**Α.Τ.Ε.Ι. ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ**
**ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ**
**ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

με θέμα:

# ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΔECN42 ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΤΥΠΟΥΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ Ή ΜΗ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΦΥΣΙΓΓΑ $SiO_2$

**ΚΟΥΓΙΑΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ**

Επιβλέπων καθηγητής:
Ζακυνθινός Γεώργιος

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ


ΣΕΛΙΔΑ

**ΠΡΟΛΟΓΟΣ** 4

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ** 5

**Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

**1° ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΛΙΑ ΚΑΙ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ** 6

1.1 Η ελιά 6

1.1.1 Συστηματική ταξινόμηση της ελιάς 6

1.1.2 Ιστορικά στοιχεία 7

1.2 Παραγωγή ελαιολάδου 8

1.2.1 Διαδικασία Παραγωγής 9

1.2.2 Υποπροϊόντα Ελαιουργίας 12

1.3 Σημασία του ελαιολάδου στη διατροφή 14

1.3.1 Βιολογική αξία 14

1.3.2 Θρεπτική και θερμιδική αξία 15

1.4 Σημασία του ελαιολάδου στην ελληνική οικονομία 16

1.5 Παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση ελαιολάδου 18

1.6 Το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου 21

**2° ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ** 23

2.1 Σύσταση του ελαιολάδου 23

2.1.1 Σύσταση σε λιπαρά οξέα 24

2.2 Ποιοτικοί δείκτες, χαρακτηριστικά και κατηγορίες του ελαιολάδου 26

2.2.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά 26

2.2.2 Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά 29

2.2.3 Κατηγορίες ελαιολάδου και πυρηνελαίου 31

2.3 Νοθεία του ελαιολάδου 33

2.4 Προσδιορισμός του ΔΕCN42 35

**3ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΟΡΓΑΝΕΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ** 36

3.1 Χρωματογραφικές Αναλύσεις 36

3.2 Αέρια Χρωματογραφία (Gas Chromatography) 36

3.3 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (High performance liquid chromatography) 40

**Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

**4ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ** 44

4.1 Γενικά 44

4.2 Μεθοδολογία 44

4.2.1 Διαδικασία καθαρισμού ελαίων με φυσίγγιο $SiO_2$ 44

4.2.2 Προσδιορισμός μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων ελαιολάδου 45

4.2.2.1 Παρασκευή μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων 45

4.2.2.2 Ανάλυση των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων με αέρια χρωματογραφία 46

4.2.3 Προσδιορισμός των τριγλυκεριδίων με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης 48

4.3 Αποτελέσματα 49

4.3.1 Καταγραφή των χρωματογραφημάτων 49

4.3.2 Εύρεση ΔECN42 58

4.4 Στατιστική επεξεργασία 60

**ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ** 62

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ** 63

# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία προέκυψε κατά τη διάρκεια της πρακτικής μου άσκησης στο Εργαστήριο Λιπών και Ελαίων της Δ΄ Χημικής Υπηρεσίας του Γενικού Χημείου του Κράτους με αφορμή μια ιδέα των υπευθύνων του εργαστηρίου. Την ιδέα υιοθέτησε και ο υπεύθυνος καθηγητής για την πτυχιακή μου εργασία κ. Ζακυνθινός Γεώργιος και τον ευχαριστώ για τη βοήθεια του και για τη δυνατότητα που μου έδωσε να πραγματοποιηθεί.

Το εργαστηριακό κομμάτι της εργασίας εκπονήθηκε εξ' ολοκλήρου στο Εργαστήριο Λιπών και Ελαίων της Δ΄ Χημικής Υπηρεσίας του Γενικού Χημείου του Κράτους όπου χωρίς την πλήρη βοήθεια και τη συνεργασία όλων των εργαζομένων του τμήματος δε θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως την προϊσταμένη του εργαστηρίου κ. Μπίλλα Ευαγγελή καθώς και την αναλύτρια του εργαστηρίου κ. Γκέργκη Ιωάννα που πάντα ήταν κοντά μου για να με καθοδηγήσουν, να μου λύσουν τις απορίες μου και κυρίως για την υπομονή τους.

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

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2012

# ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο προσδιορισμός των τριγλυκεριδίων (TAG) χρησιμοποιείται για την ανίχνευση της νοθείας του ελαιολάδου με άλλα φυτικά έλαια. Σύμφωνα με τον ισχύοντα κανονισμό της Ευρωπαϊκής Ένωσης ο προσδιορισμός τους, με τη βοήθεια του ισοδύναμου αριθμού άνθρακα, υπολογίζεται από την διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (πειραματικό ECN42) και της θεωρητικής τιμής περιεκτικότητας, που υπολογίζεται από τη σύνθεση των λιπαρών ουσιών. Η μέθοδος αυτή ισχύει για την ανίχνευση της παρουσίας μικρών ποσοτήτων σπορελαίων (πλούσιων σε λινελαϊκό οξύ) σε κάθε κατηγορία ελαιολάδων (Κανονισμός ΕΟΚ 2568/91 Παράρτημα XVIII).

Στα πλαίσια του κανονισμού αυτού προβλέπεται ο καθαρισμός των δειγμάτων ελαίων όλων των κατηγοριών μέσω διέλευσης από φύσιγγα διοξειδίου του πυριτίου ($SiO_2$) (Κανονισμός ΕΟΚ 2568/91 Παράρτημα X B).

Σκοπός της παρούσας συγκριτικής μελέτης είναι ο προσδιορισμός των τιμών του ΔECN42 (Διαφορά Equivalent Carbon Number 42), που προκύπτει μετά από καθαρισμό των δειγμάτων με φύσιγγα $SiO_2$ και η σύγκρισή των με αντίστοιχες τιμές του ΔECN42 χωρίς αυτή τη διαδικασία, σε διάφορους τύπους ελαιολάδου.

# Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΛΙΑ ΚΑΙ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

### 1.1 Η ελιά

Η ελιά ή ελαιόδεντρο είναι γένος καρποφόρων δέντρων της οικογένειας των Ελαιοειδών (Oleaceae), το οποίο συναντάται κυρίως στις παράκτιες περιοχές της ανατολικής λεκάνης της Μεσογείου. Ο καρπός του, η ελιά, είναι μείζονος σημασίας γεωργικό προϊόν ως η 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.

Είναι δένδρο που ευδοκιμεί σε ξηρές και θερμές περιοχές ενώ ακόμη και σε πετρώδη και άγονα εδάφη μπορεί να παράγει καρπό. Στα εδάφη αυτά το ριζικό σύστημα των δένδρων φθάνει σε αρκετό βάθος και απλώνεται σε πολύ μεγάλη έκταση. Δεν ευδοκιμεί σε περιοχές όπου οι θερμοκρασίες πέφτουν κάτω από -9° C. Παρά το γεγονός ότι η ελιά είναι ευαίσθητη σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες χρειάζεται την επίδραση χαμηλών θερμοκρασιών, κατά τη διάρκεια του χειμώνα, για να ανθοφορήσει και να καρποφορήσει κανονικά την επόμενη χρονιά (παρενιαυτοφορία). Είναι δένδρο αειθαλές και ο κορμός του είναι κυλινδρικός και ανώμαλος.

Στο μεσογειακό χώρο τα ελαιόδεντρα ανθοφορούν στα τέλη της Άνοιξης (από Απρίλιο έως Μάιο) ενώ η συγκομιδή ξεκινά από τα τέλη Νοεμβρίου και τελειώνει τον Φεβρουάριο για τις πιο νότιες περιοχές.

#### 1.1.1 Συστηματική ταξινόμηση της ελιάς

Η συστηματική ταξινόμηση των ειδών της ελιάς (κατά Cronquist,1981) έχει ως εξής[2]:

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

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

### 1.1.1 Ιστορικά στοιχεία

Η καλλιέργεια της ελιάς χάνεται στα βάθη των αιώνων και συμπίπτει με την επέκταση των μεσογειακών πολιτισμών. Απολιθώματα φύλλων ελιάς έχουν βρεθεί στο Mongardino στην Ιταλία, ενώ στην Κύμη Ευβοίας έχουν βρεθεί απολιθωμένα φύλλα του είδους Olea noli. Επίσης, στη Βόρειο Αφρική έχουν βρεθεί ευρήματα που μαρτυρούν την εξάπλωση του δένδρου. Από τον 20ο π.Χ. αιώνα, παρατηρείται αύξηση των γυρεοκόκκων της ελιάς, σύμφωνα με παλαιοβοτανικά δεδομένα.

Πιστεύεται ότι από τη Νεολιθική τουλάχιστον εποχή, γινόταν ευκαιριακά συλλογή των καρπών της αγριελιάς, ενώ οι απαρχές της ελαιοκαλλιέργειας τοποθετούνται στο χρονικό ορίζοντα της λεγόμενης Πρώιμης Χαλκοκρατίας, δηλαδή κατά την 3η χιλιετία π.Χ.

Η άγρια ελιά κατάγεται από την Μικρά Ασία όπου ακόμη και σήμερα βρίσκεται σε εξαιρετική αφθονία και δημιουργεί πυκνούς ελαιώνες. Η καλλιέργεια της εξαπλώθηκε στην Ελλάδα μέσω της Συρίας. Άλλες έρευνες υποδεικνύουν ως περιοχή προέλευσης της ελιάς την Κάτω Αίγυπτο, τη Ναμίμπια ή την Αιθιοπία. Κατά τον 16ο αιώνα π.Χ., οι Φοίνικες άρχισαν να διαδίδουν την καλλιέργεια της ελιάς αρχικά στα ελληνικά νησιά και μεταγενέστερα στην ελληνική ηπειρωτική χώρα, μεταξύ 14$^{ου}$ και 12ου αιώνα π.Χ. Τα ελαιόδεντρα κυριάρχησαν στην πετρώδη ελληνική επαρχία και έγιναν στυλοβάτες της ελληνικής κοινωνίας. Ήταν τόσο ιερά που εκείνοι που τα έκοβαν καταδικάζονταν σε θάνατο ή εξορία.

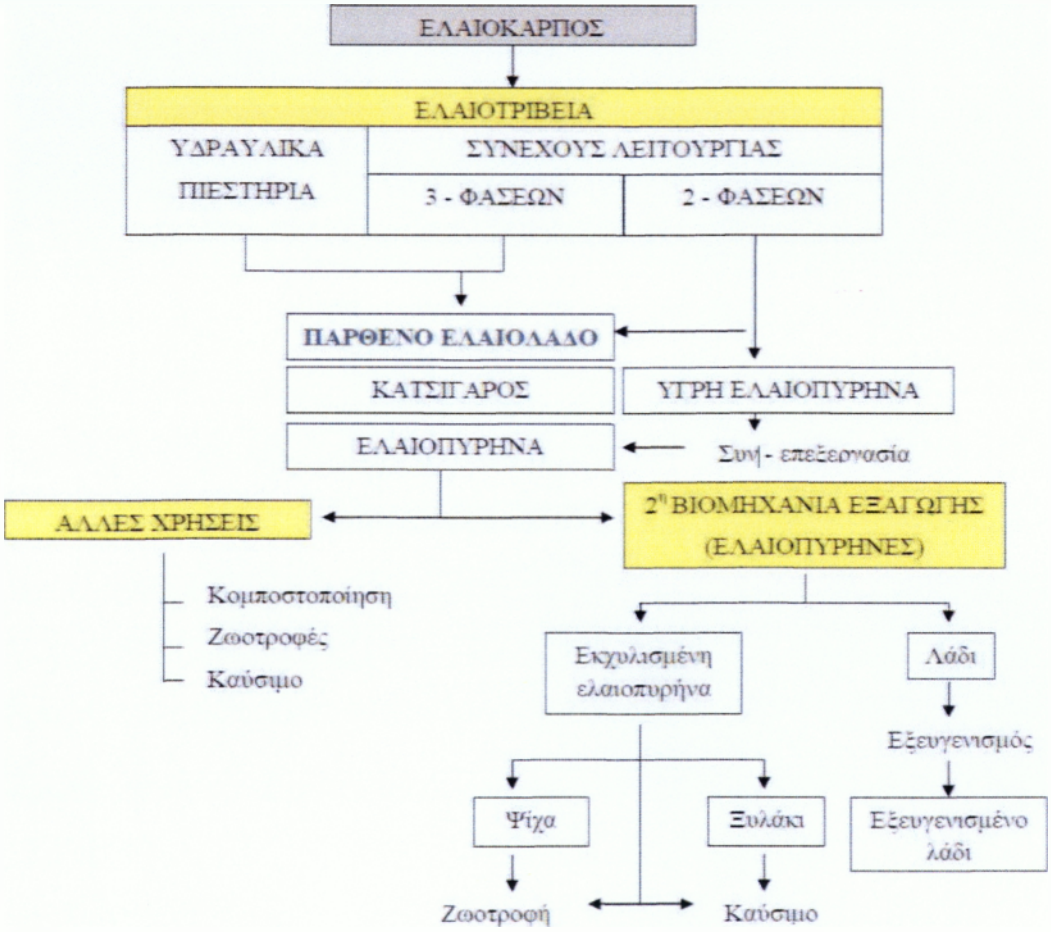
Από τον 6ο αιώνα π.Χ., η ελιά διαδίδεται σε όλες τις μεσογειακές χώρες και φθάνει στην Τρίπολη, την Τυνησία και στο νησί της Σικελίας. Από εκεί, εξαπλώθηκε στη νότια Ιταλία. Ωστόσο, η καλλιέργεια της ελιάς στην Ιταλία ήταν γνωστή τρεις αιώνες πριν από την πτώση της Τροίας (1200 π.Χ.). Ο Peneslrello, Ρωμαίος χρονικογράφος, υποστηρίζει αντίθετα, ότι η πρώτη καλλιέργεια της ελιάς στην Ιταλία, διαδόθηκε πιθανότατα από την Τρίπολη ή την Τυνησία και εξαπλώθηκε από το Νότο προς το Βορρά, από την Calabria προς την Liguria. Όταν οι Ρωμαίοι έφθασαν στη Βόρεια Αφρική, οι Βερβερίνοι γνώριζαν πως να μπολιάσουν τις άγριες ελιές και είχαν αναπτύξει την καλλιέργεια της σε όλα τα εδάφη που είχαν στην κατοχή τους. Οι Ρωμαίοι συνέχισαν την επέκταση της καλλιέργειας της ελιάς στις

χώρες που οριοθετούν τη Μεσόγειο, χρησιμοποιώντας την ως ειρηνικό μέσο στις κατακτήσεις τους για τη δημιουργία νέων οικισμών[20].

Στα νεότερα χρόνια, η ελιά συνέχισε να διαδίδεται έξω από τη Μεσόγειο και σήμερα καλλιεργείται σε πολύ απομακρυσμένα μέρη, σε σχέση με το φυσικό χώρο προέλευσης της, όπως στην Αμερική, στη Νότια Αφρική, την Αυστραλία, την Ιαπωνία και την Κίνα[3].

## 1.2 Παραγωγή ελαιολάδου

Η παραγωγή του ελαιολάδου δηλαδή η εξαγωγή του ελαιολάδου από τον καρπό είναι ο τελευταίος κρίκος της αλυσίδας της ελαιοκαλλιέργειας. Τα προηγούμενα στάδια όπως η φύτευση του δέντρου της ελιάς, η καλλιέργεια και η φροντίδα του μέχρι να φτάσει σε ηλικία παραγωγής και να αναπτυχθεί ο καρπός της, η ελαιοσυλλογή και ο τρόπος και τόπος αποθήκευσης του είναι εξίσου σημαντικά για την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Στο σχήμα 1 παρουσιάζεται μία συνοπτική παρουσίαση της βιομηχανίας ελαιολάδου.




Σχήμα 1: Συνοπτική παρουσίαση βιομηχανίας ελαιολάδου[10].

### 1.2.1 Διαδικασία Παραγωγής

Μετά τη συγκομιδή του από τον ελαιώνα ο ελαιόκαρπος, μεταφέρεται στο ελαιοτριβείο, όπου περνάει μέσα από διάφορα στάδια ώστε να αρχίσει η διαδικασία της παραλαβής του ελαιολάδου.

- **Εκφόρτωση/ Παραλαβή ελαιοκάρπου**

Ο ελαιόκαρπος μεταφέρεται στο ελαιουργείο και αποθηκεύεται προσωρινά στη χοάνη παραλαβής ελαιοκάρπου, ώσπου να οδηγηθεί στο αποφυλλωτήριο με τη βοήθεια μεταφορικής ταινίας ή αναβατορίου.

- **Αποφύλλωση**

Πρώτο στάδιο της επεξεργασίας είναι η αποφύλλωση, όπου απομακρύνονται τα φύλλα και άλλα φερτά υλικά. Η απομάκρυνση των φύλλων είναι επιβεβλημένη καθότι η παραμονή και η σύνθλιψή τους μαζί με τον ελαιόκαρπο έχει σαν αποτέλεσμα την πικρή γεύση του ελαιολάδου. Επίσης η χλωροφύλλη κατά τη διάρκεια της διατήρησής του, παρουσία φωτός, επιταχύνει την οξείδωση του.

- **Πλύσιμο**

Ακολουθεί το πλύσιμο για την απομάκρυνση ξένων υλών (σκόνη, χώμα). Το στάδιο αυτό λαμβάνει χώρα στο πλυντήριο το οποίο αποτελεί ένα βασικό μηχάνημα του ελαιουργείου. Στη συνέχεια, ο καθαρός ελαιόκαρπος ζυγίζεται. Το νερό που χρησιμοποιείται για την πλύση του καρπού μπορεί να ανακυκλωθεί μετά από κατακρήμνιση ή διήθηση των στερεών συστατικών του.

Οποιαδήποτε και αν είναι η μέθοδος εξαγωγής του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο, τα βασικά στάδια επεξεργασίας του, δηλαδή η άλεση του ελαιοκάρπου και η μάλαξη της ελαιοζύμης, είναι σχεδόν τα ίδια.

- **Άλεση ελαιοκάρπου**

Μετά το πλύσιμο και το ζύγισμα ο ελαιόκαρπος μεταφέρεται στη λεκάνη υποδοχής πλυμένου ελαιοκάρπου και από εκεί, με τη βοήθεια μεταφορικού κοχλία, σε ελαιόμυλο ή σπαστήρα. Στα παραδοσιακά ελαιοτριβεία η άλεση γίνεται με κυλινδρικές μυλόπετρες (stonecrushers), ενώ στις σύγχρονες μονάδες

χρησιμοποιούνται μεταλλικοί σπαστήρες, που είναι κυρίως σφυρόμυλοι (hammercrushers) ή σπαστήρες με οδοντωτούς δίσκους (toothedcrushers). Επειδή ενδέχεται να εμπλουτισθεί το έλαιο με ίχνη μετάλλου που εμφανίζει προ-οξειδωτική δράση, οι σπαστήρες πρέπει να έχουν κατασκευασθεί από ανοξείδωτο χάλυβα[4].

Κατά την άλεση απαιτείται προσοχή ώστε η θερμοκρασία της πάστας να μην ανέβει πάρα πολύ και ο θρυμματισμός του καρπού να μην είναι υπερβολικός γιατί τότε μπορεί να γίνει αιτία για δυσάρεστη πικρή γεύση στο ελαιόλαδο.

- **Μάλαξη ελαιοζύμης**

Η μάλαξη της ελαιοζύμης διαδραματίζει πολύ σπουδαίο ρόλο στην εξαγωγή του ελαιολάδου και αποτελεί βασικό στάδιο της επεξεργασίας. Μετά την άλεση, η ελαιοζύμη εισέρχεται σε ειδικούς μαλακτήρες, οι οποίοι αποτελούνται από μία λεκάνη διαφορετικού σχήματος και χωρητικότητας, ανάλογα με τον τύπο και τη δυναμικότητα του ελαιουργείου. Η αύξηση της θερμοκρασίας της ελαιοζύμης επιτυγχάνεται μέσω της κυκλοφορίας νερού, υψηλής θερμοκρασίας, μεταξύ των διπλών τοιχωμάτων του θερμομαλακτήρα, και είναι απαραίτητη ώστε να επιτευχθεί η θερμική διάσπαση του ελαιολάδου από την υπόλοιπη ελαιόπαστα και να επιταχυνθεί η συνένωση των ελαιοσταγονιδίων του μεσοκαρπίου σε μεγαλύτερες σταγόνες. Η συνένωση αυτή είναι απαραίτητη προϋπόθεση για το διαχωρισμό του λαδιού από τα φυτικά υγρά. Η ανάμειξη της ελαιοζύμης επιτυγχάνεται με περιστρεφόμενο έλικα, ο οποίος φέρει μικρό αριθμό πτερυγίων και κινείται με πολύ αργό ρυθμό.

Ο τρόπος που γίνεται η μάλαξη και ο τύπος των μηχανημάτων που χρησιμοποιείται, επιδρούν σημαντικά στην απόδοση αλλά και στην ποιότητα του ελαιολάδου το οποίο παραλαμβάνεται τελικά[5].

- **Διαχωρισμός ελαιολάδου**

Τα εφαρμοζόμενα συστήματα για το διαχωρισμό των φάσεων της ελαιόπαστας είναι 3 τύπων:

Α. Υδραυλικά πιεστήρια (παραδοσιακή μέθοδος πίεσης).

Β. Φυγοκεντρικά συγκροτήματα διαχωρισμού τριών (3) φάσεων συνεχούς λειτουργίας

Γ. Φυγοκεντρικά συγκροτήματα διαχωρισμού δύο (2) φάσεων συνεχούς λειτουργίας

Η παραδοσιακή μέθοδος πίεσης χρησιμοποιήθηκε ευρέως για 20 – 30 χρόνια, ώσπου το 1970 – 1980 άρχισε να αντικαθίσταται από τη μέθοδο συνεχούς εξαγωγής ελαιολάδου, δηλαδή τη φυγοκέντριση τριών (3) φάσεων. Στην Ελλάδα το 90% της παραγωγής λαμβάνεται από ελαιοτριβεία με φυγοκεντρικά συγκροτήματα τριών (3) φάσεων. Το υπόλοιπο ποσοστό αντιστοιχεί στην παραγωγή ελαιολάδου από τα φυγοκεντρικά συστήματα δύο (2) φάσεων.

**Α. Παραδοσιακή μέθοδος πίεσης**

Στα κλασικά συγκροτήματα όπου εφαρμόζεται υψηλή πίεση στην ελαιοζύμη, το έλαιο διαχωρίζεται μηχανικά με υδραυλικές πρέσες. Η τεχνική αυτή είναι η παλαιότερη και η χρήση της σήμερα είναι πολύ περιορισμένη. Κατά την παραδοσιακή μέθοδο πίεσης εκτός από το παρθένο ελαιόλαδο προκύπτουν δύο τύποι αποβλήτων, τα υγρά απόβλητα (απόνερα ή κατσίγαρος) και τα στερεά απόβλητα (ελαιοπυρήνας). Η παραδοσιακή μέθοδος είναι μια ασυνεχής διαδικασία (batch type process), που περιλαμβάνει δύο φάσεις στη συμπίεση του αλεσμένου ελαιοκάρπου. Η υγρή φάση (μείγμα νερού/λαδιού) διαχωρίζεται σε επόμενο στάδιο προκειμένου να παραληφθεί το ελαιόλαδο. Αν και είναι πιο "οικολογική" μέθοδος σε σχέση με την τριφασική διαδικασία, η τεχνική αυτή είναι ασυνεχούς λειτουργίας, γεγονός που αποτελεί μειονέκτημα για τη σύγχρονη βιομηχανία. Έτσι έχει πλέον εγκαταλειφθεί, με εξαίρεση λίγες απομακρυσμένες περιοχές, κυρίως σε επαρχίες της Ελλάδας[21].

**Β. Συνεχές Σύστημα τριών (3) Φάσεων**

Ο διαχωρισμός του λαδιού από την ελαιοζύμη γίνεται μέσω φυγοκένρισης σε οριζόντιους τριφασικούς φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες, γνωστοί ως decanters. Τα τριφασικά ελαιουργικά συγκροτήματα καταναλώνουν σημαντικές ποσότητες πόσιμου νερού για την παραγωγή λαδιού (1η φάση), παράγωντας κατ' επέκταση σημαντικές ποσότητες υγρών αποβλήτων (2η φάση). Επιπλέον, παράγεται ο ελαιοπυρήνας (3η φάση), που αντιστοιχεί στα στερεά συστατικά του ελαιοκάρπου και επεξεργάζεται στα πυρηνελαιουργεία για την παραγωγή πυρηνελαίου και πυρηνόξυλου. Η τριφασική διαδικασία είναι μία συνεχής διαδικασία (continuous process), που έχει αντικαταστήσει την παραδοσιακή μέθοδο. Το κύριο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η μεγάλη ποσότητα νερού που απαιτείται να προστεθεί και συνεπώς η παραγωγή υγρών αποβλήτων που προκαλούν σοβαρή ρύπανση[21].

**Γ. Συνεχές Σύστημα δύο (2) Φάσεων**

Το συνεχές σύστημα δύο φάσεων αποτελεί παραλλαγή του συστήματος τριών φάσεων. Στη διφασική λειτουργία, τα συστατικά του ελαιοκάρπου διοχετεύονται στον φυγοκεντρικό διαχωριστήρα δύο φάσεων και διαχωρίζονται στο ελαιόλαδο ($1^η$ φάση) και στα υπόλοιπα συστατικά της ελιάς (πούλπα, φυτικά υγρά), που στο σύνολο τους αντιστοιχούν στον ελαιοπυρήνα ($2^η$ φάση). Τα φυγοκεντρικά ελαιουργικά συγκροτήματα δύο φάσεων, αποκαλούμενα και ως οικολογικά συστήματα, χρησιμοποιούνται τα τελευταία χρόνια. Σε αυτή τη διαδικασία, τα τελικά προϊόντα είναι το ελαιόλαδο και ο ελαιοπυρήνας, στον οποίο ενσωματώνονται τα φυτικά υγρά του καρπού. Το σημαντικό πλεονέκτημα του συστήματος είναι η μηδενική κατανάλωση νερού και η μηδενική παραγωγή υγρών αποβλήτων στο στάδιο της παραλαβής του ελαιολάδου. Τα στερεά σωματίδια (τεμαχίδια σάρκας, φλοιού, θρύμματα πυρηνόξυλου) που βρίσκονται διαλυμένα στην υγρή φάση απομακρύνονται με την χρήση παλινδρομικά κινούμενων κόσκινων (κόσκινα απολάσπωσης). Σημειώνεται ότι το βάρος των στερεών σωματιδίων υπολογίζεται σε ποσοστό 0,5-1% επί του συνολικού βάρους της υγρής φάσης[5].

### 1.2.1 Υποπροϊόντα Ελαιουργίας

Μετά την εξαγωγή του ελαιόλαδου από τον ελαιόκαρπο, παραλαμβάνεται σαν κύριο υποπροϊόν ο ελαιοπυρήνας. Το μεγαλύτερο μέρος του ελαιοπυρήνα οδηγείται στο πυρηνελαιουργείο για περαιτέρω επεξεργασία και εξαγωγή του πυρηνελαίου που αναλύεται παρακάτω. Το πυρηνέλαιο περιέχει μεγάλες ποσότητες ελεύθερων λιπαρών οξέων τα οποία υποβαθμίζουν την ποιότητα του. Περιέχει επίσης διάφορες χρωστικές (χλωροφύλλες, ανθοκυάνες) καθώς και άλλες ενώσεις οι οποίες του προσδίδουν χαρακτηριστική οσμή και γλυκίζουσα γεύση.

Επίσης υποπροϊόν της ελαιουργίας είναι τα απόνερα που απομακρύνονται. Τα απόνερα αποτελούν σημαντικό πρόβλημα, εξαιτίας της ρύπανσης που προκαλούν στο περιβάλλον. Γίνονται προσπάθειες για την εκμετάλλευση των απόνερων των ελαιουργείων κατά τον καλύτερο δυνατό τρόπο. Στην Ισπανία γίνονται μελέτες, οι οποίες αφορούν τη χρησιμοποίηση των απόνερων σαν υπόστρωμα ανάπτυξης της ζύμης *Torulopsis Utilis* στη βιομηχανία τροφίμων. Ακόμα επειδή περιέχουν σημαντικές ποσότητες καλίου και φωσφόρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σαν

λίπασμα στις γεωργικές καλλιέργειες, αφού εξουδετερωθούν με ασβέστη (0.5 Kg/εκατόλιτρο).

Επιπρόσθετα το πυρηνόξυλο είναι το υποπροϊόν το οποίο παραμένει μετά την εξαγωγή του πυρηνελαίου από τον ελαιοπυρήνα. Χρησιμοποιείται κυρίως σαν καύσιμη ύλη στα ελαιουργεία για την παραγωγή ενέργειας (θέρμανσης νερού) σε ειδικούς καυστήρες. Τα τεμάχια των ελαιοπυρήνων του καρπού αφού διαχωριστούν από το πυρηνέλαιο και μετά από σχετική άλεση μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη βιομηχανία των πλαστικών.

Τέλος σαν υποπροϊόν της ελαιουργίας μπορεί να θεωρηθεί και η ποσότητα των φύλλων της ελιάς, που απομακρύνονται από το αποφυλλωτήριο. Τα ελαιόφυλλα χρησιμοποιούνται συνήθως για τον εμπλουτισμό του εδάφους του ελαιώνα σε οργανική ουσία[9].

- **Πυρηνέλαιο**

Ο ελαιοπυρήνας είναι ένα μείγμα πυρηνελαίου (~5%), πυρηνοξύλου (~45%) και νερού (~50%). Υπάρχουν δύο βασικά στάδια παραγωγής του πυρηνελαίου, η διαδικασία ξήρανσης και η διαδικασία απόσταξης. Κατά τη διαδικασία ξήρανσης, ο ελαιοπυρήνας προωθείται σε μεγάλα κυλινδρικά ξηραντήρια, που θερμαίνονται και περιστρέφονται. Με τον τρόπο αυτόν εξατμίζεται η μεγάλη ποσότητα νερού που περιέχει και καθίσταται δυνατή η αφαίρεση του λαδιού. Η απόσταξη του πυρηνελαίου είναι μια διεργασία που απαιτεί μεγάλη προσοχή και τέχνη. Χρησιμοποιείται καθαρό εξάνιο ($C_6H_{14}$) το οποίο στην κυριολεξία "ξεπλένει" το λάδι μέσα από τον ελαιοπυρήνα. Το μείγμα λαδιού - εξανίου προωθείται έπειτα σε ειδικές δεξαμενές απόσταξης, όπου τα δύο συστατικά διαχωρίζονται τελείως ώστε να κρατήσουμε το καθαρό ακατέργαστο πυρηνέλαιο. Για την παραγωγή του εξευγενισμένου πυρηνελαίου συνεχίζουμε με τη διεργασία του ραφιναρίσματος η οποία περιλαμβάνει τις παρακάτω χημικές επεξεργασίες: α) απομάκρυνση βλεννωδών ουσιών β) εξουδετέρωση ελεύθερων λιπαρών οξέων γ) απόσμηση και δ) αποχρωματισμός[5].

## 1.3 Σημασία του ελαιολάδου στη διατροφή

Η μεσογειακή διατροφή θεωρείται από την παγκόσμια επιστημονική κοινότητα ως το πιο υγιεινό μοντέλο διατροφής. Η κατανάλωση μίας διατροφής βασισμένης στα πρότυπα της μεσογειακής δίαιτας έχει βρεθεί ότι παρέχει μειωμένο κίνδυνο στην εμφάνιση πολλών ασθενειών. Σε μια μελέτη που συμμετείχαν άνθρωποι από μεσογειακές χώρες, από τις βόρειες χώρες της Ευρώπης και από τις Η.Π.Α βρέθηκε ότι η θνησιμότητα από καρδιαγγειακά νοσήματα ήταν 2-3 φορές μικρότερη στις χώρες της Μεσογείου σε σχέση με τις υπόλοιπες χώρες[17]. Κύριο συστατικό της μεσογειακής διατροφής είναι το ελαιόλαδο, η θρεπτική αξία του οποίου είναι πλέον αναμφισβήτητη. Το ελαιόλαδο μπορεί να αποτελέσει τη μοναδική πηγή λιπαρών του ανθρώπου καθώς περιέχει λινελαϊκό οξύ σε ποσοστό 10% περίπου, όπου βρίσκεται μέσα στα όρια των απαιτήσεων του οργανισμού, σε βασικά λιπαρά οξέα.

### 1.3.1 Βιολογική αξία

Ένας λόγος όπου αναγνωρίζεται η βιολογική αξία του ελαιολάδου είναι η μεγάλη ποσότητα που συναντώνται τα συστατικά λινελαϊκό οξύ και βιταμίνη Ε. Όταν η σχέση των προηγούμενων συστατικών, σε μια λιπαρή ύλη, έχει τιμή μεγαλύτερη από 0,79, εκφρασμένη σε χιλιοστόγραμμα βιταμίνης Ε ανά γραμμάριο λινελαϊκού οξέος, τα συστατικά αυτά βρίσκονται σε ιδανική αναλογία και προσδίδουν στο προϊόν ιδιαίτερη βιολογική σπουδαιότητα. Όπως βλέπουμε στον παρακάτω πίνακα το παρθένο ελαιόλαδο υπερτερεί έναντι των άλλων φυτικών ελαίων με αναλογία 1,8.

| Λιπαρή ύλη | Βιταμίνη Ε (mg/100g λάδι) | Σύνολο Πολυακόρεστων (%) | Σχέση |
|---|---|---|---|
| Παρθένο ελαιόλαδο | 15.0 | 8 | 1.87 |
| Σογιέλαιο | 17.5 | 57 | 0.30 |
| Βαμβακέλαιο | 30.0 | 40 | 0.75 |
| Ηλιέλαιο | 25.0 | 57 | 0.40 |
| Καλαμποκέλαιο | 20.0 | 40 | 0.50 |
| Κραμβέλαιο | 17.5 | 17 | 1.00 |

Πίνακας 1: Μέσες τιμές βιταμίνης Ε και πολυακόρεστων λιπαρών οξέων στο παρθένο ελαιόλαδο και σε άλλα φυτικά έλαια.

Το ελαιόλαδο μεταξύ άλλων συμβάλλει στη μείωση της κακής (LDL) χοληστερόλης στο αίμα χωρίς να μειώνει την καλή (HDL) χοληστερόλη, έχει αντιθρομβωτική δράση, ενώ πρόσφατες έρευνες δείχνουν ότι μπορεί να συμβάλλει και στη μείωση της αρτηριακής πίεσης.

Επίσης, η αντιοξειδωτική και αντιφλεγμονώδης δράση του ελαιολάδου φαίνεται να προστατεύει από διάφορες μορφές καρκίνου όπως του μαστού και του παχέως εντέρου μέσα από διάφορους μηχανισμούς. Επιπροσθέτως χάρη στην πλούσια αντιοξειδωτική του δράση συμβάλλει στη μείωση της δημιουργίας ελεύθερων ριζών, οι οποίες εμπλέκονται στην εξέλιξη διάφορων χρόνιων ασθενειών και στην γήρανση.

Πολλές έρευνες δείχνουν ότι η κατανάλωση ελαιολάδου συμβάλλει στην ομαλή λειτουργία του πεπτικού συστήματος ενώ για τους ασθενείς με διαβήτη έχουν δείξει ότι υγιεινά γεύματα τα οποία περιέχουν ελαιόλαδο είχαν καλύτερη επίδραση στα επίπεδα γλυκόζης στο αίμα από γεύματα που περιέχουν άλλα λίπη ή είναι πολύ χαμηλά σε λιπαρά. Επίσης έχει μεγάλη περιεκτικότητα στον υδρογονάνθρακα σκουαλένιο, ο οποίος διαδραματίζει ιδιαίτερο ρόλο στο μεταβολισμό.

### 1.3.1 Θρεπτική και θερμιδική αξία

Το ελαιόλαδο και το σησαμέλαιο είναι τα μόνα φυτικά έλαια τα οποία μπορούν να καταναλωθούν αμέσως μετά την παραλαβή τους χωρίς καμιά χημική επεξεργασία. Στη μορφή αυτή, το ελαιόλαδο διατηρεί τα σπουδαιότερα συστατικά (γευστικά, αρωματικά) που περιέχει όταν βρίσκεται στο ελαιόκαρπο, τα οποία και του προσδίδουν ιδιαίτερη γεύση και θρεπτική αξία και το κάνουν να ξεχωρίζει από τα άλλα φυτικά έλαια. Απαραίτητη συνιστώμενη ημερήσια ποσότητα είναι 2-3 κουταλιές της σούπας.

Πάντως ενώ η βιολογική και η θρεπτική του αξία (Πίνακας 2) υπερτερούν έναντι των άλλων φυτικών ελαίων, η θερμιδική του αξία είναι ίδια. Δηλαδή το ελαιόλαδο όπως και κάθε άλλες λιπαρές ύλες, φυτικής ή ζωικής προέλευσης, αποδίδει στον οργανισμό τον ίδιο αριθμό θερμίδων που είναι 9,3 για κάθε γραμμάριο.

| Θρεπτικά συστατικά | σε 100g | σε 1 κουταλιά της σούπας / 13,5g |
|---|---|---|
| Ενέργεια kcal | 884 | 119 |
| **Λίπη** | | |
| Συνολικά g | 100 | 13.5 |
| Κορεσμένα g | 13,81 | 1,86 |
| Μονοακόρεστα g | 72,96 | 9,85 |
| Πολυακόρεστα g | 10,52 | 1,42 |
| **Βιταμίνες** | | |
| Βιταμίνη Ε (α-τοκοφερόλη) mg | 13,35 | 1,94 |
| Τοκοφερόλη β mg | 0,11 | 0,01 |
| Τοκοφερόλη γ mg | 0,83 | 0,11 |
| Βιταμίνη Κ meg | 60,2 | 8,1 |

Πίνακας 2: Θρεπτική ανάλυση ελαιολάδου (Πηγή: USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 22)

## 1.4 Σημασία του ελαιολάδου στην ελληνική οικονομία

Η ελαιοκομία αποτελεί μία από τις πιο παραδοσιακές αλλά και διαδεδομένες καλλιέργειες στην Ελλάδα. Χαρακτηριστικό είναι ότι το 40% του καλλιεργούμενου εδάφους της είναι ελαιώνες, με περίπου 132 εκατομμύρια ελαιόδεντρα . Ελπιδοφόρα είναι η αύξηση της παραγωγής ελαιολάδου καθώς το 2010 παρήχθησαν 352.800 τόνοι έναντι 305.000 τόνων το 2009 (σχήμα 2). Ένα άλλο θετικό είναι το στοιχείο ότι 80% και άνω του ελληνικού ελαιολάδου είναι εξαιρετικό παρθένο, μερίδιο μοναδικό αφού καμία άλλη χώρα παγκοσμίως δεν παράγει τόσο πολύ εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο σε σχέση με τις συνολική παραγωγή. Ο αριθμός των εργαζομένων στην ελαιοκαλλιέργεια υπολογίζεται σε 500.000 όπου καλλιεργούν γύρω στα 10 εκατ. στρέμματα ελαιώνων.

Σχήμα 2: Ετήσια παραγωγή ελαιολάδου στη Ελλάδα (σε τόνους)(Πηγή:FAOSTAT[8])

Οι εξαγωγές ελαιολάδου παρουσιάζουν μεγάλη άνοδο την τελευταία διετία αλλά δυστυχώς μόνο 25.000 τόνοι που εξάγονται αντιστοιχούν σε τυποποιημένες συσκευασίες. Χαρακτηριστικό είναι ότι οι μεγαλύτερες ποσότητες παρθένου ελαιολάδου από την Ελλάδα καταλήγουν στις παγκόσμιες αγορές μέσω της Ιταλίας. Φυσικά οι ποσότητες αυτές εξάγονται χύμα από την Ελλάδα, ενώ από την τελευταία το ελαιόλαδο κατευθύνεται προς τις αγορές τυποποιημένο και έχοντας ενσωματώσει σημαντική υπεραξία. Μάλιστα, σύμφωνα με κάποιες εκτιμήσεις, συχνά δεν επανεξάγεται αυτούσιο αλλά αφού έχει αναμιχθεί με ιταλικό κατώτερης ποιότητας.

Κύρια χώρα προορισμού του ελληνικού παρθένου ελαιολάδου είναι η Ιταλία με 67% περίπου ενώ συνολικά η εξαγωγή ελαιολάδου απέφερε στην ελληνική οικονομία 132 εκατομμύρια ευρώ περίπου (πίνακας 3). Η τιμή εξαγωγής κατά το πρώτο εξάμηνο του 2011 ήταν κατά μέσο όρο 2,52 ευρώ το κιλό.

| ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΧΩΡΕΣ ΕΞΑΓΩΓΩΝ ΠΑΡΘΕΝΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2011 (Ιανουάριος-Ιούλιος) | | | 2010 (Ιανουάριος-Ιούλιος) | | | |
| ΧΩΡΕΣ | ΧΙΛ. € | (%) | ΤΟΝΟΙ | ΧΙΛ. € | (%) | ΤΟΝΟΙ | %ΜΕΤ € |
| ΙΤΑΛΙΑ | 88.794,47 | 66,89% | 40.363,88 | 62.969,61 | 55,46% | 28.158,1 | 41,01% |
| ΓΕΡΜΑΝΙΑ | 9.612,32 | 7.24% | 2.562,42 | 11.554,72 | 10.18% | 4.423,78 | -16,81% |
| ΚΑΝΑΔΑΣ | 5.184,36 | 3.91% | 1.545,09 | 4.860,28 | 4.28% | 1.433,25 | 6,67% |
| Η Π Α | 4.511,86 | 3.40% | 1.303.5 | 6.667,08 | 5.87% | 1.796.26 | -32,33% |
| ΡΩΣΙΑ | 3.312,18 | 2.49% | 739,09 | 2.624.33 | 2.31% | 558.61 | 26,21% |
| ΚΙΝΑ | 2.176,54 | 1.64% | 627.91 | 997,38 | 0.88% | 257.93 | 118,23% |
| ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ | 1.748,76 | 1.32% | 544.02 | 2.096,55 | 1.85% | 669.62 | -16,59% |
| ΗΝΩΜΕΝΟ ΒΑΣΙΛΕΙΟ | 1.686,63 | 1.27% | 490.91 | 2.044,69 | 1.80% | 674,7 | -17,51% |
| ΕΛΒΕΤΙΑ | 1.664.9 | 1.25% | 335.73 | 1.600,02 | 1,41% | 341.86 | 4,05% |
| ΚΑΤΩ ΧΩΡΕΣ | 1.639,04 | 1.23% | 637.73 | 283,41 | 0 25% | 70.11 | 478,33% |
| ΣΟΥΗΔΙΑ | 969,81 | 0.73% | 231.64 | 877,03 | 0.77% | 224.53 | 10,58% |
| ΙΑΠΩΝΙΑ | 901,34 | 0.68% | 180.98 | 1.326,68 | 1.17% | 277.14 | -32,06% |
| ΑΥΣΤΡΙΑ | 886,44 | 0.67% | 195.18 | 1.553,22 | 1.37% | 349.14 | -42,93% |
| ΚΥΠΡΟΣ | 818,83 | 0.62% | 260,6 | 2.061.3 | 1.82% | 610.38 | -60,28% |
| ΓΑΛΛΙΑ | 803,64 | 0.61% | 210.23 | 1.767,29 | 1.56% | 455,48 | -54,53% |
| ΟΥΚΡΑΝΙΑ | 795,05 | 0,60% | 221.15 | 625,06 | 0,55% | 152,66 | 27,2% |
| ΒΡΑΖΙΛΙΑ | 630,11 | 0,47% | 155,8 | 751,61 | 0.66% | 178,36 | -16,17% |
| ΒΟΥΛΓΑΡΙΑ | 614,09 | 0,46% | 173,8 | 802,67 | 0.71% | 253,53 | -23,49% |
| ΤΑΪΒΑΝ | 530,26 | 0,40% | 161,63 | 453,58 | 0,40% | 132,87 | 16,91% |
| ΒΕΛΓΙΟ | 496,72 | 0.37% | 128.96 | 665,65 | 0.59% | 163.92 | -25,38% |
| ΝΟΤΙΑ ΑΦΡΙΚΗ | 486,64 | 0,37% | 130,86 | 367,18 | 0,32% | 95,26 | 32,54% |
| ΦΙΝΛΑΝΔΙΑ | 429,34 | 0.32% | 119.53 | 268,38 | 0.24% | 61.19 | 59,97% |
| **ΓΕΝΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ** | **132.756,9** | **100,00%** | **52590,33** | **113543,27** | **100%** | **43752,52** | **16,92%** |

Πίνακας 3: Κυριότερες χώρες εξαγωγών παρθένου ελαιολάδου από την Ελλάδα. (Πηγή ΕΛ.ΣΤΑΤ.)

Από τα παραπάνω διαπιστώνουμε ότι η παραγωγή ελαιολάδου είναι σημαντική για την ελληνική οικονομία ενώ θα πρέπει να προσθέσουμε το γεγονός ότι η προτίμηση στο ελαιόλαδο αυξάνεται στα τελευταία χρόνια σε όλο τον κόσμο, λόγω της φήμης της μεσογειακής διατροφής και του γεγονότος ότι όλοι έχουν πεισθεί για την υπεροχή του έναντι των άλλων λιπών.

## 1.5 Παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση ελαιολάδου

Σύμφωνα με στοιχεία του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου υπάρχουν, σήμερα, περί τα 750 εκατομμύρια ελαιόδεντρα, σε όλη την υδρόγειο, τα οποία καλύπτουν

έκταση 9 εκατομμυρίων εκταρίων. Το 98%, περίπου, των ελαιόδεντρων φύονται στη λεκάνη της Μεσογείου και καλύπτουν το 95% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιόλαδου. Οι κυριότερες χώρες παραγωγής ελαιολάδου είναι οι τρεις της Ευρωπαϊκής Ένωσης, Ισπανία, Ιταλία και Ελλάδα οι οποίες παράγουν το 70% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου.

Η ποσότητα της παραγωγής του έτους 2010-11 είναι το δεύτερο μεγαλύτερο ρεκόρ με 3.018.500 τόνους μετά το 2003-04 όπου ήταν 3.174.000 τόνοι. Το γεγονός οφείλεται κυρίως στην αύξηση της παραγωγής του Μαρόκου, της Συρίας, της Τουρκίας και της Αλγερίας ενώ και στην είσοδο στην ελαιοπαραγωγή χωρών όπως η Χιλή, η Αυστραλία, οι Η.Π.Α. και η Κροατία. Επίσης, πρέπει να επισημανθεί ότι τα τελευταία 20 χρόνια η παραγωγή έχει αυξηθεί κατά 111% καθώς το 1990-91 ήταν 1.453.000 τόνοι.

| **ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ (ΣΕ 1000 ΤΟΝΟΥΣ)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Α/Α | ΧΩΡΑ | 2007/08 | 2008/09 | 2009/10 | 2010/11 |
| 1 | ΙΣΠΑΝΙΑ | 1.236,1 | 1.030,0 | 1.401,5 | 1.389,6 |
| 2 | ΙΤΑΛΙΑ | 510,0 | 540,0 | 430,0 | 440,0 |
| **3** | **ΕΛΛΑΔΑ** | **328,2** | **328,3** | **305,0** | **352,8** |
| 4 | ΣΥΡΙΑ | 100,0 | 130,0 | 150,0 | 180,0 |
| 5 | ΤΟΥΡΚΙΑ | 72,0 | 130,0 | 147,0 | 160,0 |
| 6 | ΜΑΡΟΚΟ | 85,0 | 85,0 | 140,0 | 130,0 |
| 7 | ΤΥΝΗΣΙΑ | 170,0 | 160,0 | 150,0 | 120,0 |
| 8 | ΠΟΡΤΟΓΑΛΙΑ | 36,3 | 53,4 | 62,5 | 62,9 |
| 9 | ΑΛΓΕΡΙΑ | 24,0 | 61,5 | 26,5 | 50,0 |
| 10 | ΠΑΛΕΣΤΙΝΗ | 8,0 | 20,0 | 5,5 | 25,0 |
| 11 | ΙΟΡΔΑΝΙΑ | 21,5 | 18,5 | 17,0 | 21,0 |
| 12 | ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ | 12,0 | 15,0 | 18,0 | 18,0 |
| 13 | ΧΙΛΗ | 6,5 | 8,5 | 12,0 | 16,0 |
| 14 | ΑΡΓΕΝΤΙΝΗ | 27,0 | 23,0 | 17,0 | 15,0 |
| 15 | ΛΙΒΥΗ | 13,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 |
| 16 | ΛΙΒΑΝΟΣ | 10,5 | 12,0 | 9,0 | 14,0 |
| | **ΚΟΣΜΟΣ** | **2.713,0** | **2.669,5** | **2.973,5** | **3.018,5** |

Πίνακας 4: Παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου (Πηγή: Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου)

Η παγκόσμια κατανάλωση ελαιολάδου παρουσιάζει αυξητική τάση τα τελευταία χρόνια. Από το 1990 ως το 2007 έχει αυξηθεί κατά 72%. Το σημαντικότερο μέρος της κατανάλωσης (γύρω στο 71%) γίνεται εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης και ιδιαίτερα στις χώρες παραγωγής του ελαιολάδου. Η κατανάλωση ελαιολάδου σε μη ελαιοπαραγωγικές χώρες (αλλά μεγάλες οικονομίες) όπως οι ΗΠΑ, ο Καναδάς και η Αυστραλία μέχρι τη δεκαετία του '80 ήταν περιορισμένη και προήρχετο κυρίως από τους μετανάστες των ελαιοπαραγωγών χωρών. Ένας σημαντικός παράγοντας λόγω του οποίου ''άνοιξαν'' αυτές οι αγορές, ήταν οι συστηματικές καμπάνιες του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου, οι οποίες κυρίως στηρίχθηκαν σε αποτελέσματα μελετών όπου καταδεικνύονται τα θετικά της κατανάλωσης του ελαιολάδου καθώς και της Μεσογειακής διατροφής. Το σίγουρο είναι ότι η εξάπλωση της ελαιοκαλλιέργειας θα βάλει το ελαιόλαδο στις καταναλωτικές συνήθειες εκατομμυρίων ανθρώπων, με αποτέλεσμα να διευρυνθεί το καταναλωτικό κοινό.

Οι μεγαλύτερες εισαγωγικές δυνάμεις στο πλανήτη είναι οι Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (Η.Π.Α.) και η Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.). Η πρώτη εισάγει περίπου το 37% από τις ποσότητες ελαιολάδου που διακινούνται στον κόσμο και η δεύτερη περίπου το 26%. Άλλες αγορές που εισάγουν σχετικά μεγάλες ποσότητες είναι η Ιαπωνία, η Βραζιλία, ο Καναδάς και η Αυστραλία. Ιδιαίτερα, η Ιαπωνία αύξησε τις εισαγόμενες ποσότητές της τα τελευταία χρόνια κατά 100% αφού το 1995 εισήγαγε 16.500 τόνους και το 2007 31.500 τόνους.

Όπως παρατηρούμε στον πίνακα 5 συχνή κατανάλωση ελαιολάδου υπάρχει στους κατοίκους των Ηνωμένων Πολιτειών, που όπως αναφέρθηκε πρωτύτερα είναι και ο μεγαλύτερος εισαγωγέας. Οι ιταλοί καταναλώνουν 50% περισσότερο από όσο παράγουν ενώ έλληνες, ισπανοί και σύριοι είναι ψηλά στη λίστα ως κύριες ελαιοπαραγωγικές χώρες. Από τις μη ελαιοπαραγωγικές Γαλλία, Βραζιλία, Γερμανία και Ην. Βασίλειο έχουν μεγάλη κατανάλωση.

| ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ (ΣΕ 1000 ΤΟΝΟΥΣ) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Α/Α | ΧΩΡΑ | 2007/08 | 2008/09 | 2009/10 | 2010/11 |
| 1 | ΙΤΑΛΙΑ | 705,0 | 710,0 | 675,7 | 660,0 |
| 2 | ΙΣΠΑΝΙΑ | 546,3 | 533,6 | 539,4 | 555,4 |
| 3 | Η.Π.Α. | 246,0 | 256,0 | 258,0 | 275,0 |
| **4** | **ΕΛΛΑΔΑ** | 264,0 | 229,0 | 228,5 | 230,0 |
| 5 | ΣΥΡΙΑ | 80,0 | 110,0 | 120,5 | 128,5 |
| 6 | ΓΑΛΛΙΑ | 101,6 | 113,5 | 114,8 | 113,6 |
| 7 | ΤΟΥΡΚΙΑ | 85,0 | 108,0 | 110,0 | 115,0 |
| 8 | ΜΑΡΟΚΟ | 65,0 | 70,0 | 90,0 | 90,0 |
| 9 | ΠΟΡΤΟΓΑΛΙΑ | 75,8 | 87,5 | 87,8 | 72,0 |
| 10 | ΒΡΑΖΙΛΙΑ | 40,0 | 42,0 | 50,5 | 61,5 |
| 11 | ΓΕΡΜΑΝΙΑ | 48,0 | 47,7 | 50,1 | 60,1 |
| 12 | ΗΝ. ΒΑΣΙΛΕΙΟ | 56,1 | 56,4 | 55,3 | 57,7 |
| 13 | ΑΛΓΕΡΙΑ | 25,0 | 55,0 | 33,5 | 45,0 |
| 14 | ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ | 35,0 | 37,0 | 44,0 | 44,0 |
| 15 | ΚΑΝΑΔΑΣ | 29,0 | 30,0 | 37,0 | 40,0 |
| 16 | ΙΑΠΩΝΙΑ | 29,0 | 30,0 | 40,5 | 35,5 |
| | **ΚΟΣΜΟΣ** | **2.754,5** | **2.831,5** | **2.902,0** | **2.984,0** |

Πίνακας 5: Παγκόσμια κατανάλωση ελαιολάδου

(Πηγή: Διεθνές συμβούλιο ελαιολάδου)

## 1.6 Το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου

Το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου είναι η μόνη διεθνής διακυβερνητική οργάνωση του κόσμου στον τομέα του ελαιολάδου και των επιτραπέζιων ελιών. Ιδρύθηκε στη Μαδρίτη το 1959 υπό την αιγίδα των Ηνωμένων Εθνών και στόχος του είναι να συμβάλει στη βιώσιμη και υπεύθυνη ανάπτυξη της ελαιοκαλλιέργειας. Επίσης, χρησιμεύει ως ένα παγκόσμιο φόρουμ για τη συζήτηση θεμάτων χάραξης πολιτικής και την αντιμετώπιση των υφιστάμενων και των μελλοντικών προκλήσεων στον χώρο της ελαιοκαλλιέργειας. Αυτά τα επιτυγχάνει:

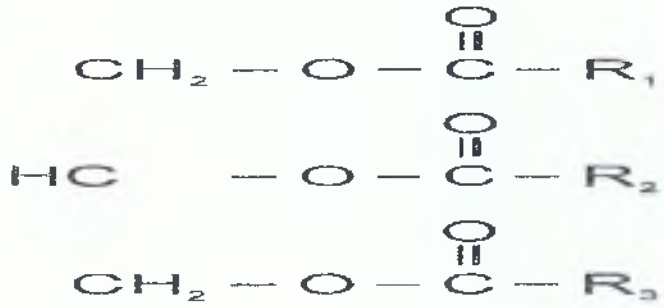
- Ενθαρρύνοντας τη διεθνή συνεργασία για σχέδια έρευνας και ανάπτυξης, την κατάρτιση και τη μεταφορά γνώσεων τεχνολογίας.
- Προωθώντας την επέκταση του διεθνούς εμπορίου του ελαιόλαδου, όπως και την κατάρτιση και ενημέρωση για τα πρότυπα του εμπορίου και τη βελτίωση της ποιότητας.
- Ενισχύοντας την γνώση για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της ελαιοκαλλιέργειας και της βιομηχανίας της ελιάς.
- Προωθώντας την παγκόσμια κατανάλωση του ελαιολάδου και των επιτραπέζιων ελιών με καινοτόμες εκστρατείες και σχέδια δράσης.
- Προμηθεύοντας ακριβείς πληροφορίες και στατιστικά στοιχεία για την αγορά της ελιάς και του ελαιόλαδου ανά τον κόσμο.
- Διοργανώνοντας τακτικά συνέδρια με κυβερνητικούς εκπροσώπους και εμπειρογνώμονες, με σκοπό να καθοριστούν οι προτεραιότητες δράσης του ΔΣΕ.
- Δουλεύοντας σε στενή συνεργασία και με τον ιδιωτικό τομέα.

Μέλη του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου είναι οι σημαντικότεροι παραγωγοί και εξαγωγείς ελαιολάδου και επιτραπέζιων ελιών, όπου αντιστοιχούν στο 98 % περίπου της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου. Όπως διαβάζουμε στην ιστοσελίδα του Συμβουλίου, δεσμεύεται για την ολοκληρωμένη και βιώσιμη ανάπτυξη της παγκόσμιας καλλιέργειας της ελιάς και κυρίως για τα δικαιώματα των απλών ανθρώπων που κερδίζουν τα έσοδα τους από τα προϊόντα της ελιάς.

# 2ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ
# ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

## 2.1 Σύσταση του 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 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. 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 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 λείπουν 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 κατάστασή του μεταβάλλεται από στερεά σε υγρή. Έτσι, τα διάφορα τριγλυκερίδια μπορεί να είναι στερεά στη συνήθη θερμοκρασία δωματίου, δηλαδή λίπη, είτε να είναι υγρά όπου αποκαλούνται έλαια.



Εικόνα 1: Δομή τριγλυκεριδίου

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 ασαπωνοποίητα (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[19].

### 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 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 μονοακόρεστο ελαϊκό (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 αραχιδικό (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 απαντάται 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 σε ποσοστό 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[18].

Το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου καθιέρωσε τα παρακάτω όρια (πίνακας 6) για τα βασικά λιπαρά οξέα του ελαιολάδου:

| ΛΙΠΑΡΟ ΟΞΥ | ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ % | 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 |

Πίνακας 6: Περιεκτικότητα των ελαιολάδων σε λιπαρά οξέα.

(Πηγή: Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ. 2568/91 της 11ης Ιουλίου 1991 Παράρτημα Ι)

## 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 στο στάδιο ανάπτυξης του καρπού κατά την επαφή του με παράσιτα, μικροοργανισμούς, υγρασία, οξυγόνο, έντονο φως, θερμοκρασία και προσδιορίζεται με την οργανοληπτική αξιολόγηση (panel test) και με τη μέτρηση ορισμένων φυσικοχημικών παραμέτρων, όπως οξύτητα, αριθμός υπεροξειδίων, συντελεστές απορρόφησης K270/K232/ΔK κλπ. Οι υπόλοιπες παράμετροι ελέγχου προσδιορίζονται προκειμένου να συλλεχθούν πληροφορίες σχετικές με την γνησιότητα του ελαιολάδου, δηλαδή μέσω αυτών ανιχνεύεται η παρουσία σπορελαίων ή άλλων ελαίων ξένων στο υπό εξέταση ελαιόλαδο (στιγμασταδιένια, ΔECN42, κηροί, σύσταση λιπαρών οξέων, trans λιπαρά, κορεσμένα λιπαρά οξέα στη θέση 2, στερόλες, σύσταση στερολών κλπ.). 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 πυρηνελαίου[15].

### 2.2.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ελαιολάδων αναλυτικότερα, καθώς και οι πληροφορίες ορισμένων χρήσιμων παραμέτρων, περιλαμβάνονται στον Κανονισμό της ΕΟΚ 2568/91 Παράρτημα Ι και έχουν ως εξής:

| 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 υπεροξείδια υποδηλώνουν ότι το ελαιόλαδο έχει υποστεί οξειδωτικές ή άλλες αλλοιώσεις | Τα υψηλά υπεροξείδια συνδέονται με μείωση της διάρκειας ζωής του ελαιολάδου |
| **ΚΗΡΟΙ** | Χημικές ενώσεις (εστέρες λιπαρών οξέων) | Ένδειξη παρουσίας πυρηνελαίου | 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 εστερεοποιημένων «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 |
| **ΔECN42** | Διαφορά θεωρητικής και πειραματικής περιεκτικότητας τριγλυκεριδίων, με ισοδύναμο αριθμό ατόμων άνθρακα 42 | Ένδειξη παρουσίας σπορέλαιων | Ανιχνεύεται με αέρια και υγρή χρωματογραφία |
| **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 κραμβελαίου |
| **ΚΑΜΠΕΣΤΕΡΟΛΗ** | Χημικές ενώσεις (στερόλη) | Πιθανή ένδειξη παρουσίας σπορέλαιων | |
| **ΣΤΙΓΜΑΣΤΕΡΟΛΗ** | Χημικές ενώσεις (στερόλη) | Πιθανή ένδειξη παρουσίας σπορέλαιων | |
| **ΣΥΝΟΛΙΚΗ 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 |
| **ΣΥΝΟΛΙΚΕΣ ΣΤΕΡΟΛΕΣ** | Ποσότητα mg στερολών σε 1 kg ελαίου | Πιθανή ένδειξη παρουσίας σπορέλαιων ή και πυρηνελαίων | |
| **ΕΡΥΘΡΟΔΙΟΛΗ ΚΑΙ ΟΥΒΑΟΛΗ** | Χημικές ενώσεις (τριτερπενικές διαλκοόλες) | Πιθανή ένδειξη παρουσίας πυρηνελαίου | Ορισμένα ελαιόλαδα παρουσιάζουν αποκλίσεις από τα όρια του κανονισμού |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **ΑΛΟΓΟΝΩΜΕΝΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ** | Χημικές ενώσεις (φρέον, τριχλωρο-αιθάνιο,τριχλωρο-αιθυλένιο, τετραχλωροαιθυλένιο) | Επιμόλυνση του ελαιολάδου με διάφορες τοξικές ουσίες | Η μόλυνση μπορεί να οφείλεται στο υπερχλωριωμένο νερό, σε δοχεία από τοξικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν για αποθήκευση ελαιολάδων, στη χρήση ακατάλληλων χημικών κατά τον καθορισμό ελαιουργικών μηχανημάτων κλπ. |

Πίνακας 7: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ελαιολάδων
Πηγή: Υπουργείο Ανάπτυξης – Γενική Γραμματεία Εμπορίου

## 2.2.2 Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά

Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά αναφέρονται στη γεύση και το άρωμα και ανιχνεύονται από ειδικά εκπαιδευμένους γευσιγνώστες. 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.

**Το χρώμα**

Ένας έμπειρος γευσιγνώστης 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 ελαιόκαρπο 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 ελαιόκαρπος, που μαζεύεται 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.

**Η γεύση και τα αρώματα**

Η ανάδειξη αρωμάτων που θυμίζουν φρούτα ή έχουν οσμή ελαίου που μόλις βγήκε από το λιοτρίβι εκτιμούνται ιδιαιτέρως 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.

**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 βαθμούς (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-δυο μέρες τον ελαιόκαρπο για να αποφύγουν υποβάθμιση του προϊόντος.

**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 την ανιχνεύσει 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 αδιάψευστο μάρτυρα των διαφόρων αλλοιώσεων που έχει υποστεί ο ελαιόκαρπος και το ελαιόλαδο[15].

## 2.2.3 Κατηγορίες ελαιολάδου και πυρηνελαίου

Το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου, κατατάσσει τα ελαιόλαδα και τα πυρηνέλαια στις παρακάτω κατηγορίες σύμφωνα με τον Κανονισμό (ΕΟΚ) 2568/91 Παράρτημα Ι:

1. **Παρθένα Ελαιόλαδα**

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

**α) Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο**

Το ελαιόλαδο, του οποίου η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (οξύτητα), δεν υπερβαίνει τα 0,8 g ανά 100 g (0,8 %) και τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή.

**β) Παρθένο Ελαιόλαδο**

Το ελαιόλαδο η οξύτητα του οποίου δεν υπερβαίνει το 2,0 % και τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή.

**γ) Ελαιόλαδο Λαμπάντε**

Το ελαιόλαδο του οποίου η οξύτητα είναι μεγαλύτερη του 2,0 % και τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή.

**2. Εξευγενισμένο Ελαιόλαδο**

Το ελαιόλαδο που λαμβάνεται από τον εξευγενισμό παρθένων ελαιολάδων, η οξύτητα του οποίου δεν υπερβαίνει το 0,3 % και τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή.

**3. Ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξευγενισμένα ελαιόλαδα και παρθένα ελαιόλαδα**

Το έλαιο που λαμβάνεται από ανάμειξη εξευγενισμένου ελαιολάδου και παρθένων ελαιολάδων, εκτός από το ελαιόλαδο λαμπάντε, η οξύτητα του οποίου δεν υπερβαίνει το 1,0 % και τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή.

**4. Ακατέργαστο Πυρηνέλαιο**

Το έλαιο που λαμβάνεται από τους πυρήνες της ελιάς, κατόπιν επεξεργασίας με διαλύτες ή με φυσικά μέσα ή το έλαιο που αντιστοιχεί (με εξαίρεση ορισμένα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά) σε ελαιόλαδο λαμπάντε.

**5. Εξευγενισμένο Πυρηνέλαιο**

Το έλαιο που λαμβάνεται από τον εξευγενισμό του ακατέργαστου πυρηνελαίου, η οξύτητα του οποίου δεν υπερβαίνει το 0,3 % και τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή.

**6. Πυρηνέλαιο**

Το έλαιο που λαμβάνεται από ανάμειξη εξευγενισμένου πυρηνελαίου και παρθένων ελαιολάδων, εκτός από το ελαιόλαδο λαμπάντε, η οξύτητα του οποίου δεν υπερβαίνει το 1,0 % και τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή.

## 2.3 Νοθεία του ελαιολάδου

- **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 φυστικέλαιο, 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 όπου αναφέρονται παραπάνω (2.2.1). 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. Τα τρόφιμα όπου ανιχνεύονται αυτές οι προσμίξεις, αποκλείονται από την κατανάλωση.

- **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 KOH 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 και περισσότερους δεσμούς. Τα οξέα αυτά σχηματίζονται με το βρώμιο, βρωμιοπαράγωγα, τα οποία καθιζάνουν και είναι μακροσκοπικά ορατά.

**ε) Προσμίξεις με έλαια ξένων χωρών**

Μπορεί οι προσμείξεις 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.

## 2.4 Προσδιορισμός του ΔECN42

Η μέθοδος του προσδιορισμού του ΔECN42 εφαρμόζεται για την ανίχνευση της παρουσίας ακόμη και πολύ μικρών ποσοτήτων σπορέλαιων (πλούσιων σε λινελαϊκό οξύ) σε όλες τις κατηγορίες των ελαιολάδων. Τα Διεθνή Πρότυπα περιελάμβαναν την εξέταση των τριγλυκεριδίων υπό τη μορφή του υπολογισμού της % παρουσίας της τριλινελαϊνης (LLL) στο σύνολο των τριγλυκεριδίων. Δεδομένου όμως ότι ορισμένα ελαιόλαδα (π.χ. τυνησιακά) εμφάνισαν τιμές εκτός του υιοθετημένου ορίου (0.5%), έγινε τροποποίηση και ο προσδιορισμός αυτός αντικαταστάθηκε με τη διαφορά πειραματικού - θεωρητικού ECN42 (Equivalent Carbon Number 42).

Η μέθοδος βασίζεται στον διαχωρισμό των τριγλυκεριδίων ανάλογα με τον ισοδύναμο αριθμό ατόμων άνθρακα (ECN), ο οποίος προσδιορίζεται από τον τύπο: ECN = CN-2n, όπου CN είναι ο αριθμός ατόμων άνθρακα και n ο αριθμός των διπλών δεσμών των λιπαρών οξέων ενός τριγλυκεριδίου.

Ο προσδιορισμός του ΔECN42 περιλαμβάνει τέσσερα στάδια:

- Προσδιορισμό των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων και ανάλυση τους σε αέριο χρωματογράφο τριχοειδούς στήλης
- Εισαγωγή της σύνθεσης των έξι βασικών λιπαρών οξέων (Παλμιτικό, Παλμιτελαϊκό, Ελαϊκό, Στεατικό, Λινελαϊκό και Λινολενικό οξύ) στο υπολογιστικό πρόγραμμα και εύρεση του θεωρητικού ECN42 κατά FIEBIG.
- Προσδιορισμό των τριγλυκεριδίων με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) και εύρεση του πειραματικού ECN42.
- Αφαίρεση του πειραματικού από το θεωρητικό ECN42 κατά FIEBIG.

Διαφορές μεγαλύτερες των τιμών που ορίζονται στον κανονισμό για κάθε τύπο ελαιολάδου καταδεικνύουν ότι το λάδι περιέχει σπορέλαια[1].

# 3° ΚΕΦΑΛΑΙΟ

## ΕΝΟΡΓΑΝΕΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

### 3.1 Χρωματογραφικές Αναλύσεις

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[11]. 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.

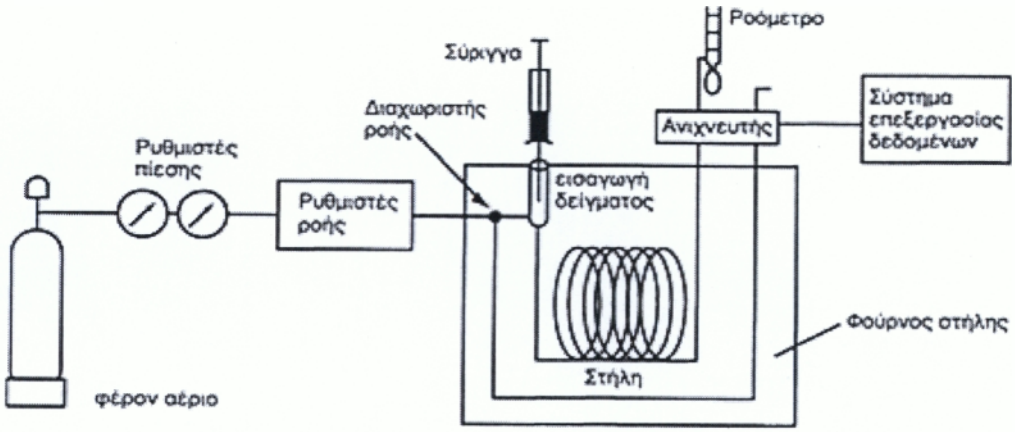
### 3.2 Αέρια Χρωματογραφία (Gas Chromatography)

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 ένα 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 2). 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 [12].




Σχήμα 2: Τα βασικά μέρη ενός αέριου χρωματογράφου. (Πηγή: Βολιώτης, 1980)

Στη συνέχεια, περιγράφονται συνοπτικά τα βασικά μέρη μιας διάταξης αέριας χρωματογραφίας [13].

- **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, $N_2$, Ar κ.α. , και σπανιότερα $H_2$.

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 θερμοανθεκτικό 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.

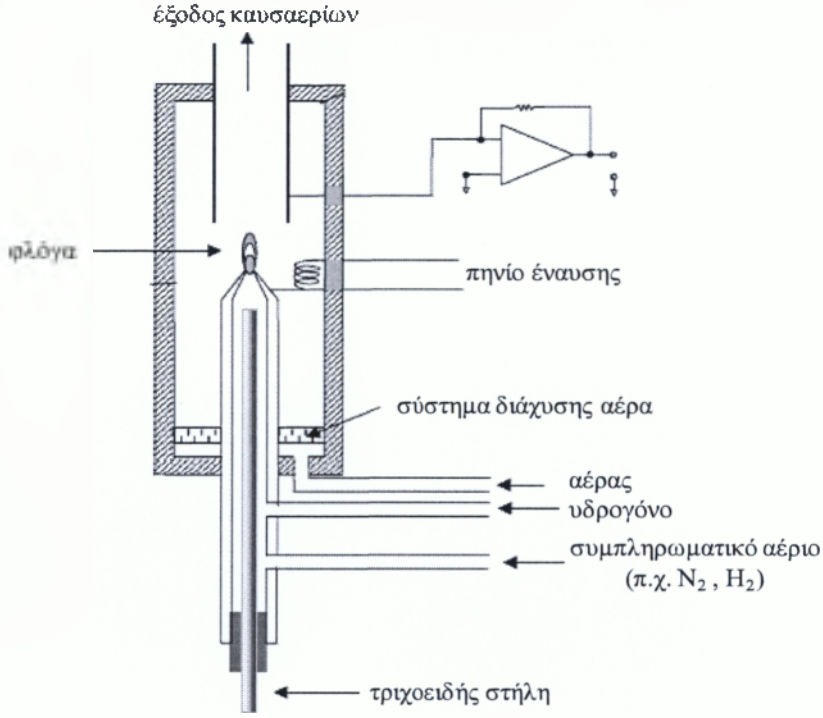
Στις τριχοειδείς στήλες, επειδή η χωρητικότητα τους είναι πολύ μικρή, μόνο ένα μέρος του δείγματος οδηγείται στη στήλη. Αυτό λαμβάνει χώρα μέσω μιας ειδικής διάταξης εισαγωγής του δείγματος με διαχωρισμό (split) ή χωρίς διαχωρισμό της ροής (splitless). Πιο συγκεκριμένα, όταν το σύστημα εισαγωγής του 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 συγκέντρωση τους στο φέρον αέριο. Ο ανιχνευτής που συνήθως χρησιμοποιείτε 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 ανάλυση ουσίας, τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ιόντων που παράγονται και άρα τόσο πιο ισχυρό είναι το σήμα του ανιχνευτή[12].




Σχήμα 3: Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID)
(Πηγή: Βολιώτης, 1980)

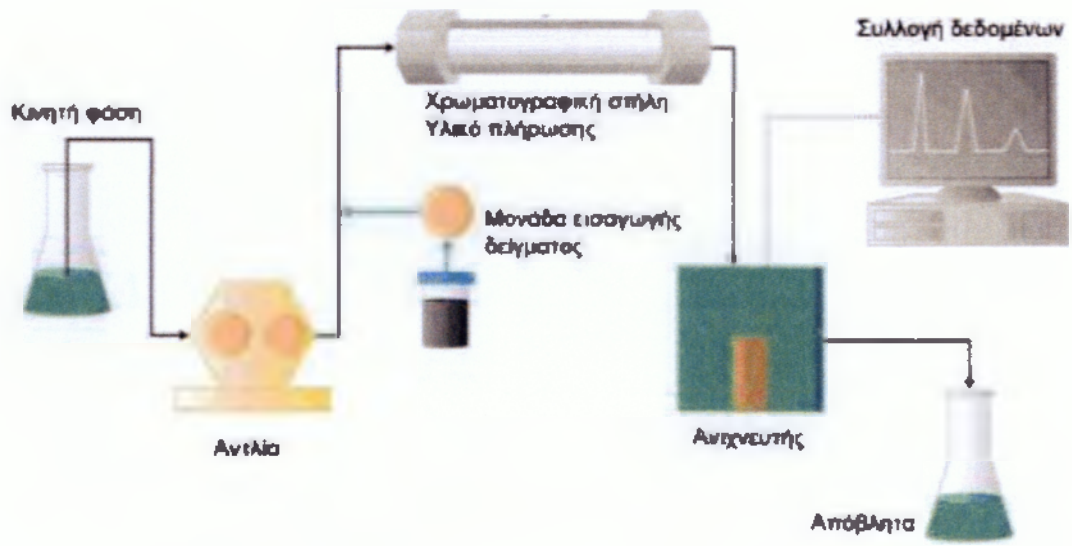
## 3.3 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (High performance liquid chromatography)

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) είναι μία διαχωριστική τεχνική με πολλές εφαρμογές τα τελευταία χρόνια, καθώς θεωρείται η πλέον κατάλληλη για τον προσδιορισμό ενός μεγάλου αριθμού χημικών ενώσεων, τόσο οργανικών όσο και ανόργανων. Με την υγρή χρωματογραφία είναι δυνατός ο διαχωρισμός και ο ποσοτικός προσδιορισμός πολικών, μη πτητικών ή

θερμοευαίσθητων ενώσεων οι οποίες δε μπορούν να προσδιοριστούν απευθείας με την αέρια χρωματογραφία.

Ένα τυπικό σύστημα (HPLC) αποτελείται από:

- Φιάλες παραμονής της κινητής φάσης
- Αντλία (σταθερής ροής ,σταθερής πίεσης)
- Μονάδα εισαγωγής δείγματος (βαλβίδα εισαγωγής δείγματος, αυτόματος δειγματολήπτης)
- Χρωματογραφική στήλη
- Ανιχνευτή
- Σύστημα συλλογής και καταγραφής των αποτελεσμάτων




Σχήμα 4: Τυπικό σύστημα HPLC

Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται στη χρωματογραφική στήλη. Οι ενώσεις διαπερνούν τη στήλη σε διαφορετικούς χρόνους λόγω του διαφορετικού βαθμού συγγένειας με την κινητή και τη στατική φάση. Το εύρος ροής στην υγρή χρωματογραφία είναι από 0,5 έως 5 mL/min και επιτυγχάνεται με αντλίες που λειτουργούν σε πιέσεις 300-7500psi. Οι συνηθισμένες στήλες με υλικό πλήρωσης 5μm, λειτουργούν με ροή 1 mL/min και πιέσεις 1000-2000 psi.

Το μείγμα πρέπει να απαερωθεί πριν από την εισαγωγή του στη στήλη, για την αποφυγή σχηματισμού φυσαλίδων. Η αντλία παρέχει μία σταθερά υψηλή πίεση και μπορεί να προγραμματιστεί έτσι ώστε να μεταβάλει τη σύσταση της κινητής φάσης και το ρυθμό ροής του δείγματος.

Η έκλουση γίνεται είτε ισοκρατικά όπου η σύσταση της κινητής φάσης δε μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, είτε βαθμωτά όπου η σύσταση της κινητής φάσης μεταβάλλεται επιτυγχάνοντας καλύτερο διαχωρισμό.

Με την ισοκρατική έκλουση, όταν το δείγμα περιέχει πολλά συστατικά είναι δύσκολο να διαχωριστεί, ενώ παράλληλα τα συστατικά του δείγματος που συγκρατούνται ισχυρά από τη στήλη, εκλούονται πολύ αργά με αποτέλεσμα τη διεύρυνση των χρωματογραφικών κορυφών τους. Με τη βαθμωτή έκλουση γίνεται ανάμειξη ενός ασθενούς με έναν ισχυρό διαλύτη σε ποσοστά που μπορεί να μεταβάλλονται με το χρόνο, με την περιεκτικότητα του ισχυρού διαλύτη διαρκώς αυξανόμενη. Έτσι διαχωρίζονται στην αρχή οι ενώσεις που έχουν μικρό χρόνο συγκράτησης στη στήλη και με την αύξηση της ισχύος εκλούονται καλύτερα και όσες συγκρατούνται για περισσότερο χρόνο. Η βαθμωτή έκλουση μπορεί να επιτευχθεί με ένα σύστημα πολλών διαλυτών και μία αντλία.

Η κινητή φάση είναι μείγμα δύο ή περισσότερων διαλυτών με ή χωρίς προσθήκη ρυθμιστικών διαλυμάτων. Οι παράμετροι για την επιλογή των κατάλληλων διαλυτών είναι η πολικότητά και η εκλεκτικότητά τους. Η επιλογή της κινητής φάσης γίνεται έτσι ώστε να διαφέρει η πολικότητά της από αυτή της στατικής φάσης για να υπάρχει ικανοποιητικός διαχωρισμός στα συστατικά του δείγματος που αναλύεται.

Η χρωματογραφική στήλη περιέχει το υλικό πλήρωσης (στατική φάση), που θα χρησιμοποιηθεί στο διαχωρισμό. Το βασικό κριτήριο σχεδιασμού για μία στήλη είναι η αντοχή της στην πίεση (back pressure), η ικανότητα να παρέχει ένα καλά ρυθμισμένο «μονοπάτι» για το δείγμα, και η χημική αδράνεια σχετικά με το διαχωρισμό. Συνήθη υλικά κατασκευής είναι ο ανοξείδωτος χάλυβας, το PEEK (πολυμερές πλαστικό) και γυαλί.

Η συνολική απόδοση της στήλης βασίζεται σε δύο κύριους παράγοντες: τις μηχανικές ιδιότητες και τις χημικές ιδιότητες.

**Μηχανικές ιδιότητες**: Οι μηχανικές ιδιότητες μίας στήλης καθορίζονται από το μήκος της και το μέγεθος του πληρωτικού υλικού. Για ένα συγκεκριμένο μέγεθος σωματιδίων ο καλύτερος διαχωρισμός επιτυγχάνεται για μεγαλύτερο μήκος στήλης.

Σε αυτή την περίπτωση βέβαια έχουμε πιο αργούς χρόνους, μεγαλύτερη κατανάλωση διαλυτών και υψηλότερη πίεση. Αντίθετα για δεδομένο μήκος στήλης μικρότερο μέγεθος σωματιδίων πληρωτικού υλικού θα έχει ως αποτέλεσμα καλύτερο διαχωρισμό με μόνο μειονέκτημα την αύξηση της πίεσης.

**Χημικές ιδιότητες**: Η επιλογή των χημικών ιδιοτήτων της κινητής φάσης και των σωματιδίων του πληρωτικού υλικού της στήλης καθορίζει το διαχωρισμό των προς ανάλυση ενώσεων. Υπάρχει ένα πλήθος συνδυασμών που μπορεί να εφαρμόσει ένας επιστήμονας ώστε να επιτευχθεί ο διαχωρισμός δύο συγκεκριμένων ενώσεων.

Δύο βασικές χρωματογραφικές τεχνικές είναι η Υγρή χρωματογραφία κανονικής φάσης και η Υγρή χρωματογραφία αντίστροφης φάσης.

**Υγρή χρωματογραφία κανονικής φάσης**: Όταν έχουμε μια πολική στατική φάση και υδρόφοβη κινητή φάση τότε λέμε ότι έχουμε υγρή χρωματογραφία κανονικής φάσης. Οι πολικές ενώσεις έλκονται από τη στατική φάση και επιβραδύνονται. Οι μη-πολικές ενώσεις θα έλκονται από την κινητή φάση και θα κινούνται γρηγορότερα.

**Υγρή χρωματογραφία αντίστροφης φάσης**: Αντιστρέφοντας τις συνθήκες που χρησιμοποιούνται στη χρωματογραφία κανονικής φάσης, θα έχουμε υδρόφοβη στατική φάση και πολική κινητή φάση. Αυτού του είδους η χρωματογραφία ονομάζεται χρωματογραφία αντίστροφης φάσης. Σε αυτή την περίπτωση οι υδρόφοβες προς ανάλυση ενώσεις θα έλκονται στη μη-πολική στατική φάση και θα επιβραδύνονται. Αντίθετα οι πολικές ενώσεις του δείγματος θα έλκονται από την κινητή φάση και θα μετακινούνται γρηγορότερα. Σήμερα στο 75% των αναλύσεων χρησιμοποιείται χρωματογραφία αντίστροφης φάσης. Οι περισσότερες μέθοδοι χρησιμοποιούν ένα μείγμα νερού με κάποιο οργανικό διαλύτη για να εξασφαλιστεί η σωστή αλληλεπίδραση των ενώσεων του δείγματος με τη στατική φάση.

# Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 4° ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### 4.1 Γενικά

Το ΔECN 42 υπολογίζεται από τη αφαίρεση του θεωρητικού ECN42 από το πειραματικό ECN42. Το θεωρητικό ECN42 υπολογίζεται με τον προσδιορισμό των λιπαρών οξέων μέσω αερίου χρωματογράφου (GC) ενώ το πειραματικό με τον προσδιορισμό των τριγλυκεριδίων με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC).

Για τη συγκριτική μελέτη αναλύθηκαν δώδεκα (12) πυρηνέλαια (Π) και έξι (6) εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα (Ε) που παράγονται στην Ελλάδα και κυκλοφορούν στην ελληνική και διεθνή αγορά. Κάθε πυρηνέλαιο αναλύθηκε τρεις φορές έχοντας πρώτα διέλθει από φύσιγγα $SiO_2$ και τρεις χωρίς αυτή την προεργασία. Ανάλογα και τα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα, αλλά δύο φορές.

### 4.2 Μεθοδολογία

Τα δείγματα ελαίων μετά τον καθαρισμό με φύσιγγα $SiO_2$, αλλά και αυτά που δεν καθαρίστηκαν, αναλύθηκαν με αέρια και υγρή χρωματογραφία με σκοπό την εύρεση του ΔECN42.

#### 4.2.1 Διαδικασία καθαρισμού ελαίων με φυσίγγιο $SiO_2$

Τα δείγματα καθαρίζονται διοχετεύοντας το έλαιο από φύσιγγα διοξειδίου του πυριτίου ($SiO_2$), χρησιμοποιώντας ως διαλύτη έκλουσης εξάνιο/διαιθυλαιθέρα (87:13, v/v). Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος εκχύλισης σε στερεά φάση. Φύσιγγα διοξειδίου του πυριτίου (1 g, 6 mL) τοποθετείται σε συσκευή εκλούσεως υπό κενό και πλένεται με 6 mL εξανίου. Η εφαρμογή κενού διακόπτεται για να αποφευχθεί ξήρανση της στήλης. Στη συνέχεια εισάγεται στη φύσιγγα διάλυμα ελαίου (περίπου 0,12 g) σε 0,5 mL εξανίου και εφαρμόζεται κενό για την εισαγωγή του διαλύματος στο διοξείδιο του πυριτίου και στη συνέχεια γίνεται έκλουση με 10 mL εξανίου/διαιθυλεθαίρα (87:13. v/v) υπό κενό.

Έπειτα, το σύνολο των εκλουσμάτων ομογενοποιείται και εξατμίζεται μέχρι ξηράνσεως σε περιστροφικό εξατμιστήρα υπό ελαττωμένη πίεση και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [2].

➢ **<u>Αντιδραστήρια και όργανα</u>**

- Αναλυτικός ζυγός τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων
- Διαιθυλαιθέρας καθαρότητας άνω του 99,5 %
- Εξάνιο Unisolv υγρασίας κάτω από 0,005 %
- Φύσιγγα διοξειδίου του πυριτίου Strata Silica 1000 mg/6mL (55 μm/70 A)
- Περιστροφικός εξατμιστήρας (Rotavapor)
- Αντλία
- Υδατόλουτρο

### 4.2.2 Προσδιορισμός μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων ελαιολάδου

Ο προσδιορισμός αυτός περιλαμβάνει δύο στάδια: α) την παρασκευή των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων και β) την ανάλυση τους με αέρια χρωματογραφία.

#### 4.2.2.1 Παρασκευή μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων

Η παρασκευή των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο «Α» του Κανονισμού 2568/91 (Παράρτημα ΧΒ) όπου προβλέπει την μετεστεροποίηση εν ψυχρώ μέσω μεθανολικού διαλύματος υδροξειδίου του καλίου. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε ελαιόλαδα με περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα κάτω του 3,3 % διότι τα ελεύθερα λιπαρά οξέα δεν εστεροποιούνται με υδροξείδιο του καλίου και οι αιθυλεστέρες των λιπαρών οξέων μετεστεροποιούνται βραδύτερα από τους γλυκεριδικούς εστέρες, ενώ είναι δυνατόν να μετεστεροποιηθούν μόνο μερικώς.

Η διαδικασία έχει ως εξής: Σε δοκιμαστικό σωλήνα των 5mL ζυγίζονται περίπου 0,1 ±0,01 g δείγματος ελαίου. Προστίθενται με σιφώνιο 5 mL εξανίου (ή επτανίου) και 0,2 mL διαλύματος μεθανολικού KOH. Ο σωλήνας πωματίζεται και το μείγμα αναδεύεται ισχυρά επί 20-30 δευτερόλεπτα στο Vortex (μέχρι το διάλυμα να

θολώσει). Μετά το θόλωμα, που οφείλεται στον διαχωρισμό της γλυκερίνης, η γλυκερίνη κατασταλάζει και το μείγμα γίνεται διαυγές. Η άνω στοιβάδα, η οποία και περιέχει το μείγμα των μεθυλεστέρων με το εξάνιο μεταγγίζεται σε φιαλίδιο δειγματολήπτη και είναι έτοιμο για τοποθέτηση στον χρωματογράφο. Οι μεθυλεστέρες πρέπει να αναλύονται όσο το δυνατόν πιο γρήγορα.

➢ **Αντιδραστήρια και όργανα**

- Αναλυτικός ζυγός τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων
- Αναδευτήρας δοκιμαστικών σωλήνων Vortex
- Εξάνιο καθαρότητας άνω του 99 % για αέρια χρωματογραφία
- Μεθανόλη με περιεκτικότητα σε νερό όχι άνω του 0,5 % (m/m)
- Υδροξείδιο του καλίου, μεθανολικό διάλυμα περίπου 2 N: διαλύουμε 13,1 g KOH σε 100 mL μεθανόλης και προσθέτονται 4-5 g άνυδρου $Na_2SO_4$

### 4.2.2.2 Ανάλυση των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων με αέρια χρωματογραφία

Η ανάλυση των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων στα δείγματα ελαιολάδου πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του Κανονισμού 2568/91 (Παράρτημα ΧΑ), όπου προβλέπει εφαρμογή αέριου χρωματογράφου με τριχοειδή στήλη για τον προσδιορισμό τους.

➢ **Συναρμολόγηση και προετοιμασία (κοντισιονάρισμα) της στήλης**

Μετά την εγκατάσταση της στήλης γίνεται το κοντισιονάρισμα της, με προγραμματισμό της θερμοκρασίας του κλιβάνου ώστε να ανέρχεται 3° C/min από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι 10° C χαμηλότερη από του σημείου αντοχής της στατικής φάσης (240° C). Η θερμοκρασία διατηρείται στη τιμή αυτή για μία τουλάχιστον ώρα μέχρι η γραμμή βάσης να σταθεροποιηθεί και έπειτα επαναφέρεται στη θερμοκρασία έναρξης του προγράμματος.

➢ **Συνθήκες εργασίας**

Αέριος χρωματογράφος Perkin Elmer Auto System 15 GC 12 που διαθέτει:

- Σύστημα εισαγωγής spit/spitless
- Κλίβανο προγραμματισμένης θερμοκρασίας με τα παρακάτω δεδομένα:
- Θ1 = 150° C, Θ2=175° C, Θ3=200° C
- R1=2° C/min, R2=5°C /min
- T1=18 min, t2=5 min, t3=12 min
- Θερμοκρασία εισόδου (INJECTOR 2)=230° C
- Θερμοκρασία ανιχνευτή (DETECTOR 2)=230° C
- Τριχοειδής στήλη από τετηγμένο διοξείδιο του πυριτίου, στατικής φάσης SP 2340, εσωτερικής διαμέτρου 0,32 mm, μήκους 6m, πάχους επίστρωσης 0,25 μm
- Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας FID
- Αυτόματο δειγματολήπτη με μικροσύρριγγα μέγιστης χωρητικότητας 5 μl
- Φέρον αέριο: Ήλιο 5.0 καθαρότητας 99,999 %, κατάλληλο για τριχοειδείς στήλες
- Αέρια καύσης: Υδρογόνο καθαρότητας 99.9 % απαλλαγμένο από οργανικές προσμείξεις. Αέρας χωρίς οργανικές προσμείξεις.
- Ροές αερίων: Υδρογόνο = 3 bar, Αέρας = 3 bar, Ήλιο = 6-7 bar
- Ηλεκτρονικός Υπολογιστής με λογισμικό Turbochrom Navigator 4.1

➢ **<u>Διαδικασία ανάλυσης</u>**

Η ποσότητα δείγματος από το διάλυμα μεθυλεστέρων που εισάγεται στο όργανο από τον αυτόματο δειγματολήπτη είναι 1 μL. Η ένεση γίνεται στον εισαγωγέα 2 του οργάνου (INJECTOR 2). Επιλέγουμε START RUN στον Η/Υ (ή εναλλακτικά το πλήκτρο RUN του οργάνου) για να αρχίσει η συλλογή των δεδομένων του χρωματογραφήματος. Κάθε δείγμα αναλύεται σε χρόνο 55 min. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών γίνονται αυτόματα από το λογισμικό μετά τη συλλογή των δεδομένων. Για να βρεθεί η εκατοστιαία αναλογία των εμβαδών των κορυφών (Area %) ολοκληρώνονται οι κορυφές χειροκίνητα.

### 4.2.3 Προσδιορισμός των τριγλυκεριδίων με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης

Ο προσδιορισμός της σύνθεσης των τριγλυκεριδίων (TAG) γίνετε με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης, συναρτήσει του μοριακού βάρους και του βαθμού ακορεστότητας αυτών, εκφρασμένου ως ισοδύναμο αριθμό ατόμων άνθρακα.

➢ **Διαδικασία ανάλυσης**

Σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL, τοποθετούνται 0,5 ± 0,03 g του δείγματος και αραιώνονται με ακετόνη μέχρι τη χαραγή. Στη συνέχεια αφού το δείγμα διέλθει από ειδικό φίλτρο (0,45μm) γεμίζεται φιαλίδιο δειγματολήπτη (vial) και τοποθετείται σε μία γνωστή θέση μέσα στον αυτόματο δειγματολήπτη. Το χρωματογραφικό σύστημα τίθεται σε λειτουργία με παροχή διαλύτη έκλουσης 1,1 mL/min και αφήνεται έως ότου σταθεροποιηθεί η γραμμή βάσης (πριν εκκινήσει η λειτουργία του χρωματογράφου). Έπειτα, το δείγμα αναλύεται για 55 min και η έκλουση πραγματοποιείται μέχρι την κορυφή ECN 52.

➢ **Συνθήκες εργασίας**

- Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης JASCO με αντλία modPU-980 και φούρνο στηλών mod7971 που επιτρέπει τον θερμοστατικό έλεγχο της στήλης.
- Αυτόματος δειγματολήπτης AS-2055 plus
- Βρόγχος εισόδου των 20 μL
- Ανιχνευτής HPLC δείκτη διάθλασης modRI 930
- Στήλη από ανοξείδωτο χάλυβα μήκους 250 mm, εσωτερικής διαμέτρου 5 μm C18 Superelco discovery με προστήλη
- Σύστημα ελέγχου επεξεργασίας και καταγραφής mod BORWIN-I με Η/Υ Hellenic Labware
- Ροή διαλύτη έκλουσης: 1,1 mL/min

➢ **Αντιδραστήρια και όργανα**

- Αναλυτικός ζυγός τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων

- Ακετόνη HPLC αναλυτικής καθαρότητας ≥99,8 %
- Ακετονιτρίλιο HPLC αναλυτικής καθαρότητας ≥99,8 %
- Διαλύτης έκλουσης HPLC: Ακετόνη - ακετονιτρίλιο σε αναλογία 1:1
- Ήλιο καθαρότητας 99,999 % για απαερίωση του διαλύτη έκλουσης
- Εξάρτημα παροχής και ρύθμισης αερίου απαερίωσης με:

  α) Διακόπτη παροχής αερίου

  β) Στρόφιγγα ρύθμισης παροχής αερίου

  γ) Σωλήνα από TEFLON με ειδικό ακροφύσιο για παραγωγή φυσαλίδων στο διαλύτη έκλουσης.

## 4.3 Αποτελέσματα

### 4.3.1 Καταγραφή των χρωματογραφημάτων

Για την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων και τον έλεγχο ποιότητας των αναλύσεων σε κάθε σειρά δέκα δειγμάτων αναλυόταν και ένα δείγμα ελέγχου ποιότητας (γνωστής σύστασης).

**Αέρια Χρωματογραφία**

Για την καταγραφή των χρωματογραφημάτων της αέριας χρωματογραφίας είναι αναγκαίο να είναι γνωστοί οι χρόνοι κατακράτησης των μεθυλεστέρων για την ταυτοποίηση των λιπαρών οξέων. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω των πρότυπων δειγμάτων και αποθηκεύεται στο πρόγραμμα Turbochrom Navigator του Η/Υ.

Για να υπολογιστεί η σύσταση σε λιπαρά οξέα και το θεωρητικό ECN 42, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα παρακάτω λιπαρά οξέα και η σειρά με την οποία εκλούονται είναι η εξής:

- Μυριστικό οξύ (C14:0)
- Παλμιτικό οξύ (C16:0) Άθροισμα των εμβαδών των κορυφών που αντιστοιχούν στους μεθυλικούς και αιθυλικούς εστέρες.
- Παλμιτελαϊκό οξύ (C16:l) Άθροισμα των εμβαδών των κορυφών που αντιστοιχούν στα ισομερή ω9 και ω7 του μεθυλικού εστέρα.

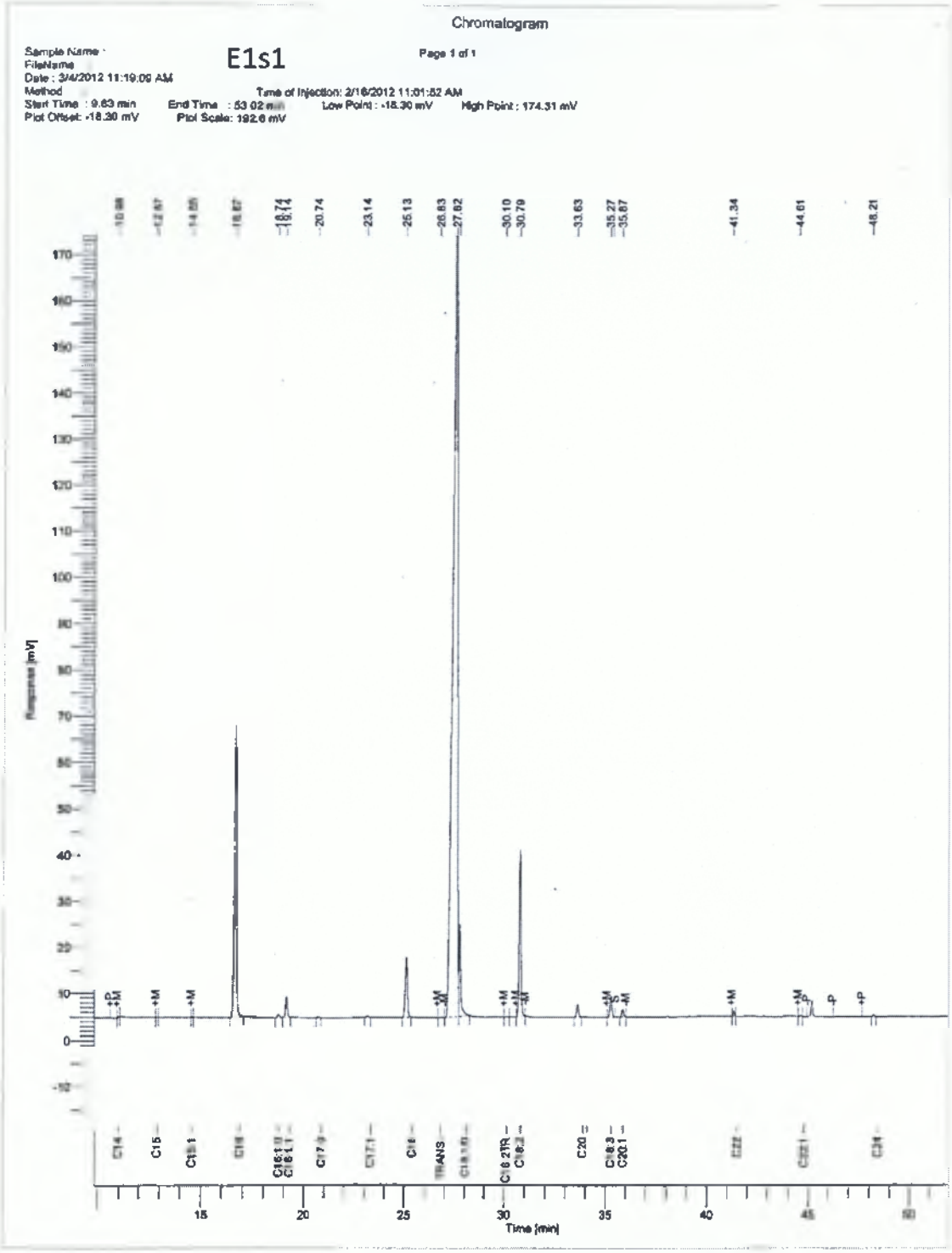
- Δεκαεπτανοϊκό οξύ (C17:0)
- Δεκαεπτενοϊκό οξύ (C 17:1)
- Στεατικό οξύ (C18:0)
- Ελαϊκό οξύ (C18:l) Άθροισμα των εμβαδών των κορυφών που αντιστοιχούν στα ισομερή ω9 και ω7 του μεθυλικού εστέρα, του αιθυλικού εστέρα και των trans ισομερών του μεθυλικού εστέρα.
- Λινελαϊκό οξύ (C18:2) Άθροισμα των εμβαδών των κορυφών που αντιστοιχούν στους μεθυλικούς και αιθυλικούς εστέρες και στα trans ισομερή του μεθυλικού εστέρα.
- Αραχιδικό οξύ (C20:0)
- Λινολενικό οξύ (C18:3) Άθροισμα των εμβαδών του μεθυλικού εστέρα και των trans ισομερών του μεθυλικού εστέρα.
- Εικοσενοϊκό οξύ (C20:l)
- Βεχενικό οξύ (C22:0)
- Ερουκικό οξύ (C22:l)
- Λιγνοκηρικό οξύ (C24:0)

Σημ.: Το σκουαλένιο δεν λαμβάνεται υπόψη.

Για τον υπολογισμό του ποσοστού του trans-C18:l, χρησιμοποιείται η κορυφή που αντιστοιχεί στους μεθυλικούς εστέρες του λιπαρού αυτού οξέος. Για το άθροισμα [trans-C18:2 + trans-C18:3], προστίθενται όλες οι κορυφές που αντιστοιχούν στα trans ισομερή των δύο αυτών λιπαρών οξέων. Για να υπολογιστεί το συνολικό εμβαδόν, λαμβάνονται υπόψη όλες οι αναφερόμενες παραπάνω κορυφές. Ο υπολογισμός του ποσοστού κάθε λιπαρού οξέος πραγματοποιείται με τον ακόλουθο τύπο:

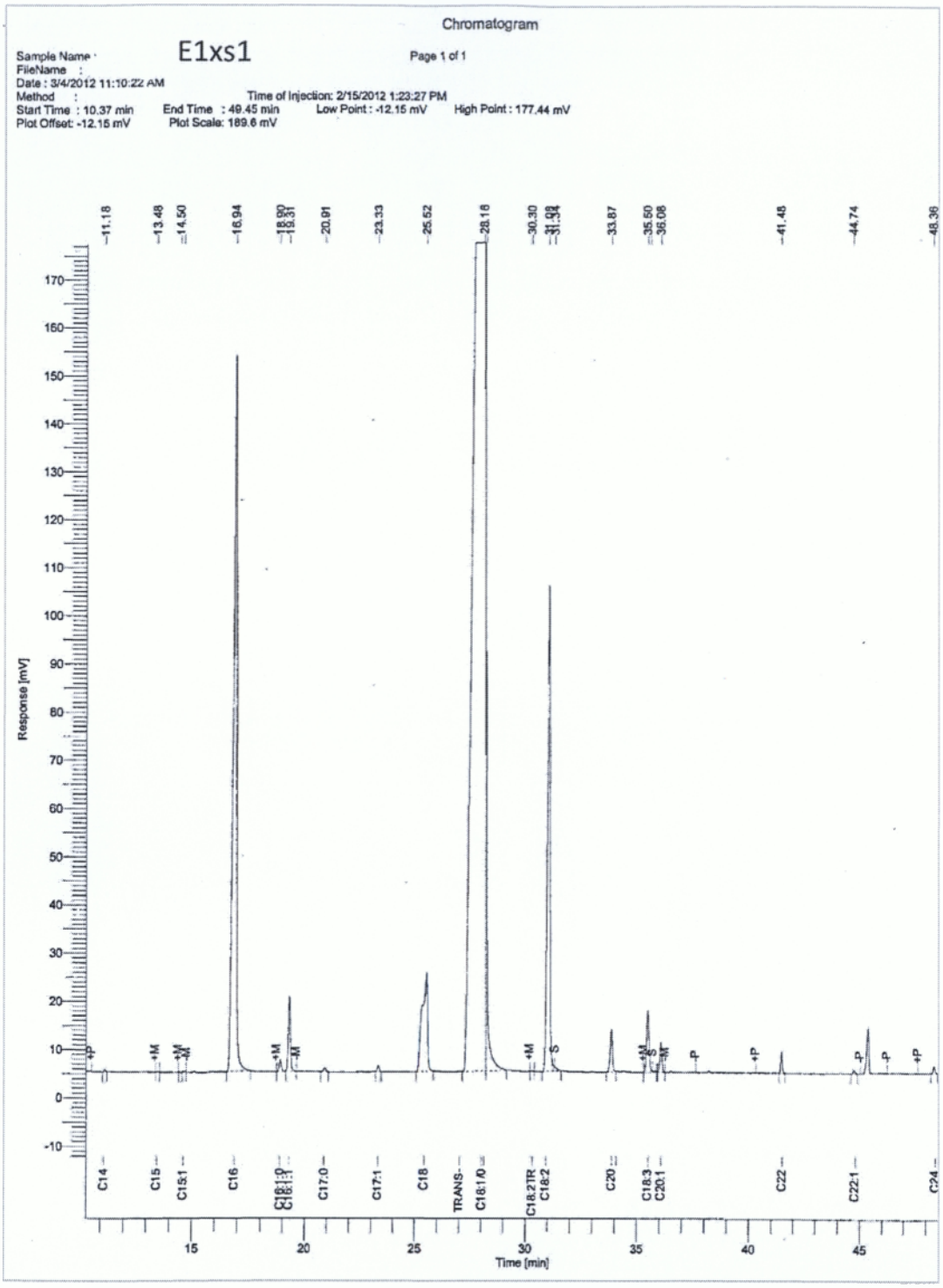
**% X = (Εμβαδόν X × 100) / Συνολικό εμβαδόν**

Παρακάτω δίδονται αντιπροσωπευτικά χρωματογραφήματα μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου και πυρηνελαίου, δειγμάτων που περάστηκαν από φύσιγγα $SiO_2$ και δειγμάτων χωρίς αυτή την προεργασία.



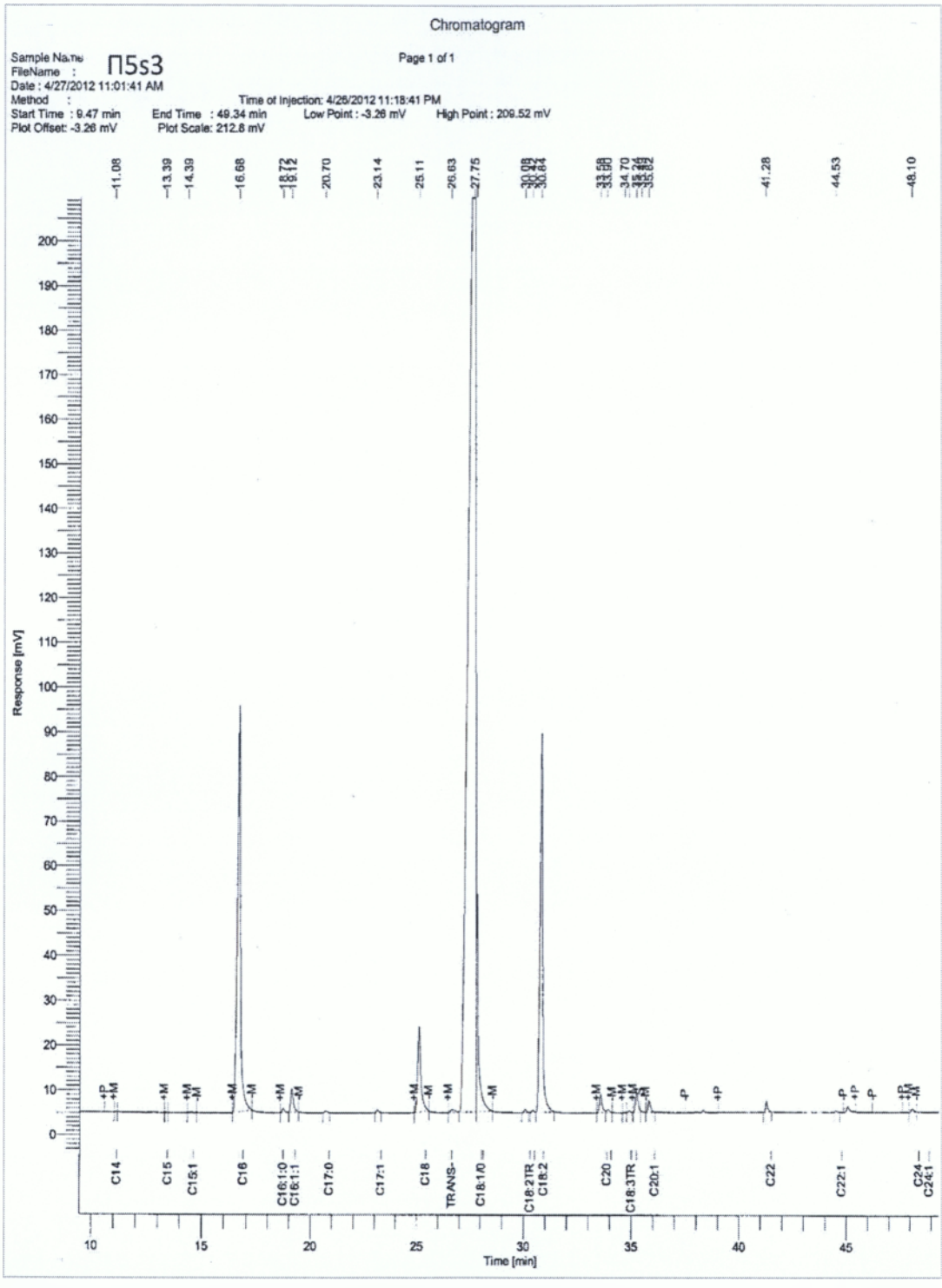

Σχήμα 5: Χρωματογράφημα μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου Ε1 περασμένο από φύσιγγα $SiO_2$. Τα λιπαρά οξέα που χρειάζονται για τον προσδιορισμό του θεωρητικού ΔECN είναι τα παρακάτω:

| Λιπαρό οξύ | C:16 (P) | C:16:1(Po) | C:18 (S) | C:18:1 (O) | C:18:2 (L) | C:18:3 (Ln) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Εμβαδόν % | 11,799 | 0,898 | 2,568 | 76,713 | 6,088 | 0,732 |



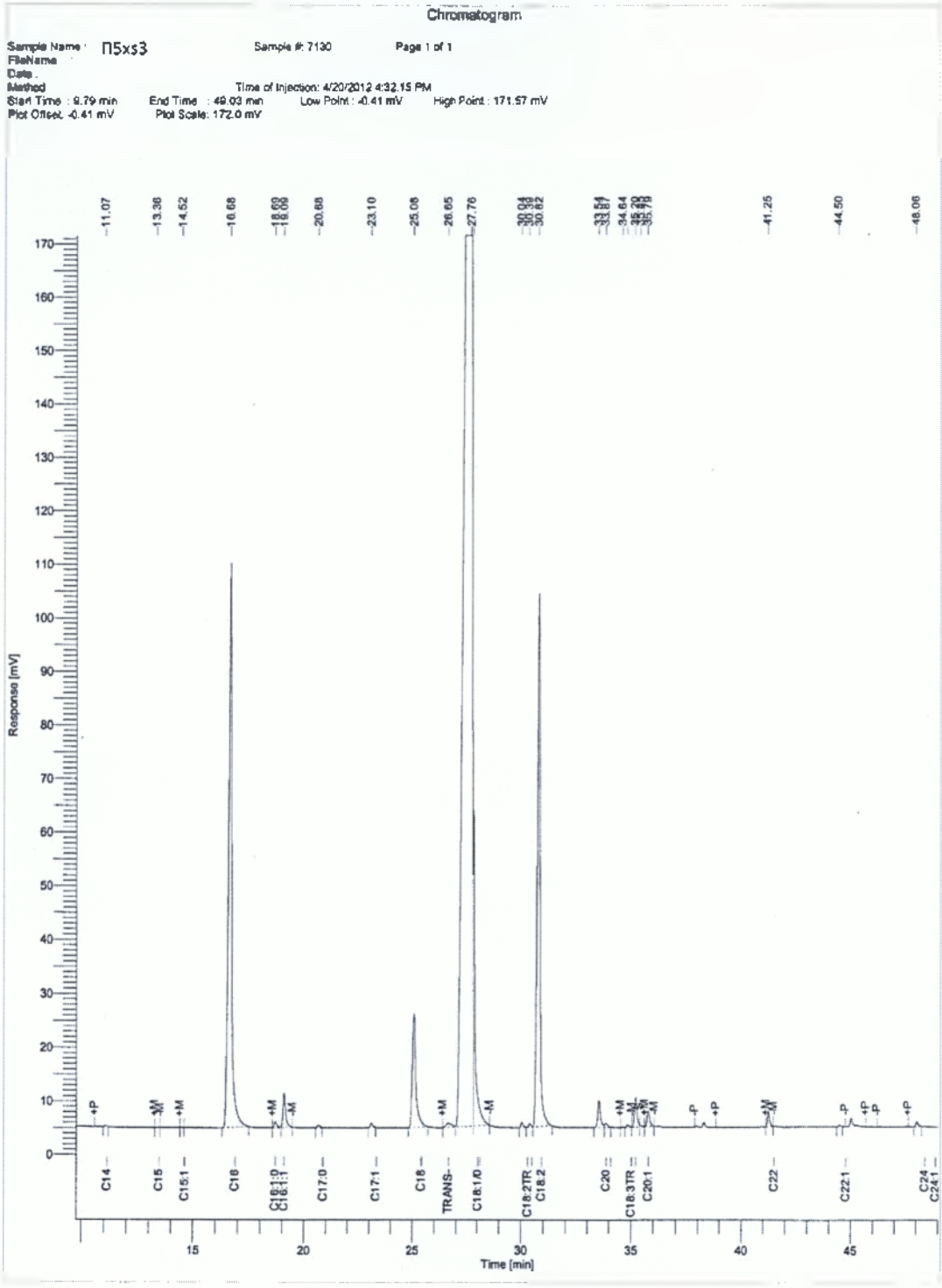

Σχήμα 6: Χρωματογράφημα μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου Ε1 χωρίς να έχει διέλθει από φύσιγγα $SiO_2$. Τα λιπαρά οξέα που χρειάζονται για τον προσδιορισμό του θεωρητικού ΔECN είναι τα παρακάτω:

| Λιπαρό οξύ | C:16 (P) | C:16:1(Po) | C:18 (S) | C:18:1 (O) | C:18:2 (L) | C:18:3 (Ln) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Εμβαδόν % | 11,728 | 0.899 | 2.556 | 76.668 | 6.167 | 0.723 |




Σχήμα 7: Χρωματογράφημα μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων του πυρηνελαίου Π5 περασμένο από φύσιγγα $SiO_2$. Τα λιπαρά οξέα που χρειάζονται για τον προσδιορισμό του θεωρητικού ΔECN είναι τα παρακάτω:

| Λιπαρό οξύ | C:16 (P) | C:16:1(Po) | C:18 (S) | C:18:1 (O) | C:18:2 (L) | C:18:3 (Ln) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Εμβαδόν % | 11.058 | 0,682 | 2.518 | 74.414 | 9.512 | 0.602 |




Σχήμα 8: Χρωματογράφημα μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων του πυρηνελαίου Π5 χωρίς να έχει διέλθει από φύσιγγα $SiO_2$. Τα λιπαρά οξέα που χρειάζονται για τον προσδιορισμό του θεωρητικού ΔECN είναι τα παρακάτω:

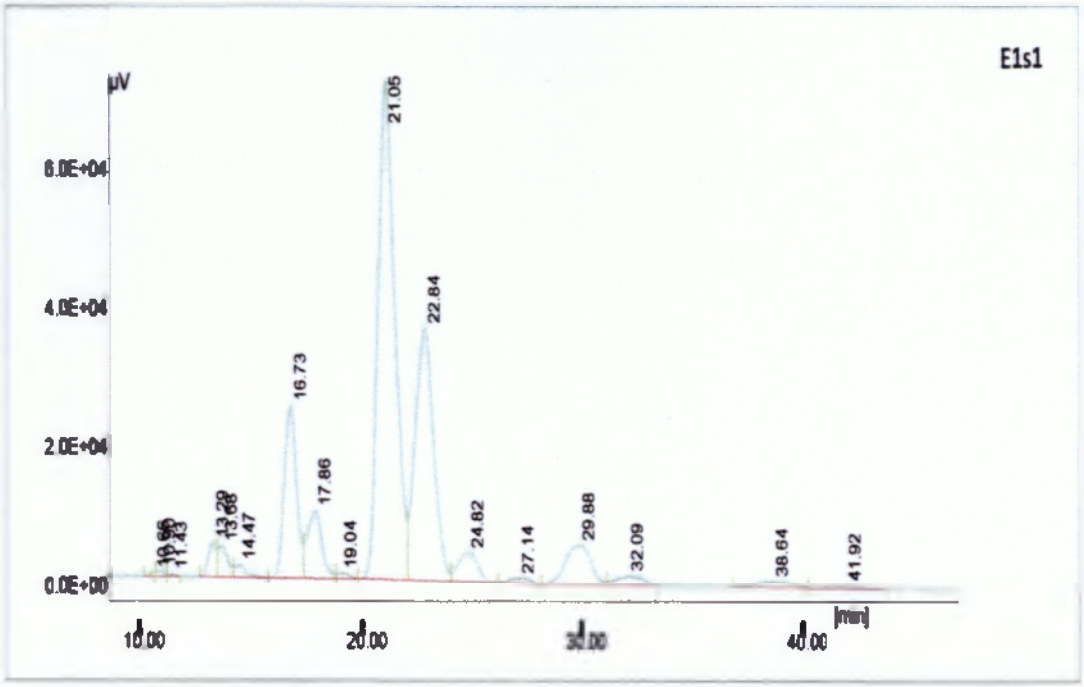
| **Λιπαρό οξύ** | **C:16 (P)** | **C:16:1(Po)** | **C:18 (S)** | **C:18:1 (O)** | **C:18:2 (L)** | **C:18:3 (Ln)** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Εμβαδόν %** | 11.223 | 0.712 | 2.604 | 74.053 | 9.583 | 0.615 |

**Υγρή Χρωματογραφία**

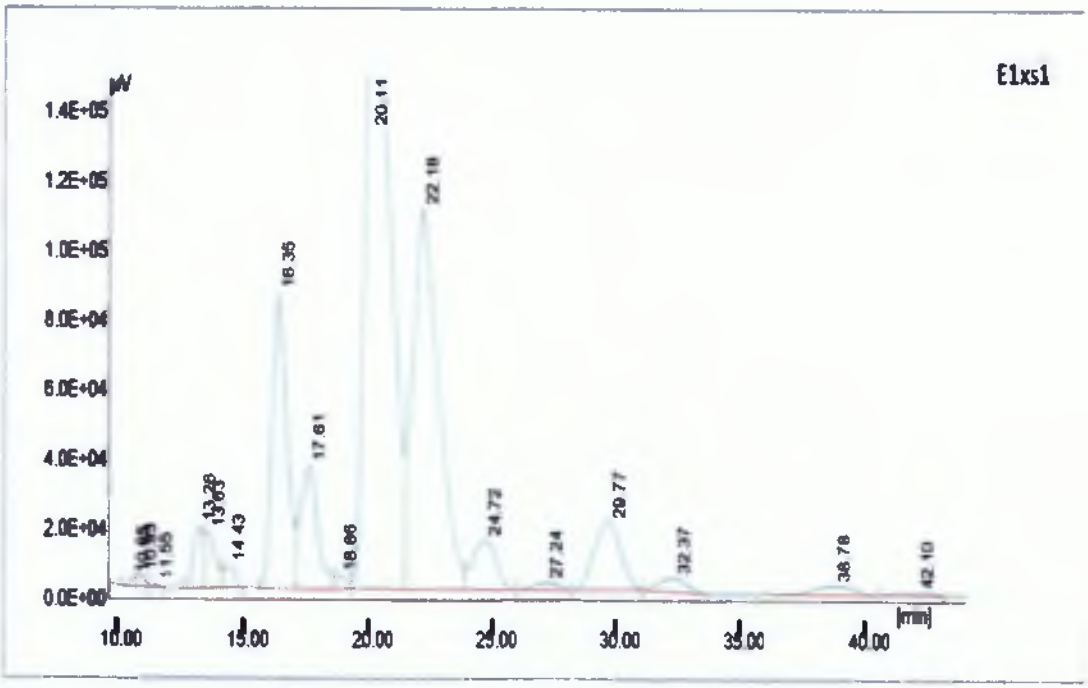
Για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων χρησιμοποιείται η μέθοδος της κανονικοποίησης, δηλαδή ότι το άθροισμα των εμβαδών των κορυφών που αντιστοιχούν στα τριγλυκερίδια (από ECN42 έως ECN52) ισούται με 100 %. Η σχετική εκατοστιαία αναλογία κάθε τριγλυκεριδίου υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τον τύπο:

**Ποσοστό % τριγλυκεριδίου = εμβαδόν κορυφής × 100 / άθροισμα εμβαδών**

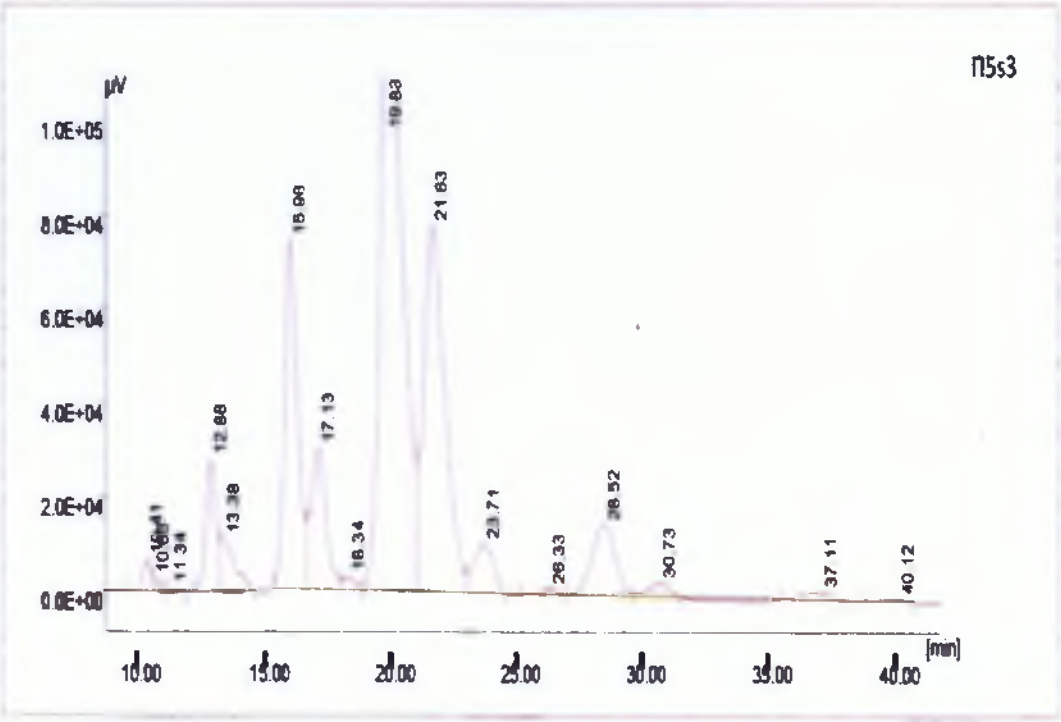
Επίσης για να διασφαλιστεί η ορθή μέτρηση των εμβαδών όλων των κορυφών, πρέπει η κορυφή που αντιστοιχεί στο ECN 50 να είναι το 50 % της πλήρους κλίμακας του καταγραφέα. Παρακάτω δίδονται αντιπροσωπευτικά χρωματογραφήματα τριγλυκεριδίων δειγματων εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου και πυρηνελαίου, που περάστηκαν από φύσιγγα $SiO_2$ και δειγμάτων χωρίς αυτή την προεργασία.



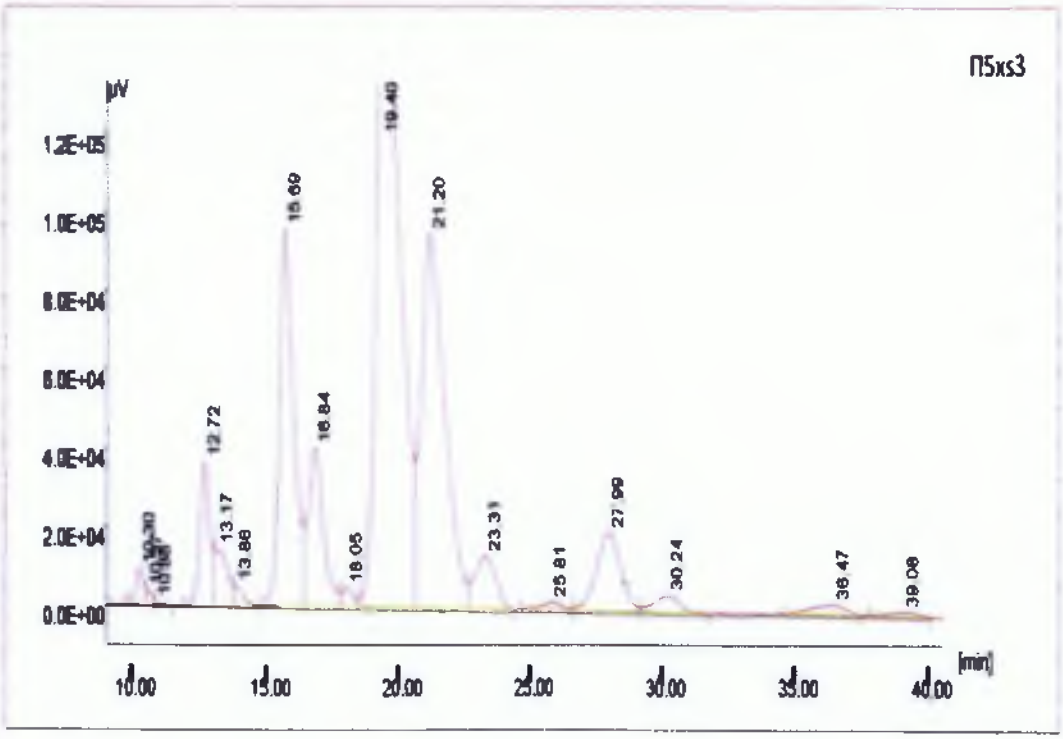

Σχήμα 9: Χρωματογράφημα τριγλυκεριδίων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου Ε1 περασμένο από φύσιγγα $SiO_2$. Για τον προσδιορισμό του πειραματικού ECN42 προσθέτουμε τα ποσοστά των τριών κορυφών του τριγλυκεριδίου ECN42: 0,106 + 0,204 + 0,088 = 0,398 που κατακρατούνται στους χρόνους: 10.66, 10.90 και 11.43 min αντίστοιχα.




Σχήμα 10: Χρωματογράφημα τριγλυκεριδίων του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου Ε1 χωρίς να έχει διέλθει από φύσιγγα $SiO_2$. Πειραματικό ECN42: 0,132 + 0,212 + 0,056 = 0,40. Χρόνοι κατακράτησης τριγλυκεριδίων: 10.65, 10.93 και 11,55 min.




Σχήμα 11: Χρωματογράφημα τριγλυκεριδίων του πυρηνελαίου Π5 περασμένο από φύσιγγα $SiO_2$. Πειραματικό ECN42: 0,468 + 0,236 + 0,103 = 0,807. Χρόνοι κατακράτησης τριγλυκεριδίων: 10.41, 10.65 και 11.34 min αντίστοιχα.




Σχήμα 12: Χρωματογράφημα τριγλυκεριδίων του πυρηνελαίου Π5 χωρίς να έχει διέλθει από φύσιγγα $SiO_2$. Πειραματικό ECN42: 0,65+0,119+0,061=0,83. Χρόνοι κατακράτησης τριγλυκεριδίων: 10.30, 10.57 και 10.88 min αντίστοιχα.

### 4.3.2 Εύρεση ΔECN42

Το ΔECN 42 υπολογίζεται από την αφαίρεση του θεωρητικού ECN42 από το πειραματικό ECN42. Το θεωρητικό ECN42 υπολογίζεται με τον προσδιορισμό των λιπαρών οξέων μέσω αερίου χρωματογράφου (GC) ενώ το πειραματικό με τον προσδιορισμό των τριγλυκεριδίων με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) όπως αναφέρθηκε και στο Κεφ. 4.1. Για την εύρεση του θεωρητικού ECN42 από τα χρωματογραφήματα των λιπαρών οξέων, εισάγεται η σύνθεση των έξι βασικών λιπαρών οξέων (Παλμιτικό, Παλμιτελαϊκο, Ελαϊκό, Στεατικό, Λινελαϊκο και Λινολενικό οξύ) στο υπολογιστικό πρόγραμμα του Microsoft Excel. Το θεωρητικό ECN42 υπολογίζετε αυτόματα στο κελί δίπλα στο Sum ECN 42 with 9 TAGs.

| Calculation of theoretical triglyceride composition (1,3-R-2-R) | | | | | | | Ver.2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| E1s1 | | | | | | | |
| MW | 256,4 | 284,5 | 254,4 | 282,5 | 280,4 | 278,4 | MW |
| Area % (GLC) | P | S | Po | O | L | Ln | Sum |
| Input FA-Comp. | 11,8 | 2,6 | 0,9 | 76,7 | 6,1 | 0,7 | 98,8 |
| Normalized | 11,9 | 2,6 | 0,9 | 77,6 | 6,2 | 0,7 | 100,0 |
| Mol sn-1,2,3-FA: | 0,04658 | 0,00914 | 0,00357 | 0,27485 | 0,02198 | 0,00266 | 0,35878 |
| sn-1,2,3-FA: | 12,982 | 2,546 | 0,996 | 76,608 | 6,125 | 0,742 | 84,471 |
| Mol-% | P | S | Po | O | L | Ln | Sum |
| sn-2-FA: | 0,8 | 0,2 | 1,2 | 89,8 | 7,2 | 0,9 | 100,0 |
| sn-1,3-FA: | 19,1 | 3,7 | 0,9 | 70,0 | 5,6 | 0,7 | 100,0 |
| TAG | OLnL | LnLO | LnOL | 0,06814 | 0,06814 | 0,06814 | 0,20443 |
| TAG | LLL | | | 0,02250 | | | 0,02250 |
| TAG | PLnL | LnLP | LnPL | 0,01858 | 0,01858 | 0,00059 | 0,03775 |
| TAG | PoOLn | OPoLn | OLnPo | 0,01108 | 0,01108 | 0,01108 | 0,03324 |
| TAG | PoLL | LPoL | | 0,00731 | 0,00366 | | 0,01097 |
| TAG | PPoLn | PoPLn | PLnPo | 0,00302 | 0,00010 | 0,00302 | 0,00614 |
| TAG | PoPoL | PoLPo | | 0,00119 | 0,00059 | | 0,00178 |
| TAG | SLnLn | LnSLn | | 0,00044 | 0,00001 | | 0,00045 |
| TAG | PoPoPo | | | 0,00010 | | | 0,00010 |
| | Sum ECN 42 with 9 TAGs | | | | | | 0,31736 |
| | Sum ECN 42 with 3 TAGs (OLLn, LLL, PLnL) | | | | | | 0,26468 |

Πίνακας 8: Υπολογιστικό πρόγραμμα του Excel για τον υπολογισμό του θεωρητικού ECN42.

Για τον προσδιορισμό του πειραματικού ECN42 προσθέτουμε τα ποσοστά των τριών κορυφών του τριγλυκεριδίου ECN42 όπως στα σχήματα 9,10,11 και 12. Στη συνέχεια αφαιρούμε το θεωρητικό ECN42 από το πειραματικό ECN42 για την εύρεση του ΔECN42. Δηλαδή για το δείγμα E1s1: ΔECN42 = 0,398 - 0,31736 = 0,08064

Παρακάτω παρατίθενται οι πίνακες με τα ΔECN42 των δειγμάτων.

| ΕΞΑΙΡΕΤΙΚΑ ΠΑΡΘΕΝΑ ΕΛΑΙΟΛΑΔΑ | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ΧΩΡΙΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΜΕ ΦΥΣΙΓΓΑ SiO2 | | | ΜΕ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΜΕ ΦΥΣΙΓΓΑ SiO2 | | |
| ΔΕΙΓΜΑ | ΔECN1 | ΔECN2 | Μ.Ο. | ΔECN1 | ΔECN2 | Μ.Ο. |
| E1 | 0,0815 | 0,0738 | 0,07765 | 0,08064 | 0,08673 | 0,08369 |
| E2 | 0,08075 | 0,0596 | 0,07018 | 0,08462 | 0,05317 | 0,0689 |
| E3 | 0,05521 | 0,04873 | 0,05197 | 0,04836 | 0,05536 | 0,05186 |
| E4 | 0,03289 | 0,02793 | 0,03041 | 0,02648 | 0,03046 | 0,02847 |
| E5 | 0,08076 | 0,07853 | 0,07965 | 0,0766 | 0,07845 | 0,07753 |
| E6 | 0,04759 | 0,04304 | 0,04532 | 0,0466 | 0,04535 | 0,04598 |

Πίνακας 9: Τα ΔECN 42 των δειγμάτων εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων

| ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΑ | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ΧΩΡΙΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΜΕ ΦΥΣΙΓΓΑ SiO2 | | | | ΜΕ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΜΕ ΦΥΣΙΓΓΑ SiO2 | | | |
| ΔΕΙΓΜΑ | ΔECN1 | ΔECN2 | ΔECN3 | Μ.Ο. | ΔECN1 | ΔECN2 | ΔECN3 | Μ.Ο. |
| Π1 | 0,2082 | 0,20243 | 0,19856 | 0,20306 | 0,21189 | 0,20178 | 0,19455 | 0,20274 |
| Π2 | 0,30554 | 0,3104 | 0,31003 | 0,30866 | 0,30958 | 0,3135 | 0,32678 | 0,31662 |
| Π3 | 0,25192 | 0,23054 | 0,20308 | 0,22851 | 0,21607 | 0,21928 | 0,24551 | 0,22695 |
| Π4 | 0,31722 | 0,31793 | 0,32122 | 0,31879 | 0,32785 | 0,343 | 0,33403 | 0,33496 |
| Π5 | 0,37824 | 0,37671 | 0,3802 | 0,37838 | 0,39841 | 0,37586 | 0,37293 | 0,3824 |
| Π6 | 0,22451 | 0,21922 | 0,22221 | 0,22198 | 0,22852 | 0,22031 | 0,22091 | 0,22325 |
| Π7 | 0,22411 | 0,21493 | 0,23121 | 0,22342 | 0,22389 | 0,22682 | 0,22627 | 0,22566 |
| Π8 | 0,21645 | 0,23359 | 0,22263 | 0,22422 | 0,23219 | 0,22332 | 0,2391 | 0,23154 |
| Π9 | 0,36224 | 0,35631 | 0,33326 | 0,3506 | 0,38525 | 0,38527 | 0,35781 | 0,37611 |
| Π10 | 0,32148 | 0,26924 | 0,28969 | 0,29347 | 0,28121 | 0,30195 | 0,3125 | 0,29855 |
| Π11 | 0,35492 | 0,35951 | 0,34904 | 0,35449 | 0,35673 | 0,36891 | 0,34271 | 0,35612 |
| Π12 | 0,25454 | 0,25678 | 0,25427 | 0,2552 | 0,24045 | 0,24304 | 0,25238 | 0,24529 |

Πίνακας 10: Τα ΔECN 42 των δειγμάτων πυρηνελαίων

## 4.4 Στατιστική επεξεργασία

Για να βρεθεί αν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των ΔECN42 των δειγμάτων που καθαρίστηκαν με φύσιγγα $SiO_2$ και αυτών που δεν υπέστησαν αυτή την προκατεργασία έγινε ο στατιστικός έλεγχος t (t-test) του μέσου δύο δειγμάτων συσχετιζόμενων ζευγών. Απαραίτητη προϋπόθεση όμως για την εκτέλεση του στατιστικού ελέγχου, είναι να δηλωθεί μια στατιστική υπόθεση και να καθοριστεί το επίπεδο εμπιστοσύνης.

Υποθέτουμε ότι οι τιμές των ΔECN42 των ελαίων που καθαρίστηκαν με φύσιγγα $SiO_2$ δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά από τις τιμές αυτών που δεν υπέστησαν αυτή την προκατεργασία. Αν η υπόθεση επαληθευθεί τότε λέμε ότι η μηδενική υπόθεση ($H_0$) είναι αποδεκτή ενώ αν οι τιμές ΔECN42 διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά τότε θα πρέπει να αποδεχτούμε την εναλλακτική υπόθεση ($H_1$). Για να επαληθευτεί η μηδενική υπόθεση θα πρέπει να ισχύει → $t_{crit} > |t|$ όπου $t_{crit}$ είναι το t κρίσιμο και |t| η απόλυτη τιμή του πειραματικού t. Επίσης για να γίνει δεκτή θα πρέπει η τιμή p (p-value) να είναι μεγαλύτερη από το α. Οι τιμές τους υπολογίστηκαν με την ανάλυση δεδομένων του υπολογιστικού προγράμματος Microsoft Excel χρησιμοποιώντας τον «έλεγχο t του μέσου δύο δειγμάτων συσχετισμένων ζευγών». Το επίπεδο εμπιστοσύνης που καθορίστηκε είναι 95 % (α = 0,05).

Ορίζοντας ως πρώτη μεταβλητή τις μέσες τιμές των ΔECN42 που υπολογίστηκαν χωρίς προκατεργασία και ως δεύτερη μεταβλητή τις μέσες τιμές των ΔECN42 που υπολογίστηκαν με προκατεργασία (με φύσιγγα $SiO_2$), για τα έξτρα παρθένα ελαιόλαδα υπολογίστηκε:

| **Έλεγχος t του μέσου δύο δειγμάτων συσχετισμένων ζευγών** | **Μεταβλητή 1** | **Μεταβλητή 2** |
|---|---|---|
| Μέσος | 0,059194167 | 0,059401667 |
| Διακύμανση | 0,000390556 | 0,000440436 |
| Μέγεθος δείγματος | 6 | 6 |
| Συσχέτιση Pearson | 0,990592986 | |
| Υποτιθέμενη διαφορά μέσων | 0 | |
| βαθμοί ελευθερίας | 5 | |
| **t** | **-0,16665549** | |
| P(T<=t) μονόπλευρη | 0,437085551 | |

| | | |
|---|---|---|
| t κρίσιμο, μονόπλευρο | 2,015048373 | |
| **P(T<=t) δίπλευρη** | **0,874171102** | |
| **t κρίσιμο, δίπλευρο** | **2,57058183** | |

Πίνακας 11: Έλεγχος t των μέσων τιμών των ΔECN42 έξτρα παρθένων ελαιόλαδων με και χωρίς προκατεργασία με φύσιγγα $SiO_2$ (με υπολογιστικό πρόγραμμα Microsoft Excel).

Ενώ για τα πυρηνέλαια υπολογίστηκε:

| **Έλεγχος t του μέσου δύο δειγμάτων συσχετισμένων ζευγών** | **Μεταβλητή 1** | **Μεταβλητή 2** |
|---|---|---|
| Μέσος | 0,280065556 | 0,285015556 |
| Διακύμανση | 0,003780408 | 0,004402812 |
| Μέγεθος δείγματος | 12 | 12 |
| Συσχέτιση Pearson | 0,993024065 | |
| Υποτιθέμενη διαφορά μέσων | 0 | |
| βαθμοί ελευθερίας | 11 | |
| **T** | **-1,90969172** | |
| P(T<=t) μονόπλευρη | 0,041291896 | |
| t κρίσιμο, μονόπλευρο | 1,795884819 | |
| **P(T<=t) δίπλευρη** | **0,082583791** | |
| **t κρίσιμο, δίπλευρο** | **2,20098516** | |

Πίνακας 12: Έλεγχος t των μέσων τιμών των ΔECN42 πυρηνελαίων με και χωρίς προκατεργασία με φύσιγγα $SiO_2$ (με υπολογιστικό πρόγραμμα Microsoft Excel).

Όπως διαπιστώνεται από τα αποτελέσματα η μηδενική υπόθεση δεν απορρίπτεται και στις δύο κατηγορίες ελαιολάδου διότι: $t_{\text{επι δίπλευρο}} > |t|$ και $p > \alpha$. Επομένως οι διαφορές μεταξύ των τιμών του ΔECN42 των δύο μεθόδων σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95 % δεν είναι στατιστικά σημαντικές άρα θεωρούμε ότι οι δύο μέθοδοι είναι ισοδύναμες.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στην παρούσα πτυχιακή μελέτη υπολογίστηκαν αποτελέσματα αναλύσεων προσδιορισμού ΔECN 42 δειγμάτων ελαίων που καθαρίστηκαν με φύσιγγα $SiO_2$ και των ίδιων δειγμάτων χωρίς να έχουν καθαριστεί. Αφού τα αποτελέσματα των αναλύσεών συγκρίθηκαν με στατιστική επεξεργασία διαπιστώθηκε ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά. Οπότε ο καθαρισμός των ελαίων με φύσιγγα $SiO_2$ **δεν επηρεάζει** την τιμή του ΔECN 42 άρα ούτε και τα αποτελέσματα των αναλύσεων ανεύρεσης νοθείας ελαιολάδων με άλλα φυτικά έλαια.

Επομένως το στάδιο της προκατεργασίας θα μπορούσε να αφαιρεθεί από την πειραματική διαδικασία, με αποτέλεσμα να μειωθεί το κόστος και ο χρόνος πραγματοποίησης της ανάλυσης. Σαν συνέχεια αυτής της μελέτης, θα μπορούσε να ερευνηθεί αν ο καθαρισμός των δειγμάτων ελαίου με φύσιγγα $SiO_2$ επηρεάζει την τιμή του ΔECN 42 ελαιολάδων με μεγάλη οξύτητα. Τέλος, αυτή η συγκριτική μελέτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί μελλοντικά σαν πρόταση για την τροποποίηση του κοινοτικού κανονισμού.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ


1. Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ. 2568/91 της 11ης Ιουλίου 1991 Παράρτημα XVIII.

2. Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ. 2568/91 της 11ης Ιουλίου 1991 Παράρτημα Χ Β.

3. Wikipedia. Η ελιά. Ιστοσελίδα : *http://www.el.wikipedia.org/wiki/Ελιά*

4. International Olive Council. The Olive Tree.
Ιστοσελίδα : *http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/76-the-olive-tree*

5. Μπαλατσούρας Γ.Δ. 1986, Ελαιόλαδο Σπορέλαια Λίπη, Εκδόσεις Λυμπερόπουλος.

6. Wikipedia. Πυρηνέλαιο. Ιστοσελίδα : *http://www.el.wikipedia.org/wiki/Πυρηνέλαιο*

7. Κυριτσάκης Α. 1988, Το Ελαιόλαδο, Αγροτικές Συνεταιριστικές Εκδόσεις

8. Food and agriculture organization of the united nations, FAOSTAT Crops
Ιστοσελίδα : *http://faostat.fao.org/site/567/default.aspx#ancor*

9. Σακαντάνη Κ. Σύγχρονη Πρακτική Ελαιοκομία, 4η έκδοση. Αγροτικός Εκδοτικός Οίκος Δεληγιώργη.

10. Publication RAC/CP (Regional Activity Centre for Cleaner Production), 2000, Pollution Prevention in olive oil production.
Ιστοσελίδα: http:// *www.cpcorg.com*

11. Ettre, L.S., 2003. *M.S. Tswett and the Invention of Chromatography*, LC-GC Europe.

12. Βολιώτης, Σ., 1980. *Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση*, Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός.

13. Χατζηιωάννου, Θ.Π. και Κουπάρρης, Μ.Α., 1997. *Ενόργανη Ανάλυση*, 2η έκδοση, Πανεπιστήμιο Αθηνών.

14. International Olive Council. Mission Statement.
Ιστοσελίδα: http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/100-mission-statement

15. Υπουργείο Ανάπτυξης – Γενική Γραμματεία Εμπορίου.
Ιστοσελίδα: http://www.gge.gr/up/files/elaiol_typo.pdf

16. ΕΦΕΤ, 2012, Κανόνας εμπορίας και επισήμανσης ελαιολάδου.

17. Keys A., 1995. Mediterranean diet and public health: personal reflections. The American Society for Clinical Nutrition.

18. Alarcon de la Lastra C., Barranco M. D., Motilva V., Herrerias J. M., 2001. Mediterranean diet and health: Biological importance of olive oil. Current Phamiaceutical Design.

19. Fedeli E., 1993. Olive Oil Technology.

20. Fiorino P. and F.G.Nizzi, 1992. The spread of olive farming. Olivae.

21. Boskou, D., 1996. Olive oil - Chemistry and technology. United States: American Oil Chemists' Society Press.