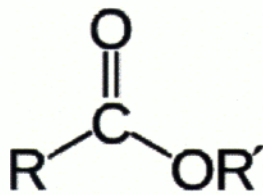




ΤΕΙ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ
ΣΧΟΛΗ : Σ.Τ.Ε.Γ.
ΤΜΗΜΑ : ΤΕ.ΓΕ.Π.
ΕΤΟΣ : 2012

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΜΑ : **ΑΛΚΥΛΕΣΤΕΡΕΣ ΣΕ ΕΞΑΙΡΕΤΙΚΑ ΠΑΡΘΕΝΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ**
ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ - ΝΟΘΕΙΑ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ



ΚΑΦΕΤΖΗ ΡΟΗ

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ : κ. ΘΕΟΔΩΡΟΣ ΒΑΡΖΑΚΑΣ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1 ^ο Η ελιά.....σελ 5	σελ 5
1.1. Γενικές πληροφορίες για την ελιά.....σελ 5	σελ 5
1.2. Συστηματική ταξινόμηση της ελιάς.....σελ 6	σελ 6
1.3. Ιστορικά στοιχείασελ 7	σελ 7
1.4. Παραγωγή Ελαιολάδου.....σελ 9	σελ 9
Κεφάλαιο 2 ^ο Ελαιόλαδο.....σελ 13	σελ 13
2.1. Σύσταση Ελαιολάδου.....σελ 13	σελ 13
2.1.1. Σύσταση Ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα.....σελ 15	σελ 15
2.2. Ποιοτικοί δείκτες, χαρακτηριστικά και κατηγορίες ελαιολάδουσελ 16	σελ 16
2.2.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ελαιολάδου.....σελ 17	σελ 17
2.2.2. Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά ελαιολάδου.....σελ 21	σελ 21
2.3. Είδη Ελαιολάδου.....σελ 23	σελ 23
2.3.1. Εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο.....σελ 27	σελ 27
Κεφάλαιο 3 ^ο Νοθεία ελαιολάδου.....σελ 30	σελ 30
3.1. Γενικές πληροφορίες για τη νοθεία του ελαιολάδου.....σελ 33	σελ 33
3.2. Λιπαρές ουσίες που χρησιμοποιούνται για τη νοθεία του ελαιολάδουσελ 34	σελ 34
3.3. Έλεγχος νοθείας του ελαιολάδου.....σελ 34	σελ 34
3.4. Αποσμημένα ελαιόλαδα.....σελ 44	σελ 44
3.5. Νοθεία του ελαιολάδου με αλκυλεστέρες.....σελ 45	σελ 45

Κεφάλαιο 4 ^ο Ενόργανες αναλυτικές τεχνικές.....σελ 51	
4.1. Εισαγωγή στη χρωματογραφία.....σελ 51	
4.2. Βασικά μέρη ενός αέριου χρωματογράφου.....σελ 54	
Κεφάλαιο 5 ^ο Περιγραφή της μεθόδου προσδιορισμού αλκυλεστέρων σε εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδοσελ 59	
5.1. Σκοπός της μεθόδου.....σελ 59	
5.2. Αρχή της μεθόδου.....σελ 59	
5.3. Εργαστηριακά σκεύη και όργανασελ 59	
5.4. Αντιδραστήριασελ 61	
5.5. Τρόπος εργασίας.....σελ 64	
5.6. Έκφραση αποτελεσμάτων.....σελ 69	
Κεφάλαιο 6 ^ο Εργαστηριακή ανάλυσησελ 75	
5.1. Προοπτικές.....σελ 76	
5.2. Συμπέρασμα.....σελ 78	
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....σελ 79	

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία προέκυψε κατά την διάρκειας πρακτικής μου άσκησης στο Εργαστήριο Λιπών και Ελαίων της Δ' Χημικής Υπηρεσίας του Γενικού χημείου του κράτους με αφορμή μια ιδέα των υπεύθυνων του εργαστηρίου.

Την ιδέα υιοθέτησε και ο υπεύθυνος καθηγητής για την πτυχιακή μου εργασία κ. Βαρζάκας Θεόδωρος και τον ευχαριστώ για την βοήθεια του και για την δυνατότητα που μου έδωσε να γίνει η εργασία αυτή.

Το εργαστηριακό κομμάτι της εργασίας εκπονήθηκε εξ ολοκλήρου στο Εργαστήριο Λιπών και Ελαίων της Δ' Χημικής Υπηρεσίας του Γενικού χημείου του κράτους χωρίς την πλήρη βοήθεια και την συνεργασία όλων των εργαζομένων του τμήματος δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την προϊσταμένη του εργαστηρίου κ. Μπίλλα Ευαγγελή που ήταν πάντα κοντά μου για να με καθοδηγήσει, να μου λύσει τις απορίες μου και κυρίως για την υπομονή της.

Η συνεργασία μας αυτή ήταν πολύ αποδοτική και την εκπόνηση αυτής της πτυχιακής την οφείλω σε όλους τους παραπάνω.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ



Το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο είναι ένα προϊόν υψηλής ποιότητας, το οποίο παρουσιάζει σταθερά αυξανόμενη ζήτηση αλλά και σχετικά υψηλό κόστος παραγωγής, με αποτέλεσμα να πωλείται πιο ακριβά από οποιοδήποτε άλλο φυτικό έλαιο. Επομένως, συχνά αντιμετωπίζουμε το πρόβλημα της νοθείας του με χαμηλότερης ποιότητας έλαια.

Εικόνα 1 Ο ΚΑΡΠΟΣ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ ΜΕΤΑ ΤΗ ΣΥΛΛΟΓΗ

(Πηγή <http://oliveoil.homedns.org/products>).

Η διασφάλιση της αυθεντικότητας του και της εξαιρετικής του ποιότητας αποτελεί πρωταρχικό μέλημα των Ευρωπαϊκών ελαιοπαραγωγών χώρων και του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου. Η ανάγκη της προστασίας των καταναλωτών με αποτελεσματικούς κανονισμούς, οδήγησε στην έκδοση του νέου Κανονισμού της Ε.Ε. 61/2011, ο οποίος τροποποιεί τον 2568/91 της Ε.Ε. εισάγοντας όρια και μέθοδο προσδιορισμού των ελεύθερων μεθυλεστέρων(FAME) και αιθυλεστέρων(FAEE) λιπαρών οξέων, που μπορεί να περιέχονται στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο. Η εμπορία και η ποιότητα του ελαιολάδου διέπεται από τον Κανονισμό της Ε.Ε.61/2011, ο οποίος τροποποιεί τον 2568/91 της Ε.Ε. Με βάση τον κανονισμό αυτόν μπήκε μια νέα παράμετρος που είναι η περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε αλκυλεστέρες. Οι αλκυλεστέρες είναι δείκτης της νοθείας του ελαιολάδου με αποσμημένα ελαιόλαδα δηλαδή τα ποιοτικά υποβαθμισμένα ελαιόλαδα.

Στόχος αυτής της εργασίας είναι μια βιβλιογραφική ανασκόπηση της παρουσίας, του ρόλου και της περιεκτικότητας των εξαιρετικά παρθένων ελαιολάδων σε αλκυλεστέρες.

1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ - Η ΕΛΙΑ

1.1 Γενικές πληροφορίες για την ελιά

Η ελιά ή ελαιόδεντρο είναι γένος καρποφόρων δέντρων της οικογένειας (oleaceae) το οποίο συναντάται κυρίως στις παράκτιες περιοχές της ανατολικής λεκάνης της Μεσογείου ο καρπός του, η ελιά, είναι μείζονος σημασίας γεωργικό προϊόν ως πηγή του ελαιολάδου το κύριο χαρακτηριστικό της ελιάς είναι η μακροζωία και η διατήρηση της παραγωγικότητας. Υπάρχουν δένδρα στην περιοχή της Μεσογείου πολλών εκατοντάδων ετών, τα οποία παράγουν ακόμη καρπό. (Εικόνα 2 αιωνόβιο δένδρο ελιάς).

Είναι δένδρο που ευδοκίμει σε ξηρές και θερμές περιοχές ακόμη και σε πετρώδη και



άγονα εδάφη και μπορεί να παράγει καρπό. Στα εδάφη αυτά το ριζικό σύστημα των δένδρων φθάνει σε αρκετό βάθος και απλώνεται σε πολύ μεγάλη έκταση. Δεν ευδοκίμει σε περιοχές όπου οι θερμοκρασίες του χειμώνα πέφτουν κάτω από -9°C όπου μπορούν ακόμη και να νεκρώσουν τα δένδρα παρά το γεγονός ότι η ελιά είναι ευαίσθητη σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες χρειάζεται την επίδραση χαμηλών θερμοκρασιών κατά την διάρκεια του χειμώνα για να ανθοφορήσει και να καρποφορήσει κανονικά την επόμενη χρονιά (παρενιαυτοφορία). Είναι δένδρο αιθαλές και ο καρπός του είναι κυλινδρικός και ανώμαλος.

Εικόνα 2 ΑΙΩΝΟΒΙΟ ΔΕΝΤΡΟ ΕΛΙΑΣ

(Πηγή Κυριτσάκης Απόστολος Καθηγητής ΤΕΙ Θεσσαλονίκης Έκδοση 2007 το ελαιόλαδο)

Στο μεσογειακό χώρο τα ελαιόδεντρα ανθοφορούν στα τέλη της Άνοιξης (από Απρίλιο-Μάιο) ενώ η συγκομιδή ξεκινά από τα τέλη Νοεμβρίου και τελειώνει τον Φεβρουάριο για τις πιο νότιες περιοχές. Ο καρπός του ελαιόδεντρου είναι δρύπη και χρησιμοποιείται είτε για επιτραπέζια κατανάλωση και τότε οι ποικιλίες ελιάς που τον παράγουν είναι γνωστές ως επιτραπέζιες, είτε για διαχώριση του λαδιού με διάφορες τεχνικές και τότε οι ποικιλίες που τον παράγουν είναι γνωστές ως ελαιοπυρήνες (Πηγή Μπαλατσούρας Γεώργιος Τόμος4(Ελαιουργία, Ελαιόλαδο, Επιτραπέζια Ελιά)

1.2 Συστηματική ταξινόμηση της ελιάς

Η συστηματική ταξινόμηση των ειδών της ελιάς (κατά Cronquist, 1981) έχει ως εξής:



- Βασίλειο: Φυτά (Plantae)
- Συνομοταξία: Αγγειόσπερμα (Magnoliophyta)
- Ομοταξία: Δικοτυλήδονα (Magnoliopsida)
- Τάξη: Χοιραδιώδη (Scrophulariales)
- Οικογένεια: Ελαιοειδή (Oleaceae)
- Γένος: Ελαία (Olea)

Εικόνα 3 Ο ΚΑΡΠΟΣ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ

(πηγή <http://oliveoil.homedns.org/productios>)

Υπάρχουν συνολικά γύρω στα 35 είδη. Στη χώρα μας συναντάται μόνο ένα είδος ελιάς, η Ελιά η ευρωπαϊκή (Olea europaea) όπου είναι το συνηθέστερα καλλιεργούμενο είδος ανά τον κόσμο.

(Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ. 2568/91 της 11^{ης} Ιουλίου 1991 Παράρτημα X Β.)

1.3 Ιστορικά στοιχεία

Η ύπαρξη της ελιάς χρονολογείται πριν από τη δωδέκατη χιλιετία π.Χ.

Η άγρια ελιά προέρχεται από την Μικρά Ασία, όπου ήταν εξαιρετικά πλούσια και



μεγάλωνε σε πυκνά δάση. Φαίνεται να έχει εξαπλωθεί από τη Συρία προς την Ελλάδα μέσω της Ανατολίας (De Candolle, 1883). Άλλοι πιστεύουν ότι εξαπλώθηκε από την Αίγυπτο σε όλη την λεκάνη της Μεσογείου περίπου έξι χιλιάδες χρόνια πριν. Οι Ασσύριοι και Βαβυλώνιοι ήταν οι μόνοι αρχαίοι πολιτισμοί στην περιοχή που δεν ήταν

εξοικειωμένοι με την ελιά.

Εικόνα 4 Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ

(πηγή <http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/76-the-olive-tree>)

Λαμβάνοντας την περιοχή που εκτείνεται από το νότιο Καύκασο στο ιρανικό οροπέδιο και τις μεσογειακές ακτές της Συρίας και της Παλαιστίνης (Acerbo) να είναι το αρχικό σπίτι της ελιάς, η καλλιέργεια της αναπτύχθηκε σημαντικά κατά τα τελευταία δύο περιοχές, από εκεί εξαπλώνεται στο νησί Κύπρος και από την Ανατολία προς ή από το νησί της Κρήτης προς την Αίγυπτο .

Τον 16ο αιώνα π.Χ. άρχισε η διάδοση της ελιάς σε όλα τα ελληνικά νησιά. αργότερα η εισαγωγή της ελιάς στην ελληνική ηπειρωτική χώρα μεταξύ του 14ου και 12ου αιώνα π.Χ., όπου η καλλιέργεια της αυξήθηκε και έχει αποκτήσει μεγάλη σημασία κατά τον 4ο αιώνα π.Χ., όταν ο Σόλων εκδοθέντα διατάγματα που ρυθμίζουν φύτευση ελιάς .

Από τον 6ο αιώνα π.Χ., η ελιά διάδοθηκε σε όλες τις χώρες της Μεσογείου φθάνοντας Τρίπολη, Τυνησία και το νησί της Σικελίας. Από εκεί, κατευθύνθηκε προς την νότια

Ιταλία. Presto, ωστόσο, υποστήριξε ότι η ελιά στην Ιταλία χρονολογείται από τρεις αιώνες πριν από την άλωση της Τροίας (1200 π.Χ.). Μια άλλη Ρωμαϊκή χρονογράφος (Penestrello) υπερασπίζεται την παραδοσιακή άποψη ότι η πρώτη ελιά έφερε στην Ιταλία κατά τη διάρκεια της βασιλείας του Lucius Tarquinius Priscus ο Πρεσβύτερος (616 - 578 π.Χ.), πιθανώς από την Τρίπολη ή Γκαμπές (Τυνησία). Η καλλιέργεια κινήθηκε ανοδικά από το νότο στο βορρά, από την Καλαβρία να Λιγουρία. Όταν οι Ρωμαίοι έφτασαν στη Βόρεια Αφρική, οι Βέρβεροι ήξερε πώς να μοσχεύματος άγριες ελιές και είχε αναπτύξει πραγματικά την καλλιέργειά του σε όλα τα εδάφη που κατέλαβε.

Οι Ρωμαίοι συνέχισαν την επέκταση της ελιάς στις χώρες που βρέχονται από τη Μεσόγειο, χρησιμοποιώντας το ως ένα ειρηνικό όπλο σε κατακτήσεις τους να διευθετήσουν τους ανθρώπους. Εισήχθη στη Μασσαλία γύρω στο 600 π.Χ. και από εκεί εξαπλώθηκε σε ολόκληρη την Γαλατία. Η ελιά έκανε την εμφάνισή του στη Σαρδηνία κατά τους ρωμαϊκούς χρόνους, ενώ στην Κορσική λέγεται ότι έχουν μεταφερθεί από τους Γενουάτες μετά την πτώση της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας.

Η ελαιοκαλλιέργεια εισήχθη στην Ισπανία κατά τη διάρκεια της θαλάσσιας κυριαρχίας των Φοινίκων (1050 π.Χ.), αλλά δεν αναπτύχθηκε σε αξιοσημείωτο βαθμό, μέχρι την άφιξη του Σκιπίωνα (212 π.Χ.) και οι Ρωμαίοι (45 π.Χ.). Μετά το τρίτο Καρχηδονιακό πόλεμο, ελιές καταλαμβάνει ένα μεγάλο τμήμα της κοιλάδας Baetica και εξαπλώθηκε προς τις κεντρικές και παράκτιες περιοχές της Μεσογείου από την Ιβηρική χερσόνησο συμπεριλαμβανομένης και της Πορτογαλίας. Οι Άραβες έφεραν ποικιλίες μαζί τους στα νότια της Ισπανίας και επηρέασε την εξαπλώση της καλλιέργειας τόσο πολύ που οι ισπανικές λέξεις για την ελιά (aceituna), πετρέλαιο (aceite), και αγριελιά (Acebuche) και οι πορτογαλικές λέξεις για την ελιά (Azeitona) και για το ελαιόλαδο (Azeite), έχουν αραβικές ρίζες.

Με την ανακάλυψη της Αμερικής (1492) η καλλιέργεια της ελιάς εξαπλώθηκε πέρα από όρια της Μεσογείου. Τα πρώτα ελαιόδεντρα δημιουργήθηκαν στις Δυτικές Ινδίες και αργότερα στην Αμερικανική Ήπειρο. Από το 1560 η ελιά καλλιεργείται στο Μεξικό και αργότερα στο Περού, τη Καλιφόρνια, τη Χιλή και την Αργεντινή, όπου ένα από τα φυτά που έφεραν κατά τη διάρκεια της Conquest - το παλιό δέντρο ελιάς Arauco - ζει μέχρι σήμερα.

Στην πιο σύγχρονη εποχή η ελιά συνεχίζει την εξάπλωση της πέρα από τη Μεσόγειο και σήμερα καλλιεργείται σε μέρη τόσο μακριά από την προέλευσή της, όπως τη νότια Αφρική, την Αυστραλία, την Ιαπωνία και την Κίνα.

(<http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/76-the-olive-tree>)

1.4 Παραγωγή Ελαιολάδου

Η διαδικασία παραγωγής ελαιόλαδου από αρχαιοτάτων χρόνων μέχρι σήμερα έχει υποστεί μικρές αλλαγές, οι οποίες τις περισσότερες φορές δεν έχουν να κάνουν με την διαδικασία αυτήν καθ' αυτή, αλλά με επιμέρους ενέργειες ή με τα μέσα που χρησιμοποιούμε για να λάβουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα. Βασική προϋπόθεση για να ξεκινήσει η συλλογή του ελαιοκάρπου είναι, εκτός από την ωρίμανση του καρπού να έχουν προϋπάρξει οι κατάλληλες κλιματολογικές συνθήκες. Αυτό γιατί δεν μας ενδιαφέρει μόνο να είναι ώριμος ο καρπός, αλλά και το δέντρο να είναι έτοιμο για να μας δώσει τον καρπό του. Όταν λέμε έτοιμο, εννοούμε ότι το δέντρο πρέπει να είναι έτοιμο να μπει στην επίπονη διαδικασία της συλλογής του ελαιοκάρπου, η οποία είναι πραγματικά ένα test αντοχής της υγείας και της βιωσιμότητας του ελαιόδεντρου. (Εικόνα 5 Συλλογή Ελαιοκάρπου Πηγή [http://oliveoil.homedns.org.products](http://oliveoil.homedns.org/products))

Την παλιά εποχή, η διαδικασία συλλογής του καρπού δεν απαιτούσε καμία προϋπόθεση από τις παραπάνω και απλά περιοριζόταν στην ωρίμανση του καρπού. Αυτό διότι, προτεραιότητα ήταν η παραγωγή όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ποσότητας ελαιόλαδου, άρα ο καρπός έπρεπε να φτάσει στον μεγαλύτερο βαθμό ωρίμανσης. Όπως επίσης ζητούμενο ήταν να είναι εύγευστο το ελαιόλαδο που θα παραχθεί, πράγμα που συνδέετε άμεσα με τον βαθμό ωρίμανσης του καρπού αλλά όχι με την ποιότητα του. Η παράμετρος της ποιότητας όμως δεν ήταν την παλιά εποχή το ζητούμενο. Επίσης η συλλογή του ελαιοκάρπου δεν γίνονταν με μηχανικά μέσα, όπως σήμερα, και τα δέντρα δεν χρειαζόταν να περάσουν την δοκιμασία των σημερινών μέσων περισυλλογής του καρπού. Τότε περίμεναν να πέσει ο καρπός από μόνος του χάμω στην γη και να τον μαζέψουν από εκεί ή στην καλύτερη και πιο εκσυγχρονισμένη εκδοχή, ράβδιζαν με

καλάμια πολύ προσεχτικά τα κλαδιά της ελιάς μέχρι να πέσει ο ήδη ώριμος καρπός στη γη.



Σήμερα τα ζητούμενα είναι :

- Ποιότητα ελαιόλαδου
- Κόστος συλλογής καρπού
- Διατήρηση δέντρου σε καλή κατάσταση.

Εικόνα 5 ΣΥΛΛΟΓΗ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥ

(Πηγή <http://oliveoil.homedns.org/productions>)

Μετά την συλλογή του ελαιοκάρπου ακολουθεί η μεταφορά στα ελαιοτριβεία όπου και πλένεται ο καρπός, ζυγίζεται και περνάει στην εκθλιπτική φάση (αφού πρώτα περάσει μέσα από ένα δυνατό κύμα αέρα, το οποίο είναι έτσι φτιαγμένο ώστε να φεύγουν τα



φύλλα που έχουν απομείνει μέσα στον καρπό, έξω σε ειδικό χώρο αποθήκευσης. Έχοντας ποια απομείνει με καθαρό τον καρπό, αυτός περνάει μέσα από τον σπαστήρα, ένα ειδικό μηχάνημα το οποίο συνθλίβει την ψίχα του καρπού και το κουκούτσι ώστε να γίνουν ένα μείγμα σαν μια παχύρρευστη κρέμα.

Εικόνα 6 ΣΥΓΧΡΟΝΟ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΟ

(Πηγή <http://oliveoil.homedns.org/productions>)

Έπειτα το μείγμα αυτό η λεγόμενη ζύμη, διοχετεύετε σε ειδικούς θαλάμους για να μαλαχτεί επί ώρες. Η διαδικασία της μάλαξης είναι πολύ σημαντική και αν δεν γίνει σύμφωνα με τα πρότυπα των κανονισμών μπορεί να καταστρέψει την ποιότητα του ελαιόλαδου.

Το βασικό είναι να μην τροφοδοτούνται τα σημεία μάλαξης με ζεστό νερό και γενικά να μην υπάρχει θερμοκρασία υψηλή στον μαλακτήρα, διότι έχει επικρατήσει εσφαλμένα η εντύπωση από πολύ παλιά ότι όσο πιο πολύ ζέστη υπάρχει στο πεδίο μάλαξης τόσο πιο πολύ μεγάλη απόδοση σε λάδι θα έχουμε.



Αφού περάσει η ζύμη τον προβλεπόμενο χρόνο στον μαλακτήρα, δηλαδή στο θάλαμο μάλαξης, έπειτα την διοχετεύουμε στο ντεκάντερ, όπου διαχωρίζονται τα υγρά στοιχεία της ζύμης (λάδι και το νερό), από το στερεό (τα υπολείμματα από το κουκούτσι της ελιάς).

Εικόνα 7 ΜΗΧΑΝΗΜΑ ΝΤΕΚΑΝΤΕΡ

(Πηγή [http:// olive oil .homedns. org. productions](http://oliveoil.homedns.org/productions))

Εκεί υπάρχουν δύο αγωγοί:

- ο ένας διοχετεύει το στερεό μέρος (δηλαδή τον πυρήνα του καρπού) σε ένα αποθηκευτικό χώρο από τον οποίο μετά θα μεταφερθεί με μεγάλα φορτηγά σε ειδικό εργοστάσιο, από όπου μετά από χημική διαδικασία θα εξάγουν πυρηνέλαιο, σαπούνι και άλλα παράγωγα του ελαιοκάρπου.
- Ο δεύτερος διοχετεύει το νερό και λάδι στον λεγόμενο διαχωριστή ή διαχωριστήρα. Σε αυτό το μηχάνημα περιστρέφονται κυκλικά με πάρα πολύ μεγάλη ταχύτητα και με αυτόν τον τρόπο το λάδι ως ελαφρύτερο ξεχωρίζει από το νερό και καταλήγει σε ειδικό δοχείο περισυλλογής του. Εικόνα 9 Παραγωγή Ελαιολάδου (Πηγή [http:// olive oil .homedns org. productions](http://oliveoil.homedns.org/productions))

Αποτέλεσμα όλης αυτής της διαδικασίας είναι η παραγωγή ελαιόλαδου.



Εικόνα 8 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

(Πηγή [http:// olive oil .homedns org. productions](http://oliveoil.homedns.org/productions))

[Http:// olive oil .homedns org. productions](http://oliveoil.homedns.org/productions)

2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ - ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

2.1 Σύσταση Ελαιολάδου

Το ελαιόλαδο, όπως και κάθε λιπαρή ύλη, είναι κυρίως ένα μείγμα τριγλυκεριδίων. Τα τριγλυκερίδια ονομάζονται και ουδέτερα λίπη. Είναι οργανικές χημικές ενώσεις, των



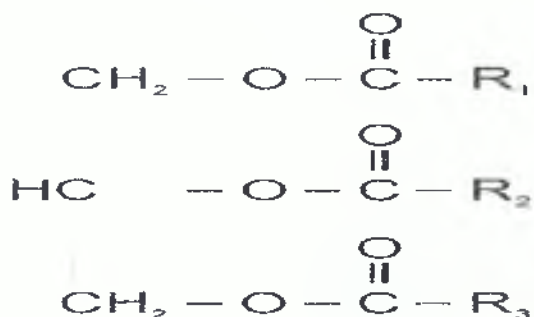
οποίων το μόριό τους αποτελείται από ένα μόριο γλυκερόλης, ενωμένο με τρία μόρια ανώτερων λιπαρών οξέων. Από αυτήν ακριβώς τη σύνθεση λαμβάνουν και το χαρακτηριστικό τους όνομα. Στη σύνθεση των διαφόρων τριγλυκεριδίων χρησιμοποιούνται περίπου 50 διαφορετικά λιπαρά οξέα.

Εικόνα 9 ΔΕΙΓΜΑ ΕΞΑΙΡΕΤΙΚΑ ΠΑΡΘΕΝΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

Πηγή [http:// olive oil.homedns.org.products](http://oliveoil.homedns.org.products)).

Επειδή στο κάθε μόριο τριγλυκεριδίου είναι δυνατό να περιέχονται τρία μόρια του ίδιου λιπαρού οξέος, είτε και δύο ή τρία μόρια διαφορετικών λιπαρών οξέων, οι δυνατοί συνδυασμοί είναι πάρα πολλοί, και συνεπώς και τα είδη των τριγλυκεριδίων είναι πάρα πολλά. Από τα περίπου 50 λιπαρά οξέα που συμμετέχουν στη δομή των τριγλυκεριδίων, τα 16 είναι κορεσμένα, δηλαδή περιέχουν στο μόριό τους όλα τα άτομα του υδρογόνου που είναι δυνατό να κρατάνε, ενώ τα υπόλοιπα χαρακτηρίζονται ως ακόρεστα γιατί από το μόριό τους ελλείπουν 2, 4, ή 6 άτομα υδρογόνου. Από την αναλογία των κορεσμένων και των ακόρεστων λιπαρών οξέων στο μόριο του τριγλυκεριδίου, καθορίζεται, κατά γενικό κανόνα, και η θερμοκρασία κατά την οποία η κατάσταση του μεταβάλλεται από στερεά σε υγρή. Έτσι, τα διάφορα τριγλυκερίδια μπορεί να είναι στερεά στη συνήθη θερμοκρασία δωματίου, δηλαδή είναι λίπη, είτε να είναι υγρά, και αποκαλούνται έλαια.

(πηγή Κυριτσάκης Απόστολος Καθηγητής Τ.Ε.Ι. Θεσσαλονίκη Έκδοση 2007 Το ελαιόλαδο)



Εικόνα 10: ΔΟΜΗ ΤΡΙΓΛΥΚΕΡΙΔΙΟΥ

(πηγή Κυριτσάκης Απόστολος καθηγητής Τ.Ε.Ι. Θεσσαλονίκη Έκδοση 2007 το ελαιόλαδο)

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)
- Φωσφολιπίδια
- Στερόλες
- Φαινόλες
- Αλειφατικές αλκοόλες
- Χρωστικές
- Τοκοφερόλες
- Πτητικές οργανικές ενώσεις
- Διάφορες ρητινοειδείς και ζελατινοειδείς ουσίες, κ.λ.π.

Τα συστατικά του ελαιολάδου διακρίνονται σε σαπωνοποιήσιμα (τριγλυκερίδια, φωσφολιπίδια, ελεύθερα λιπαρά οξέα, κ.α) και ασαπωνοποιήτα (υδρογονάνθρακες, αλειφατικές αλκοόλες, στερόλες, φαινόλες, κ.α). Το 98,0-99,5% περίπου των συστατικών είναι σαπωνοποιήσιμα και το υπόλοιπο μη σαπωνοποιήσιμα. Παρά το γεγονός ότι το μη

σαπωνοποιήσιμο κλάσμα είναι ποσοτικά μικρό, τα συστατικά του διαδραματίζουν σημαντικό διατροφικό καθώς και βιολογικό ρόλο.

2.1.1 Σύσταση σε λιπαρά οξέα

Η σύσταση του ελαιολάδου καθώς και των άλλων φυτικών ελαίων σε λιπαρά οξέα δεν είναι σταθερή. Εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες όπως:

- η ποικιλία της ελιάς
- οι εδαφικές καθώς και κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής
- ο βαθμός ωριμότητας του καρπού

Τα σημαντικότερα λιπαρά οξέα του ελαιολάδου είναι ακόρεστα. Μεταξύ αυτών σε μεγαλύτερη αναλογία είναι το μονοακόρεστοελαϊκό (C18:1). Το δεύτερο σημαντικότερο ακόρεστο λιπαρό οξύ του ελαιολάδου είναι το λινελαϊκό (C18:2). Άλλα ακόρεστα λιπαρά οξέα που συναντώνται στο ελαιόλαδο αλλά σε μικρές ποσότητες, είναι το λινολενικό (C18:3), το αραχιδονικό (C20:4) και το παλμιτελαϊκό (C16:1). Από τα κορεσμένα οξέα αυτό που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία είναι το παλμιτικό (C16:0) και ακολουθεί το στεατικό (C18:0). 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 σύνολο του παραμένει σε υγρή κατάσταση στις συνήθεις θερμοκρασίες δωματίου. Εκτός από τα κύρια λιπαρά οξέα που προαναφέρθηκαν, στο ελαιόλαδο απαντούν σεποσοστό μικρότερο όμως του 0,1% τα οξέα μυριστικό (C14:0), λαουρικό (C12:0) και αραχιδικό (C20:0). Έχουν προσδιοριστεί σε ίχνη και οξέα με είκοσι τέσσερα άτομα άνθρακα (C24) όπως το λιγνοκηρικό. Ο πρώτος αριθμός δηλώνει τον αριθμό των ατόμων άνθρακα και ο δεύτερος τον αριθμό των διπλών δεσμών.

(πηγή Κυριτσάκης Απόστολος καθηγητής Τ.ΕΙ.Θεσσαλονίκη το ελαιόλαδο)

Το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου καθιέρωσε τα παρακάτω όρια (πίνακας 2.1) για τα βασικά λιπαρά οξέα του ελαιολάδου:

Πίνακας 2.1: Περιεκτικότητα των ελαιολάδων σε λιπαρά οξέα (Πηγή: Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ. 2568/91)

ΛΙΠΑΡΟ ΟΞΥ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤ Α %	ΛΙΠΑΡΟ ΟΞΥ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ %
Μυριστικό(C14:0)	≤0.05	Λινελαϊκό(C18:2)	3.5,0-21,0
Παλμιτικό(C16:0)	7,5-20,0	Λινολενικό(C18:3)	≤1,0
Παλμιτελαϊκό(C16:1)	0,3-3,5	Αραχιδικό(C20:0)	≤0.6
Δεκαεπτανικό(C17:0)	≤0.03	Εικοσενοϊκό(C20:1)	≤0.4
Δεκαεπτανοϊκό(C17:1)	≤0.03	Βεχενικό(C22:0)	≤0.2
Στεατικό(C18:0)	0,5-5,0	Ερουκικό(C22:1)	ίχνη
Ελαϊκό(C18:1)	55,0 - 83,0	Λιγνοκηρικό(C24:0)	≤0.2

2.2 Ποιοτικοί δείκτες, χαρακτηριστικά και κατηγορίες του ελαιολάδου

Η γνησιότητα και η ποιότητα των ελαιολάδων προσδιορίζονται με βάση τα φυσικοχημικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους, όπως αυτά προβλέπονται στον Κανονισμό (ΕΟΚ) 2568/91. Προκειμένου τα χαρακτηριστικά αυτά να ελέγχονται με ενιαίο τρόπο, ο ίδιος κανονισμός καθορίζει και τις μεθόδους χημικής ανάλυσης και οργανοληπτικής αξιολόγησης. Η ποιότητα του ελαιολάδου υποβαθμίζεται σημαντικά ακόμη και κατά το στάδιο ανάπτυξης του καρπού κατά την επαφή του με παράσιτα, μικροοργανισμούς, υγρασία, οξυγόνο, έντονο φως, θερμοκρασία και προσδιορίζεται με την οργανοληπτική αξιολόγηση (paneltest) και με τη μέτρηση ορισμένων φυσικοχημικών παραμέτρων, όπως οξύτητα, αριθμός υπεροξειδίων, συντελεστές απορρόφησης K270/K232/ΔK κ.λ.π. Οι υπόλοιπες παράμετροι ελέγχου προσδιορίζονται προκειμένου να συλλεχθούν πληροφορίες σχετικές με την γνησιότητα του ελαιολάδου, δηλαδή μέσω αυτών ανιχνεύεται η παρουσία σπορελαίων ή άλλων ξένων ελαίων στο υπό εξέταση ελαιολάδο (στιγμασταδιένια, ΔECN 42, κηροί, σύσταση λιπαρών οξέων, trans λιπαρά, κορεσμένα λιπαρά οξέα στη θέση 2, στερόλες, σύσταση στερολώνκ.λ.π.). Τέλος, προσδιορίζοντας ορισμένες παραμέτρους όπως τους αλογονούχους πτητικούς διαλύτες,

τα μέταλλα, τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, κ.λ.π. εμφανίζεται και πιθανή περιβαλλοντική μόλυνση του ελαιολάδου ή πυρηνελαιίου.



Εικόνα 11: ΤΑ ΜΕΡΗ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ

2.2.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ελαιολάδων αναλυτικότερα, καθώς και οι πληροφορίες ορισμένων χρήσιμων παραμέτρων, περιλαμβάνονται στο Παράρτημα Ι του Καν (ΕΟΚ) 2568/91 και έχουν ως εξής:

Πίνακας 2.2: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ελαιολάδων
(Πηγή: Υπουργείο Ανάπτυξης – Γενική Γραμματεία Εμπορίου)

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΤΑΥΤΟΤΗΤΑ ΚΑΘΕ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟΥ	ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΠΟΥ ΔΙΝΕΙ ΤΟ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΟ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΟ	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
ΟΞΥΤΗΤΑ	Λιπαρά οξέα που βρίσκονται σε ελεύθερη κατάσταση κυρίως λόγω υδρόλυσης	Υψηλή οξύτητα συνήθως σημαίνει ότι το ελαιόλαδο προέρχεται από ταλαιπωρημένο ελαιόκαρπο ή ακατάλληλες συνθήκες ελαιοποίησης	Η οξύτητα υποδηλώνει υδρόλυση, οξείδωση ή ενζυματική δράση που υπέστη το ελαιόλαδο
ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΙΑ	Χημικές ενώσεις που δημιουργούνται από δράση του οξυγόνου στο ελαιόλαδο	Τα υψηλά υπεροξειδία υποδηλώνουν ότι το ελαιόλαδο έχει υποστεί οξειδωτικές ή άλλες αλλοιώσεις	Τα υψηλά υπεροξειδία συνδέονται με μείωση της διάρκειας ζωής του ελαιολάδου
ΚΗΡΟΙ	Χημικές ενώσεις (εστέρες λιπαρών οξέων)	Ένδειξη παρουσίας πυρηνελαιίου	Με την πάροδο του χρόνου αυξάνει η αρχική περιεκτικότητα τους στα υψηλής οξύτητας μειονεκτικά παρθένα ελαιόλαδα
ΚΟΡΕΣΜΕΝΑ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ ΣΤΗ ΘΕΣΗ 2	Χημικές ενώσεις (λιπαρά οξέα τριγλυκεριδίων)	Παρουσία εστεροποιημένων «συνθετικών» ελαίων	Ανιχνεύεται με μέθοδο που βασίζεται σε ενζυματική δράση
ΣΤΙΓΜΑΣΤΑΔΙΕΝΙΑ	Χημικές ενώσεις (στυρένια)	Ένδειξη παρουσίας ραφινέ ελαίων σε παρθένα ελαιόλαδα	Εντοπίζεται με ευαίσθητη μέθοδο ανίχνευσης εξευγενισμένων ελαίων σε παρθένο ελαιόλαδο
ΔΕCΝ42	Διαφορά θεωρητικής και πειραματικής περιεκτικότητας τριγλυκεριδίων, με ισοδύναμο αριθμό ατόμων άνθρακα 42	Ένδειξη παρουσίας σπορέλαιων	
K 232	Συντελεστές απορρόφησης υπεριώδους σε μήκος κύματος 232nm	Δείκτης αρχικών σταδίων οξείδωσης	Ανιχνεύεται με φασματομετρική μέθοδο ελέγχου

K270	Συντελεστής απορρόφησης υπεριώδους σε μήκος κύματος 27nm	Δείκτης προχωρημένου σταδίου οξείδωσης	Δεδομένου ότι ορισμένα ραφινέ σπορέλαια παρουσιάζουν υψηλές τιμές K270, η παράμετρος αυτή είναι δυνατόν να πληροφορεί και για πιθανή νοθεία με σπορέλαια ή και εξευγενισμένα ελαιόλαδα
ΔΚ	Μαθηματική σχέση υπολογισμού συντελεστών απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας		Δεδομένου ότι τα ραφινέ σπορέλαια έχουν υψηλές τιμές ΔΚ, η παράμετρος αυτή δίνει επιπλέον πληροφορίες για τυχόν νοθεία με σπορέλαια
ΜΥΡΙΣΤΙΚΟ, ΛΙΝΟΛΕΝΙΚΟ, ΑΡΑΧΙΔΙΚΟ, ΕΙΚΟΣΕΝΙΚΟ, ΒΕΧΕΝΙΚΟ, ΛΙΓΝΟΚΗΡΙΚΟ ΟΞΥ	Χημικές ενώσεις (λιπαρά οξέα)	Περιεκτικότητες μεγαλύτερες των ποσοστών των επιτρεπτών ορίων, υποδηλώνουν αντίστοιχα την παρουσία κάποιου σπορέλαιου	
Trans ΙΣΟΜΕΡΗ ΛΙΠΑΡΑ ΟΞΕΑ	Χημικές ενώσεις (λιπαρά οξέα)	Ένδειξη παρουσίας ραφινέ ελαίων σε παρθένα ελαιόλαδα	Επίσης ένδειξη δραστικών συνθηκών επεξεργασίας
ΧΟΛΗΣΤΕΡΟΛΗ	Χημικές ενώσεις (στερόλη)	Πιθανή ένδειξη παρουσίας ζωικού λίπους	
ΒΡΑΣΙΚΑΣΤΕΡΟΛΗ	Χημικές ενώσεις (στερόλη)	Πιθανή ένδειξη παρουσίας σπορέλαιου	Συνήθως κραμβελαιού
ΚΑΜΠΕΣΤΕΡΟΛΗ	Χημικές ενώσεις (στερόλη)	Πιθανή ένδειξη παρουσίας σπορέλαιων	
ΣΤΙΓΜΑΣΤΕΡΟΛΗ	Χημικές ενώσεις (στερόλη)	Πιθανή ένδειξη παρουσίας σπορέλαιων	

ΣΥΝΟΙΚΗ β-ΣΙΤΟΣΤΕΡΟΛΗ	Χημικές ενώσεις (στερόλη)	Πιθανή ένδειξη παρουσίας σπορέλαιων	Ορισμένα ελαιόλαδα και πυρηνέλαια παρουσιάζουν από την φύση τους αποκλίσεις από τα όρια του κανονισμού
δ7- ΣΤΙΓΜΑΣΤΕ-ΝΟΛΗ	Χημική ένωση (στερόλη)	Πιθανή ένδειξη παρουσίας σπορέλαιων	Ορισμένα ελαιόλαδα και πυρηνέλαια παρουσιάζουν από την φύση τους μικρές αποκλίσεις από τα όρια του κανονισμού
ΣΥΝΟΙΚΕΣ ΣΤΕΡΟΛΕΣ	Ποσότητα (mg στερολών σε 1 κιλό ελαίου)	Πιθανή ένδειξη παρουσίας σπορέλαιων ή και πυρηνελαιών	
ΕΡΥΘΡΟΙΔΙΟΛΗ ΚΑΙ ΟΥΒΑΓΛΗ	Χημικές ενώσεις (τριτερπενικές διακοόλες)	Πιθανή ένδειξη παρουσίας πυρηνελαιού	Ορισμένα ελαιόλαδα παρουσιάζουν αποκλίσεις από τα όρια του κανονισμού
ΑΛΟΓΩΝΩΜΕΝΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ	Χημικές ενώσεις (φρέον, τριγλωρο-αιθάνιο, τριγλωρο- αιθυλένιο, τετραχλωροαιθυλένιο)	Επιμόλυνση του ελαιολάδου με διάφορες τοξικές ουσίες	Η μόλυνση μπορεί να οφείλεται στο υπερχλωρωμένο νερό, σε δοχεία από τοξικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν για αποθήκευση ελαιολάδων, στη χρήση ακατάλληλων χημικών κατά τον καθορισμό ελαιουργικών μηχανημάτων κλπ.
ΑΛΚΥΛΕΣΤΕΡΕΣ		παρουσία αποσμημένου ελαιολάδου	

2.2.2 Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά

Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά αναφέρονται στη γεύση και το άρωμα και ανιχνεύονται από ειδικά εκπαιδευμένους γευσσιγνώστες. Τα χαρακτηριστικά αυτά (γεύση και άρωμα), σε συνδυασμό με το χρώμα του ελαιολάδου αποτελούν τις τρεις δειγματοληπτικές σταθερές που χρησιμοποιούνται διεθνώς για την αξιολόγηση και την ποιοτική κατάταξη του προϊόντος. Η ρευστότητα και η αρμονική - ισορροπημένη σχέση των χαρακτηριστικών του ελαιολάδου συμβάλλουν στην τελική αξιολόγησή του.

1. Το χρώμα

Ένας έμπειρος γευσσιγνώστης ανιχνεύει τα χαρακτηριστικά του λαδιού ξεκινώντας να παρατηρεί το χρώμα. Το χρώμα μπορεί να φανερώσει κατά προσέγγιση το βαθμό ωρίμανσης του ελαιοκάρπου πριν από τη συγκομιδή του, τον τρόπο εκθλίψεως, τον τρόπο παραλαβής του ελαιολάδου καθώς και άλλα.

Το χρώμα του ελαιολάδου μπορεί να ποικίλει από βαθύ πράσινο μέχρι χρυσαφί, με πολλές ενδιάμεσες και άλλες αποχρώσεις. Αυτό εξαρτάται από τις ουσίες που κυριαρχούν και οι οποίες οφείλονται εν πολλοίς στον ελαιοκάρπο από τον οποίο παράγεται το λάδι. Αν κυριαρχεί χλωροφύλλη, το χρώμα του λαδιού είναι πράσινο ή καλύτερα έχει αποχρώσεις του πράσινου χρώματος. Αν κυριαρχούν οι καροτίνες, οι αποχρώσεις είναι χρυσίζουσες.

Ο ελαιοκάρπος, που μαζεύεται γενικά στην αρχή της περιόδου συγκομιδής, δίνει πράσινο χρώμα, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων χλωροφύλλης που περιέχει. Αν μαζευτεί ώριμος, θα κυριαρχήσουν οι καροτίνες στο ελαιόλαδο. Και το πράσινο ελαιόλαδο και το χρυσίζον μπορεί να είναι πολύ καλής ποιότητας. Ένα θολό λάδι μπορεί να είναι πολύ φρέσκο και να μην έχει κατασταλάξει ακόμα.

2. Η γεύση, τα αρώματα

Η ανάδειξη αρωμάτων που θυμίζουν φρούτα ή έχουν οσμή ελαίου που μόλις βγήκε από το λιοτρίβι εκτιμούνται ιδιαίτερος και θεωρούνται αρετές. Όπως συμβαίνει και στο

κρασί, οι γευσιγνώστες προσπαθούν να ανιχνεύσουν οσμές που γίνονται ευχαρίστως δεκτές και που θυμίζουν άλλα προϊόντα (π.χ. φρούτα, όπως μήλο, ξηρούς καρπούς, κλπ.)

Η πικρίζουσα γεύση φανερώνει ελαιόλαδο που ο καρπός του μαζεύτηκε πριν ωριμάσει (άγουρος). Η πικρή γεύση εντείνεται κατά πολύ αν παραμείνουν φύλλα ελιάς μέσα στον ελαιόκαρπο και αλεστούν (πολτοποιηθούν) μαζί του. Η γεύση φρούτων φανερώνει ώριμο ελαιόκαρπο και ισορροπημένα χαρακτηριστικά. Είναι καθαρά θέμα εμπειρίας και γνώσης η διάκριση των γεύσεων του ελαιολάδου.

Οι δυσάρεστες οσμές αποτελούν σημαντικό μειονέκτημα του λαδιού. Τα προϊόντα με δυσάρεστη οσμή πρέπει γενικώς να αποφεύγονται. Τέτοιες οσμές (και γεύσεις) μπορεί να είναι η μούχλα, η χωματίλα κλπ. Η ευχάριστη οσμή και γεύση υποδηλώνουν ιδιαίτερα γνωρίσματα τα οποία είναι δυνατόν να οφείλονται στην περιοχή στην οποία καλλιεργούνται τα ελαιόδεντρα αλλά και στον τρόπο καλλιέργειας. Η γευσιγνωσία δείχνει ακόμα αν έχει συντηρηθεί σωστά το προϊόν και αν έχουν διατηρηθεί τα χαρακτηριστικά του. Γενικώς, το ελαιόλαδο που παράγεται με ήπιους τρόπους και σύγχρονη τεχνολογία χωρίς υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει εξαιρετικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα. (πηγή Κυριτσάκης Απόστολος καθηγητής Τ.Ε.Ι. Θεσσαλονίκη Έκδοση 2007 Το ελαιόλαδο)

3. Η οξύτητα

Ο βαθμός οξύτητας του ελαιολάδου υποδηλώνει την περιεκτικότητα του προϊόντος σε ελαϊκό οξύ. Γενικώς, βρώσιμο ελαιόλαδο θεωρείται, με βάση τις οδηγίες του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου, εκείνο που η οξύτητά του δεν ξεπερνά τους 3,3 βαθμούς (3,3%). Στις ελληνικές ελαιοπαραγωγικές περιοχές καλό λάδι θεωρείται εκείνο που η οξύτητά του δεν ξεπερνά το 0,5% σε περιεκτικότητα ελαϊκού οξέος (0,5 βαθμούς). Το ελαιόλαδο με αυξημένη οξύτητα κάνει 'αισθητή' την παρουσία του στη στοματική κοιλότητα, προσδίδει μιαν ιδιαίτερη 'τσουχτερή' επίγευση και το κάνει να μην είναι τόσο ευχάριστο. Ο τρόπος συγκομιδής, αποθήκευσης και έκθλιψης μπορεί να επηρεάσει το βαθμό οξύτητας. Οι παραγωγοί βιολογικού ελαίου τείνουν να καθιερώσουν τη μεταφορά στο ελαιοτριβείο όχι με σακιά αλλά με κιβώτια, όπου δεν πιέζεται και δεν τραυματίζεται ο καρπός. Επίσης, οι παραγωγοί αγνού παρθένου ελαιολάδου φροντίζουν να μην

αποθηκεύουν πάνω από μια-δύο μέρες τον ελαιόκαρπο για να αποφύγουν υποβάθμιση του προϊόντος. (πηγή Κυριτσάκης Απόστολος καθηγητής Τ.Ε.Ι. Θεσσαλονίκη Έκδοση 2007 το ελαιόλαδο)

4. Τάγγισμα ή Οξείδωση

Η οξείδωση (τάγγιση) μπορεί να προκαλέσει σημαντική ζημιά στο ελαιόλαδο. Οι συνθήκες αποθήκευσής του (φως, οξυγόνο κλπ.) υποβοηθούν την οξείδωση. Για το γευσιγνώστη είναι πολύ εύκολο να ανιχνευτεί, ακόμη και χωρίς εργαστηριακή εξέταση, αφού αφήνει μια ιδιότυπη δυσάρεστη (έως και πολύ ενοχλητική, αναλόγως με το βαθμό της οξείδωσης) γεύση. Σε γενικές γραμμές η οξείδωση μπορεί να αποτελέσει αδιάφευστο μάρτυρα των διαφόρων αλλοιώσεων που έχει υποστεί ο ελαιόκαρπος και το ελαιόλαδο. (πηγή Κυριτσάκης Απόστολος καθηγητής Τ.Ε.Ι. Θεσσαλονίκη Έκδοση 2007 το ελαιόλαδο)

2.3 Είδη ελαιολάδου

Το ελαιόλαδο είναι το έλαιο που λαμβάνεται αποκλειστικά από τον καρπό της ελιάς (*Olea europaea* L.), με εξαίρεση τα έλαια που λαμβάνονται με διαλύτες ή με μετεστεροποίηση και όλων των μειγμάτων με έλαια άλλου είδους. Θα διατίθεται στο εμπόριο σύμφωνα με τις ακόλουθες ονομασίες και τους ορισμούς: παρθένα ελαιόλαδα είναι τα έλαια που λαμβάνονται από τον καρπό της ελιάς μόνο με μηχανικές μεθόδους ή



με άλλες φυσικές μεθόδους υπό συνθήκες, ιδίως θερμικές, 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

Εικόνα 12 ΕΙΔΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

(Πηγή [http:// olive oil .homedns org. productions](http://oliveoil.homedns.org productions)).

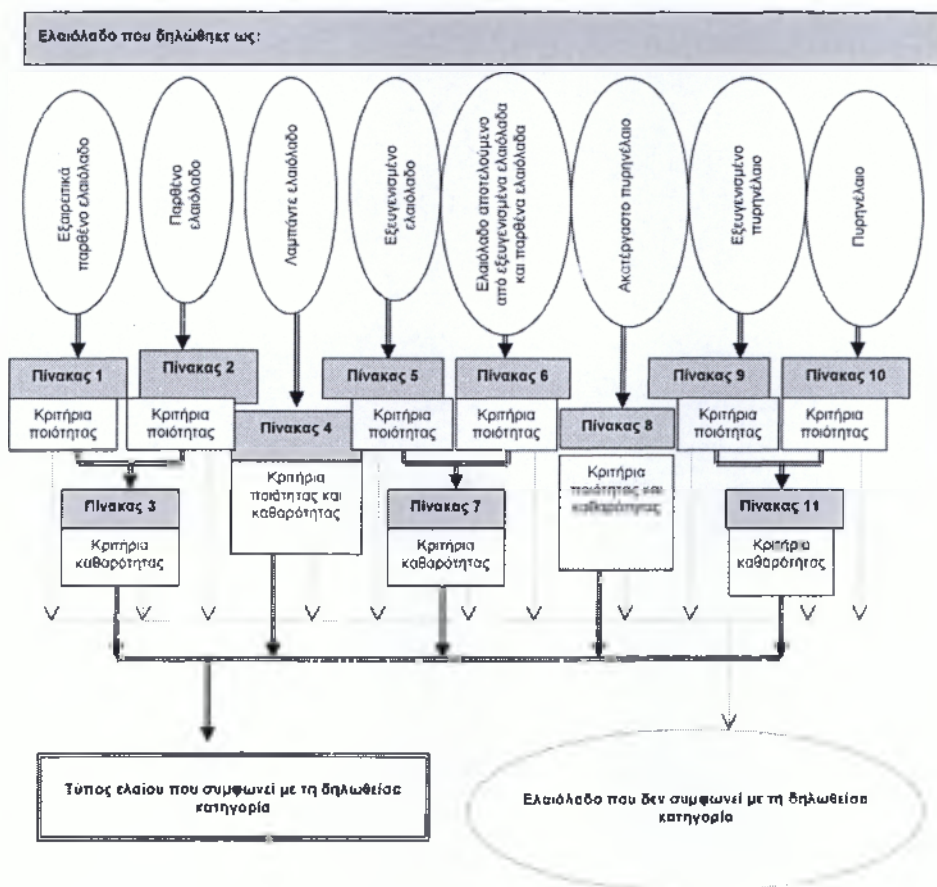
Εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο: Πρόκειται για το καλύτερο σε ποιότητα λάδι. Έχει εξαιρετικό χρώμα, άρωμα και γεύση, ενώ η οξύτητά του δεν ξεπερνά το 1%.

1. **Έξτρα παρθένο ελαιόλαδο:** παρθένο ελαιόλαδο το οποίο έχει ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, που δεν υπερβαίνει τα 0,8 γραμμάρια ανά 100 γραμμάρια και τα άλλα χαρακτηριστικά του αντιστοιχούν σε εκείνα που ορίζονται για την κατηγορία αυτή σε αυτό το πρότυπο
2. **Παρθένο ελαιόλαδο:** παρθένο ελαιόλαδο το οποίο έχει ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, που δεν υπερβαίνει τα 2 γραμμάρια ανά 100 γραμμάρια και τα άλλα χαρακτηριστικά του αντιστοιχούν σε εκείνα που ορίζονται για την κατηγορία αυτή σε αυτό το πρότυπο.
3. **Παρθένο ελαιόλαδο ακατάλληλο για κατανάλωση** ως έχει, έχει οριστεί μειονεκτικό παρθένο ελαιόλαδο, είναι το παρθένο ελαιόλαδο το οποίο έχει ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, μεγαλύτερη από 3,3 γραμμάρια ανά 100 γραμμάρια ή / και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και τα άλλα χαρακτηριστικά του που αντιστοιχούν σε εκείνα που ορίζονται για την κατηγορία αυτή σε αυτό το πρότυπο. Προορίζεται για ραφινάρισμα ή για τεχνική χρήση.
4. **Εξευγενισμένο ελαιόλαδο** είναι το ελαιόλαδο που λαμβάνεται από παρθένα ελαιόλαδα με τη βελτίωση των μεθόδων οι οποίες δεν οδηγούν σε αλλαγές στην αρχική γλυκεριδικούς structure. Έχει ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, που δεν υπερβαίνει τα 0,3 γραμμάρια ανά 100 γραμμάρια και τα άλλα του χαρακτηριστικά αντιστοιχούν σε εκείνα που ορίζονται για την κατηγορία αυτή σε αυτό το πρότυπο.
5. **Το ελαιόλαδο είναι το έλαιο που** αποτελείται από μείγμα εξευγενισμένου ελαιολάδου και παρθένου ελαιολάδου, είναι κατάλληλο για κατανάλωση ως έχει. Έχει ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, που δεν υπερβαίνει το 1 γραμμάριο ανά 100 γραμμάρια και τα άλλα χαρακτηριστικά του αντιστοιχούν σε εκείνα που ορίζονται για την κατηγορία αυτή σε αυτό το standard.
6. **Πυρηνέλαιο** είναι το έλαιο που παράγεται από επεξεργασία των ελαιοπυρήνων με διαλύτες ή άλλες φυσικές επεξεργασίες, εξαιρουμένων των ελαίων που

λαμβάνονται με εστεροποίηση εκ νέου και οποιουδήποτε μείγματος με έλαια άλλης φύσης. Θα διατίθεται στο εμπόριο σύμφωνα με τις ακόλουθες ονομασίες και τους ορισμούς:

7. **Ακατέργαστο πυρηνέλαιο** είναι το πυρηνέλαιο του οποίου τα χαρακτηριστικά αντιστοιχούν σε εκείνα που ορίζονται για την κατηγορία αυτή σε αυτό το πρότυπο. Προορίζεται για εξευγενισμό για χρήση για ανθρώπινη κατανάλωση, ή πρόκειται για τεχνική χρήση.
8. **Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο** είναι το λάδι που παράγεται από ακατέργαστο πυρηνελαιίου με τη βελτίωση των μεθόδων οι οποίες δεν οδηγούν σε αλλαγές στην αρχική δομή γλυκεριδικούς. Έχει ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, που δεν υπερβαίνει τα 0,3 γραμμάρια ανά 100 γραμμάρια και τα άλλα χαρακτηριστικά του αντιστοιχούν σε εκείνα που ορίζονται για την κατηγορία αυτή σε αυτό το standard.
9. **Πυρηνέλαιο** είναι το έλαιο που περιέχει το μείγμα εξευγενισμένου πυρηνελαιίου και παρθένου ελαιολάδου κατάλληλου για κατανάλωση ως έχουν. Έχει ελεύθερη οξύτητα δεν υπερβαίνει το 1 γραμμάριο ανά 100 γραμμάρια και τα άλλα χαρακτηριστικά του αντιστοιχούν σε εκείνα που ορίζονται για την κατηγορία αυτή σε αυτό το standard. Σε καμία περίπτωση αυτό το μείγμα δε μπορεί να ονομαστεί το ελαιόλαδο.
10. **Ραφινρισμένο ελαιόλαδο:** Πρόκειται για ένα σχεδόν άγευστο λάδι με οξύτητα έως 0,3%.
11. **Αγουρέλαιο:** Το αγουρέλαιο είναι το πρώτο λάδι της ελιάς, που με κόπο και αγώνα συλλέγεται για να φτάσει σε εμάς, αφού παράγεται σε περιορισμένη ποσότητα. Στα μέσα με τέλη του Οκτώβρη, ανάλογα με τις καιρικές συνθήκες της περιοχής και της χρονιάς, οι πιο φρέσκοι και γερές ελιές, άγουρες και πράσινες, που δεν έχουν ζαρώσει, αλλά ούτε έχουν χτυπηθεί για να πέσουν από το δέντρο, συλλέγονται για να δώσουν τον χυμό τους, ο οποίος αμέσως αναλύεται για να επιβεβαιωθούν και τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά. Αυτό όμως δεν σημαίνει ότι όλα τα πρώτα λάδια είναι και αγουρέλαια. Το λάδι του πρώτου, άγουρου καρπού,

της πρώτης σοδειάς είναι ξεχωριστό και μάλιστα, σύμφωνα με το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου, τα βασικά οργανοληπτικά κριτήρια αξιολόγησής του επικεντρώνονται σε τρία κύρια χαρακτηριστικά του: Στο φρουτώδες, το πικρό και το πικάντικο. Με λίγα λόγια πρόκειται για ένα λάδι με έντονη γεύση ελιάς και άρωμα, που το κάνουν μοναδικό και ξεχωριστό.



Σχήμα 1. ΕΙΔΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

<http://www.irisoliveoil.gr/el/content/4-oil-history>

2.3.1. Εξαιρετικά Παρθένο Ελαιόλαδο

Το 1992 η Ευρωπαϊκή Ένωση θέσπισε ένα σύστημα το οποίο προβλέπει ορισμένες

προϋποθέσεις κάτω από τις οποίες ένα ελαιόλαδο παράχθηκε, επεξεργάστηκε και προετοιμάστηκε σε μια συγκεκριμένη περιοχή ώστε να δικαιούται την ένδειξη



Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης (ΠΟΠ), ή την ένδειξη Προστατευόμενη Γεωγραφική Ένδειξη (ΠΓΕ) όταν ένα ελαιόλαδο σε ένα τουλάχιστον από τα στάδια της παραγωγής, επεξεργασίας ή προετοιμασίας του έγινε στην

συγκεκριμένη γεωγραφική περιοχή.

Εικόνα 13 ΕΙΔΗ ΕΞΑΙΡΕΤΙΚΑ ΠΑΡΘΕΝΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

(πηγή <http://www.irisoliveoil.gr/el/content/4-oil-history>)

Οι παραπάνω ενδείξεις (ΠΟΠ) και (ΠΓΕ) προάγουν και προστατεύουν τα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα ορισμένων περιοχών της Ελλάδος (και άλλων Ευρωπαϊκών χωρών που παράγουν ελαιόλαδο) οι οποίες αναγνωρίζονται σε Ευρωπαϊκό επίπεδο (έμμεσα και παγκόσμιο με τις συμφωνίες που υπογράφει η Ευρωπαϊκή Ένωση με τρίτες χώρες) και αναγράφονται στις συσκευασίες των αντίστοιχων προϊόντων – όπως και κάποιες άλλες όπως π.χ. Βιολογικό ελαιόλαδο (εφ' όσον παράχθηκε από ελιές που καλλιεργούνταν για τουλάχιστον τέσσερα χρόνια μόνο με βιολογικές μεθόδους).

Ειδικότερα για την χώρα μας έχουν αναγνωριστεί τα εξής εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα με την ένδειξη Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης (ΠΟΠ): Άγιος Ματθαίος Κερκύρας, Αποκορώνας Χανίων Κρήτης, Αρχάνες Ηρακλείου Κρήτης, Βιάννος Ηρακλείου Κρήτης, Βόρειος Μυλοπόταμος Ρεθύμνης Κρήτης, Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο Θράψανο, Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο Τροιζηνία, Καλαμάτα, Κολυμβάρι Χανίων Κρήτης, Κρανίδι Αργολίδας, Κροκεές Λακωνίας, Λυκουργείο Ασκληπιείου, Πεζά Ηρακλείου Κρήτης, Πέτρινα Λακωνίας, Σητεία Λασιθίου Κρήτης και Φοινίκι Λακωνίας. Έχουν επίσης αναγνωριστεί τα εξής εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα με την ένδειξη Προστατευόμενη Γεωγραφική ένδειξη (ΠΓΕ): Ζάκυνθος, Θάσος, Λέσβος, Κεφαλονιά, Λακωνία, Ολυμπία, Πρέβεζα, Ρόδος, Σάμος και Χανιά Κρήτης. <http://www.casss.gr/PressCenter/Articles/2459.aspx>

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

Κατηγορία ελαιολάδου	Μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAME) και αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων(FAEE)	Οξύτητα(%)	Αριθμός υπεροξειδίων mEq/l2/g	Κηροί mg/kg	2-μονοπάλμιτικό γλυκερίλιο(%)	Στηγματοδένια mg/kg	Διαφορά ECN42 HPLC και θεωρητικός υπολογισμός	K232	K270	ΔΚ	Οργανοληπτική αξιολόγηση. Μέση τιμή ελαττωμάτων (Md)	Οργανοληπτική αξιολόγηση Μέση τιμή φρουκτώδεις (MF)
Εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο	Σ FAME+FAEE ≤75mg/kg ή FAME+FAEE≤150 mg/kg και (FAEE/FAME) ≤1,5	≤0,8	≤20	≤250	≤0,9 εάν % ολικό παλμιτικό οξύ≤14% ≤1,0 εάν % ολικό παλμιτικό οξύ>14%	≤0,10	≤0,2	≤2,50	≤0,22	≤0,01	Md=0	MF>0
Παρθένο ελαιόλαδο	-	≤2,0	≤20	≤250	≤0,9 εάν % ολικό παλμιτικό οξύ≤14% ≤1,0 εάν % ολικό παλμιτικό οξύ >14%	≤0,10	≤0,2	≤2,60	≤0,25	≤0,01	Md≤3,5	MF>0
Ελαιόλαδο λαμπάντε	-	>2,0	-	≤300	≤0,9 εάν% ολικό παλμιτικό οξύ ≤14 ≤1,1 εάν το ολικό παλμιτικό οξύ >14%	≤0,3	≤0,3	-	-	≤0,16	Md>3,5	-
Εξευγενισμένο ελαιόλαδο	-	≤0,3	≤5	≤350	≤0,9 εάν% ολικό παλμιτικό οξύ ≤14 ≤1,1 εάν το ολικό παλμιτικό οξύ >14%	-	≤0,3	-	≤1,10	≤0,15	-	-
Συνθετο ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξευγενισμένα και παρθένα ελαιόλαδα	-	≤1,0	≤15	≤350	≤0,9 εάν% ολικό παλμιτικό οξύ ≤14 ≤1,1 εάν το ολικό παλμιτικό οξύ >14%	-	≤0,3	-	≤0,90	≤0,15	-	-
Ακατέργαστο ελαιόλαδο	-	-	-	>350	≤1,4	-	≤0,6	-	-	-	-	-
Εξευγενισμένο πυρηνέλιο	-	≤0,3	≤5	>350	≤1,4	-	≤0,5	-	≤2,00	≤0,20	-	-
Πυρηνέλιο	-	≤1,0	≤15	>350	≤1,2	-	≤0,5	-	≥1,70	≤0,18	-	-

(ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΕΟΚ αρ. 2568/91 ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ)

Περιεκτικότητα σε οξέα

Σύνθεση των στερολών

Κατηγορία	Μυριστικά %	Λινολενικά(%)	Αραχιδιανά(%)	Εισοσθενικά(%)	Βεχενικά (%)	Λινολενικά(%)	Άθροισμα των ισομερών του trans-ελαϊκού οξέος	Άθροισμα των ισομερών του trans-λινολεϊκού ή λινολενικού οξέος(%)	Χοληστερόλη(%)	Βρασικαστερόλη(%)	Καμπεστερόλη(%)	Στημμοστερόλη(%)	Β-Σιτοστερόλη(%)	6-7-Στηνμαστενόλη(%)	Ολικές στερόλες(mg/kg)	Ευρωβοδιόλη και ουβαόλη (%) (**)
Εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο	≤0,05	≤1,0	≤0,6	≤0,4	≤0,2	≤0,2	≤0,05	≤0,05	≤0,5	≤0,1	≤4,0	≤Καμπ.	≥93,0	≤0,5	≥1000	≤4,5
Παρθένο ελαιόλαδο	≤0,05	≤1,0	≤0,6	≤0,4	≤0,2	≤0,2	≤0,05	≤0,05	≤0,5	≤0,1	≤4,0	<Καμπ.	≥93,0	≤0,5	≥1000	≤4,5
Ελαιόλαδο λαμπάντε	≤0,05	≤1,0	≤0,6	≤0,4	≤0,2	≤0,2	≤0,10	≤0,10	≤0,5	≤0,1	≤4,0	-	≥93,0	≤0,5	≥1000	≤4,5
Εξευγενισμένο ελαιόλαδο	≤0,05	≤1,0	≤0,6	≤0,4	≤0,2	≤0,2	≤0,20	≤0,30	≤0,5	≤0,1	≤4,0	<Καμπ.	≥93,0	≤0,5	≥1000	≤4,5
Συνθετό ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξευγενισμένα και παρθένα ελαιόλαδα	≤0,05	≤1,0	≤0,6	≤0,4	≤0,2	≤0,2	≤0,20	≤0,30	≤0,5	≤0,1	≤4,0	<Καμπ.	≥93,0	≤0,5	≥1000	≤4,5
Ακατέργαστο πυρηνέλαιο	≤0,05	≤1,0	≤0,6	≤0,4	≤0,3	≤0,2	≤0,20	≤0,10	≤0,5	≤0,2	≤4,0	-	≥93,0	≤0,5	≥2500	>4,5
Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο	≤0,05	≤1,0	≤0,6	≤0,4	≤0,3	≤0,2	≤0,40	≤0,35	≤0,5	≤0,2	≤4,0	<Καμπ.	≥93,0	≤0,5	≥1800	>4,5
Πυρηνέλαιο	≤0,05	≤1,0	≤0,6	≤0,4	≤0,3	≤0,2	≤0,40	≤0,35	≤0,5	≤0,2	≤4,0	<Καμπ.	≥93,0	≤0,5	≥1600	>4,5

(ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΕΟΚ αρ. 2568/91 ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ)

3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ- ΝΟΘΕΙΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

3.1 Γενικές πληροφορίες

Το ελαιόλαδο λόγω των χαρακτηριστικών του έχει κυριαρχήσει, κυρίως στις ελαιοπαραγωγικές χώρες, παρά το σκληρό ανταγωνισμό που δέχεται από άλλα φυτικά λάδια (σπορέλαια) τα οποία προσφέρονται σε χαμηλότερες τιμές.

Δυστυχώς εκτός από τον ανταγωνισμό των σπορέλαιων, το ελαιόλαδο έχει να αντιμετωπίσει και μια οργανωμένη νοθεία κυρίως κατά το στάδιο της διακίνησης. Λόγω της ομοιότητας του ελαιόλαδου σε γενικά χαρακτηριστικά με άλλα φυτικά λάδια είναι δυνατόν να υπάρξει νοθεία χωρίς αυτή να γίνει αντιληπτή από τον καταναλωτή. Ακόμα και ιδιαίτερα μικρές ποσότητες ξένων λαδιών είναι δύσκολο να γίνουν αντιληπτές από εξειδικευμένα άτομα.

Η νοθεία του ελαιόλαδου δεν είναι φαινόμενο των τελευταίων ετών, γινόταν και κατά το παρελθόν. Από τα πιο γνωστά λάδια τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί για την νοθεία του ελαιόλαδου είναι: το πυρηνέλαιο, το καλαμποκέλαιο, το φυσικέλαιο, το σησαμέλαιο, το ηλιέλαιο, το σογιέλαιο, και το λάδι της παπαρούνας. Εκτός από αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς, σε μικρές όμως ποσότητες το ρετσινόλαδο, το χοιρινό λίπος (λαρδί) καθώς και άλλα ζωικά λίπη. Σε ορισμένα κράτη έχει διαπιστωθεί νοθεία και με εστεροποιημένα ελαιόλαδα, δηλαδή με λάδια τα οποία προέρχονται από εστεροποίηση της γλυκερίνης με λιπαρά οξέα.

Ο πιο σίγουρος και ίσως ο μοναδικός τρόπος για να διαπιστωθεί η νοθεία του ελαιόλαδου είναι οι χημικές αναλύσεις . Σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και ποτών του 1987/άρθρο 3, νοθεία θεωρείται η παρουσία ξένων προσμίξεων που δεν μπορούν να δικαιολογηθούν από τη φυσική τους κατάσταση ή από την επεξεργασία τους με οποιοδήποτε τρόπο και τα τρόφιμα όπου βρίσκονται αυτές οι προσμίξεις, αποκλείονται από την κατανάλωση.

Η νοθεία του λαδιού έχει καθαρά εμπορικές αιτίες και αποσκοπεί στην αντικατάσταση του πιο ακριβού και ποιοτικά ανώτερου προϊόντος με ένα χαμηλής ποιότητας και φτηνότερο. Στόχος της νοθείας λοιπόν είναι κατά κύριο λόγο το πιο ακριβό λάδι: το

εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο. Το οποίο νοθεύεται αναμιγνύοντας το με λάδια κατώτερης ποιότητας και τιμής . Πιο συγκεκριμένα με:

-Ραφινρισμένο ελαιόλαδο λαμπάντε (λαμ-πάν-τε).

-Πυρηνέλαιο

-Σπορέλαιο-

-Λάδι τεχνικής εστεροποίησης.

Πολλές φορές ένας έμπειρος δοκιμαστής είναι σε θέση να υποψιαστεί την ύπαρξη της νοθείας και να ζητήσει περαιτέρω εξετάσεις. Οι μέθοδοι ελέγχου για την εξακρίβωση της νοθείας είναι λίγο πολύ αυτές που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό και την ταξινόμηση των διαφόρων τυπολογιών του λαδιού. Το ελαιόλαδο είναι ένα λάδι υψηλών απαιτήσεων και αυτό οφείλεται στην γεύση στο άρωμα και στην βιολογική του σημασία. Σε σύγκριση με τα κοινά φυτικά έλαια, το κόστος του ελαιολάδου είναι υψηλότερο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, το ελαιόλαδο να νοθεύεται με άλλα φθηνότερα λάδια με σκοπό το κέρδος. Αρκετά ελαιόλαδα κυκλοφορούν στην αγορά με διάφορες τιμές κόστους, Υπάρχει βέβαια και η πιθανότητα της νοθείας καλής ποιότητας ελαιολάδου με ελαιόλαδο χαμηλότερης ποιότητας για οικονομικούς λόγους. Ο έλεγχος της νοθείας του ελαιολάδου είναι πολλές φορές πολύπλοκος γι' αυτό και μια σειρά ελέγχων χρησιμοποιούνται για να αποδείξουν την αυθεντικότητα του ελαιολάδου και το είδος της νοθείας. Μέσα σε αυτούς τους ελέγχους συμπεριλαμβάνεται και ο προσδιορισμός των ελεύθερων λιπαρών οξέων, του αριθμού υπεροξειδίων, η σύνθεση των λιπαρών οξέων, η σύνθεση των στερολών, η σύνθεση των τριγλυκεριδίων και ο αριθμός σαπωνοποίησης. Τα αποτελέσματα των ελέγχων ελέγχονται από τον Ε.Φ.Ε.Τ για την εύρεση τυχόν σφαλμάτων και παραπτώματων, κάθε έλεγχος νοθείας του ελαιολάδου παρέχει πληροφορίες για την ποιότητα του ελαιόλαδου και το είδος της νοθείας. Η εικόνα ενός ελαιολάδου προκύπτει με σαφήνεια και ακρίβεια με εργαστηριακές έρευνες (χρησιμοποιώντας την φασματοφωτομετρία υπεριώδους ακτινοβολίας , μετρώντας τον δείκτη διάθλασης, το ειδικό βάρος, τον αριθμό ιωδίου καθώς και μερικές χρωστικές αντιδράσεις, κ.ά.) από τις οποίες είναι εύκολο να εντοπιστούν τα λάδια που έχουν αναμιχθεί. Η ΕΕ έχει θεσπίσει μια σειρά μεθόδων αναλύσεων τις οποίες ενημερώνει ταχτικά, με βάση την πείρα και τις

επιστημονικές έρευνες, που πρέπει να εφαρμόζουν τα χημεία κατά την αναζήτηση των χαρακτηριστικών ενός ελαιολάδου.



Εικόνα 14 ΝΟΘΕΙΑ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

(Πηγή: <http://www.haniotika-nea.gr/79269->

Νοθείες%20και%20με%20τον...%20νόμο%20.html)

3.2 Λιπαρές ύλες που χρησιμοποιούνται για την νοθεία

α) Πυρηνέλαιο

Το πυρηνέλαιο μετά το ραφινάρισμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λάδι φαγητού. Η ανάμειξη του με παρθένο ελαιόλαδο, δεν επιτρέπεται σε πολλές ελαιοπαραγωγικές χώρες και αν τυχόν γίνει, θεωρείται νοθεία και διώκεται από τον νόμο. Το πυρηνέλαιο παρότι είναι λάδι κατά κύριο λόγο του μεσοκαρπίου της ελιάς μοιάζει περισσότερο με το σπορέλαιο γιατί εκχυλίζεται με τους ίδιους διαλύτες από τον ελαιοπυρήνα των ελαιούχων σπόρων.

β) Ορυκτέλαιο

Το ορυκτέλαιο μπορεί να αναμιχθεί με το ελαιόλαδο και να αποτελέσει μέσο νοθείας του. Οι διάφοροι τύποι ορυκτελαίου είναι το παραφινέλαιο, τα λάδια αυτοκινήτου και γενικά των μηχανών εσωτερικής καύσης κ.τ.λ. Αυτά τα ορυκτέλαια δεν σαπωνοποιούνται με διαλύματα αλκαλίων και μεταφέρονται στα ασαπωνοποίητα συστατικά. Επί της συμπεριφοράς αυτής βασίζεται ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός τους. Η ποιοτική ανίχνευση του ορυκτελαίου γίνεται με

διάλυμα ΚΟΗ σε νερό και οινόπνευμα 96ο (4% νερό κατ' όγκο) με τη σαπωνοποίηση του διαλύματος και την εμφάνιση έντονου θολώματος στο δείγμα.

γ) Σπορέλαια

Το ελαιόλαδο μπορεί να νοθευτεί με διάφορα σπορέλαια όπως σησαμέλαιο, βαμβακέλαιο, καλαμποκέλαιο, φουντουκέλαιο και άλλα.

δ) Ιχθυέλαια

Περιέχουν σε αυξημένα ποσοστά, πολυακόρεστα λιπαρά οξέα με δύο, τρεις ή καιπερισσότερους δεσμούς. Τα οξέα αυτά σχηματίζονται με το βρώμιο, βρωμιοπαράγωγα, τα οποία καθιζάνουν και είναι μακροσκοπικά ορατά.

ε) Προσμίξεις με έλαια ξένων χωρών

Μπορεί οι προσμίξεις να είναι νόμιμες, όταν όμως στις ετικέτες δε γίνεται η αναγραφή, τότε η ενέργεια αυτή αποτελεί νοθεία του ελαιολάδου, με στόχο την εξαπάτηση του καταναλωτή και την αισχροκέρδεια από τις επιχειρήσεις.

(Πηγή: <http://www.elies-ladikalamatiano.gr/olive/taxinomesekaisustasetouladiou/classification.html>)

3.3 Έλεγχος Νοθείας Ελαιολάδου

Ο μοναδικός τρόπος για να διαπιστωθεί η νοθεία του ελαιολάδου είναι η χημική ανάλυση του. Στο παρελθόν για τον έλεγχο της γνησιότητας του ελαιολάδου χρησιμοποιούνταν τα κλασικά κριτήρια (προσδιορισμός φυσικών και χημικών σταθερών) σε συνδυασμό με τη μέτρηση της απορρόφησης στο υπεριώδες φώς (για τον υπολογισμό των ειδικών συντελεστών κανονικότητας του ελαιολάδου στα όρια 270 και 232) και με την εφαρμογή ορισμένων άλλων μεθόδων,

Αυτές οι τεχνικές έχουν μελετηθεί από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου και αποτέλεσαν τη βάση για τις προτεινόμενες σύγχρονες τεχνικές και μεθόδους που έχουν καθιερωθεί τόσο από το Διεθνές συμβούλιο Ελαιολάδου όσο και από την Ευρωπαϊκή Ένωση για τον έλεγχο της νοθείας του ελαιολάδου.

- ✓ Η ανάλυση των ασαπωνοποιήτων συστατικών του ελαιολάδου (δηλαδή η διερεύνηση της σύστασης του κλάσματος των στερολών, των τοκοφερολών, των τριτερπενικών αλκοολών (κ.α.) είναι πολύ χρήσιμη διότι αναδεικνύει τις διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των φυτικών ελαίων.
(Πηγή:<http://eureka.lib.teithe.gr:8080/bitstream/handle/10184/1598/Mavridis%20A%20%5Bmain%5D.pdf?sequence=5>)

Στη συνέχεια γίνεται περιγραφή των βασικότερων μεθόδων ελέγχου νοθείας του ελαιολάδου οι οποίες αποτελούν επίσημες μεθόδους του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου (Δ.Σ.Ε. και της Ευρωπαϊκής Ένωσης Ε.Ε.)

Δοκιμή ανίχνευσης τσαγιελαίου

Η μέθοδος βασίζεται στο σχηματισμό κόκκινου προϊόντος όταν στο διάλυμα ελαιολάδουσε χλωροφόρμιο, προστεθεί μίγμα οξικού ανυδρίτη - θεικού οξέος. Βασίζεται στην αρχική μέθοδο του Fitelson όπως τροποποιήθηκε από τους Lieberman-Burchard.
(Πηγή:<http://eureka.lib.teithe.gr:8080/bitstream/handle/10184/1598/Mavridis%20A%20%5Bmain%5D.pdf?sequence=5>)

Δοκιμή ανίχνευσης σπορελαίων με τη δοκιμή Bellier

Με τη δοκιμή αυτή ανιχνεύονται γενικά όλα τα σπορέλαια στο ελαιόλαδο. Το αντιδραστήριο Bellier αποτελείται από κορεσμένο εν ψυχρώ διάλυμα ρεζορκίνης σε βενζένιο. Η ανατάραξη του μείγματος πραγματοποιείται με αντιδραστήριο Bellier και με πυκνό νιτρικό οξύ). Η διάρκεια ανάμειξης του μείγματος είναι 15 sec.

Αν κατά τη διάρκεια ή πριν το τέλος της ανατάραξης εμφανιστεί ιώδες ή ερυθροιώδες χρώμα τότε στο ελαιόλαδο υπάρχει σπορέλαιο. Αν το χρώμα εμφανιστεί αργότερα, ο χρωματισμός αυτός δεν λαμβάνεται υπόψη.

(Πηγή:<http://eureka.lib.teithe.gr:8080/bitstream/handle/10184/1598/Mavridis%20A%20%5Bmain%5D.pdf?sequence=5>)

Δείκτης Vizern - Gullot

Ο προσδιορισμός του δείκτη Vizern-Guillot έχει προταθεί από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου για τον έλεγχο της νοθείας του παρθένου και του εξευγενισμένου ελαιολάδου με ημιξηραινόμενα έλαια, δηλαδή με έλαια των οποίων ο αριθμός ιωδίου κυμαίνεται από 100 έως 150. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα περισσότερα σπορέλαια.

Η μέθοδος βασίζεται στην αντίδραση των ημιξηραιομένων ελαίων με το βρώμιο που οδηγεί στο σχηματισμό ιζήματος στους 0° C. Αν στο δείγμα υπάρχει ημιξηραινόμενο έλαιο σχηματίζεται ένα θρομβωμένο ίζημα του οποίου η ποσότητα εξαρτάται από το ποσοστό της νοθείας και την φύση του ελαίου που έχει χρησιμοποιηθεί για την νοθεία. Σε περίπτωση που το μίγμα παραμείνει διαυγές το ελαιόλαδο δεν είναι νοθευμένο.

(Πηγή:<http://eureka.lib.teithe.gr:8080/bitstream/handle/10184/1598/Mavridis%20A%20%5Bmain%5D.pdf?sequence=5>)

Προσδιορισμός στερολών

Στα έλαια απαντούν διάφορες στερόλες, όπως η καμπεστερόλη, η εργοστερόλη, η στιγμαστερόλη, η β-σιτοστερόλη και άλλες. Τα παρθένα ελαιόλαδα είναι κατά κανόνα πλούσια σε β-σιτοστερόλη. Τα επίπεδα της στερόλης αυτής στα εξευγενισμένα ελαιόλαδα είναι χαμηλότερα γιατί κατά τον εξευγενισμό και κυρίως στα στάδια της εξουδετέρωσης και του αποχρωματισμού καταστρέφεται μέρος των στερολών, ενώ στο στάδιο της απόσμησης ένα άλλο μέρος συναποσπάει με τα δύσοσμα πτητικά συστατικά. Το Συμβούλιο Ελαιολάδου (1995) πρότείνει τον προσδιορισμό των επί μέρους στερολών για τον έλεγχο της νοθείας (Πηγή: Κυριτσάκης Απόστολος καθηγητής Τ.Ε.Ι. Θεσσαλονίκη Έκδοση 2007 Το ελαιόλαδο)

Για τον προσδιορισμό των στερολών, το κλάσμα των ασαπωνοποίητων συστατικών του ελαιολάδου διέρχεται αρχικά μέσω αλουμίνας για την απομάκρυνση των ελεύθερων λιπαρών οξέων. Στη συνέχεια απομονώνεται το κλάσμα των στερολών με διαχωρισμό επάνω σε πλάκες TLC επιστρωμένες με μίγμα στερεής φάσης Silica Gel G, και οι στερόλες μετατρέπονται σε τρι-μεθυλο- σιλυλαιθερικά παράγωγα (TMS) τα οποία διαχωρίζονται αεριοχρωματογραφικά

Ο Πίνακας 3.1 δίνει τις διάφορες στερόλες που έχουν βρεθεί στο ελαιόλαδο και ο Πίνακας 3.2 τα ελάχιστα όρια για τα επίπεδα των ολικών στερολών στις διάφορες κατηγορίες ελαιολάδου και πυρηνελαίου.

Πίνακας 3.1 Στερόλες που έχουν ταυτοποιηθεί στο ελαιόλαδο.

Είδος στερόλης	Περιεκτικότητα (%)
Χοληστερόλη	$\leq 0,5$
Βρασικαστερόλη	$\leq 0,1$
Καμπεστερόλη	$\leq 4,0$
Στιγμαστερόλη	< Καμπεστερόλης εδώδιμου ελαιολάδου
7-Στιγμαστερόλη+	$\leq 0,5$
β-Σιτοστερόλη+ 5-Αβεναστερόλη+ 5,23-Στιγμασταδιενόλη+ Χοληστερόλη+Σιτοστανόλη+ 5,24-Στιγμασταδιενόλη	$\geq 93,0$

(Κυριτσάκης, 2007)

Πίνακας 3.2. Όρια για τα επίπεδα των ολικών στερολών στις διάφορες κατηγορίες ελαιολάδου και πυρηνέλαιου.

Κατηγορία ελαίου	Όρια (mg/100g)
Παρθένο ελαιόλαδο	≥ 100
Εξευγενισμένο ελαιόλαδο	≥ 100
Ελαιόλαδο	≥ 100
Ακατέργαστο πυρηνέλαιο	≥ 250
Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο	≥ 180
Πυρηνέλαιο	≥ 160 (#εν συνυπολογίζονται και οι τριτερπενικές διαλκοόλες ευθροδιόλη, ουβαόλη)

(Κυριτσάκης, 2007)

Προσδιορισμός σκουαλενίου

Η νοθεία του ελαιολάδου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της περιεκτικότητας του σκουαλενίου. Στο εξευγενισμένο ελαιόλαδο απαντούν και ισομερή του σκουαλενίου. Η παρουσία τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο της προσθήκης εξευγενισμένου ελαιολάδου σε παρθένο ελαιόλαδο. Οι Grab et al. (1992) προσδιόρισαν τα προϊόντα που σχηματίζονται λόγω της απόσπασης νερού από το μόριο των στερολών (στεραδιένια) και τα προϊόντα ισομερίωσης του σκουαλενίου, ως μέσο για την ανίχνευση νοθείας παρθένου με εξευγενισμένο ελαιόλαδο (Κυριτσάκης, 2007). Αυτά τα συστατικά απομονώνονται με εφαρμογή υγροχρωματογραφικής μεθόδου και ακολουθεί αεριοχρωματογραφική ανάλυση του κλάσματος που παραλαμβάνεται με χρήση τριχοειδούς στήλης που φέρει μέσης πολικότητας στατική φάση.

Προσδιορισμός των κορεσμένων λιπαρών οξέων στη 2-θέση του μορίου των τριγλυκεριδίων

Η μέθοδος προσδιορισμού των κορεσμένων λιπαρών οξέων στη 2-θέση του μορίου των τριγλυκεριδίων έχει προταθεί από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (1984, 1995) και την Ευρωπαϊκής Ένωσης (1991), ως μέθοδος ελέγχου της γνησιότητας του παρθένου ελαιολάδου. Το παλμιτικό και το στεατικό οξύ είναι τα κύρια κορεσμένα λιπαρά οξέα των τριγλυκεριδίων του ελαιολάδου και του πυρηνελαίου. Στεατικό οξύ δεν έχει βρεθεί στη 2-θέση του μορίου των τριγλυκεριδίων του παρθένου ελαιολάδου, έχει όμως βρεθεί σ' αυτή του μορίου των τριγλυκεριδίων του πυρηνελαίου σε αναλογία 0,2- 0,3 % (στο σύνολο των λιπαρών οξέων που απαντούν στη 2-θέση). Γενικά τα κορεσμένα λιπαρά οξέα και τα οξέα με περισσότερα από 20 άτομα άνθρακα απαντούν πολύ σπάνια στη 2-θέση του μορίου των τριγλυκεριδίων των διαφόρων ελαίων.

Προσδιορισμός αλειφατικών αλκοολών

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 ακόρεστων αλκοολών με 18-30 άτομα άνθρακα (Κυριτσάκης, 2007).

Προσδιορισμός κηρών

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. Ο προσδιορισμός των κηρών επιτρέπει τη διαφοροποίηση του πυρηνελαίου από το παρθένο ελαιόλαδο. Ο προσδιορισμός των κηρών καθώς και των ολικών αλειφατικών αλκοολών καθιστά επιφικτή την ανίχνευση της νοθείας του ελαιολάδου με πυρηνέλαιο. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή επιτροπή, ο προσδιορισμός των κηρών είναι πιο αποτελεσματικός σε σχέση με τον προσδιορισμό των αλειφατικών αλκοολών για τον έλεγχο της νοθείας του παρθένου ελαιολάδου (Κυριτσάκης, 2007). Το ανώτατο όριο για την περιεκτικότητα του παρθένου ελαιολάδου σε κηρούς, διαφοροποιείται αρκετά από των άλλων κατηγοριών όπως φαίνεται στο Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3. Όρια για τα επίπεδα των κήρων στις διάφορες κατηγορίες ελαιολάδου.

Ελαιόλαδο	≤ 250
Εδώδιμο παρθένο ελαιόλαδο	≤ 350
Λαμπάντε ελαιόλαδο	≤ 350
Εξευγενισμένο ελαιόλαδο	≤ 350
Ελαιόλαδο	≤ 350

(Κυριτσάκης, 2007)

Προσδιορισμός ερυθροδιόλης

Σύμφωνα με το ΣΕ (1995), το εκατονταπλάσιο του λόγου του αθροίσματος ερυθροδιόλης και ουβαόλης προς το σύνολο των στερολών (συμπεριλαμβανομένων και των δύο αυτών τριτερπενικών αλκοολών) σε κάθε κατηγορία ελαιολάδου, δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 4,5 (Πίνακας 3.4). Γενικά οι μέθοδοι προσδιορισμού της ερυθροδιόλης και των αλειφατικών αλκοολών που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση πυρηνέλαιου στο ελαιόλαδο έχουν κάποια μειονεκτήματα και δυστυχώς δεν υπάρχει ακόμη αξιόπιστη μέθοδος για τη διαπίστωση της παρουσίας τους.

Πίνακας 3.4. Αναλογία (%) της ερυθροδιόλης και της ουβαόλης στο σύνολο των στερολών στις διάφορες κατηγορίες ελαιολάδου και στο πυρηνέλαιο.

Ελαιόλαδο	Ερυθροδιόλη + Ουβαόλη Σύνολο Στερολών x 100
Λαμπάντε ελαιόλαδο	$\leq 4,5$
Παρθένο ελαιόλαδο	$\leq 4,5$
Εξευγενισμένο ελαιόλαδο	$\leq 4,5$
Ελαιόλαδο	$\leq 4,5$
Πυρηνέλαιο	$\leq 4,5$

(Κυριτσάκης, 2007)

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

Η συγκεκριμένη μέθοδος προϋποθέτει τη μετατροπή των λιπαρών οξέων στους μεθυλεστέρες τους που είναι πτητικοί (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.

Η αεριοχρωματογραφική ανάλυση των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν από πολλούς ερευνητές για την ανίχνευση της παρουσίας σπορέλαιων στο ελαιόλαδο (νοθεία). 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.

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

Trans-ακόρεστα λιπαρά οξέα δεν υπάρχουν στο παρθένο ελαιόλαδο. Βρίσκονται στο εξευγενισμένο ελαιόλαδο καθώς σχηματίζονται κυρίως στο στάδιο της απόσμησης, 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 υπερύθρου (IR), η αεριοχρωματογραφία (GC) και η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC).

Στον Πίνακα 3.5 παρατίθενται τα ανώτατα επιτρεπτά όρια για τα επίπεδα των trans-ακόρεστων λιπαρών οξέων στις διαφορετικές κατηγορίες ελαιολάδου όπως αυτά έχουν προταθεί από το Σ.Ε (1997).

Πίνακας 3.5 Ανώτατα όρια περιεκτικότητας (%) των λιπαρών οξέων των διαφόρων κατηγοριών νελαιολάδου και πυρηνελαίου σε trans - ακόρεστα λιπαρά οξέα (Κυριτσάκης, 2007).

Έλαιο	Trans - ακόρεστα λιπαρά οξέα (%) C18:1 C18:2 + C18:3
Παρθένο ελαιόλαδο	< 0,05 < 0,05
Λαμπάντε ελαόλαδο	≤ 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

Ανάλυση τριγλυκεριδίων

Η ανάλυση αυτή δίνει χρήσιμες πληροφορίες για τη γνησιότητα και τον τόπο προέλευσης των ελαιολάδων (Cortesi, 1993, Synouri et al., 1995). Η σύσταση του ελαιολάδου σε τριγλυκερίδια, ανεξάρτητα από τον τρόπο που εκφράζεται, βοηθά κατά πολύ στον καθορισμό της ποικιλίας και στην ανίχνευση της νοθείας του (EU1991, 1993, 1995, IOOC 1995, Synouri et al., 1995). Συνήθως τα τριγλυκερίδια ομαδοποιούνται σύμφωνα με τον ισοδύναμο αριθμό ατόμων άνθρακα (ECN) που δίνεται από τη σχέση:

$$ECN = CN - 2n$$

όπου:

- N = 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 αποτελείται από τριγλυκερίδια με υψηλό ποσοστό σε 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 πλούσια σε λινελαϊκό οξύ όπως αραβοσιτέλαιο, ηλιέλαιο και σογιέλαιο περιέχουν σε υψηλό ποσοστό τριγλυκερίδια με ECN 42. (Πηγή: Κυριτσάκης Απόστολος καθηγητής Τ.Ε.Ι. Θεσσαλονίκη Έκδοση 2007 Το ελαιόλαδο)

Για τον προσδιορισμό της σύστασης των ελαίων σε τριγλυκερίδια εφαρμόζονται διάφορες μέθοδοι. Ο αεριοχρωματογραφικός διαχωρισμός των τριγλυκεριδίων σε τριχοειδείς στήλες είναι εφικτός σε υψηλές θερμοκρασίες και έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα λόγω της ταχύτητας καθώς και της αποτελεσματικότητας του. Με το πέρασμα των ετών χρησιμοποιήθηκε η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης HPLC καθώς και υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης αντίστροφης φάσης RP-HPLC, με την οποία καθίσταται δυνατό όχι μόνο να διαπιστωθεί η νοθεία αλλά και να αναγνωρισθούν τα σπορέλαια που συμβάλλουν σε αυτή.

<http://eureka.lib.teithe.gr:8080/bitstream/handle/10184/1598/Mavridis%20A%20%5Bmain%5D.pdf?sequence=5>

3.4 Αποσμημένα ελαιόλαδα

Μία από τις επεξεργασίες των εδώδιμων λιπών και ελαίων είναι η απόσμηση με υπέρθερμο ατμό δηλαδή η απομάκρυνση δυσάρεστων οσμών.

Το **παρθένο ελαιόλαδο** παράγεται μόνο με την χρήση φυσικών μέσων π.χ. με συμπίεση ή φυγοκέντριση. Είναι δηλαδή σαν να συμπιέζουμε τα πορτοκάλια για να πάρουμε φρέσκο χυμό. Γι αυτό και το παρθένο ελαιόλαδο χαρακτηρίζεται και ως χυμός φρούτων. Σε αυτόν τον χυμό φρούτων υπάρχουν όλες οι θρεπτικές ουσίες του ελαιολάδου αλλά και αυτά τα χαρακτηριστικά της γεύσης που το κάνουν ευχάριστο στην κατανάλωση.

Αντίθετα, το ραφινρισμένο ελαιόλαδο προέρχεται από ελαιόλαδα που είτε έμειναν αποθηκευμένα σε πολύ ζεστές αποθήκες είτε έγιναν από χαλασμένες ελιές.

Βιομηχανοποιήσιμο ελαιόλαδο χαρακτηρίζεται το ελαιόλαδο το οποίο είτε έχει δυσάρεστα οργανοληπτικά είτε έχει αυξημένη οξύτητα, μεγαλύτερη των παρακάτω ορίων:

- Για το παρθένο ελαιόλαδο από 5-10%
- Για το γνήσιο ελαιόλαδο πάνω από 4%
- Για το εξευγενισμένο ελαιόλαδο πάνω από 1%

Το ελαιόλαδο αυτό μπορεί να γίνει βρώσιμο με τις κατάλληλες επεξεργασίες του εξευγενισμού (ραφινρίσματος).

Σε πολύ γενικές γραμμές, η διαδικασία του ραφινρίσματος αποτελείται από 3 στάδια: την εξουδετέρωση, τον αποχρωματισμό και την απόσμηση.

- Στο στάδιο της εξουδετέρωσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων, προστίθεται στο ελαιόλαδο μια σημαντική ποσότητα καυστικού νατρίου το οποίο ανακατεύεται με το ελαιόλαδο.
- Στο στάδιο της απόσμησης επιδιώκεται η αφαίρεση των πτητικών ουσιών του ελαιολάδου που δεν είναι ευχάριστες. Μ' άλλα λόγια το ελαιόλαδο ζεσταίνεται πολύ γρήγορα στους 180°C και με απουσία οξυγόνου, έτσι ώστε να εξατμιστούν

οι κακές μυρωδιές. Η διαδικασία της απόσμησης έχει εφευρεθεί στην Ισπανία και χρησιμοποιείται για την βελτίωση των χαρακτηριστικών των ελαιολάδων(χρώμα,γεύση,άρωμα,οσμή).

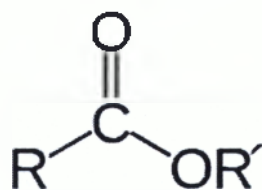
- Τέλος στο στάδιο του αποχρωματισμού προστίθενται στο ελαιόλαδο διάφορες ουσίες πάνω στις οποίες προσκολλώνται οι χρωστικές ουσίες του ελαιολάδου. Μετά αυτές αφαιρούνται από το λάδι και έτσι αυτό μένει αποχρωματισμένο. Αυτό που μένει στο τέλος είναι το ραφινρισμένο ελαιόλαδο, χαμηλής μεν οξύτητας, αλλά χωρίς χρώμα, χωρίς έντονη γεύση και με μειωμένη στο ελάχιστο την διατροφική του αξία.

<http://diaitomai.blogspot.gr/http://www.teilar.gr/dbData/ProfAnn/profann-e8d2689a.pdf>

3.5 Νοθεία ελαιολάδου με αλκυλεστέρες

Εστέρες (καρβονικοί)

Καρβονικός εστέρας ή και πολλές φορές απλά **εστέρας** ονομάζεται κάθε οργανική χημική ένωση η οποία περιέχει (μια τουλάχιστον) καρβοξυλομάδα. Οι εστέρες προέρχονται από τα καρβονικά οξέα με αντικατάσταση ενός τουλάχιστον ατόμου υδρογόνου, μιας τουλάχιστον καρβοξυλομάδας από μία αλκυλομάδα.



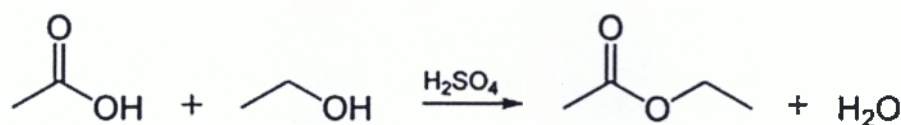
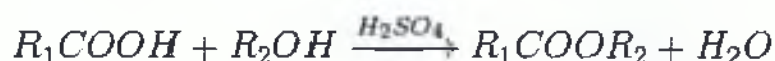
Εικόνα 15 ΔΟΜΗ ΕΣΤΕΡΑ

Οι εστέρες ονομάζονται στο σύστημα IUPAC όπως τα αντίστοιχα καρβονικά οξέα από τα οποία προέρχονται με αντικατάσταση της κατάληξης -ικο οξύ με την κατάληξη αλκυλεστέρας. Ένας εστέρας για παράδειγμα που προέρχεται από το πεντανικό οξύ με αντικατάσταση του υδρογόνου της καρβοξυλομάδας από αιθυλομάδα θα ονομάζεται κατα IUPAC πεντανικός – αιθυλεστέρας.

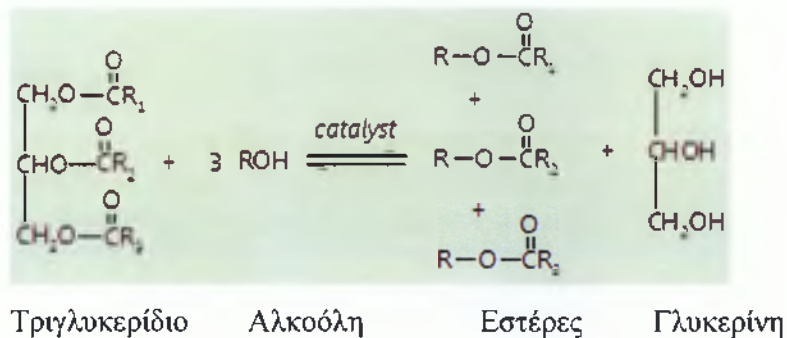
Οι εστέρες που έχουν προέλθει από εξουδετέρωση κατωτέρων οξέων με κατώτερες αλκοόλες είναι υγρές ουσίες κατάλληλες ως διαλύτες οι εστέρες από εξουδετέρωση μεσαίων ή κατωτέρων οξέων με μεσαίες αλκοόλες που είναι συνήθως αρωματικές ενώσεις με ευχάριστη οσμή και αποτελούν τις βασικές αλυσίδες οι εστέρες ανώτερων οξέων με ανώτερες αλκοόλες αποτελούν τα κεριά, τα οποία είναι ενώσεις αδιάλυτες στο νερό. Υπάρχουν στη φύση ως φυσικά κεριά.

Παρασκευές εστέρων

Οι εστέρες προκύπτουν από την αντίδραση των αλκοολών με τα καρβονικά οξέα με αντίδραση συμπύκνωσης. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται εστεροποίηση. Η αντίδραση της εστεροποίησης πραγματοποιείται με την επίδραση ενός ισχυρού οξέος όπως θειικό οξύ. Η αντίδραση αυτή φαίνεται παρακάτω:



Ως αλκοόλη χρησιμοποιείται συνήθως η μεθανόλη λόγω του χαμηλού κόστους και των φυσικών και χημικών πλεονεκτημάτων που διαθέτει. Ειδικοί καταλύτες (βάσεις, οξέα και ένζυμα) βοηθούν την αντίδραση, η οποία πραγματοποιείται σε χαμηλές ή υψηλές θερμοκρασίες. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μετεστεροποίησης τα λιπαρά τμήματα του τριγλυκεριδίου αντικαθίστανται από το υδροξύλιο της αλκοόλης οπότε παράγονται αλκυλεστέρες λιπαρών οξέων και ως ενδιάμεσα διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια, τα οποία με τη σειρά τους δίνουν νέους αλκυλεστέρες. Στο τέλος της αντίδρασης έχουν παραχθεί οι αλκυλεστέρες των λιπαρών οξέων (μεθυλεστέρες εφόσον ως αλκοόλη έχει χρησιμοποιηθεί η μεθανόλη), οι οποίοι αποτελούν το βιοντίζελ, και γλυκερίνη ως παραπροϊόν. Στο Σχήμα 2 φαίνεται συνοπτικά η αντίδραση μετεστεροποίησης τριγλυκεριδίου με αλκοόλη.



Σχήμα 2: Αντίδραση Μετεστεροποίησης Τριγλυκεριδίου

<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%95%CF%83%CF%84%CE%AD%CF%81%CE%B5%CF%82%28%CE%BA%CE%B1%CF%81%CE%B2%CE%BF%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CE%BF%CE%AF%29>

Οι αλκυλεστέρες λιπαρών οξέων είναι οικογένεια ουδέτερων λιπιδίων που απαντώνται στα ελαιόλαδα και σχηματίζονται από την εστεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων με χαμηλού μοριακού βάρους αλκοόλες



Είναι χρήσιμο εργαλείο για την ανίχνευση μαλακών αποσμημένων ελαιόλαδων.

Ο προσδιορισμός των αλκυλεστέρων μπορεί να γίνει την απομόνωση τους με ένα μίγμα εκχύλισης στερεάς φάσης που πραγματοποιείται μετά από την ανάλυση των αλκυλεστέρων σε αέριο χρωματογράφο εξοπλισμένο με σύστημα ψεκασμού με προγραμματισμένη θερμοκρασία εγχυτήρα χρησιμοποιώντας μια πολική τριχοειδή στήλη. Η εφαρμογή της μεθόδου σε περισσότερα από 100 ισπανικά ελαιόλαδα από διαφορετικές κατηγορίες, ποικιλίες, καθώς και τη γεωγραφική προέλευση επιτρέπεται για τον καθορισμό του μέσου όρου των αλκυλεστέρων περιεχόμενο και τη διάκριση της ισπανικής προστατευόμενης ονομασίας προέλευσης (ΠΟΠ) και τα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα από άλλες κατηγορίες της ελιάς έλαια. Άλλες κατηγορίες ελαίων μπορούν να υποβληθούν σε μια ήπια διαδικασία εξευγενισμού, η οποία οδηγεί σε ανάμειξη με έξτρα παρθένων ελαιόλαδα. Επίσης τα ελαιόλαδα υποβάλλονται και σε ήπια διάλυση η οποία έδειξε ότι οι αλκυλεστέρες εξακολουθούν να παραμένουν στα ελαιόλαδα. Αυτός ο τρόπος συνδυάζει τα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα και το ελαφρώς επεξεργασμένα

χαμηλής ποιότητας ελαιόλαδα στα οποία μπορούν να ανιχνευτούν συγκεντρώσεις αλκυλεστέρων.

[Http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12137504](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12137504)

(ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ 2568/91&ΕΜΠΟΡΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ΤΟΥ Δ.Ε.Σ.-ΤΕΛΕΥΤΑΙΕΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΕΙΣ Έφη Χριστοπούλου Χημικός, Γενική Γραμματεία Εμπορίου του Υπ.Οι.Α.Ν.)

Μία ακριβής αναλυτική μέθοδος αναπτύχθηκε για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό του σκουαλενίου και μεθύλιο, αιθύλιο, προπύλιο, και βουτυλεστέρες των λιπαρών οξέων που υπάρχουν στο ελαιόλαδο και των πυρηνελαιίων. Είναι η απομόνωση του σκουαλενίου και των εστέρων λιπαρών οξέων από το έλαιο με εκχύλιση στερεής φάσης σε φυσίγγια πυριτικής πηκτής και η ποσοτική ανάλυση τους με αέρια χρωματογραφία. Μία τροποποίηση της διαδικασίας επέτρεψε την απομόνωση του σκουαλενίου και των εστέρων λιπαρών οξέων χωριστά. Η επανάληψη και η ανάκτηση της μεθόδου ήταν καλή. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται κυρίως σε κατηγορίες λαμπάντε παρθένα ελαιόλαδα, αλλά και στα λάδια που παίρνονται από τους πυρήνες της ελιάς από τη δεύτερη φυγοκέντρωση και η εκχύλιση με διαλύτη. Το Έξτρα παρθένο ελαιόλαδο περιέχει μικρές ποσότητες λιπαρών οξέων μεθυλίου και αιθυλεστέρες, ενώ τα έλαια που λαμβάνονται από την αλλοιωμένη ελιάς ή ελαιοπυρήνα έδειξαν υψηλές συγκεντρώσεις των λιπαρών οξέων σε αλκυλεστέρες, και κυρίως στους αιθυλεστέρες. Στην συνέχεια πραγματοποιείται συσχέτιση μεταξύ της οξύτητας του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου και του παρθένου ελαιολάδου λαμπάντε, Η συγκέντρωση και των δυο ελαιολάδων σε αλκυλεστέρες (αιθυλεστερες+μεθυλεστερες) ήταν κακή.

[Http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12137504](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12137504)

Ο κανονισμός 61/2011 που αναφέρεται στον προσδιορισμό των ποιοτικών και χημικών χαρακτηριστικών του ελαιολάδου τροποποιεί τον προγενέστερο ευρωπαϊκό Κανονισμό 2568/91 θέτοντας οριακές τιμές σε δύο χημικές ενώσεις: στους αιθυλεστέρες και στους μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων. Η περιεκτικότητα των ενώσεων αυτών αποτελεί σοβαρή παράμετρο εντοπισμού ελαιολάδων που έχουν υποστεί τη διαδικασία της απόσπησης». Με την απόσπηση, σε γενικές γραμμές, το ελαιόλαδο θερμαίνεται πολύ γρήγορα στους

180°C στην απουσία οξυγόνου και επιτυγχάνονται τα εξής:

- Μείωση της οξύτητας του ελαιολάδου (π.χ. ένα ελαιόλαδο 2 βαθμών, όταν υποστεί τη διαδικασία της απόσμησης μπορεί να μειώσει την οξύτητά του στις 3 γραμμές).
- Αφαίρεση των ουσιών του ελαιολάδου που δεν είναι ευχάριστες, έτσι ώστε οι κακές μυρωδιές να εξατμιστούν».

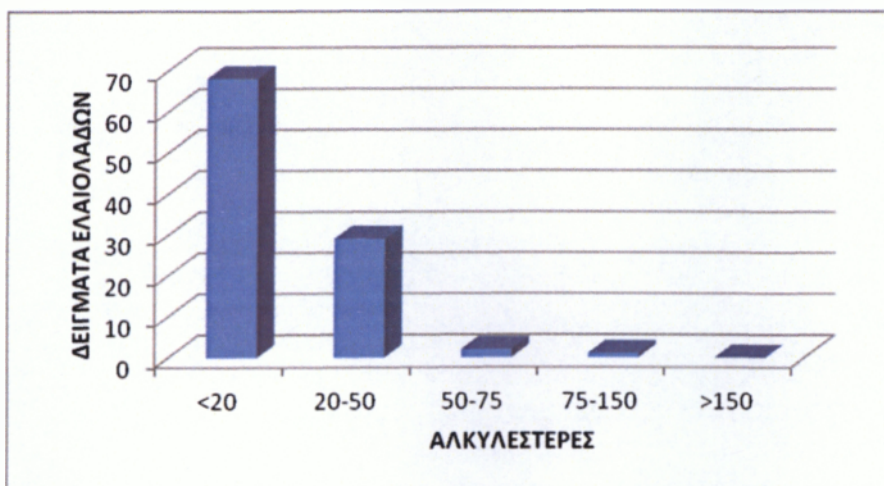
Το ελαιόλαδο που έχει υποστεί την διαδικασία της απόσμησης παρουσιάζει περιεκτικότητα σε αλκυλεστέρες (αιθυλεστέρες+μεθυλεστέρες) μεγαλύτερο από 100-150mg/kg ενώ στα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα το άθροισμα των αλκυλεστέρων (αιθυλεστέρων+μεθυλεστέρων) Έτσι, σε μια ενδεχόμενη πρόσμιξη εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου με αποσμημένο ελαιόλαδο έχουμε τελικό προϊόν στο οποίο, αν το άθροισμα αιθυλεστέρων και μεθυλεστέρων δεν υπερβαίνει τα 75 mg/Kg, μπορεί νόμιμα να χαρακτηριστεί εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο και το οποίο όμως θα είναι χαμηλότερης τιμής. Με βάση τα παραπάνω τίθενται σοβαρά ερωτηματικά ως προς τη σκοπιμότητα του άνω ορίου του 75 mg/Kg που θέτει ο νέος αυτός ευρωπαϊκός Κανονισμός Έχουν πραγματοποιηθεί εργαστηριακές αναλύσεις για τον προσδιορισμό του ύψους των εστέρων που περιέχονται σε εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα. Οι τιμές εστέρων που βρέθηκαν ήταν από 40 ml/Kg έως 65 mg/Kg. Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων οδηγούν στο συμπέρασμα ότι πραγματοποιούνται εκτεταμένες προσμίξεις εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων με αποσμημένα ελαιόλαδα με τέτοιο τρόπο, ώστε οι τιμές των εστέρων να βρίσκονται πάντα εντός ορίου.

Ο κανονισμός αυτός θέτει σκόπιμα υψηλά όρια εστέρων, νομιμοποιώντας τις προσμίξεις εξαιρετικά παρθένων ελαιολάδων με τα κατά πολύ χαμηλότερης τιμής και ποιότητας αποσμημένα ελαιόλαδα, ικανοποιώντας αποκλειστικά ιταλικά και ισπανικά συμφέροντα του κλάδου. Οι ποσότητες αποσμημένου ελαιολάδου που διακινούνται ως εξαιρετικά παρθένα ενδέχεται να υπερβαίνουν το 1/3 της παγκόσμιας κατανάλωσης εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου. Εύκολα γίνεται αντιληπτό ότι μια μείωση του ορίου εστέρων σε τιμές περί του 20 mg/Kg θα αποκλείσει τις ποσότητες αυτές και θα προκαλέσει έλλειψη στο πραγματικά εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο και ως εκ τούτου αύξηση της τιμής. Τα όρια αυτά φαίνεται ότι θα πρέπει να επανεξεταστούν προσεκτικά μέσα από νέες επιστημονικές μελέτες.

<http://www.haniotika-pea.gr/79269-Νοθείες%20και%20με%20τον...%20νόμο%20.html>

Πίνακας 3.6 Στατιστικά στοιχεία αλκυλεστέρων σε ελληνικά εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα παραγωγής 2007-08 (n=1)

	Μέση τιμή	Ενδιάμεση τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Απόκλιση
ΟΞΥΤΗΤΑ	0,33	0,28	0,08	0,76	0,68
ΚΑΝΟΝΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΟ ΟΡΙΟ Κ270	0,12	0,12	0,08	0,18	0,09
ΚΑΝΟΝΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΟ ΟΡΙΟ Κ232	1,73	1,71	1,24	2,32	1,08
ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	-0,002	-0,002	-0,009	0,002	0,011
ΥΠΕΡΟΞΕΙΔΑ	8,53	8,49	4,27	14,50	10,23
ΦΡΟΥΤΩΔΕΣ ΧΥΜΟΣ	3,88	3,90	1,70	4,80	3,10
ΕΛΑΤΤΩΜΑΤΑ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ΑΛΚΥΛΕΣΤΕΡΕΣ	18,03	14,16	1,71	95,53	93,82



Σχήμα 3. Κατανομή ελληνικών εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων (παραγωγή 2007-08 v=100)

(ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ 2568/91 & ΕΜΠΟΡΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ΤΟΥ Δ.Ε.Σ.-ΤΕΛΕΥΤΑΙΕΣ
ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΕΙΣ

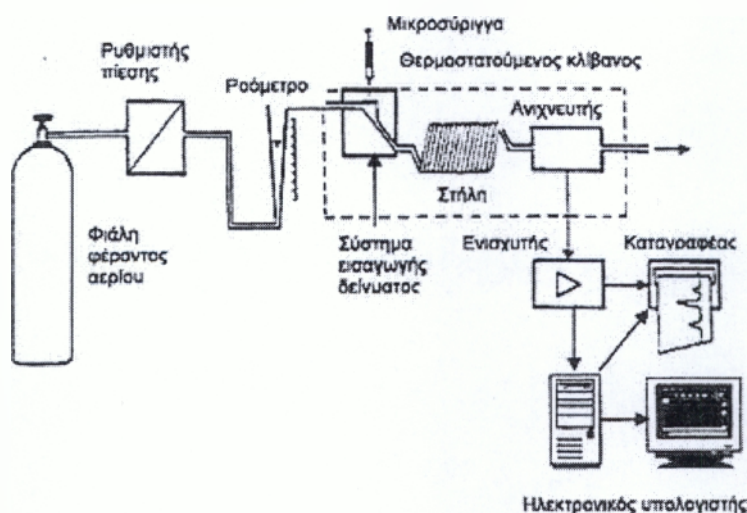
Έφη Χριστοπούλου (χημικός, Γενική Γραμματεία του Υπ.Οι.Α.Ν.)

4° ΚΕΦΑΛΑΙΟ- ΕΝΟΡΓΑΝΕΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

4.1 Εισαγωγή στη χρωματογραφία

Η χρωματογραφία ανακαλύφθηκε και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από το Ρώσο βοτανολόγο Michael Tswett (1903), στην προσπάθεια του να διαχωρίσει τις χρωστικές ουσίες των φύλλων των φυτών . Η χρωματογραφία αποτελεί μια ευρύτατα διαδεδομένη τεχνική για την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση πολύπλοκων μειγμάτων, με εφαρμογές στη Χημεία, στη Βιολογία, στην Ιατρική, στις επιστήμες που σχετίζονται με τα τρόφιμα κλπ.

Η χρωματογραφία είναι ουσιαστικά μια μέθοδος διαχωρισμού. Ο διαχωρισμός βασίζεται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών του μείγματος μεταξύ δυο φάσεων, μιας κινητής και μιας ακίνητης (στατική), που βρίσκονται στη χρωματογραφική στήλη. Η κινητή φάση, διερχόμενη μέσα ή πάνω από την επιφάνεια της στατικής φάσης, προκαλεί τη μετατόπιση των συστατικών του μίγματος σε διαφορετικές θέσεις μέσα στη χρωματογραφική στήλη, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό και την έξοδο τους από τη στήλη σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Στην έξοδο της στήλης υπάρχει κατάλληλο σύστημα ανίχνευσης, όπου παράλληλα με το διαχωρισμό, πραγματοποιείται και ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών του μείγματος.



Σχήμα 4: Αέριος χρωματογράφος.

(Πηγή:<http://chimikoergastirio.blogspot.gr/2009/11/s.html>)

Το φέρον αέριο (συνήθως άζωτο, ήλιο, υδρογόνο) από τη φιάλη υψηλής πίεσης, μέσα από ρυθμιστές παροχής, οδηγείται στη στήλη. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με μικροσύριγγα στη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος στην κορυφή της στήλης. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται. Τα κλάσματα στη συνέχεια ανιχνεύονται στον ανιχνευτή και τα σήματα ανίχνευσης καταγράφονται από καταγραφικό. Σε ορισμένες περιπτώσεις, στη συνέχεια υπάρχει μια διάταξη, όπου συλλέγονται τα διάφορα κλάσματα και ένα ροόμετρο για τον έλεγχο της ταχύτητας ροής του φέροντος αερίου. Ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε αέριο σε υπερκάθαρη κατάσταση, το οποίο μπορεί να διαφοροποιηθεί στον ανιχνευτή, από τα διάφορα συστατικά του μίγματος. Το φέρον αέριο πρέπει να είναι αδρανές και απαλλαγμένο από προσμίξεις. Επίσης δεν πρέπει να περιέχει οξυγόνο, γιατί οξειδώνει τη στατική φάση και αυτό σημαίνει καταστροφή της στήλης, ιδιαίτερα όταν αυτή είναι τριχοειδής και η ποσότητα της στατικής φάσης είναι ελάχιστη. Ίχνη υγρασίας επίσης απενεργοποιούν τη στατική φάση, για αυτό το φέρον αέριο πρέπει να είναι απαλλαγμένο από υγρασία. Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται κυρίως από τον τύπο του ανιχνευτή που χρησιμοποιείται. Η καρδιά του χρωματογράφου είναι η στήλη. Υπάρχουν δύο είδη στηλών οι πληρωμένες στήλες και οι τριχοειδείς. Η στήλη αποτελείται από έναν επιμήκη σωλήνα, συνήθως με τη μορφή σπειράματος ή U, ώστε να καταλαμβάνει κατά το δυνατόν μικρότερο χώρο, από ανοξειδωτο χάλυβα, χαλκό, αργίλιο, ύαλο ή πλαστικό, μήκους 1-2 m για της πληρωμένες στήλες, μέχρις αρκετών εκατοντάδων μέτρων για τις τριχοειδείς, εσωτερικής διαμέτρου της τάξεως των mm στις αναλυτικές στήλες, πολλών δεκάδων cm στις παρασκευαστικές στήλες.

Το δείγμα, συνήθως όγκου 1μL εισάγεται στο ρεύμα του φέροντος αερίου στην αρχή της στήλης με μια μικροσύριγγα, διαμέσου μιας ελαστικής πλακέτας ή διαφράγματος (septum). Η ταχύτητα και η ικανότητα του διαχωρισμού εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Για αυτό το λόγο η στήλη βρίσκεται σε φούρνο, του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται αυστηρά.

Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφόρων δυνάμεων συγκράτησης και έκλυσης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, το υλικό πλήρωσης της στήλης και της

ροής του φέροντος αερίου. Το δεύτερο μέρος του χρωματογράφου περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης. Τα σήματα ενισχύονται και καταγράφονται στο καταγραφικό σύστημα.

Αρκετοί κατασκευαστές οργάνων προσφέρουν αεριοχρωματογράφους, που μπορούν να συζευχθούν άμεσα με φασματόμετρα μαζών (MS) ταχείας σάρωσης. Η αρχή λειτουργίας της φασματομετρίας μαζών στηρίζεται στη δημιουργία ιόντων (κυρίως θετικών) μιας ένωσης, το διαχωρισμό τους με βάση το λόγο της μάζας προς φορτίο (m/z) και την καταγραφή τους. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος (MB) της ένωσης και ο τρόπος σύνδεσης των διαφόρων ομάδων μεταξύ τους. Τα φασματόμετρα μαζών αποτελούνται από:

1. Το θάλαμο ιοντισμού, όπου μετατρέπεται η ένωση σε ιόντα, συνήθως κατιόντα με απόσπαση ενός ηλεκτρονίου,
2. Τον αναλυτή μαζών, όπου γίνεται διαχωρισμός των ιόντων με βάση το λόγο m/z ,
3. Τον ανιχνευτή.

Ο χώρος όπου δημιουργούνται και επιταχύνονται τα ιόντα διατηρείται σε κατάσταση υψηλού κενού. Με το υψηλό κενό δημιουργούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες θέρμανσης ατμοί της προς προσδιορισμό ουσίας χωρίς τη διάσπασή της, που οδηγούνται στο θάλαμο ιοντισμού. Επίσης απομακρύνονται τα μόριά της και τα ουδέτερα προϊόντα της διάσπασης από το χώρο της ανάλυσης μετά από κάθε μέτρηση.

Ο αναλυτής αποτελείται από ένα σωλήνα σε σχήμα τόξου, που βρίσκεται μέσα σε ομογενές μαγνητικό πεδίο μεγάλης έντασης (3000-4000 gauss) και σε διεύθυνση κάθετη προς τις δυναμικές γραμμές του μαγνητικού πεδίου. Με δύο κυκλικές οπές-διαφράγματα μεταβλητής ακτίνας στην αρχή και στο τέλος του σωλήνα ένα μέρος από τα ιόντα που δεν εστιάζονται στο κέντρο των διαφραγμάτων απορρίπτεται.

Ο συνηθέστερος τρόπος ιοντισμού είναι με βομβαρδισμό των αερίων μορίων της ένωσης με δέσμη ηλεκτρονίων (EI). Κατά τον ιοντισμό της ένωσης με ηλεκτρόνια, ο οποίος επιτυγχάνεται με βομβαρδισμό μορίων αυτής με δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας (συνήθως 70 eV), δημιουργείται με απώλεια ενός ηλεκτρονίου από μέρους της ένωσης

μια κατιοντική ρίζα, που αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν. Οι κατιοντικές αυτές ρίζες επιταχύνονται αρχικά με ηλεκτρικό πεδίο και στη συνέχεια κινούνται μέσα στο μαγνητικό πεδίο, οπότε εκτρέπονται και διαχωρίζονται με βάση το m/z . Άλλοι τρόποι σχηματισμού ιόντων είναι : ο χημικός ιοντισμός (CI), η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου (FI), ο βομβαρδισμό με γρήγορα ουδέτερα άτομα Xe ή Ar ή ιόντα Cs (FIB).

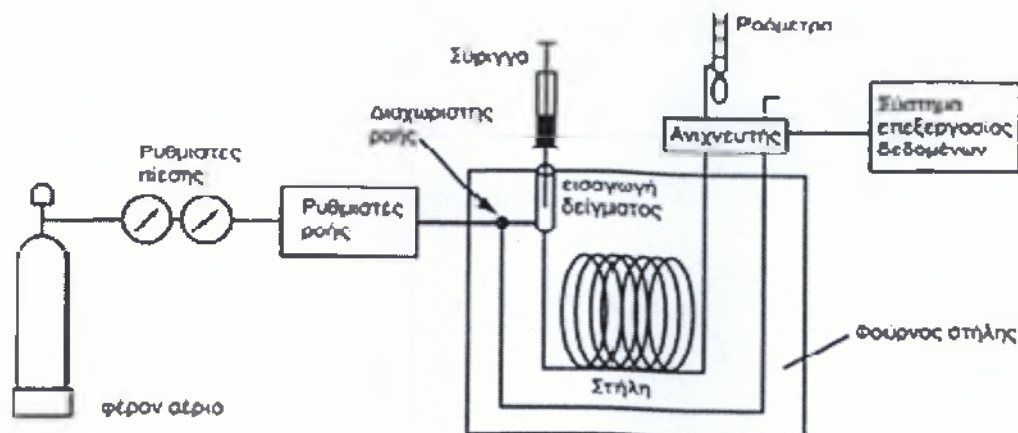
Οι συνηθέστεροι αναλυτές είναι: αναλυτής τομέα, τετραπολικός αναλυτής, παγίδα ιόντων, αναλυτής χρόνου πτήσης.

4.2 Αέρια Χρωματογραφία (Gas Chromatography)

Η αέρια χρωματογραφία, όπως αναφέρθηκε, αποτελεί μια μέθοδο διαχωρισμού, στην οποία η κινητή φάση είναι αέρια, ενώ η ακίνητη φάση μπορεί να είναι είτε στερεή (αέρια – στερεή χρωματογραφία) είτε υγρή (αέρια – υγρή χρωματογραφία).

Ειδικότερα, στην αέρια – στερεή χρωματογραφία το υλικό πλήρωσης της στήλης είναι ένα στερεό με μεγάλη ενεργή επιφάνεια (π.χ. Al_2O_3). Ο διαχωρισμός των συστατικών του προς ανάλυση μείγματος, βασίζεται στην προσρόφηση των συστατικών στην επιφάνεια της στερεής ακίνητης φάσης. Στην αέρια – υγρή χρωματογραφία, η ακίνητη φάση είναι ένας αδρανές στερεό καλυμμένο από μια λεπτή στοιβάδα ενός μη πτητικού υγρού. Στην περίπτωση αυτή, ο διαχωρισμός βασίζεται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών του μείγματος μεταξύ των δυο φάσεων.

Τα βασικά μέρη ενός συστήματος αέριας χρωματογραφίας φαίνονται στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 4). Το φέρον αέριο περιέχεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους με μεγάλη πίεση και παρέχεται στη συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης, οι οποίοι ρυθμίζουν την ταχύτητα ροής. Το δείγμα εισάγεται σε ένα θερμαινόμενο θάλαμο που βρίσκεται στην αρχή της στήλης, ενώ το φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη, όπου διαχωρίζονται, και το ένα μετά το άλλο διέρχονται από τον ανιχνευτή, ο οποίος στέλνει σήμα στον καταγραφέα για κάθε ένωση που ανιχνεύει. Το σήμα είναι ανάλογο των ποσοτήτων των συστατικών και μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά όταν συγκριθεί με σήματα που δίνουν μείγματα καθορισμένης σύστασης .



Σχήμα 5: Τα βασικά μέρη ενός αέριου χρωματογράφου. (Πηγή: Βολιώτης, Σ, 1980
Σύγχρονες Μέθοδοι στην χημική ανάλυση Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός)

Στη συνέχεια, περιγράφονται συνοπτικά τα βασικά μέρη μιας διάταξης αέριας χρωματογραφίας .

➤ Χρωματογραφική στήλη

Η χρωματογραφική στήλη αναμφίβολα αποτελεί το βασικότερο τμήμα ενός αέριου χρωματογράφου και μπορεί να είναι είτε πληρωμένη (packed) είτε τριχοειδής (capillary). Οι πληρωμένες στήλες περιέχουν ένα στερεό υπόστρωμα διαποτισμένο με ένα κατάλληλο υγρό, το οποίο αποτελεί την υγρή ακίνητη φάση. Το στερεό υπόστρωμα θα πρέπει να είναι χημικώς αδρανές με μεγάλη ειδική επιφάνεια (π.χ. γη διατόμων).

Οι τριχοειδείς στήλες WCOT (Wall Coated Open Tubular) δεν περιέχουν στερεό υπόστρωμα και η υγρή στατική φάση συγκρατείται στα εσωτερικά τοιχώματα του σωλήνα με τη μορφή λεπτού υμενίου. Στις τριχοειδείς στήλες SCOT (Support Coated Open Tubular) η υγρή στατική φάση είναι εμποτισμένη σε ένα στερεό αδρανές υπόστρωμα, το οποίο καλύπτει την εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα.

Η χημική συγγένεια της στατικής φάσης με τα συστατικά του δείγματος αποτελεί το σημαντικότερο κριτήριο για την επιλογή της. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι, η στατική

φάση και τα συστατικά του δείγματος θα πρέπει να έχουν παρόμοιες πολικότητες. Διαφορετικά, όταν μια ουσία είναι χημικά πολύ συγγενής με την κινητή φάση δεν συγκρατείται στη στήλη. Ταυτόχρονα, η υγρή στατική φάση θα πρέπει να μην είναι πτητική στη θερμοκρασία που θα πραγματοποιηθεί η ανάλυση, να μην αντιδρά με το φέρον αέριο και με τα συστατικά του μίγματος κ.α.

➤ **Φέρον αέριο**

Το φέρον αέριο αποτελεί την κινητή φάση, οπότε δεν θα πρέπει να αλληλεπιδρά με το πληρωτικό υλικό της στήλης, με τα συστατικά του μείγματος που πρόκειται να διαχωριστούν καθώς και με το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένα τα διάφορα συστήματα του αέριου χρωματογράφου. Για τους λόγους αυτούς ως φέροντα αέρια επιλέγονται χημικώς αδρανή αέρια, όπως He, N₂, Ar κ.α. , και σπανιότερα H₂.

Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται από τον ανιχνευτή, που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Το φέρον αέριο θα πρέπει να διαφέρει από τα προς διαχωρισμό συστατικά ως προς κάποια ιδιότητα τους, π.χ. θερμική αγωγιμότητα, στην οποία θα βασίζεται η λειτουργία του ανιχνευτή. Επίσης, η καθαρότητα του φέροντος αερίου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο, καθώς τυχόν προσμίξεις και ακαθαρσίες μπορεί να επηρεάσουν το σήμα του ανιχνευτή. Για το λόγο αυτό, καθίσταται απαραίτητη η χρήση παγίδων, με σκοπό τον καθαρισμό του φέροντος αερίου, πριν την είσοδό του στον αέριο χρωματογράφο. Η ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου μέσα στη στήλη θα πρέπει να παραμένει σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια των αναλύσεων, καθώς επηρεάζει σημαντικά τον χρόνο κατακράτησης των συστατικών.

Εισαγωγή δείγματος στη στήλη

Τα υγρά δείγματα εισάγονται στην κορυφή της στήλης, συνήθως με τη βοήθεια μιας μικροσύριγγας, μέσω ενός κατάλληλου στομίου εισαγωγής. Το στόμιο φράσσεται με ένα θερμοανεκτικό ελαστικό διάφραγμα (septum), το οποίο επιτρέπει την είσοδο του δείγματος εμποδίζοντας όμως την έξοδο αυτού καθώς και του φέροντος αερίου.

Η θερμοκρασία του θαλάμου εισαγωγής του δείγματος θα πρέπει να είναι υψηλότερη από το σημείο ζέσεως του λιγότερο πτητικού συστατικού του υπό διαχωρισμού μίγματος,

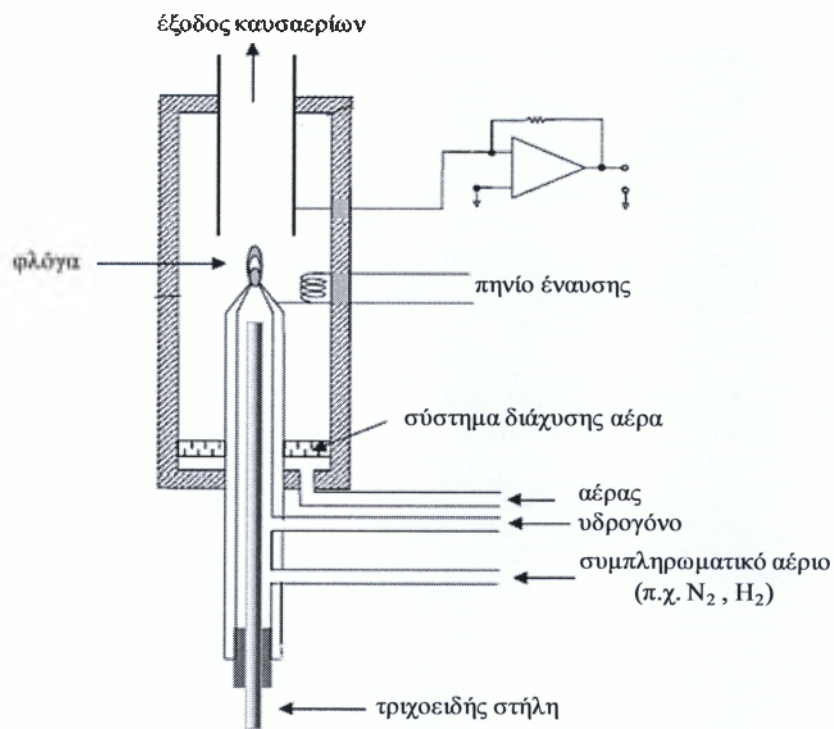
έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η άμεση εξαέρωση τους και η μεταφορά τους από το φέρον αέριο μέσα στη στήλη. Επίσης, η εισαγωγή του δείγματος θα πρέπει να γίνεται ακαριαία και ο όγκος του δείγματος να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος, ώστε να επιτυγχάνεται ο βέλτιστος διαχωρισμός των συστατικών.

Στις τριχοειδείς στήλες, επειδή η χωρητικότητα τους είναι πολύ μικρή, μόνο ένα μέρος του δείγματος οδηγείται στη στήλη. Αυτό λαμβάνει χώρα μέσω μιας ειδικής διάταξης εισαγωγής του δείγματος με διαχωρισμό (split) ή χωρίς διαχωρισμό της ροής (splitless). Πιο συγκεκριμένα, όταν το σύστημα εισαγωγής του δείγματος βρίσκεται σε λειτουργία splitless όλο το δείγμα εισέρχεται στη χρωματογραφική στήλη. Αντίθετα, όταν το σύστημα εισαγωγής βρίσκεται σε λειτουργία split μόνο ένα μέρος του δείγματος εισέρχεται στη στήλη, ενώ το υπόλοιπο αποβάλλεται στο περιβάλλον μέσω της εξόδου split.

➤ Ανιχνευτής

Με τον ανιχνευτή γίνεται φανερή η παρουσία των συστατικών του δείγματος τα οποία εξέρχονται από τη στήλη, ενώ παράλληλα προσδιορίζεται η συγκέντρωσή τους στο φέρον αέριο. Ο ανιχνευτής που συνήθως χρησιμοποιούνται στην αέρια χρωματογραφία για την ανάλυση λιπαρών οξέων ελαιολάδου είναι ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector, FID)

Η λειτουργία του ανιχνευτή στηρίζεται στο γεγονός ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός αερίου είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των φορτισμένων σωματιδίων (ιόντων) που περιέχει. Ο ιονισμός του αερίου λαμβάνει χώρα ως εξής: το αέριο που εξέρχεται από τη χρωματογραφική στήλη αναμειγνύεται με H_2 και αέρα και καίγεται σε φλόγα, παράγοντας ιόντα. Τα ιόντα αυτά συλλέγονται από ένα ζεύγος ηλεκτροδίων και το ρεύμα που παράγεται καταγράφεται ως το σήμα του ανιχνευτή. Αξίζει να σημειωθεί ότι, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα της προς ανάλυσης ουσίας, τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ιόντων που παράγονται και άρα τόσο πιο ισχυρό είναι το σήμα του ανιχνευτή.



Σχήμα 6: Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID)

(Πηγή: Βολιώτης, Σ, 1980 Σύγχρονες μέθοδοι στην χημική ανάλυση Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Μέθοδος προσδιορισμού της περιεκτικότητας σε κήρους, καθώς και σε μεθυλεστέρες, αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων, με αεριοχρωματογραφία τριχοειδούς στήλης

5.1. ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας μεθόδου είναι ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των ελαιολάδων σε κηρούς, καθώς και σε μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων. 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.

5.2. ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Προσθήκη κατάλληλων εσωτερικών προτύπων στο έλαιο και κλασματικός διαχωρισμός με χρωματογραφία σε στήλη ένυδρου διοξειδίου του πυριτίου (silica gel). Παραλαβή του κλάσματος που εκλύεται στις συνθήκες της δοκιμής (με πολικότητα μικρότερη εκείνης των τριακυλογλυκερολών) και απευθείας ανάλυση με αεριοχρωματογραφία τριχοειδούς στήλης.

5.3. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ

3.1. **Κωνική φιάλη (Erlenmeyer) των 25 ml**

3.2. **Γυάλινη στήλη για υγροχρωματογραφία, εσωτερικής διαμέτρου 15 mm και μήκους 30-40 cm, εφοδιασμένη με κατάλληλη στρόφιγγα**

3.3. **Αεριοχρωματογράφος κατάλληλος για χρήση με τριχοειδή στήλη, εφοδιασμένος με σύστημα απευθείας εισαγωγής του δείγματος στη στήλη (on-column) και αποτελούμενος από:**

3.3.1. **Θερμοστατούμενο κλίβανο με προγραμματισμό της θερμοκρασίας**

3.3.2. **Ψυχρό εγχυτήρα** για την απευθείας εισαγωγή του δείγματος στη στήλη

3.3.3. **Ανιχνευτή ιονισμού φλόγας και μετατροπέα-ενισχυτή**

3.3.4. **Καταγραφέα-ολοκληρωτή** (σημείωση 1) για χρήση με τον μετατροπέα-ενισχυτή (σημείο 3.3.3), με χρόνο απόκρισης που δεν υπερβαίνει το 1 δευτερόλεπτο και με μεταβλητή ταχύτητα χαρτιού

Σημείωση 1: Μπορούν επίσης να χρησιμοποιούνται ηλεκτρονικά συστήματα, στα οποία τα αεριοχρωματογραφικά δεδομένα εισάγονται μέσω προσωπικού υπολογιστή.

3.3.5. **Τριχοειδή στήλη από τετηγμένο διοξείδιο του πυριτίου (για ανάλυση κηρών, μεθυλεστέρων και αιθυλεστέρων)**, μήκους 8 έως 12 μέτρων και εσωτερικής διαμέτρου 0,25 έως 0,32 mm, επιστρωμένη εσωτερικά με υγρή φάση (σημείωση 2) ομοιόμορφου πάχους 0,10 έως 0,30 μm

Σημείωση 2: Στο εμπόριο κυκλοφορούν κατάλληλες για τον σκοπό αυτό υγρές φάσεις, όπως οι SE 52, SE 54 κ.λπ.

3.4. **Μικροσύριγγα** των 10 μl, με συγκολλημένη στο σώμα της βελόνα, για την απευθείας εισαγωγή του δείγματος στη στήλη

3.5. **Ηλεκτρικό τάρακτρο**

3.6. **Περιστροφικός εξατμιστήρας**

3.7. **Θερμομονωμένος κλίβανος**

3.8. **Αναλυτικός ζυγός** για ζυγίσεις με ακρίβεια $\pm 0,1$ mg

3.9. Συνήθη εργαστηριακά γυάλινα σκεύη EL 27.1.2011 Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης L 23/5

5.4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

4.1. Διοξείδιο του πυριτίου (silica gel) κοκκομετρικού βαθμού 60-200 μm. Τοποθετείται το silica gel στον θερμομονωμένο κλίβανο όπου παραμένει σε θερμοκρασία 500 °C επί 4 ώρες τουλάχιστον. Αφήνεται να ψυχθεί και, έπειτα, προστίθεται νερό σε αναλογία 2 % της χρησιμοποιηθείσας ποσότητας silica gel. Το υδαρές μείγμα ανακινείται έντονα ώστε να ομοιογενοποιηθεί και φυλάσσεται στον ξηραντήρα τουλάχιστον επί 12 ώρες πριν χρησιμοποιηθεί.

4.2. κ-εξάνιο, χρωματογραφικής καθαρότητας ή καθαρότητας για ανάλυση υπολειμμάτων (η καθαρότητα πρέπει να ελέγχεται)

ΠΡΟΣΟΧΗ – Υπάρχει πιθανότητα ανάφλεξης ατμών. Να διατηρείται μακριά από πηγές θερμότητας, σπινθήρες ή γυμνή φλόγα. Να εξακριβώνεται ότι οι φιάλες είναι πάντα πωματισμένες σωστά. Να εξασφαλίζεται ο κατάλληλος εξαερισμός κατά τη χρήση. Να αποφεύγεται η συγκέντρωση ατμών και να απομακρύνεται κάθε πιθανός κίνδυνος πυρκαγιάς, όπως θερμαντικές ή ηλεκτρικές συσκευές που δεν είναι κατασκευασμένες από άφλεκτο υλικό. Εξαιρετικά επιβλαβές μέσω της εισπνοής, διότι μπορεί να βλάψει τα νευρικά κύτταρα. Να αποφεύγεται η εισπνοή των ατμών. Εάν χρειάζεται, να χρησιμοποιείται κατάλληλη αναπνευστική συσκευή. Να αποφεύγεται η επαφή με τους οφθαλμούς και το δέρμα.

4.3. Αιθυλαιθέρας, χρωματογραφικής καθαρότητας

ΠΡΟΣΟΧΗ – Εξαιρετικά εύφλεκτο και μετρίως τοξικό. Ερεθίζει το δέρμα. Εξαιρετικά επιβλαβές μέσω της εισπνοής. Μπορεί να βλάψει τους οφθαλμούς. Οι επιδράσεις ενδέχεται να εμφανιστούν αργότερα. Μπορεί να σχηματίσει εκρηκτικά υπεροξειδία. Υπάρχει πιθανότητα ανάφλεξης ατμών. Να διατηρείται μακριά από πηγές θερμότητας, σπινθήρες ή γυμνή φλόγα. Να εξακριβώνεται ότι οι φιάλες είναι πάντα πωματισμένες σωστά. Να εξασφαλίζεται ο κατάλληλος εξαερισμός κατά τη χρήση. Να αποφεύγεται η συγκέντρωση ατμών και να απομακρύνεται κάθε πιθανός κίνδυνος πυρκαγιάς, όπως θερμαντικές ή ηλεκτρικές συσκευές που δεν είναι κατασκευασμένες από άφλεκτο υλικό. Να μην εξατμίζεται μέχρι ή σχεδόν μέχρι ξηρού. Ο σχηματισμός υπεροξειδίων είναι δυνατόν να περιοριστεί με την προσθήκη νερού ή κατάλληλου αναγωγικού μέσου. Να

μην πίνεται. Να αποφεύγεται η εισπνοή των ατμών. Να αποφεύγεται η παρατεταμένη ή επανειλημμένη επαφή με το δέρμα.

4.4. κ-επτάνιο, χρωματογραφικής καθαρότητας, ή ισοοκτάνιο

ΠΡΟΣΟΧΗ – Εύφλεκτο. Εξαιρετικά επιβλαβές μέσω της εισπνοής. Να διατηρείται μακριά από πηγές θερμότητας, σπινθήρες ή γυμνή φλόγα. Να εξακριβώνεται ότι οι φιάλες είναι πάντα πωματισμένες σωστά. Να εξασφαλίζεται ο κατάλληλος εξαερισμός κατά τη χρήση. Να αποφεύγεται η εισπνοή των ατμών. Να αποφεύγεται η παρατεταμένη ή επανειλημμένη επαφή με το δέρμα.

4.5. Πρότυπο διάλυμα αραχιδικού λαυρυλίου (σημείωση 3) σε επτάνιο, συγκέντρωσης 0,05% (m/V) (εσωτερικό πρότυπο για τους κηρούς)

Σημείωση 3: Μπορεί επίσης να χρησιμοποιείται παλμιτικό παλμιτύλιο, στεατικό μυριστύλιο ή λαυρικό αραχιδύλιο.

4.6. Πρότυπο διάλυμα δεκαεπτανικού μεθυλίου σε επτάνιο, συγκέντρωσης 0,02 % (m/V) (εσωτερικό πρότυπο για τους μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες)

4.7. Χρωστική Sudan 1 (1-φαινυλαζωναφθόλη-2)

4.8. Φέρον αέριο: υδρογόνο ή ήλιο, καθαρό, αεριοχρωματογραφικής καθαρότητας

ΠΡΟΣΟΧΗ

Υδρογόνο. Εξαιρετικά εύφλεκτο, υπό πίεση. Να διατηρείται μακριά από πηγές θερμότητας, σπινθήρες, γυμνή φλόγα ή ηλεκτρικές συσκευές που δεν είναι κατασκευασμένες από άφλεκτο υλικό. Να εξακριβώνεται ότι όταν η φιάλη δεν χρησιμοποιείται, η βαλβίδα της είναι κλειστή. Να χρησιμοποιείται πάντα με μειωτήρα πίεσης. Να απελευθερώνεται το ελατήριο του μειωτήρα πριν από το άνοιγμα της βαλβίδας της φιάλης. Να μη στέκεται κανείς μπροστά από το στόμιο εξόδου της φιάλης όταν ανοίγεται η βαλβίδα. Να εξασφαλίζεται ο κατάλληλος εξαερισμός κατά τη χρήση. Να μη μεταφέρεται υδρογόνο από μία φιάλη σε άλλη ούτε να αναμιγνύονται αέρια στη φιάλη. Να εξασφαλίζεται ότι αποκλείεται το ενδεχόμενο ανατροπής των φιαλών. Να διατηρούνται οι φιάλες μακριά από το ηλιακό φως και από πηγές θερμότητας. Να

αποθηκεύονται σε περιβάλλον χωρίς διαβρωτικούς παράγοντες. Να μη χρησιμοποιούνται φιάλες που έχουν υποστεί φθορές ή δεν φέρουν επισήμανση.

Ηλιο. Συμπιεσμένο αέριο υπό υψηλή πίεση. Μειώνει τη διαθέσιμη για την αναπνοή ποσότητα οξυγόνου. Να διατηρείται η φιάλη κλειστή. Να εξασφαλίζεται ο κατάλληλος εξαερισμός κατά τη χρήση. Να μην εισέρχονται άτομα στους χώρους αποθήκευσης εάν δεν εξασφαλίζεται κατάλληλος εξαερισμός. Να χρησιμοποιείται πάντα με μειωτήρα πίεσης. Να απελευθερώνεται το ελατήριο του μειωτήρα πριν από το άνοιγμα της βαλβίδας της φιάλης. Να μη μεταφέρεται αέριο από μία φιάλη σε άλλη. Να εξασφαλίζεται ότι αποκλείεται το ενδεχόμενο ανατροπής των φιαλών. Να μη στέκεται κανείς μπροστά από το στόμιο εξόδου της φιάλης όταν ανοίγεται η βαλβίδα. Να διατηρούνται οι φιάλες μακριά από το ηλιακό φως και από πηγές θερμότητας. Να αποθηκεύονται σε περιβάλλον χωρίς διαβρωτικούς παράγοντες. Να μη χρησιμοποιούνται φιάλες που έχουν υποστεί φθορές ή δεν φέρουν επισήμανση. Να μην εισπνέεται. Να χρησιμοποιείται αποκλειστικά για τεχνικούς σκοπούς. EL L 23/6 Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης 27.1.2011

4.9. Βοηθητικά αέρια:

- υδρογόνο, καθαρό, αεριοχρωματογραφικής καθαρότητας
- αέρας, καθαρός, αεριοχρωματογραφικής καθαρότητας

ΠΡΟΣΟΧΗ

Αέρας. Συμπιεσμένο αέριο υπό υψηλή πίεση. Να χρησιμοποιείται με προσοχή παρουσία εύφλεκτων ουσιών, καθώς η θερμοκρασία αυτανάφλεξης των περισσότερων από τις οργανικές ενώσεις που περιέχει ο αέρας μειώνεται σημαντικά σε συνθήκες υψηλής πίεσης. Να εξακριβώνεται ότι όταν η φιάλη δεν χρησιμοποιείται, η βαλβίδα της είναι κλειστή. Να χρησιμοποιείται πάντα μειωτήρας πίεσης. Να απελευθερώνεται το ελατήριο του μειωτήρα πριν από το άνοιγμα της βαλβίδας της φιάλης. Να μη στέκεται κανείς μπροστά από το στόμιο εξόδου της φιάλης όταν ανοίγεται η βαλβίδα. Να μη μεταφέρεται αέριο από μία φιάλη σε άλλη, ούτε να αναμιγνύονται αέρια στη φιάλη. Να εξασφαλίζεται ότι αποκλείεται το ενδεχόμενο ανατροπής των φιαλών. Να διατηρούνται οι φιάλες

μακριά από το ηλιακό φως και από πηγές θερμότητας. Να αποθηκεύονται σε περιβάλλον χωρίς διαβρωτικούς παράγοντες. Να μη χρησιμοποιούνται φιάλες που έχουν υποστεί φθορές ή δεν φέρουν επισήμανση. Δεν πρέπει να χρησιμοποιείται σε συσκευές εισπνοής ή αναπνευστικές αέρας που προορίζεται για τεχνικούς σκοπούς.

5. 5. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ετοιμασία της χρωματογραφικής στήλης

Σχηματίζεται εναιώρημα 15 g silica gel (σημείο 4.1) σε κ-εξάνιο (σημείο 4.2), εισάγεται στη στήλη (σημείο 3.2) και αφήνεται προς αυθόρμητη καθίζηση. Η καθίζηση συμπληρώνεται με τη βοήθεια ηλεκτρικού τaráκτρου, ώστε η χρωματογραφική κλίνη να γίνει πιο ομοιογενής. Διηθούνται μέσω της στήλης 30 ml κ-εξανίου για να απομακρυνθούν οι ενδεχόμενες ξένες προσμείξεις. Ζυγίζονται με ακρίβεια στον αναλυτικό ζυγό (σημείο 3.8) περίπου 500 mg δείγματος μέσα στη φιάλη των 25 ml (σημείο 3.1) και προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα εσωτερικού προτύπου (σημείο 4.5), ανάλογα με την εκτιμώμενη περιεκτικότητα σε κηρούς. Για παράδειγμα, προστίθεται 0,1 mg αραχιδικού λαυρυλίου στην περίπτωση του ελαιολάδου, 0,25-0,50 mg στην περίπτωση του πυρηνελαίου και 0,05 mg δεκαεπτανικού μεθυλίου (σημείο 4.6) προκειμένου για ελαιόλαδο.

Το παρασκευαζόμενο με τον τρόπο αυτό δείγμα μεταφέρεται στη χρωματογραφική στήλη με τη βοήθεια δύο ποσοτήτων κ-εξανίου των 2 ml (σημείο 4.2).

Αφήνεται ο διαλύτης να εκρεύσει μέχρι ύψους 1 mm πάνω από την ανώτερη στάθμη του προσροφητικού υλικού. Διηθείται μέσω της στήλης μείγμα κ-εξανίου/αιθυλαιθέρα (99:1) και συλλέγονται 220 ml με ταχύτητα ροής 15 σταγόνων περίπου ανά 10 δευτερόλεπτα. **(Το κλάσμα αυτό περιέχει τους μεθυλεστέρες, τους αιθυλεστέρες και τους κηρούς.)**
(Σημείωση 4) (Σημείωση 5)

Σημείωση 4: Το μείγμα κ-εξανίου/αιθυλαιθέρα (99:1) πρέπει να είναι πρόσφατο και να παρασκευάζεται καθημερινά.

Σημείωση 5: Για τον οπτικό έλεγχο της ορθής έκλουσης των κηρών, είναι δυνατόν να προστεθούν στο διάλυμα του δείγματος 100 μl διαλύματος χρωστικής Sudan I στο μείγμα έκλουσης σε αναλογία 1 %.

Η τιμή του χρόνου κατακράτησης της χρωστικής αυτής περιλαμβάνεται μεταξύ των αντίστοιχων τιμών των κηρών και των τριακυλογλυκερολών. Συνεπώς, όταν το χρώμα φθάσει στον πυθμένα της χρωματογραφικής στήλης, η έκλουση πρέπει να διακοπεί, καθώς έχουν εκλουσθεί όλοι οι κηροί.

Τα λαμβανόμενα με τον τρόπο αυτό κλάσματα εξατμίζονται σε περιστροφικό εξατμιστήρα μέχρι να απομακρυνθεί σχεδόν τελείως ο διαλύτης. Τα εναπομένοντα 2 ml διαλύτη απομακρύνονται με διαβίβαση ασθενούς ρεύματος αζώτου. Το κλάσμα που περιέχει τους μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες συλλέγεται με 2-4 ml κ-επτανίου ή ισοοκτανίου.

Αεριοχρωματογραφική ανάλυση

Προκαταρκτικές εργασίες

Τοποθετείται η στήλη στον αεριοχρωματογράφο (σημείο 3.3) και συνδέεται το άκρο εισόδου με το σύστημα απευθείας εισαγωγής του δείγματος και το άκρο εξόδου με τον ανιχνευτή. Ελέγχεται το όργανο αεριοχρωματογραφίας (λειτουργία των βρόχων των αερίων, απόδοση του συστήματος ανιχνευτή και καταγραφέα κ.λπ.).

Εάν η στήλη χρησιμοποιείται για πρώτη φορά, συνιστάται η ρύθμιση των συνθηκών της. Διαβιβάζεται ασθενές ρεύμα αερίου μέσω της στήλης και έπειτα τίθεται σε λειτουργία το όργανο. Αυξάνεται σταδιακά η θερμοκρασία μέχρι να φθάσει, μετά από 4 ώρες περίπου, τους 350 °C. EL 27.1.2011 Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης L 23/7

Η θερμοκρασία αυτή διατηρείται επί 2 τουλάχιστον ώρες και ύστερα ρυθμίζεται το όργανο στις συνθήκες λειτουργίας (ρύθμιση της ροής των αερίων, αφή της φλόγας, σύνδεση με τον ηλεκτρονικό καταγραφέα (σημείο 3.3.4), ρύθμιση της θερμοκρασίας του κλιβάνου για τη στήλη και του ανιχνευτή κ.λπ.). Καταγράφεται το σήμα με ευαισθησία

τουλάχιστον διπλάσια της απαιτούμενης για την ανάλυση. Η γραμμή βάσης (baseline) πρέπει να είναι ευθεία, χωρίς καμία κορυφή, και να μην παρουσιάζει απόκλιση (ολίσθηση).

Ευθύγραμμη αρνητική απόκλιση υποδηλώνει εσφαλμένες συνδέσεις της στήλης, ενώ θετική απόκλιση υποδηλώνει ακατάλληλη ρύθμιση των συνθηκών της στήλης.

Επιλογή των συνθηκών λειτουργίας για κηρούς και για μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες (σημείωση 6)

Κατά κανόνα, εφαρμόζονται οι ακόλουθες συνθήκες εργασίας:

— θερμοκρασία της στήλης: 20 °C/min 5 °C/min

80 °C κατά την έναρξη (1') 140 °C 335 °C (20)

— θερμοκρασία του ανιχνευτή: 350 °C,

— εγγεόμενη ποσότητα: 1 μl του κ-επτανικού διαλύματος (2-4 ml),

— φέρον αέριο: ήλιο ή υδρογόνο με τη βέλτιστη γραμμική ταχύτητα για το επιλεγμένο αέριο (βλ. προσάρτημα Α),

— ευαισθησία των οργάνων: κατάλληλη ώστε να πληρούνται οι ανωτέρω όροι.

Σημείωση 6: Λόγω της υψηλής τελικής θερμοκρασίας, γίνεται δεκτή θετική απόκλιση, η οποία όμως δεν μπορεί να υπερβαίνει το 10 % της τιμής της πλήρους κλίμακας.

Οι συνθήκες αυτές μπορούν να τροποποιούνται ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της στήλης και του αεριοχρωματογράφου, ώστε να επιτυγχάνονται διαχωρισμός όλων των κηρών και των μεθυλεστέρων και αιθυλεστέρων λιπαρών οξέων, ικανοποιητική διαχωριστική ικανότητα (βλέπε σχήματα 2, 3 και 4) και χρόνος κατακράτησης 18 ± 3 λεπτών για το εσωτερικό πρότυπο αραχιδικό λαυρύλιο. Η αντιπροσωπευτικότερη κορυφή των κηρών πρέπει να υπερβαίνει το 60 % της τιμής της πλήρους κλίμακας, ενώ η κορυφή του δεκαεπτανικού μεθυλίου, εσωτερικού προτύπου για τους μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες, πρέπει να φθάνει την τιμή της πλήρους κλίμακας.

Οι παράμετροι ολοκλήρωσης των κορυφών πρέπει να καθορίζονται κατά τρόπο ώστε να υπολογίζονται σωστά τα εμβαδά των κορυφών που λαμβάνονται υπόψη.

Εκτέλεση της ανάλυσης

Λαμβάνονται 10 μl διαλύματος με τη μικροσύριγγα των 10 μl και αποσύρεται το έμβολο της σύριγγας ώστε να εκκενωθεί η βελόνα. Εισάγεται η βελόνα στο σύστημα έγχυσης και μετά από 1 έως 2 δευτερόλεπτα εγχέεται το διάλυμα γρήγορα. Μετά από 5 δευτερόλεπτα περίπου, η βελόνα εξάγεται αργά.

Καταγράφονται οι ενδείξεις του οργάνου μέχρι την πλήρη έκλουση των κηρών ή των στιγμασταδιενίων, ανάλογα με το κλάσμα που υποβάλλεται σε ανάλυση.

Η γραμμή βάσης πρέπει πάντοτε να ανταποκρίνεται στους απαιτούμενους όρους.

Ταυτοποίηση των κορυφών

Ταυτοποιούνται οι διάφορες κορυφές βάσει των χρόνων κατακράτησης, με σύγκριση με μείγματα κηρών γνωστών χρόνων κατακράτησης τα οποία υποβλήθηκαν σε ανάλυση στις ίδιες συνθήκες. Οι αλκυλεστέρες ταυτοποιούνται με τη βοήθεια μειγμάτων μεθυλεστέρων και αιθυλεστέρων των κυριότερων λιπαρών οξέων του ελαιολάδου (παλμιτικό και ελαϊκό οξύ).

Στο σχήμα 1 εμφανίζεται χρωματογράφημα των κηρών παρθένου ελαιολάδου. Στα σχήματα 2 και 3 εμφανίζονται τα χρωματογραφήματα δύο εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων του λιανικού εμπορίου, από τα οποία το ένα περιέχει μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες και το άλλο όχι. Στο σχήμα 4 εμφανίζονται τα χρωματογραφήματα ενός εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου κορυφαίας ποιότητας και του ίδιου ελαιολάδου μετά από επιβάρυνση με 20 % αποσμημένου ελαίου. EL L 23/8 Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης 27.1.2011

Ποσοτικός προσδιορισμός των κηρών

Υπολογίζονται με τη βοήθεια του ολοκληρωτή τα εμβαδά των κορυφών που αντιστοιχούν στο εσωτερικό πρότυπο αραχιδικό λαυρύλιο και στους αλειφατικούς εστέρες με αριθμό ατόμων άνθρακα C 40 έως C 46 .

Υπολογίζεται η συνολική περιεκτικότητα σε κηρούς, σε mg/kg λίπους, με πρόσθεση των επιμέρους κηρών ως εξής:

$$\text{Κηροί; mg=kg}^{-1} \frac{1}{4} \delta \Sigma A \times B \cdot m \text{ s} \cdot 1\,000 \text{ A s} \cdot m$$

όπου:

A x = το εμβαδόν της κορυφής που αντιστοιχεί σε κάθε εστέρα, σε μονάδες υπολογιστή,

A s = το εμβαδόν της κορυφής που αντιστοιχεί στο εσωτερικό πρότυπο αραχιδικό λαυρύλιο, σε μονάδες υπολογιστή,

m s = η προστιθέμενη μάζα αραχιδικού λαυρυλίου ως εσωτερικού προτύπου, σε χιλιοστόγραμμα,

m = η μάζα του λαμβανόμενου για τον προσδιορισμό δείγματος, σε γραμμάρια.

Ποσοτικός προσδιορισμός των μεθυλεστέρων και αιθυλεστέρων

Υπολογίζονται με τη βοήθεια του ολοκληρωτή τα εμβαδά των κορυφών που αντιστοιχούν στο εσωτερικό πρότυπο δεκαεπτανικό μεθύλιο, στους μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων με αριθμό ατόμων άνθρακα C 16 και C 18 και στους αιθυλεστέρες των οξέων αυτών.

Υπολογίζεται η περιεκτικότητα σε καθέναν από τους αλκυλεστέρες, σε mg/kg λίπους, ως εξής:

$$\text{Εστέρας; mg=kg}^{-1} \frac{1}{4} A \times m \text{ s} \cdot 1\,000 \text{ A s} \cdot m$$

όπου:

A x = το εμβαδόν της κορυφής που αντιστοιχεί σε κάθε εστέρα C 16 και C 18 , σε μονάδες υπολογιστή,

A s = το εμβαδόν της κορυφής που αντιστοιχεί στο εσωτερικό πρότυπο δεκαεπτανικό μεθύλιο, σε μονάδες υπολογιστή,

m_s = η προστιθέμενη μάζα δεκαεπτανικού μεθυλίου ως εσωτερικού προτύπου, σε χιλιοστόγραμμα,

m = η μάζα του λαμβανόμενου για τον προσδιορισμό δείγματος, σε γραμμάρια.

5.6. ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Αναφέρεται η συνολική περιεκτικότητα στους διάφορους κηρούς C 40 έως C 46 (σημείωση 7), σε mg/kg λίπους.

Αναφέρεται η συνολική περιεκτικότητα σε μεθυλεστέρες C 16 έως C 18 και αιθυλεστέρες C 16 έως C 18 και το άθροισμα των δύο.

Τα αποτελέσματα θα πρέπει να εκφράζονται στο πλησιέστερο mg/kg.

Σημείωση 7: Τα συστατικά που προσδιορίζονται ποσοτικά αναφέρονται στις κορυφές που αντιστοιχούν σε εστέρες με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα μεταξύ C 40 και C 46 , κατά το παράδειγμα του χρωματογραφήματος κηρών ελαιολάδου που παρατίθεται στο κατωτέρω σχήμα. Για την ταυτοποίηση, σε περίπτωση διαίρεσης της κορυφής του εστέρα C 46 , συνιστάται η ανάλυση του κλάσματος κηρών πυρηνελαίου, όπου η κορυφή C 46 είναι διακριτή επειδή υπερισχύει εμφανώς.

Αναφέρεται η αναλογία μεταξύ των αιθυλεστέρων και των μεθυλεστέρων. EL 27.1.2011
Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης L 23/9

Σχήμα 5

Παράδειγμα χρωματογραφήματος του κλάσματος κηρών ελαιολάδου (*)

Κορυφές των μεθυλεστέρων και αιθυλεστέρων λιπαρών οξέων με χρόνο κατακράτησης 5 έως 8 λεπτών

Υπόμνημα:

I.S. = Αραχιδικό λαυρύλιο

1 = Διτερπενικοίεστέρες

2+2' = Εστέρες C 40

3+3' = Εστέρες C 42

4+4' = Εστέρες C 44

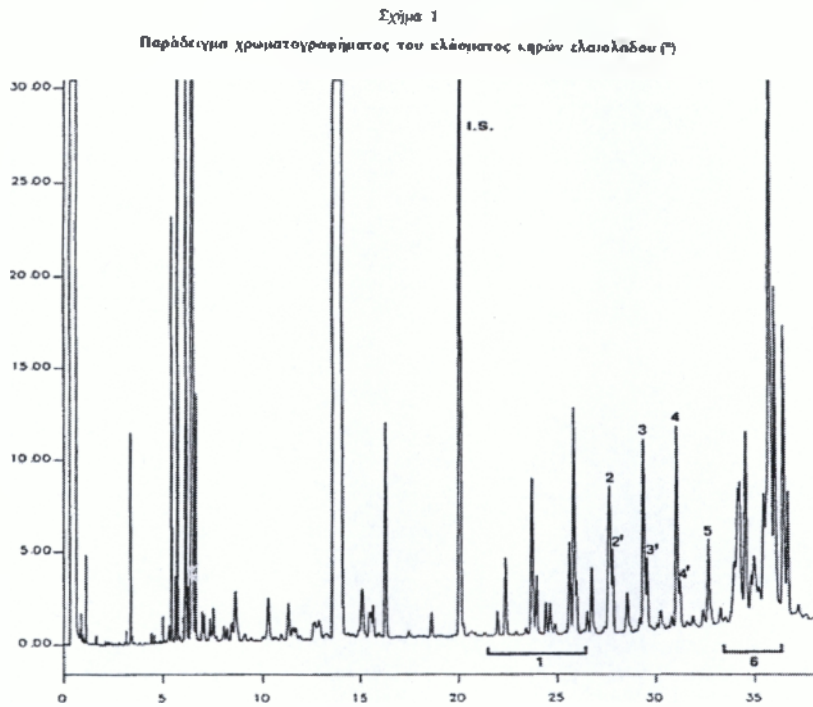
5 = Εστέρες C 46

6 = Εστέρες στερολών και τριτερπενικές αλκοόλες EL

[http://eur-](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:023:0001:0014:EL:PDF)

[lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:023:0001:0014:EL:PDF](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:023:0001:0014:EL:PDF)

Σχήμα 7 . Παράδειγμα χρωματογραφήματος του κλάσματος κηρών ελαιολάδων

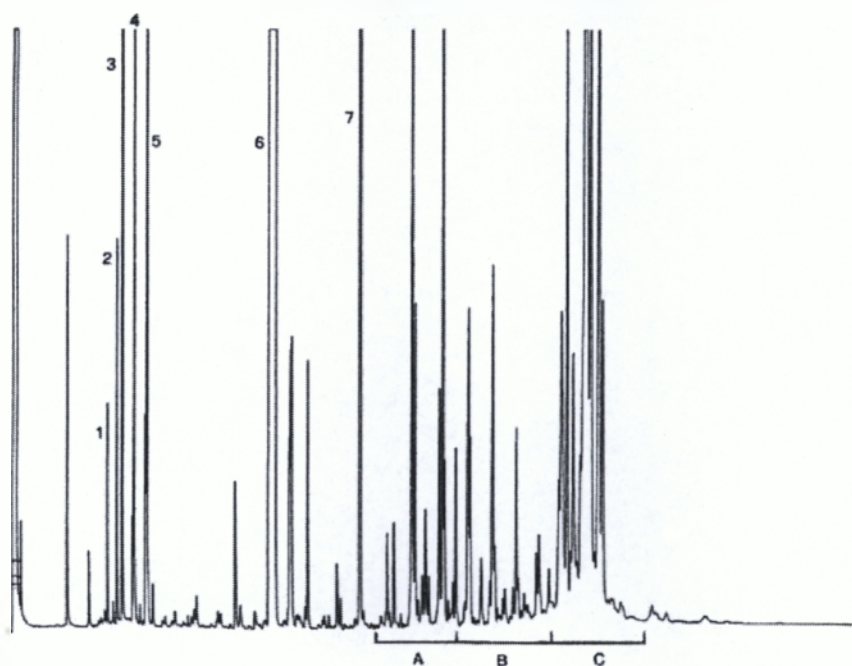


Κορυφές των μεγαλύτερων και σιδηλεστέριων λιπαρών οξέων με χρόνο κατακρήνησης 5 έως 8 λεπτών
Υπόμνημα:

- I.S. = Αραχιδικό λαυρίλιο
- 1 = Δεκαρπενικοί εστέρες
- 2+2' = Εστέρες C_{28}
- 3+3' = Εστέρες C_{32}
- 4+4' = Εστέρες C_{36}
- 5 = Εστέρες C_{40}
- 6 = Εστέρες στερολίων και τριτερπενικές αλκοόλες

(*) Μετά την επίλυση των εστέριων των στερολίων, το χρωματογράφημα δεν πρέπει να παρουσιάζει σημαντικές κορυφές (επισύζηση παραρτήματος)

Μεθυλεστέρες, αιθυλεστέρες και κηροί παρθένου ελαιολάδου



Υπόμνημα:

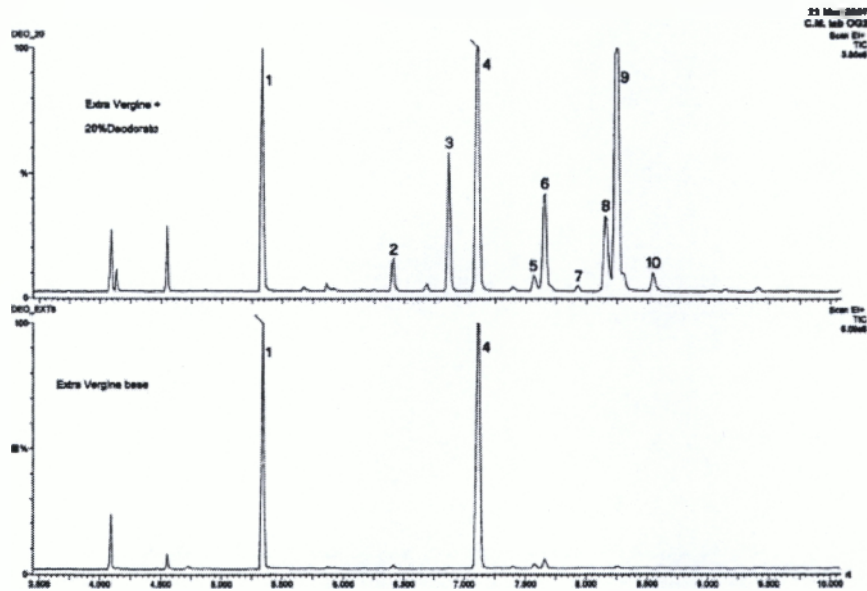
- 1 - Μεθυλεστέρας C₁₆
- 2 - Αιθυλεστέρας C₁₆
- 3 - Δεκαεπτανοϊκό μεθύλιο (εσωτ. πρότυπο)
- 4 - Μεθυλεστέρας C₁₈
- 5 - Αιθυλεστέρας C₁₈
- 6 - Σκουαλένιο
- 7 - κηροί

6.σκουαλένιο

7.κηροί

Σχήμα 8 . Παράδειγμα: μεθυλεστέρες, αιθυλεστέρες και κηροί παρθένου ελαιολάδου

Τμήμα χρωματογραφήματος ενός εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου και του ίδιου ελαιολάδου μετά από επιβάρυνση με αποσμημένο έλαιο

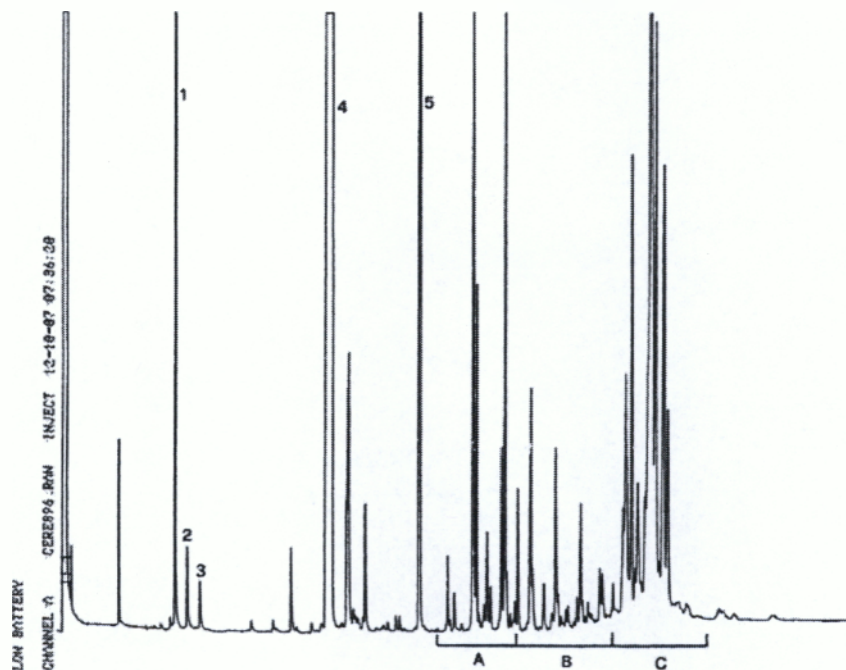


Υπόμνημα

- 1 - Μυριστικό μεθύλιο (εωστ. πρότυπο)
- 2 - Παλμιτικό μεθύλιο
- 3 - Παλμιτικό αιθύλιο
- 4 - Δεκαπτανικό μεθύλιο (εωστ. πρότυπο)
- 5 - Λινελαϊκό μεθύλιο
- 6 - Ελαϊκό μεθύλιο
- 7 - Στεατικό μεθύλιο
- 8 - Λινελαϊκό αιθύλιο
- 9 - Ελαϊκό αιθύλιο
- 10 - Στεατικό αιθύλιο

Σχήμα 9 . Παράδειγμα: τμήμα χρωματογραφήματος ενός εξαιρετικού παρθένου και του ίδιου ελαιολάδου μετά από επιβάρυνση με αποσμημένο έλαιο

Μεθυλεστέρες, αιθυλεστέρες και κηροί εξαιρετικού παρθένου ελαιολαδού



Υπόμνημα:

- 1 - Δεκαεπτανικό μεθύλιο (εωστ. πρότυπο)
- 2 - Μεθυλεστέρας C₁₂
- 3 - Αιθυλεστέρας C₁₈
- 4 - Σκοαλένιο
- 5 - Αρχαίο λαυρύλιο (εωστ. πρότυπο)
- A - Διτερανικοί εστέρες
- B - Κηροί
- C - Εστέρες στερολών και τριτερπενίων

Σχήμα 10 . Παράδειγμα μεθυλεστέρες αιθυλεστέρες και κηροί εξαιρετικού παρθένου ελαιολαδού ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΕ) αριθμ.61/2011 ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

6° ΚΕΦΑΛΑΙΟ – ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Στα πλαίσια της πρακτικής μου άσκησης στο Γ.Χ.Κ. στο τμήμα λιπών και ελαίων πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή ανάλυση με σκοπό τον προσδιορισμό των αλκυλεστέρων (αιθυλεστέρων+μεθυλεστέρων) για τον έλεγχο νοθείας ελαιολαδου σε νοθευμένο ελαιολάδο με αέρια χρωματογραφία.

Στην συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα που λήφθηκε από τον αέριο χρωματογράφο. Το συγκεκριμένο νοθευμένο ελαιολάδο περιέχει υψηλούς αλκυλεστέρες (αιθυλεστέρες+μεθυλεστέρες) 250mg/κιλό με επίπεδο 200.

Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και από τις κορυφές του ακόλουθου χρωματογραφήματος, παρουσιάζεται υψηλή συγκέντρωση των ακόλουθων αλκυλεστέρων (σημεία κορυφών):

- Παλμιτικός μεθυλεστέρας
- Παλμιτικός αιθυλεστέρας
- Δεκαεπτανικός μεθυλεστέρας
- Λινελαϊκός μεθυλεστέρας
- Ελαϊκός μεθυλεστέρας
- Στεατικός μεθυλεστέρας
- Λινελαϊκός μεθυλεστέρας
- Ελαϊκός αιθυλεστέρας
- Στεατικός αιθυλεστέρας

Λόγος αιθυλεστέρων /μεθυλεστέρων= 2,7

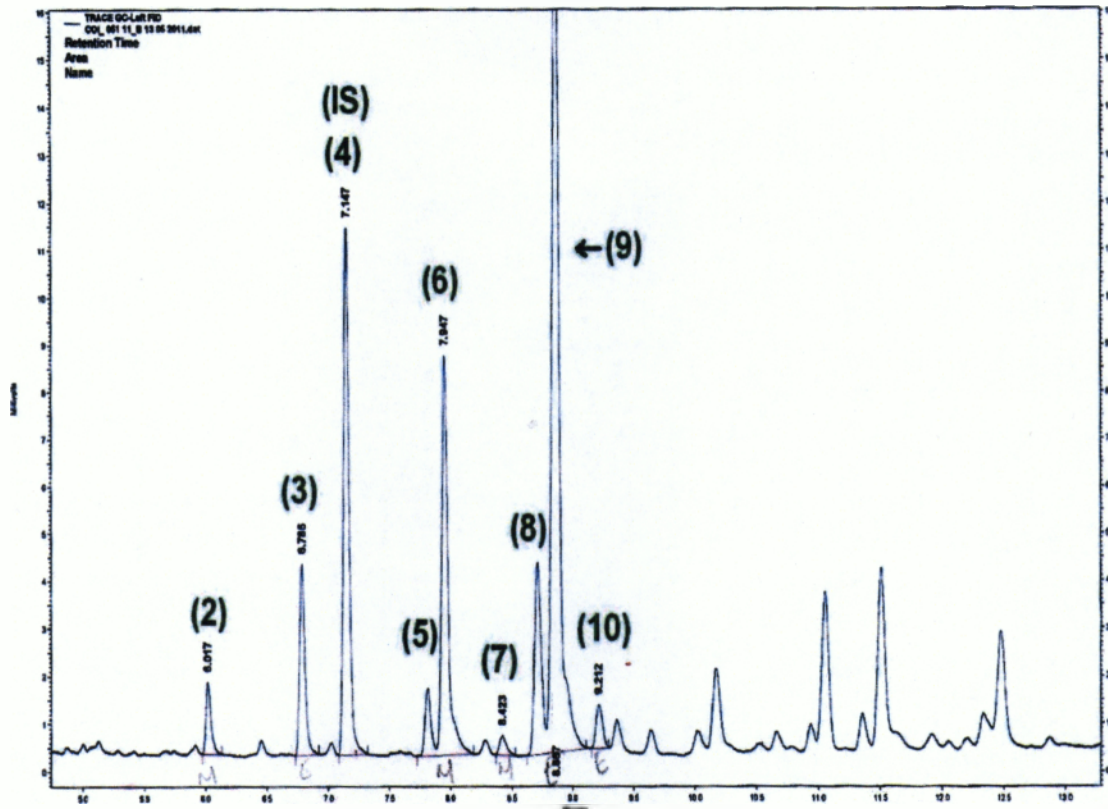
Ο δείκτης (S) που απεικονίζεται στο παρακάτω χρωματογράφημα μετράει το σύνολο των αιθυλεστέρων και μεθυλεστέρων με 16 και 18 άτομα αντίστοιχα. Το άθροισμα των μεθυλεστέρων και αιθυλεστέρων πρέπει να είναι <75 που είναι το όριο περιεκτικότητας του ελαιολάδου σε μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες όπως απεικονίζεται και στον πίνακα που παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά του ελαιολάδου. Το συγκεκριμένο νοθευμένο ελαιόλαδο περιέχει 250mg/κιλό που είναι >75 με συνέπεια και ο λόγος μεθυλεστέρες/αιθυλεστέρες να είναι ίσος με 2,7 που είναι >1,5. Η περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε αιθυλεστέρες/μεθυλεστέρες πρέπει να είναι ≤1,5 σύμφωνα με τον πίνακα στον οποίο παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά του ελαιολάδου. Ένα μικρό ποσοστό αλκυλεστέρων υπάρχει σε εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο γι' αυτό το όριο περιεκτικότητας του ελαιολάδου σε αιθυλεστέρες και μεθυλεστέρες είναι >75 αλλιώς θα ήταν >20.

ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Υπάρχει πρόθεση από την Διεύθυνση ελαιολάδου να μειωθεί το όριο των αλκυλεστέρων γιατί υπάρχει πίεση από την Ιταλία και την Ελλάδα να μειωθεί το όριο περιεκτικότητας των αλκυλεστέρων στο 50 από το 75 που είναι τώρα επειδή σήμερα οι τεχνικές της απόσπησης έχουν βελτιωθεί ώστε να μην υπάρχουν αλκυλεστέρες στο ελαιόλαδο για την πιο αξιόπιστη αναγνώριση της νοθείας.

Ακολουθεί ένα τυπικό χρωματογράφημα εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου νοθευμένο με αποσπμημένο ελαιόλαδο.

Δείγμα διεργαστηριακό (COI-051 2011)



Κορυφές

2. παλμιτικός μεθυλεστέρας (C16)
3. παλμιτικός αιθυλεστέρας (C16)
4. δεκαεπτανικός μεθυλεστέρας **(IS)**
5. λινελαϊκός μεθυλεστέρας (C18:2)
6. ελαϊκός μεθυλεστέρας (C18:1)
7. στεατικός μεθυλεστέρας (C18)
8. λινελαϊκός αιθυλεστέρας (C18:2)
9. ελαϊκός αιθυλεστέρας (C18:1)
10. στεατικός αιθυλεστέρας (C18)

Σχήμα 11 . ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ ΝΟΘΕΥΜΕΝΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η βιβλιογραφική μου έρευνα αποτελεί ένα αξιόπιστο εργαλείο για την ανίχνευση νοθείας του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου με αποσμημένο ελαιόλαδο. Η μείωση των επιτρεπομένων ορίων σε αλκυλεστέρες θα δώσει την δυνατότητα ανίχνευσης αποσμημένου ελαιολάδου ακόμα και σε ελαιόλαδα με χαμηλή περιεκτικότητα σε αλκυλεστέρες. Τα ελληνικά εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα πλεονεκτούν έναντι των Ισπανικών εφ' όσον έχουν συγκέντρωση χαμηλότερη από 50mg/kg σε αλκυλεστέρες

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- ✓ Βολιώτης, Σ, 1980. Σύγχρονες Μέθοδοι στην χημικά ανάλυση, Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός.
- ✓ Έφη Χριστοπούλου Χημικός, Γενική Γραμματεία Εμπορίου του Υπουργείου Οικονομίας και Ανάπτυξης.
- ✓ Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθμ.2568/91 της 11^{ης} Ιουλίου 1991 παράρτημα ΧΒ
- ✓ Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθμ.2568/91 της 11^{ης} Ιουλίου 1991 παράρτημα Ι)
- ✓ Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθμ.2568/91 & Εμπορικό πρότυπο του Διεθνές Συμβουλίου Ελαιολάδου.
- ✓ Κυριτσάκης Απόστολος Καθηγητής Τ.Ε.Ι. Έκδοση 2007 Το Ελαιόλαδο
- ✓ Μπαλατσούρας Γ.Δ. 1986,ελαιόλαδο, ελαιουργία, επιτραπέζια ελιά
- ✓ Υπουργείο Ανάπτυξης-Γενική Γραμματεία Εμπορίου Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των Ελαιολάδων

ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

- ✓ <http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/76-the-olive-tree>
(Ημερομηνία πρόσβασης 19/09/2012)
- ✓ <http://www.irisoliveoil.gr/el/content/4-oil-history> (Ημερομηνία πρόσβασης 25/09/2012)
- ✓ <http://www.casss.gr/PressCenter/Articles/2459.aspx> (Ημερομηνία πρόσβασης 28/09/2012)
- ✓ <http://www.elies-ladikalamatiano.gr/olive/taxinomesekaisustasetouladiou/fraud.html>
(Ημερομηνία πρόσβασης 28/09/2012)
- ✓ <http://eureka.lib.teithe.gr:8080/bitstream/handle/10184/1598/Mavridis%20A%20%5Bmain%5D.pdf?sequence=5> (Ημερομηνία πρόσβασης 30/10/2012)
- ✓ <http://diaitomai.blogspot.gr/> <http://www.teilar.gr/dbData/ProfAnn/profann-e8d2689a.pdf> (Ημερομηνία πρόσβασης 15/10/2012)
- ✓ <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18642925> (Ημερομηνία πρόσβασης 22/10/2012)
- ✓ <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12137504> (Ημερομηνία πρόσβασης 24/10/2012)
- ✓ <http://www.haniotika-nea.gr/79269-Noθειες%20και%20με%20τον...%20νόμο%20.html> (Ημερομηνία πρόσβασης 29/10/2012)
- ✓ <http://chimikoergastirio.blogspot.gr/2009/11/s.html> (Ημερομηνία πρόσβασης 02/10/2012)

- ✓ <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:023:0001:0014:EL:PDF>
(Ημερομηνία πρόσβασης 30/09/2012)
- ✓ (http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%95%CF%83%CF%84%CE%AD%CF%81%CE%B5%CF%82_%28%CE%BA%CE%B1%CF%81%CE%B2%CE%BF%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CE%BF%CE%AF%29) (Ημερομηνία πρόσβασης 30/10/2012)
- ✓ <http://oliveoil.homedns.org/production> (Ημερομηνία πρόσβασης 02/07/2012)