυτοποίηση ενώσεων, επειδή οι χρόνοι (όγκοι) συκρατήσεως εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την ταχύτητα (Χατζιωάννου & Κουμπάρη, 1990, σ. 441).

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Σύστημα εισαγωγής δείγματος. Το δείγμα εισάγεται με μικροσύριγγα στην αρχή της στήλης.

Θερμοστατούμενος κλίβανος. Ο χώρος εισαγωγής του δείγματος και η στήλη, σε πολλούς αεριοχρωματογράφους και ο ανιχνευτής, θερμοστατούνται, συνήθως στην περιοχή 50-300 °C είτε όλα μαζί, είτε χωριστά. Η διαχωριστικότητα αυξάνεται, όταν η θερμοκρασία ελαττώνεται, μείωση όμως της θερμοκρασίας προκαλεί και αύξηση του t_R και επομένως και του χρόνου ανάλυσης (Χατζηγιάννου & Κουπάρη, 1990, σ. 443).

Στήλες. Η στήλη αποτελεί το σπουδαιότερο τμήμα του αεριοχρωματογράφου και σε αυτό γίνεται ο διαχωρισμός των συστατικών ενός μείγματος. Η στήλη αποτελείται από ένα επιμήκη σωλήνα, συνήθως με τη μορφή σπειρώματος ή U, ώστε να καταλαμβάνει κατά το δυνατόν μικρότερο χώρο, από ανοξειδωτο χάλυβα, χαλκό, αργίλιο, ύαλο ή πλαστικό. Έχει μήκος από 1-2 m για τις **πληρωμένες στήλες**, ενώ για τις **τριχοειδείς στήλες** μέχρι αρκετές εκατοντάδες μέτρα, εσωτερικής διαμέτρου της τάξης του mm. Οι **πληρωμένες στήλες** περιέχουν ένα στερεό υπόστρωμα, συνήθως από γη διατόμων ή κονιοποιημένο πυρίμαχο υλικό ή πορώδη οργανικά πολυμερή, διαποτισμένο με κατάλληλο υγρό το οποίο αποτελεί την υγρή στατική φάση.



Χημική Εξίσωση 8-1 Αδρανοποίηση του στερεού υποστρώματος, αντικατάσταση της -OH από $(\text{CH}_3)_2\text{Si-}$ (Harvey, 2000, σ. 564)

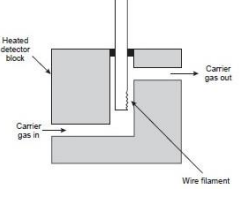
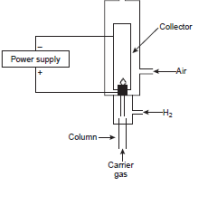
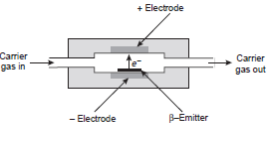
Οι **τριχοειδείς στήλες** γνωστές και ως στήλες ανοικτού σωλήνα κατασκευάζονται από ύαλο ή μέταλλο ή οργανικά πολυμερή (νάιλον). Συνήθως δεν έχουν στερεό υπόστρωμα (η υγρή στατική φάση συγκροτείται απευθείας στα τοιχώματα του σωλήνα, με τη μορφή λεπτότατου υμενίου), και γι' αυτό η χωρητικότητα τους είναι πολύ μικρή (μειονέκτημα που αντιμετωπίζεται με επικάλυψη των τοιχωμάτων με πορώδες υλικό, στο οποίο προσροφάται η υγρή φάση) (Χατζηγιάννου & Κουπάρη, 1990, σσ. 444,445).

Ανιχνευτές. Με τον ανιχνευτή γίνεται φανερή η παρουσία καθενός από τα συστατικά του μείγματος τα οποία εξέρχονται από τη στήλη. Υπάρχει ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector, TCD), ο ανιχνευτής ιονισμού

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

φλόγας (Flame Ionization Detector, FID) και ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (Electron Capture Derector, ECD) (Χατζηιωάννου & Κουμπάρη, 1990, σ. 452).

Πίνακας 8-3 Σύγκριση ανιχνευτών αέριας χρωματογραφίας (Χατζηιωάννου & Κουμπάρη, 1990, σ. 452).

Ανιχνευτής	Σχηματικές αναπαραστάσεις ανιχνευτών	Μηχανισμός αποκρίσεως ανιχνευτή	Παρατηρήσεις
Θερμικής Αγωγιμότητας (TCD)	 <p>(Harvey, 2000, σ. 569)</p>	Το σήμα οφείλεται στη διαφορά θερμικής αγωγιμότητας μεταξύ φέροντος αερίου και μείγματός του με δείγμα. Παρακολουθείται η αντίσταση θερμαινόμενων συρμάτων Pt (ή θερμίστορ) μέσα σε ρεύμα αερίων	Δεν καταστρέφει το δείγμα. Χρησιμοποιείται για ανόργανες και οργανικές ουσίες. Ευαίσθητος σε μεταβολές θερμοκρασίας και ροής αερίου
Ιονισμού Φλόγας, FID	 <p>(Harvey, 2000, σ. 570)</p>	Σήμα ανάλογο του αριθμού παραγόμενων ιόντων κατά καύση δείγματος σε H ₂ . Μετρείται η ένταση του παραγόμενου ρεύματος	Καταστρέφει το δείγμα. Πολύ σταθερός. Χρησιμοποιείται για οργανικές ενώσεις.
Συλλήψεως ηλεκτρονίων, ECD	 <p>(Harvey, 2000, σ. 571)</p>	Σήμα ανάλογο συνεχούς ροής βραδέων ηλεκτρονίων, παραγόμενων κατά ιονισμό N ₂ ή Ar με β-σωματίδια. Ουσίες που αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια μειώνουν τη ροή ηλεκτρονίων προς άνοδο και συνεχώς και το σήμα	Δεν καταστρέφει το δείγμα. Χρησιμοποιείται για ενώσεις που περιέχουν O, P, S, -NO ₂ , αλογόνα, ιδίως στην ανάλυση εντομοκτόνων

Τέλος σε κάθε αέριο χρωματογράφο υπάρχει ο ενισχυτής του σήματος και ο καταγραφέας (Χατζηιωάννου & Κουμπάρη, 1990, σ. 452).

8.2.5.1 Η εφαρμογή της αέριας χρωματογραφίας (GC) στην ανάλυση του ελαιολάδου.

Με την αέρια χρωματογραφία μπορούν να γίνουν οι παρακάτω αναλύσεις:

- Προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε κηρούς (Παράρτημα IV, πίνακας 6.1). Οι κηροί διαχωρίζονται ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα. Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί κυρίως για τη διάκριση μεταξύ του ελαιολάδου που λαμβάνεται με έκθλιψη και εκείνου που λαμβάνεται με εκχύλιση (πυρηνέλαιο). (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σσ. 30-36)
- Προσδιορισμός της σύστασης και της περιεκτικότητας σε στερόλες και τριτερπενικές διαλκοόλες (Παράρτημα V, πίνακας 6.1). (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σσ. 36-48)
- Προσδιορισμός των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων (Παράρτημα X, πίνακας 6.1) (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σσ. 60-69)
- Προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε αλειφατικές και τριτερπενικές αλκοόλες (Παράρτημα XIX, πίνακας 6.1). (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σσ. 109-117)
- Προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε κηρούς, καθώς και σε μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων (Παράρτημα XX, πίνακας 6.1). Οι επιμέρους κηροί και αλκυλεστέρες διαχωρίζονται ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα. Η μέθοδος συνιστάται ως μέσο διάκρισης μεταξύ ελαιολάδου και πυρηνελαίου και ως παράμετρος ποιότητας των εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων, βάσει της οποίας είναι δυνατόν να εντοπιστεί η παράνομη ανάμιξη εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων με έλαια κατώτερης ποιότητας, ανεξαρτήτως του εάν αυτά είναι παρθένα ελαιόλαδα, μειονεκτικά ελαιόλαδα (λαμπάντε) ή ορισμένα αποσμημένα έλαια. (Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σσ. 118-128)

8.2.6 Υγρή χρωματογραφία.

Στην υγρή χρωματογραφία στήλης (ή απλώς υγρή χρωματογραφία, LC), η στατική φάση είναι στερεό πορώδες υλικό ή υγρό καθηλωμένο σε στερεό υπόστρωμα, που βρίσκεται συσκευασμένο σε στήλη, ενώ η κινητή φάση είναι υγρό. Η διαβίβαση της υγρής

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

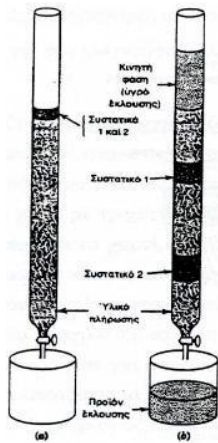
κινητής φάσης μέσα από τη στατική φάση επιτυγχάνεται λόγω βαρύτητας ή με τη χρησιμοποίηση αντλιών χαμηλής πίεσης, όταν η στατική φάση αποτελείται από σχετικώς μεγάλης διαμέτρου σωματίδια, που παρουσιάζουν μικρή αντίσταση (**κλασική υγρή χρωματογραφία στήλης**), είτε με τη χρησιμοποίηση αντλιών υψηλής πίεσεως, όταν η στατική φάση αποτελείται από πολύ μικρής διαμέτρου, και επομένως μεγάλης αντιστάσεως, σωματίδια υψηλής διαχωριστικής αποδόσεως (υγρή χρωματογραφία υψηλής επίδοσης - **High Performance Liquid Chromatography, (HPLC)**).

Οι χρωματογραφικοί μηχανισμοί διαχωρισμού, που λαμβάνουν χώρα στην υγρή χρωματογραφία στήλης και με βάση τους οποίους μπορούν να ταξινομηθούν τα διάφορα είδη υγρής χρωματογραφίας είναι η προσρόφηση, η κατανομή, η ιονανταλλαγή, ο μοριακός αποκλεισμός και η συγγένεια (Χατζηιωάννου & Κουμπάρη, 1990, σ. 467).

8.2.7 Κλασική υγρή χρωματογραφία στήλης.

Στη χρωματογραφία προσρόφησης επί στήλης η οποία ονομάζεται και κλασική χρωματογραφία (ή χρωματογραφία του Tswett), η στερεά φάση είναι μία προσροφητική ουσία ή μίγμα τέτοιων ουσιών, που βρίσκεται σε μορφή στήλης μέσα σε γυάλινο σωλήνα. Η κινητή φάση είναι ένας οργανικός διαλύτης. Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος βασίζεται στο διαφορετικό βαθμό προσρόφησης των συστατικών του μίγματος στη στερεά φάση και στη διαφορετική διαλυτότητά τους στη κινητή φάση. Η ταχύτητα μετακίνησης μιας ουσίας κατά μήκος της στήλης εξαρτάται από τον ανταγωνισμό του προσροφητικού μέσου και του διαλύτη για αυτήν.

Η εφαρμογή της τεχνικής αυτής έχει ως εξής: μέσα σε γυάλινο σωλήνα τοποθετείται κατάλληλο προσροφητικό υλικό δημιουργώντας έτσι την προσροφητική στήλη δια μέσου της οποίας διαβιβάζεται το διάλυμα των προς διαχωρισμό ουσιών. Οι ουσίες διαχωρίζονται στη στήλη λόγω διαφορετικής προσρόφησης και εμφανίζονται σε διαφορετικά ύψη υπό μορφή ζωνών ή δακτυλίων.



Εικόνα 8-17 Διαχωρισμός μίγματος ουσιών με χρωματογραφία στήλης α) πριν την έκλουση, μίγμα στη κορυφή της στήλης

β) μετά την έκλουση, πλήρης διαχωρισμός

Μετά την απόθεση του μίγματος των ουσιών στην κορυφή της στήλης, διαβιβάζεται στη στήλη το εκλουστικό υγρό ή η κινητή φάση, που μπορεί να είναι ένας διαλύτης ή μίγμα διαλυτών. Οι προσροφηθείσες ουσίες αναδιαλύονται και προσροφούνται εκ νέου σε χαμηλότερα σημεία της στήλης. Έτσι με διαδοχικές προσροφήσεις και εκροφήσεις με τη συνεχή διαβίβαση του εκλουστικού υγρού επιτυγχάνεται ο πλήρης διαχωρισμός των ουσιών κατά ζώνες, από πάνω προς τα κάτω κατά σειρά μειούμενης έντασης προσρόφησής τους. Το στάδιο αυτό ονομάζεται ανάπτυξη. Κατόπιν ακολουθεί η παραλαβή των ουσιών που διαχωρίστηκαν προηγουμένως με τη χρήση κατάλληλων διαλυτών. Το στάδιο παραλαβής ονομάζεται ανάληψη ή έκλουση.

Στην περίπτωση που στη στήλη αντί για προσροφητική ουσία χρησιμοποιείται συνθετική ρητίνη που περιέχει ιοντίσιμες δραστικές ομάδες τότε η τεχνική αυτή ονομάζεται χρωματογραφία ιονανταλλαγής στήλης και χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό ουσιών που μπορούν να ιονισθούν (Κομιώτης & Μαντά, 2007, σ. 75).

8.2.8 Χρωματογραφία HPLC (High Performance Liquid Chromatography).

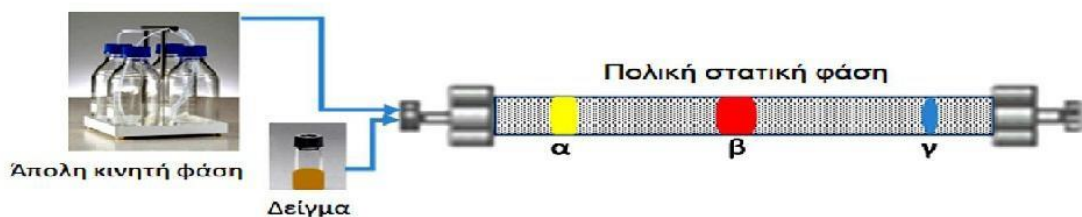
Η χρωματογραφία HPLC αποτελεί παραλλαγή της κλασικής χρωματογραφίας στήλης, όπου η κινητή φάση ρέει με τη βοήθεια αντλίας. Αυτό επιταχύνει την ανάλυση και μειώνει πολύ σημαντικά το μέγεθος της στήλης που απαιτείται για ένα διαχωρισμό. Τα δείγματα που αναλύονται με HPLC βρίσκονται αποκλειστικά σε υγρή μορφή. Ανάλογα

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

με τη σχέση της πολικότητας μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης διακρίνονται δύο είδη χρωματογραφίας προσρόφησης υψηλής επίδοσης: **HPLC κανονικής φάσης και HPLC αντίστροφης φάσης.**

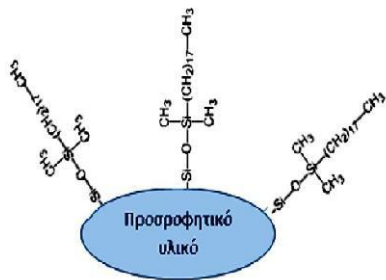
Στην **HPLC κανονικής φάσης** ως πληρωτικό υλικό χρησιμοποιείται κάποιο πολικό υλικό, όπως οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) ή οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3). Η πολικότητα των υλικών αυτών οφείλεται στις υδροξυλομάδες που περιέχουν. Αντίθετα, η κινητή φάση είναι μειωμένης πολικότητας. Κοινώς χρησιμοποιούνται μη πολικοί διαλύτες, όπως εξάνιο ή χλωροφόρμιο, ενώ δεν περιέχεται στην κινητή φάση νερό. Έτσι, οι πολικές ενώσεις στο διαχωριζόμενο μίγμα αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με την πολική στατική φάση, σε σύγκριση με τις άπολες ενώσεις. Συνεπώς, οι λιγότερο πολικές ενώσεις διασχίζουν τη στήλη ταχύτερα και εκλύονται από αυτήν νωρίτερα. Η HPLC κανονικής φάσης χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό χημικών ενώσεων που δεν διαλύονται στο νερό ή που υδρολύονται (και συνεπώς δε συνιστάται η παραμονή τους σε υδατικό περιβάλλον).

Ένας απλός κανόνας που ισχύει είναι: Σε οποιοδήποτε διαχωρισμό προπορεύονται τα μόρια ουσιών με πολικότητα αντίστοιχης της κινητής φάσης, ενώ καθυστερούν αυτά με πολικότητα αντίστοιχης της στατικής φάσης. (Καρκαλούσος & Τσότσου, 2015, σ. 226)



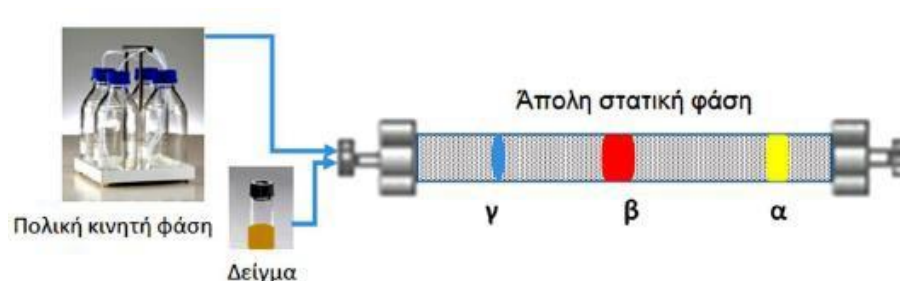
Εικόνα 8-18 Χρωματογραφικός διαχωρισμός, με HPLC κανονικής φάσης, μίγματος αποτελούμενου από τριών τύπων μόρια που εδώ παρουσιάζονται ως κίτρινες, κόκκινες και μπλε ζώνες. Τα μόρια αυτά ακολουθούν την παρακάτω σειρά αυξανόμενης πολικότητας: κίτρινο > κόκκινο > μπλε (Καρκαλούσος & Τσότσου, 2015, σ. 227).

Στην **HPLC αντίστροφης φάσης** ο διαχωρισμός οφείλεται στην προσρόφηση υδρόφοβων μορίων σε υδρόφοβη στατική φάση, υπό την ροή κινητής φάσης αυξημένης πολικότητας. Η στατική φάση αποτελείται από οξείδιο πυριτίου συζευγμένο με διάφορες ομάδες, όπως αλκύλια (ακετύλιο, δεκαοκτύλιο, οκτύλιο), φαινύλιο, διόλες, αμινομάδες, κυανομάδες κ.α., οι οποίες προσδίδουν στη στατική φάση ιδιαίτερα άπολο χαρακτήρα.



Εικόνα 8-19 Σχηματική αναπαράσταση της στατικής φάσης από την οποία αποτελείται μία στήλη RP-HPLC C18 (Καρκαλούσος & Τσότσου, 2015, σ. 228)

Η κινητή φάση αποτελείται από μείγματα οργανικών διαλυτών (μεθανόλη, ακετονιτρίλιο, κ.ά.) με υδατικά ρυθμιστικά διαλύματα ή με νερό. (Καρκαλούσος & Τσότσου, 2015, σ. 227)



Εικόνα 8-20 Χρωματογραφικός διαχωρισμός, με HPLC αντίστροφης φάσης, μίγματος αποτελούμενου από μόρια τριών τύπων που εδώ παρουσιάζονται ως κίτρινες, κόκκινες και μπλε ζώνες. Τα μόρια αυτά ακολουθούν την παρακάτω σειρά αυξανόμενης πολικότητας: κίτρινο > κόκκινο > μπλε (Καρκαλούσος & Τσότσου, 2015, σ. 228) .

8.2.8.1 Οργανολογία HPLC.

Μία βασική εργαστηριακή διάταξη υγρής χρωματογραφίας περιλαμβάνει τα παρακάτω επιμέρους μέρη (εικόνες 8-22 και 8-23):

Περιέκτες διαλυτών: Οι διαλύτες που θα αποτελέσουν την κινητή φάση βρίσκονται αποθηκευμένοι σε ειδικές φιάλες. Η κινητή φάση είναι απαραίτητη για τη μεταφορά των δειγμάτων μέσα από το σύστημα της υγρής χρωματογραφίας.

Απαερωτής κενού: Ο απαερωτής εξασφαλίζει την απαέρωση της κινητής φάσης, ώστε να είναι εφικτός ο έλεγχος της πίεσης στη χρωματογραφική στήλη.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

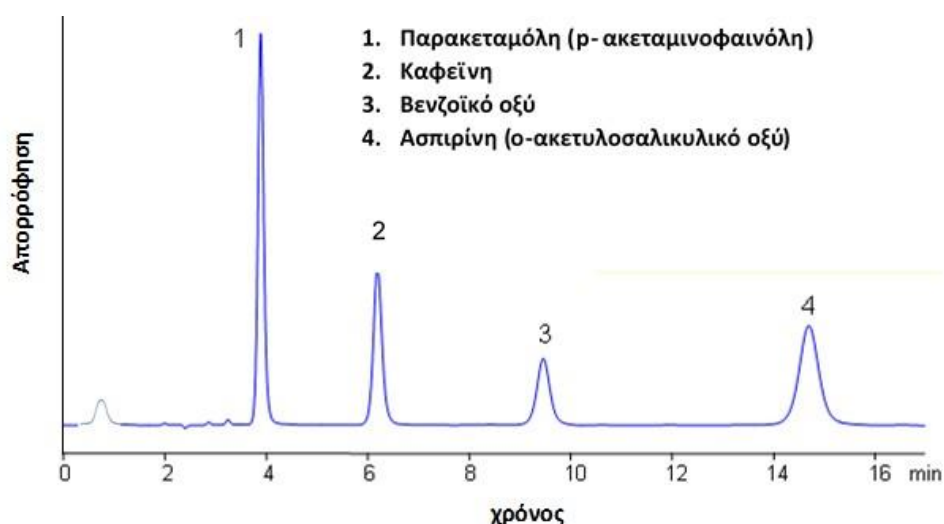
Αντλία (pump): Η αντλία εξασφαλίζει τη συνεχή άντληση και προώθηση της κινητής φάσης διαμέσου του συνόλου του συστήματος, από τους περιέκτες των διαλυτών μέχρι το δοχείο συλλογής των αποβλήτων του συστήματος, υπό ρυθμιζόμενη υψηλή πίεση και ροή.

Σύστημα εισαγωγής δείγματος (injection system/injector valve): περιλαμβάνει βρόγχο σταθερού όγκου ή αυτόματο σύστημα εισαγωγής, μεταβλητού (προεπιλεγμένου) όγκου έγχυσης. Βρίσκεται πριν τη χρωματογραφική στήλη και επιτρέπει την εισαγωγή του δείγματος στη ροή της κινητής φάσης.

Χρωματογραφική στήλη (column): στη στήλη επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός του μίγματος στα συστατικά του. Εφόσον ο διαχωρισμός καθορίζεται και από τη θερμοκρασία, η στήλη είναι τοποθετημένη σε θερμοστατούμενο κλίβανο (column oven).

Ανιχνευτής (detector): Η ανίχνευση των ουσιών που εξέρχονται από τη στήλη γίνεται συνεχώς, κυρίως με φασματομετρία UV/Vis, όπου το παραγόμενο από τον ανιχνευτή φως προσπίπτει σε κυψελίδα συνεχούς ροής από χαλαζία και μετριέται η απορρόφηση του φωτός. Επίσης, αρκετά συχνά χρησιμοποιούνται και φασματογράφοι μάζας (Καρκαλούσος & Τσότσου, 2015, σ. 229).

Καταγραφικό: Το μετρούμενο σήμα που καταγράφεται συνεχώς κατά τη διάρκεια μιας ανάλυσης στέλνεται στη συνέχεια σε κάποιον υπολογιστή που παράγει το χρωματογράφημα της ανάλυσης.



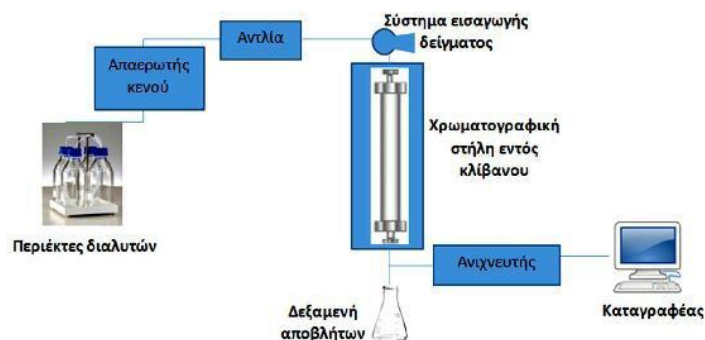
Εικόνα 8-21 Χρωματογράφημα που λαμβάνεται κατά την ανάλυση με RP-HPLC αναλγητικού που περιέχει παρακεταμόλη, καφεΐνη, βενζοϊκό οξύ και ασπιρίνη (προσαρμοσμένο από τεχνικό δελτίο του οίκου SIELC). Η κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε διαφορετικό συστατικό του μίγματος.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Δεξαμενή αποβλήτων: Είναι η δεξαμενή όπου συλλέγεται η κινητή φάση μαζί με τα περιεχόμενα συστατικά του δείγματος. (Καρκαλούσος & Τσότσου, 2015, σ. 229).



Εικόνα 8-22 Τυπική εργαστηριακή διάταξη χρωματογραφίας HPLC (του οίκου Dionex) (Καρκαλούσος & Τσότσου, 2015, σ. 230).



Εικόνα 8-23 Σχηματικό διάγραμμα εργαστηριακής διάταξης υγρής χρωματογραφίας HPLC (Καρκαλούσος & Τσότσου, 2015, σ. 230).

Σύνοψη των βασικών σταδίων της Χρωματογραφίας Στήλης

Τα βασικά στάδια που περιγράφηκαν για το διαχωρισμό και την ανίχνευση των συστατικών ενός μίγματος κατά την ανάλυση του με χρωματογραφία στήλης συνοψίζονται στα παρακάτω:

1. Καθορισμένη ποσότητα δείγματος ενίεται στην κινητή φάση στην αρχή της στήλης.
2. Το δείγμα μετακινείται στη στήλη υπό τη συνεχή ροή της κινητής φάσης.
3. Τα επιμέρους συστατικά του δείγματος κατανέμονται μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

4. Το κλάσμα κάθε συστατικού που βρίσκεται στην κινητή φάση μετακινείται υπό τη συνεχή ροή της κινητής φάσης.

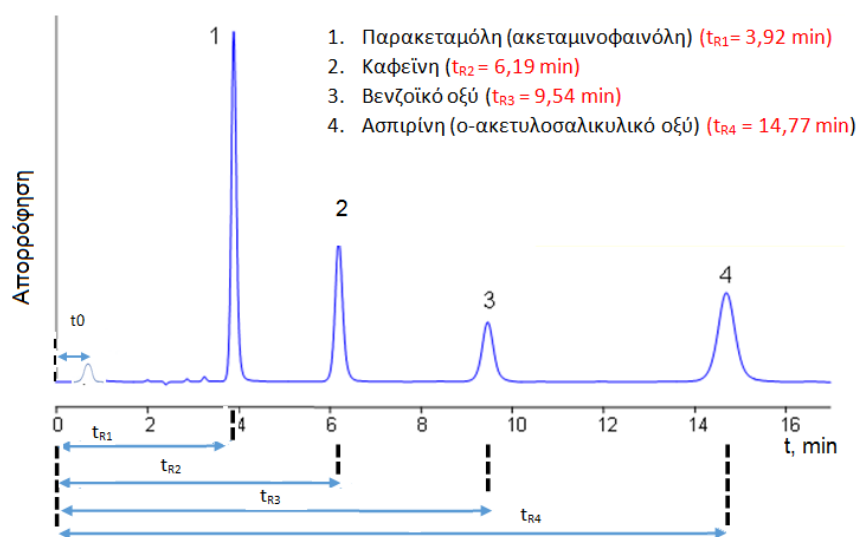
5. Για το κάθε μόριο την κάθε στιγμή επέρχεται νέος καταμερισμός μεταξύ κινητής και στατικής φάσης.

6. Η ταχύτητα μετακίνησης των μορίων κάθε συστατικού εξαρτάται από το κλάσμα του χρόνου παραμονής τους στην κινητή φάση ως προς το χρόνο παραμονή τους στην στατική φάση και είναι ανάλογη του συντελεστή κατανομής του συστατικού στις δύο φάσεις.

7. Τα επιμέρους συστατικά, με την προϋπόθεση ότι έχουν διαφορετικούς συντελεστές κατανομής, μετακινούνται με διαφορετική μέση ταχύτητα μέσα στη στήλη, με αποτέλεσμα να διαχωρίζονται σε ζώνες.

8. Τα συστατικά εξέρχονται από τη στήλη και ανιχνεύονται από κατάλληλο ανιχνευτή που βρίσκεται στην έξοδο της στήλης (Καρκαλούσος & Τσότσου, 2015, σ. 231).

9. Υπό καθορισμένες χρωματογραφικές συνθήκες ο χρόνος κατακράτησης μιας ουσίας αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά της ουσίας και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίησή της (Καρκαλούσος & Τσότσου, 2015, σ. 233).



Εικόνα 8-24 Χρωματογράφημα που λαμβάνεται κατά την ανάλυση με RP-HPLC αναλγητικού φαρμάκου το οποίο περιέχει παρακεταμόλη (ακεταμινοφαΐνη), καφεΐνη, βενζοϊκό οξύ και ασπιρίνη. Η μειώνονται η ταυτότητα της κάθε κορυφής και οι χρόνοι κατακράτησης της κάθε ουσίας- δραστικού συστατικού (προσαρμοσμένο από τεχνικό δελτίο του οίκου SIELC. Σημειώνεται επίσης, ο νεκρός χρόνος της ανάλυσης t_0 (Καρκαλούσος & Τσότσου, 2015, σ. 233).

Στον σύνδεσμο που ακολουθεί υπάρχει μια σύντομη παρουσίαση χρήσης αυτόματου αναλυτή HPLC για τον προσδιορισμό της σιμβαστατίνης, <https://youtu.be/g7YoD2mmnCU>(Καρκαλούσος Π., Τσότσου Γ.Ε.,κ.α., 2015, σελ 255)

8.2.8.2 Εφαρμογή της υγρής χρωματογραφίας υψηλής επίδοσης HPLC στην ανάλυση του ελαιολάδου.

Με την υγρή χρωματογραφία υψηλής επίδοσης σε συνδυασμό με τη αέρια χρωματογραφία μπορεί υπολογιστεί η διαφορά πραγματικής και θεωρητικής τιμής του ECN42. Η μέθοδος εφαρμόζεται για την ανίχνευση της παρουσίας μικρών ποσοτήτων σπορέλαιων (πλούσιων σε λινελαϊκό οξύ) σε οποιαδήποτε κατηγορία ελαιολάδου (πίνακας 6.1).

(Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, Επικαιροποιημένος 11.10.2016, σ. 96)

Βιβλιογραφικές Αναφορές

- Ailhaud, G., Massiera, F., Alessandri, J., & Guesnet, P. (2007). Fatty acid composition as an early determinant of childhood obesity. *Genes Nutr.*(2), pp. 39–40.
- Angerosa, F., Campestre, C., & Giasante, L. (2006). Analysis and authentication. In D. Boskou, *Olive Oil Chemistry and Technology*. (2nd Edition ed., pp. 113-172). AOCS Press: Champaign, IL.
- Aparido, R., & Morales, M. T. (1998). Characterization of olive ripeness by green aroma compounds of virgin olive oil. *J. Agric. Food Chem.* (46), p. 1116.
- Beauchamp, G., Keast, J., Morel, R., L. J., & Han, Q. L. (2005). Ibuprofen-like activity in extra- virgin olive oil. *Nature*(437), p. 45.
- Bendini, A., Cerretani, L., Carrasco-Pancorbo, A., Gómez-Caravaca, A., Segura-Carretero, A., Fernández-Gutiérrez, A., & Lercker, G. (2007). Phenolic molecules in virgin olive oils: A survey of their sensory properties, health effects, antioxidant activity and analytical methods. *Molecules*(12), pp. 1679- 1719.
- Blazquez-Martinez, J. M. (1996). History of Olive Tree. In J. M. Blazquez-Martinez, *The World Olive Encyclopaedia*. (pp. 19-54). Madrid: IOOC.
- Bos, M., de Vries, J., Feskens, E., van Dijk, S., Hoelen, D., Siebelink, E., . . . de Groot, L. (2010). Effect of a high monounsaturated fatty acids diet and a Mediterranean diet on serum lipids and insulin sensitivity in adults with abdominal obesity. *Nutr. Metab. Cardiovasc. Dis.*(20), pp. 591-598.
- Boskou, D. (2006). Characteristics of the olive tree and olive fruit. In D. Boskou, *Olive Oil Chemistry and Technology*. (2nd Edition ed., pp. 14-19). Champaign, Illinois: AOCS.
- Boskou, D., Blekas, G., & Tsimidou, M. (2006). Olive oil composition. In D. Boskou, *Olive Oil Chemistry and Technology* (pp. 41-72). Champaign, Illinois: AOCS Press.
- Chazau-Gilling, S. (1994). The civilization of the olive tree and cereals. *Olivae*(53), pp. 14-22.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Christophoridou, S., Spyros, A., & Dais, P. (2001). ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy of polyphenol-containing olive oil model compounds. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, (170), pp. 139-157.

Chryssafidis, D., Magos, P., & Kiosseoglou, V. (1992). Composition of total and esterified 4α -monomethylsterols and triterpene alcohols in virgin olive oil. *J. Sci. Food Agric.*(58), pp. 581-583.

Consuelo, L. E., Bianchi, G., & Goodacre, R. (2003). Rapid quantitative assessment of the adulteration of virgin olive oils with hazelnut oils using Raman spectroscopy and chemometrics. *J. Agric. Food. Chem.*(51), pp. 6145-6150.

Covas, M., Nyyssonen, K., Poulsen, H., Kaikkonen, J., Zunft, H., Kiesewetter, H., . . . al., e. (2006). The effect of polyphenols in olive oil on heart disease risk factors: A randomized trial. *Ann. Intern. Med.*(145), pp. 333-341.

Downey, G., McIntyre, P., & Davies, N. (2002). Detecting and quantifying oil adulteration in extra virgin olive oils from the eastern Mediterranean by Visible and Near-Infrared spectroscopy. *J. Agric. Food. Chem.* (50), pp. 5520- 5525.

Fauh, I., Reniero, F., & Guillou, C. (2000). ^1H NMR as a tool for the analysis of mixtures of virgin olive oil with oils of different botanical origin. *Magn. Reson. Chem.*(38), pp. 436-443.

Fedeli, E. (1977). Lipids of olives. *Prog. Chem. Fats and other Lipids.*, p. 15:57.

Fiorino, P., & Nizzi Griffi, F. (1992). The Spread of Olive Farming. *Olivae*(44), pp.

9-13.

Flottweg SE Industriestrasse. (n.d.). Flottweg. (<https://www.flottweg.com>, Ed.) Retrieved 12 10, 2006, from [www.oliotech.gr: http://media.wix.com/ugd/c5a925_e213e435102a4524a0eac317aec7e04.pdf](http://media.wix.com/ugd/c5a925_e213e435102a4524a0eac317aec7e04.pdf)

Fragaki, G. S. (2005). Detection of Extra Virgin Olive Oil Adulteration With Lampante Olive Oil and Refined Olive Oil Using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Multivariate Statistical Analysis. *J. Agric. Food Chem.*, pp. 2810-2816.

Gawecka, A., Michalkiewicz, J., Kornacka, M., Luckiewicz, J., & Kubiszewska, I. (2008). Immunologic properties differ in preterm infants fed olive oil vs. soy- based lipid emulsions during parenteral nutrition. *J. Parenter. Enter. Nutr.*(32), pp. 448-453.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Gelpi, E., de la Paz, M. P., Terracini, B., Abaitua, I., de la Cámara, A. G., & Kilbourne, E. M. (2002). The Spanish Toxic Oil Syndrome 20 years after its onset. A multidisciplinary Review of scientific knowledge. *Environ. Health Perspect*, *110*(5), pp. 457-464.

Goodacre, R., Kell, D., & Bianchi, G. (1993). Rapid assessment of the adulteration of virgin olive oils by other seed oils using pyrolysis mass spectrometry and artificial neural networks. *J. Sci. Food Agric.*(63), pp. 297-307.

Hansson, M. C., & Foley, B. P. (2008). Ancient DNA fragments inside Classical Greek amphoras reveal cargo of 2400-year-old shipwreck. *Journal of Archaeological Science*, *35*(5), pp. 1169-1176.

Haro-Mora, J., García-Escobar, E., Porrás, N., Alcázar, D., Gaztambide, J., Ruíz-Órpez, A., . . . 1, e. a. (2011). Children whose diet contained olive oil had a lower likelihood of increasing their body mass index Z-score over 1 year. *Eur. J. Endocrinol*(165), pp. 435-439.

Harris, W., & Baack, M. (2015). Beyond building better brains: Bridging the docosahexaenoic acid(DHA) gap of prematurity. *J. Perinatol*(35), pp. 1–7.

Harvey, D. (2000). *Modern analytical chemistry*. DePauw University USA: McGraw- Hill Higher Education A Division of The McGraw-Hill Companies. Retrieved from

Harwood, J., & Yaqoob, P. (2002). Nutritional and health aspects of olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*(104), pp. 685–697.

Hodaj, B., Gixhari, B., & Ismaili, H. (2014, 12). Olive in the story, art and tourist value. *The 2nd Virtual Multidisciplinary Conference, Ecology, Forestry, Earth Science*, pp. 379-381.

IOC COI/T.15/NC No 3/Rev8, .. (2015, February). *IOC International Standard Applying to Olive Oils and Olive-Residue Oils (COI/T.15/NC No.3/Rev 8)*. Retrieved 12 21, 2016, from

Jakobsen, M., O'Reilly, E., Heitmann, B., Pereira, M., Balter, K., Fraser, G., . . . al., e. (2009). Major types of dietary fat and risk of coronary heart disease: A pooled analysis of 11 cohort studies. *Am. J. Clin. Nutr.*(89), pp. 1425-1432.

Kiritsakis, A. (1998). Composition of olive oil. In olive oil-from the tree to the table.

Food and Nutrition Press, pp. 113-154.

Kornfeld, A. (1981). 4-Demethyl, 4-monomethyl, and 4,4-dimethylsterols in Some Vegetable oils. *Lipids*(16), pp. 306-314.

La Vecchia, C., & Franceschi, S. (2000). Nutrition and gastric cancer. *Can. J. Gastroenterol*(14), pp. D51–D54.

Lie Ken Jie M., S. F., Lam, C. C., Pasha, M. K., Stefenov, K. L., & Marekov, I. (1996). ¹³C Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy analysis of the triacylglycerol composition of some margarines. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*(73), pp. 1011-1017.

Lopez-Miranda, J., Perez-Jimenez, F., Ros, E., de Caterina, R., Badimon, L., Covas, M., . . . Abia, R. (2010). Olive oil and health: Summary of the II international conference on olive oil and health consensus report, Jean and Cordoba (Spain). *Nutr. Metab. Cardiovasc. Dis.*(20), pp. 284-294.

Loukas, M., & Krimbas, C. B. (1983). History of Olive Cultivars Based on the Generic Distances. *J.Hort.Science*(58), pp. 121-127.

Mannina, L., Patumi, M., Fiordiponti, P., Emanuele, M., & Segre, A. L. (1999). Olive and hazelnut oils: a study by high-field ¹H NMR and gas chromatography. *Ital. FoodSci.*, pp. 139-149.

Mannina, L., Patumi, M., Proietti, N., Bassi, D., & Serge, A. L. (2001). Geographical characterization of Italian extra virgin olive oils using high-field ¹H NMR spectroscopy. *J. Agric. Food. Chem.*(49), pp. 2687-2696.

Mariani, C., Bellan, G., & Grob, K. (1995). On the complexity of sterol fraction in edible fats and oils separation of campesterol into two epimers. *Riv. Ital. Sost. Grasse*(72), pp. 97-104.

Martinez-Gonzalez, M., de la Fuente-Arrillaga, C., Nunez-Cordoba, J., Basterra-Gortari, F., Beunza, J., Vazquez, Z., . . . Bes-Rastrollo, M. (2008). Adherence to Mediterranean diet and risk of developing diabetes: Prospective cohort study. *Br. Med. J.*(336), pp. 1348-1351.

Mateos, R., Cert, A., Perez-Camino, M. C., & Garcia, J. (2004). Evaluation of virgin olive oil bitterness by quantification of secoiridoid derivatives. *J.Amer. Oil Chem.Soc*(81), p. 71.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Mavromoustakos, T., Zervou, M., Theodoropoulou, E., Panagiotopoulos, D., Bonas, G., Day, M., & Helmis, A. (1997). ^{13}C NMR Analysis of the Triacylglycerol Composition of Greek Virgin Olive Oils. *Magn. Reson. Chem.*, pp. 53-57.

Minguez-Mosquera, M., & Rojas- Gandul, B. (1992). Rapid method of qualification of chlorophylls and carotenoids in virgin olive oil by hplc. *J. Am. Oil Chem. Soc.*(67), p. 192.

Montedoro, G., Bertuccioli, M., & Anichini, F. (1978). Aroma analysis of virgin olive oil by head space volatiles extraction techniques, in Flavor of foods and beverages. (G. I. Charalampous, Ed.) pp. 247-281.

Morales, M., Rios, J., & Aparido, R. (1977). Changes in the volatile composition of virgin olive oil during oxidation: Flavors and Off-Flavors. *J. Agric. Food Chem.*

Morello, J.-R., Motilva, M., Tovar, M., & Romero, M. (2004). Changes in commercial virgin olive oi (cv Arbequina) during storage with special emphasis on the phenolic fraction. *Food Chemistry*(85), p. 357.

Perez-Jimenez, F., Alvarez de Cienfuegos, G., Badimon, L., Barja, G., Battino, M., D., . . . al., e. (2005). International conference on the healthy effect of virgin olive oil. *Eur. J. Clin. Investig.*(35), pp. 421–424.

Pitozzi, V., Jacomelli, M., Catelan, D., Servili, M., Taticchi, A., Biggeri, A., . . . Giovannelli, L. (2012). Long-term dietary extravirgin olive oil rich in polyphenols reverses age-related dysfunctions in motor coordination and contextual memory in mice: Role of oxidative stress. *Rejuv.Res.*(15), pp. 601- 612.

Ranalli, A. (1992). Carotenoids in virgin olive oils; Effect of technology. *Italian J. Food Sci.*(4), p. 53.

Sacchi, R., Addeo, F., & Paolillo, L. (1997). ^1H and ^{13}C NMR of Virgin Olive Oil. An Overview. *Magn. Reson. Chem.*(35), pp. 133-145.

Sacchi, R., Fontanazza, M. G., Barone, P., Fiordiponti, P., M. L., E., . . . Serge, L. (1996). A high-field ^1H Nuclear Magnetic Resonance study of the minor components in virgin olive oils. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*(73), pp. 747-758.

Sacchi, R., Mannina, L., Fiordiponti, P., Barone, P., Paolillo, L., Patumi, M., & Segre, A. (1998). Characterization of Italian extra virgin olive oils using ^1H NMR Spectroscopy. *J. Agric. FoodChem*(46), pp. 3947-3951.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Spyros, A., & Dais, P. (2000). 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.*(48), pp. 802-805.

Stancher, B., Zonta, F., & Bogoni, P. (1987). Determination of olive oil carotenoids by HPLC. *J. Micronutr. Anal.*(3), p. 97.

Stark, A., & Madar, Z. (2002). Olive oil as a functional food: Epidemiology and nutritional approaches. *Nutr. Rev.* (60), pp. 170–176.

Tay, A., Sing, R. K., S.S., K., & Gore, J. (2002). Authentication of olive oil adulteration with vegetable oils using Fourier-Transform Infrared spectroscopy. *A.P.*, pp. 99-103.

Trichopoulou, A. (2004). Traditional Mediterranean diet and longevity in the elderly: A review. *Public Health Nutr.*(7), pp. 943-947.

Ulberth, F., & Buchgraber, M. (2000). Authenticity of fats and oils. *Eur. J. Sci. Technol.*(102), pp. 687-694.

Vigli, G., Filippidis, A., Spyros, A., & Dais, P. (2003). 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.*(51), pp. 5715-5722.

Virruso, C., Accardi, G., Colonna-Romano, G., Candore, G., Vasto, S., & Caruso, C. (2014). Nutraceutical properties of extra-virgin olive oil: A natural remedy for age-related disease? *Rejuv. Res.*(17), pp. 217–220.

Wengreen, H., Munger, R., Cutler, A., Quach, A., Bowles, A., & Welsh-Bohmer, K. (2013). Prospective study of dietary approaches to stop Hypertension- and Mediterranean-style dietary patterns and age-related cognitive change: The Cache County study on memory, health and aging. *Am. J. Clin. Nutr.*(98), pp. 1263-1271.

Wesley, I. J., Barnes, R. J., & McGill, A. E. (1995). Measurement of adulteration of olive oils by near-IR spectroscopy. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*(72), pp. 289-292.

Yang, H., & Irudayaraj, J. (2001). Comparison of Near-Infrared, Fourier Transform- Infrared and Fourier Transform-Raman methods for determining olive pomace oil adulteration in extra virgin olive oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*(78), pp. 889- 895.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Zamora, R., Navarro, J. L., & Hidalgo, F. J. (1994). Identification and classification of olive oils by high-resolution ¹³C Nuclear Magnetic Resonance. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, pp. 361-364.

Βολικάκη, Χ. (2008). *Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών και στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείων*. Μεταπτυχιακό πρόγραμμα περιβαλλοντικής και υγειονομικής μηχανικής, Πολυτεχνείο Κρήτης, Μηχανικοί περιβάλλοντος, Χανιά.

Γενικό Χημείο του Κράτους (Κύπρος). (2014). (Π. κ. Εργαστήριο Σύστασης, Ed.) Retrieved 2 8, 2017, from www.moh.gov.cy/sgl: http://www.moh.gov.cy/Moh/SGL/SGL.nsf/

Γενικό Χημείο του Κράτους. (2014). *Κωδικας τροφίμων και ποτών*. Retrieved 12 21, 2016,

Δανελλάκης, Δ. (2013). *Απόβλητα ελαιοτριβείου και βιολογικές επιπτώσεις τους σε ιστούς του κοινού μυδιού Mytilus galloprovincialis*. Πανεπιστήμιο Πατρών. Πάτρα : Nemertes.

ΕΚΦΕ, Α. Α. (2011). *Τοπικός Διαγωνισμός Ευρωπαϊκής Ολυμπιάδας Επιστημών (EUSO) 2012 «Προσδιορισμός ποσοστιαίας μεταβολής της οξύτητας ελαιολάδου πριν και μετά την θερμική κατεργασία του (π.χ. με τηγάνισμα)»*. ΕΚΦΕ, Ανατολικής, Αττικής,.

Καλογεράκου, Β. (2009). *Ανάπτυξη μοντέλου εκτίμησης κόστους τεχνολογιών φιλικών προς το περιβάλλον για τη διαχείριση αποβλήτων ελαιοτριβείων*. Μεταπτυχιακό πρόγραμμα ειδίκευσης, Πολυτεχνείο Κρήτης, Μηχανικοί περιβάλλοντος, Χανιά.

Κανονισμός (ΕΚ) αριθ 1234/2007, .. (2007). *Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1234/2007 θεσπιση της κοινής οργάνωσης των γεωργικών γορών και ειδικών διατάξεων για ορισμένα γεωργικά προϊόντα*.

Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ.2568/91, .. (Επικαιροποιημένος 11.10.2016). *Κανονισμος σχετικά με τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών των ελαιολάδων και των πυρηνελαίων καθώς και με τις μεθόδους προσδιορισμού*. Ευρωπαϊκή Ένωση.

Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθμ 2568/91. (Επικαιροποιημένος 2008). *Κανονισμός σχετικά με τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών των ελαιολάδων και των πυρηνελαίων καθώς και με τις μεθόδους προσδιορισμού*. Ευρωπαϊκή Ένωση.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Καρκαλούσος, Π., & Τσότσου, Ε. (2015). *Εργαστηριακές ασκήσεις κλινικής χημείας*. Retrieved from Ελληνικά ακαδημαϊκά συγγράμματα καιβοηθήματα, [https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/5382/5/00_master_document-](https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/5382/5/00_master_document-%ce%9a%ce%9f%ce%a5.pdf)

[%ce%9a%ce%9f%ce%a5.pdf](https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/5382/5/00_master_document-%ce%9a%ce%9f%ce%a5.pdf)

Κομιώτης, Δ., & Μαντά, Σ. (2007). *Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Βιοχημείας*. Retrieved 12 27, 2016, from Εργαστηριακές ασκήσεις αναλυτικής χημείας: [E%A1%CE%93%CE%91%CE%A3%CE%A4%CE%97%CE%A1%CE%99](https://www.researchgate.net/publication/266111111)

[%CE%91%CE%9A%CE%95%CE%A3%20%CE%A3%CE%97%CE%9C%CE%95%CE%99%CE%A9%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3.pdf](https://www.researchgate.net/publication/266111111)

Κουτελιδάκης, Α. (2017). *mednutrition*. Retrieved 2 6, 2017, from mednutrition.gr: <https://www.mednutrition.gr/portal/lifestyle/systaseis-diatrofis/9375-ta-viodrastika-systatika-tis-diatrofis>

Κοψαχείλης, Α. (2009). *Αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε ένα περιοδικό αναερόβιο αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (PABR) και κλασματοποίηση των εκροών*. Πανεπιστήμιο Πατρών. Πάτρα (Nemertes): Nemertes.

Κυριακόπουλος, Χ. (2005). *Η αποδόμηση των Υγρών Αποβλήτων Ελαιοτριβείων μετά από εφαρμογή τους στο έδαφος*. Μεταπτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Βιολογίας, Πατρα.

Κυριτσάκης, Α. (2007). Αλλοιώσεις ελαιολάδου και άλλων λιπαρών υλών. In Α. Κυριτσάκης, *Ελαιολάδο Συμβατικό και Βιολογικό. Βρώσιμη ελιά- Πάστα ελιάς* (4η Έκδοση ed.). Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Αφοί Ακριτίδη.

Κυριτσάκης, Α. (2007). Αλλοιώσεις ελαιολάδου και άλλων λιπαρών υλών. In Α. Κυριτσάκης, *Ελαιολάδο Συμβατικό & Βιολογικό- Βρώσιμη ελιά & Πάστα ελιάς* (4η Έκδοση ed., pp. 419-450). Θεσσαλονίκη: Αφοί Ακριτίδη.

Κυριτσάκης, Α. (2007). Έλεγχος της νοθείας στο ελαιολάδο. In Α. Κυριτσάκης, *Ελαιολάδο Συμβατικό και Βιολογικό. Βρώσιμη ελιά – Πάστα ελιάς* (4η έκδοση ed., pp. 539-599). Θεσσαλονίκη: Αφοί Ακριτίδη.

Κυριτσάκης, Α. (2007). Έλεγχος της νοθείας στο ελαιολάδο. Στο Α. Κυριτσάκης, *Ελαιολάδο Συμβατικό και Βιολογικό. Βρώσιμη ελιά – Πάστα ελιάς* (4η έκδοση εκδ., σσ. 539-599). Θεσσαλονίκη: Αφοί Ακριτίδη.

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

Κυριτσάκης, Α. (2007). Καταγωγή και εξάπλωση της ελιάς. Στο Α. Κυριτσάκης, *Ελαιόλαδο συμβατικό και βιολογικό. Βρώσιμη ελιά – Πάστα ελιάς* (σσ. 1-10). Θεσσαλονίκη: Αφοι Ακριτίδη.

Κυριτσάκης, Α. (2007). Παραλαβή ελαιολάδου απο τον ελαιόκαρπο- τύποι ελαιουργείων. In Α. Κυριτσάκης, *Ελαιόλαδο, Συμβατικό & Βιολογικό Βρώσιμη Ελιά-Πάστα ελιάς* (4η Έκδοση ed., pp. 181-217). Θεσσαλονίκη: Αφοι Ακριτίδη.

Κυριτσάκης, Α. (2007). Ποιοτικά κριτήρια και κατηγορίες ελαιολάδου και βρώσιμης ελιάς. In Α. Κυριτσάκης, *Ελαιόλαδο Συμβατικό και Βιολογικό. Βρώσιμη Ελιά και Πάστα Ελιάς* (4η Έκδοση ed.). Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Αφοί Ακριτίδη.

Κυριτσάκης, Α. (2007). Συστατικά του ελαιολάδου που συμβάλουν στη διαμόρφωση του αρώματος και της γεύσης του. In Α. Κυριτσάκης, *Ελαιόλαδο Συμβατικό και βιολογικό. Βρώσιμη ελιά-Πάστα ελιάς* (4η Έκδοση ed., pp. 93-116). Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Αφοί Ακριτίδη.

Κυριτσάκης, Α. (2007). Χημική συσταση ελαιολάδου. Στο Α. Κυριτσάκης, *Ελαιόλαδο Συμβατικό και Βιολογικό. Βρώσιμη ελιά- Πάστα ελιάς*. (4η Έκδοση εκδ., σσ. 63-91). Θεσσαλονίκη: Αφοί Ακριτίδη.

Λάνταβος, Α., Τσίντζου, Α., Λεοντίου, Α., & Γιαννακάς, Α. (n.d.). *Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων*. Retrieved 1 28, 2017,

Μαυρίδης, Α. (2009). *Προσδιορισμός Της νοθείας σε εξαιρετικό παρθένα ελαιόλαδα με τη μέθοδο προσδιορισμού 3,5 στιγμασταδιενίων*. Θεσσαλονίκη: Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα.

Παναγάκου, Ι. (2010). *E-Locus Ιδρυματικό Καταθετήριο*. Retrieved 2 12, 2017, fromf83832caac40a5402eb21479261023b8_1284629345.tkl

Στράντζαλη, Σ. (2009). *Επεξεργασία αποβλήτων ελαιοτριβείου με τη μέθοδο της κροκίδωσης και καθίζησης*. Πανεπιστήμιο Πατρών, Περιβαλλοντικές επιστήμες. Πατρα: Πανεπιστήμιο Πατρών.

Τασιούλα-Μάργαρη, Μ. (2014). *Ποιοτικός έλεγχος και νομοθεσία τροφίμων*.

Retrieved 4 23, 2017, from <http://ecourse.uoi.gr/course/view.php?id=1121>

Τζουγανάκη, Ζ. (2007). *Έφαρμογές χρωματογραφίας HPLC στον προσδιορισμό*

Ποιότητα και Νοθεία Ελαιολάδου

φαρμακευτικών ουσιών και συστατικών τροφίμων με εξαίριστικό ανιχνευτή σκέδασης ακτινοβολίας. Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας. Αθήνα: Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Τσάκνης, Ι. (2014). *Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Αθήνας-Σχολή Τεχνολογίας Τροφίμων και Διατροφής-Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων"Τεχνολογία και Ποιότητα Λιπών – Ελαιών - Ε"*. Retrieved 2 19, 2017, from Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα : https://ocp.teiath.gr/courses/TTT_UNDER101/

Τσίντζου, Α., Γιαννακάς, Α., & Λεοντίου, Α. (2006). *Σημειώσεις εργαστηρίου ασφάλειας τροφίμων*. Αγρίνιο: Πανεπιστήμιο Πατρών ΤΜΗΜΑ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΩΝ ΑΓΡΟΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ.

Φραγκάκη, Γ. (2005). *Ταξινόμηση ελαιολάδων διαφόρων κατηγοριών ποιότητας με τη φασματοσκοπία NMR και τη χημειομετρία. Ανίχνευση νοθείας παρθένου ελαιολάδου με έλαια κατώτερης ποιότητας*. Χημείας. Ηράκλειο: Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Χαλασταρά, Σ. (2008). *Επίδραση του βαθμού ωρίμανσης των καρπών ελιάς της ποικιλίας χονδρολιά Χαλκιδικής στην περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε πτητικά συστατικά*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημείας. Θεσσαλονίκη: Α.Π.Θ.

Χατζιωάννου, Θ., & Κουπάρη, Μ. (1990). *Ενόργανη Ανάλυση*. Αθήνα: Εκδόσεις Μαυρομάτη Δ.

Χρυσοβαλάντου, Ν. (2010). *Αξιολόγηση τριφασικής και διφασικής μεθόδου ελαιοποίησης του ελαιοκάρπου*. Διεπιστημονικό διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Επιστήμη και τεχνολογία υδάτινων πόρων, Αθήνα.