



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

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
με θέμα**

***ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΦΑΚΕΛΟΥ ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΟΜΕΝΗΣ
ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ ΕΝΔΕΙΞΗΣ ΓΙΑ
ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΗΣ ΤΙΘΟΡΕΑΣ***

ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

**Επιβλέπων Καθηγητής
Δρ. Ζακυνθινός Γεώργιος**

Στους γονείς μου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	σελ.
Εισαγωγή.....	5
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	6
1. Το ελαιόλαδο και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του.....	6
1.1 Ιστορία.....	6
1.2 Το δέντρο.....	6
1.3 Ποικιλίες Ελιάς Ελαιοποιήσιμες.....	7
1.4 Κατηγορίες Ελαιολάδου.....	10
2. Χημική Σύνθεση Ελαιολάδου.....	13
2.1 Γενικά.....	13
2.2 Αλλοιώσεις.....	14
2.3 Αντιοξειδωτικά.....	14
3. Προϊόντα Γεωγραφικής Ενδειξης (ΠΓΕ).....	15
3.1 Τι είναι τα προϊόντα ΠΟΠ ή ΠΓΕ και πώς γεννιέται η γεωγραφική προέλευση	
3.2 Ο Agrocert και ο ρόλος του.....	18
3.3 Προετοιμασία Φακέλου.....	18
4. Νοθεία.....	25
4.1 Γενικές πληροφορίες – Τρόποι νοθείας.....	25
4.2 Τρόποι νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου.....	25
4.3 Η νοθεία του ελαιολάδου σε παγκόσμιο επίπεδο.....	26
4.4 Νέα μέθοδος εντοπισμού νοθείας.....	28
5. Ενόργανες αναλυτικές τεχνικές.....	29
5.1 Φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού υν-vis.....	29
5.2 Αέριο χρωματογραφία.....	30
5.3 Υγρή χρωματογραφία υψηλής ανάλυσης (hplc).....	31
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	35
Κωδικοποίηση δειγμάτων.....	35
1. Μέθοδος προσδιορισμού οξύτητας του ελαιολάδου.....	35
2. Μέθοδος φασματοφωτομετρίας.....	36
3. Προσδιορισμός διαφοράς θεωρητικής και πραγματικής τιμής της περιεκτικότητας των τριγλυκεριδίων ενός ελαιολάδου.....	39
4. Μέθοδος προσδιορισμού στερολών.....	47
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	56
ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΜΑΤΑ.....	58
ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	60
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	61
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	62
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	63

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια συνεργασίας μεταξύ του Εργαστηρίου Φυτικών Λιπών και Ελαίων της Δ΄ Χημικής Υπηρεσίας του Γενικού Χημείου του Κράτους και του Τμήματος Τεχνολογίας Γεωργικών Προϊόντων του Α.Τ.Ε.Ι.Καλαμάτας.

Το πειραματικό τμήμα της εργασίας εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Φυτικών Λιπών και Ελαίων της Δ΄ Χημικής Υπηρεσίας του Γενικού Χημείου του Κράτους κατά την παραμονή μου σε αυτό για την πρακτική μου εξάσκηση, με τη βοήθεια της αναλύτριας Δρ. Ιωάννας Γκέργκη την οποία ευχαριστώ θερμά για την ακούραστη υπομονή της σε όλα τα στάδια της δημιουργίας της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. Δέσποινα Τσίπη, Διευθύντρια της Δ΄ Χημικής Υπηρεσίας Αθηνών του Γενικού Χημείου του Κράτους, για την παραχώρηση χρόνου, χώρου και οργάνων ώστε να επιτευχθούν οι πειραματικές διαδικασίες, την Προϊσταμένη του Τμήματος Φυτικών Λιπών και Ελαίων Δρ. Ε.Μπίλλα, καθώς και τις αναλύτριες του Τμήματος Δρ. Σ.Ιωσηφίδου, κ.Ε.Δουμένη και κ.Ο.Ρομπόκου για την πολύτιμη βοήθειά τους.

Η δειγματοληψία των δειγμάτων που αναλύθηκαν έγινε από τον Καθηγητή και Εισηγητή της παρούσας πτυχιακής Δρ.Γεώργιο Ζακηνθινό, τον οποίο και ευχαριστώ για την καθοδήγηση και πολύτιμη βοήθειά του ιδιαίτερα στο συγγραφικό μέρος της εργασίας.

Απρίλιος 2012

Εισαγωγή

Το ελαιόλαδο παράγεται κυρίως στα κράτη της μεσογείου και είναι προϊόν υψηλής διατροφικής αξίας πλούσιο σε ουσίες με αντιοξειδωτική δράση, όπως βιταμίνη Ε και πολυφαινολικές ενώσεις. Η ποιότητα και τα ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του (οσμή και γεύση) οφείλονται κυρίως στο ιδιαίτερο γεωγραφικό περιβάλλον και τους τρόπους επεξεργασίας και παραγωγής του.

Στο γενικό πλαίσιο της διασφάλισης της ποιότητας και των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των αγροτικών προϊόντων, η Ευρωπαϊκή Ένωση θέσπισε για πρώτη φορά το καθεστώς για την προστασία των γεωγραφικών ενδείξεων και των ονομασιών προέλευσης των γεωργικών προϊόντων και των τροφίμων (Καν. 2081/92) και το καθεστώς, για τις βεβαιώσεις ιδιοτυπίας των γεωργικών προϊόντων και τροφίμων (Καν. 2082/92). Τα προϊόντα Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης (Π.Ο.Π.) και Προστατευόμενης Γεωγραφικής Ένδειξης (Π.Γ.Ε.) διέπονται από τον Κανονισμό (ΕΕ) αριθ. 1151/2012 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 21ης Νοεμβρίου 2012 για τα συστήματα ποιότητας των γεωργικών προϊόντων και τροφίμων ο οποίος αντικατέστησε τον Κανονισμό (ΕΚ) 510/2006 του Συμβουλίου της 20ης Μαρτίου 2006.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η χημική εξέταση του ελαιολάδου της περιοχής της Τυθορέας, το οποίο είναι γνωστό εκ αρχαιοτάτων χρόνων λόγω του ιδιαίτερου χρώματος και της γεύσης του, με απώτερο στόχο τη μελλοντική ένταξή του στα προϊόντα Προστατευόμενης Γεωγραφικής Ένδειξης (ΠΓΕ). (Βάλε παραπομπή, tithoreonelaion.com)

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ ΚΑΙ ΤΑ ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΗΣΤΙΚΑ ΤΟΥ

1.1 Ιστορία

Η ιστορία της Ελιάς και του Λαδιού χάνεται στα βάθη των αιώνων. Η ελιά αντανακλά χιλιάδες χρόνια ελληνικής ιστορίας και παράδοσης. Σύμφωνα με τη μυθολογία, η θεά Αθηνά έδωσε δύο δώρα στους αρχαίους Έλληνες. Τους χάρισε τη σοφία και το δέντρο της ελιάς, ως πηγή πλούτου. Η ιστορία της αρχίζει από τα προϊστορικά χρόνια αφού αναφέρεται σε Πήλινες Τριποδικές Χύτερες ηλικίας 4.000 ετών. Οι Ολυμπιονίκες έπαιρναν ως έπαθλο ένα κλαδί αγριελιάς (κότινο). (<http://www.tzavarasoil.gr/node5>)

Το ελαιόδεντρο είναι ένα ευλογημένο δέντρο, που ευδοκιμεί στον πετρώδη και άγονο χώρο της Μεσογείου. Παράγει καρπό κάτω από αντίξοες συνθήκες ανομβρίας, δυνατών ανέμων και υψηλών θερμοκρασιών, ενώ η μακροζωία και η παραγωγικότητά του, έγραψε την ιστορία των μεσογειακών λαών. Η ελιά φώτισε, έθρεψε, θεράπευσε, στεφάνωσε, καλλώπισε και ταυτίστηκε με υψηλά ιδανικά ενώ ενέπνευσε τον ακμαιότατο για πολλά χρόνια πολιτισμό της ανατολικής Μεσογείου.

Σύμβολο γνώσης, σοφίας, αφθονίας, ειρήνης, υγείας, δύναμης και ομορφιάς λατρεύτηκε επί χιλιάδες χρόνια. Αποτελεί ζωντανό μέρος μιας βαριάς πολιτιστικής κληρονομιάς, με θρύλους, παραδόσεις και θρησκευτικές τελετουργίες άρρηκτα συνδεδεμένες με την ανθοφορία, με τη συγκομιδή και την παραγωγή του ελαιολάδου.

Η ελιά μας κληροδότησε ένα εξαιρετικά σύνθετο κληροδότημα αξιών, ευημερίας και πολιτισμού, που μόλις πρόσφατα είμαστε σε θέση να αξιολογήσουμε και να υπερασπιστούμε. (www.oliveoil.gr).

1.2 Το δέντρο

Η επίσημη ονομασία της αιθαλούς υπεραιώνόβιας ελιάς είναι *Olea Europea Sativa*. Το εξημερωμένο ελαιόδεντρο έχει καταγωγή από την ανατολική λεκάνη της Μεσογείου. Προσαρμόζεται σε μακριάς διάρκειας ξηρά και θερμά καλοκαίρια ενώ δείχνει ιδιαίτερη αντοχή και σε θερμοκρασίες που αγγίζουν πολλές φορές τους 0°C. Τα ελαιόδεντρα στην ενήλικη ζωή τους είναι δέντρα μεσαίου μεγέθους. Σε κάποιες περιπτώσεις τα δέντρα μπορούν να φτάσουν και τα 10 μέτρα. Παρόλα αυτά συναντώνται και νάνοι ελαιόδεντρα για καλλωπιστικούς λόγους.

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

(Πηγή : <http://www.oliveoil.gr/>)

1.3 Ποικιλίες Ελιάς Ελαιοποιήσιμες

Η ελιά είναι ένα από τα λίγα δέντρα που αυτοφυόμενα στην μεσανατολική περιοχή και σε όλη την μεσογειακή λεκάνη που έχουν όμως διαδοθεί και σε πολλές άλλες περιοχές της υψηλίου με εδαφολογικές και κλιματολογικές συνθήκες ανάλογες με κείνες του μεσογειακού χώρου.

Εξελίχθηκε περισσότερο δια μέσου του αγενούς πολλαπλασιασμού και τη διάδοση κλωνικών μεταλλαγών παρά με την σεξουαλική αναπαραγωγή. Αυτόστερη και ανεμόφιλη αλλά και προικισμένη από μια εύπλαστη κληρονομική ουσία που μεταλλάσσεται εύκολα πέρασε γρήγορα μέσω του υβριδισμού από το στάδιο της αγριελιάς στην ήμερη μορφή της. Τα χαρακτηριστικά αυτά της επέτρεψαν να προσαρμοστεί σε διάφορες περιοχές και να αναπτύξει πλήθος ποικιλιών που από την αρχαιότητα τράβηξαν την προσοχή των καλλιεργητών αλλά και των ανθρώπων της σκέψης.

Έτσι, στην ελληνιστική περίοδο, με την ανακάλυψη της επιστημονικής μεθόδου ανάλυσης της πραγματικότητας, που οδήγησε στην έκρηξη της επιστημονικής έρευνας, πρώτος ο Θεόφραστος (τον 3ο π.χ. αιώνα) προσπάθησε να πραγματοποιήσει μια πρώτη ταξινόμησή τους διαπιστώνοντας την δυσκολία του έργου.

Η τελευταία προσπάθεια εντόπισης και ταξινόμησης των ποικιλιών ανήκει στην FAO (1998) η οποία εντόπισε 538 ποικιλίες ελιών ελαιοπαραγωγής και επιτραπέζιων με 1300 συνώνυμα.

Τρεις είναι οι ποικιλίες της ελιάς που καλλιεργούνται στην Μεσσηνία: η Κορωνέικη, η Ματσολιά και η Μαυρολιά.

Η Μαυρελιά λέγεται και μεθωνιά και μουρατολιά. Μικρόκαρπη ποικιλία απαιτεί εδάφη με υγρασία. Ο καρπός της ωριμάζει από τα μέσα μέχρι τα τέλη το Δεκέμβρη με αποκλειστική κατεύθυνση την παραγωγή λαδιού εκλεκτής ποιότητας. Απόδοση του ελαιοκάρπου μεταξύ του 18 και 25%.

Οι άλλες πιο διαδεδομένες ποικιλίες στην Ελλάδα είναι οι εξής:

Αδραμυτιανή μεσ.π	Κουτσουρελιά μικ.π	Σαμοθράκης μακ.π
Αθηνολιά μικ.π	Λαδολιά Μεγαρων μεσ.π	Σαλωνιτική μεσ.π
Άμφισσας μακ.π	Λαδολιά Μαρονείας μεσ.π	Στραβομούτα μακ.π
Αράχοβας μικ.π	Λιανιλιά ή Κρανεομορφη μικ.π	Τσουνάτη μικ.π
Ασπρολιά μικ.π	Λιανολιά μικ.π	Χονδρολιά μακ.π
Δαφνολιά μεσ.π	Μακρολιά Τριγλίας μακ.π	Χονδρολιά μεσ.π
Δαφνομηλιά μεσ.π	Μανακολιά μικ.π	Χουρμαδολιά μεσ.π
Θρουμπολιά μεσ.π	Μανακιλιά μεσ.π	
Θιακό μικ.π	Ματσολιά μικ.π	
Κερκυραϊκή Λιανολιά μικ.π	Μαυρολιά μικ.π	
Κορωνέικη μικ.π	Μουρτολιά μεσ.π	
Κοθρέικη μεσ.π	Μεγαρείτικη μεσ.π	
Κολοβή μεσ.π	Πατρινολιά μεσ.π	

μικ.π= μικροπύρηνες

μεσ.π=μεσοπύρηνες

μακ.π=μακροπύρηνες

ΟΙ ΚΑΤΑ ΝΟΜΟ ΠΟΙΚΙΛΙΕΣ

Πελοπόννησος

ΑΡΓΟΛΙΔΟΣ: Λαδολιά Μεγάρων Μανακι ή Μανακολιά,

ΑΡΚΑΔΙΑΣ: Κορωνέικη,Ματσολιά, Μανακολιά,Μεγαρείτικη.

ΑΧΑΪΑΣ: Κορωνέικη, Πατρινολιά.

ΗΛΕΙΑΣ: Κορωνέικη, Ματσολιά.

ΚΟΡΙΝΘΙΑΣ: Κορωνέικη, Μεγαρείτικη, Μανακιλιά.

ΛΑΚΩΝΙΑΣ: Αθηνολιά,Ασπρολιά, Κορωνέικη, Μουρτολιά

ΜΕΣΣΗΝΙΑΣ: Κορωνέικη, Ματσολιά, Μαυρολιά

Στερεά

ΑΙΤΟΛΟΑΚΑΡΝΑΝΙΑΣ: Κορωνέικη, Κουτσομελιά, Χονδρολιά

ΑΤΤΙΚΗΣ: Αθηνολιά, Λαδολιά, Κοθρέικη, Μεγαρείτικη.

ΒΙΟΩΤΙΑΣ: Αράχωβας, Κοθρέικη, Μεγαρείτικη, Σαλωνίτικη.

ΕΥΒΟΙΑΣ: Λαδολιά ή Θρουμπολιά, Χονδρολιά.

ΦΘΙΩΤΙΔΑΣ: Χονδρολιά ή Κονσερβολιά.

ΦΩΚΙΔΑΣ: Άμφισσας, Κοθρέικη, Κορωνέικη, Στραβομούτα.

Θεσσαλία

ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ: Χονδρολιά ή Βολιώτικη.

Ήπειρος

ΑΡΤΑΣ: Χονδρολιά ή Άμφισσας

ΘΕΣΠΡΩΤΙΑΣ: Λαδολιά, Χονδρολιά.

ΠΡΕΒΕΖΗΣ: Λιανιλιά ή Κρανεόμορφη.

Μακεδονία

ΚΑΒΑΛΑΣ: Θρουμπολιά ή Θασίτικη.

ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ: Χονδρολιά ή Βολιώτικη

Θράκη

ΕΒΡΟΥ: Μακρολιά Τριγλίας, Σαμοθράκης.

ΡΟΔΟΠΗΣ: Λαδολιά Μαρωνείας

Νησιά Αιγαίου

ΛΕΣΒΟΥ: Αδραμυτιανή, Κολοβή, Λαδολιά ή Θρουμπολιά.

ΣΑΜΟΥ: Δαφνολιά, Χονδρολιά.

ΧΙΟΥ: Χουρμαδολιά.

Κρήτης

ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ: Λιανολιά, Χονδρολιά, ή Θρουμπολιά.

ΡΕΘΥΜΝΟΥ: Κορωνέικη ή Λιανολιά, Τσουνάτη, Χονδρολιά ή Θρουμπολιά.

ΧΑΝΙΩΝ: Λιανολιά, Τσουνάτη

ΛΑΣΙΘΙΟΥ: Λιανολιά

Νησιά Ιονίου

ΖΑΚΥΝΘΟΥ: Λιανολιά ή Κορωνέικη

ΚΕΡΚΥΡΑΣ: Ασπρολιά, Κερκυραϊκή Λιανολιά, Μαυρολιά.

ΚΕΦΑΛΛΗΝΙΑΣ: Θιακό (στην Ιθάκη), κορωνέικη, Λιανολιά ή Κορφολιά.

ΛΕΥΚΑΔΑΣ: Ασπρολιά, Μαυρολιά.

Κυκλάδες

ΚΥΚΛΑΔΩΝ: Ασκουδελιά ή Θρουμπολιά, Δαφνολιά

Δωδεκάνησα

ΔΩΔΕΚΑΝΗΣΟΥ: Δαφνομηλιά και Θρουμπολιά (Πόδο, Κάλυμνο, Κώ, Λέρο)

Λιάνολιά (Κάρπαθο)

(<http://www.elies-ladikalamatiano.gr/olive/varieties-of-olives/poikiliesteseliaseelaioparagoges.html>)

1.4 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

Η ευρωπαϊκή νομοθεσία, Κανον.αριθ.865/04, έχει καθορίσει την ονομασία του ελαιολάδου κάθε τύπου, όπου αναλόγως την επεξεργασία προκρίνεται η ποιότητα.

1.4.1 ΠΑΡΘΕΝΑ ΕΛΑΙΟΛΑΔΑ

Είναι τα ελαιόλαδα που παραλαμβάνονται από τον καρπό της ελιάς μόνο με φυσικούς τρόπους (έκθλιψη, συμπίεση, φυγοκέντριση, διήθηση). Κατατάσσονται σε τέσσερις κατηγορίες:

α) Εξαιρετικό Παρθένο Ελαιόλαδο : Είναι το Παρθένο Ελαιόλαδο του οποίου η ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, είναι από 0 έως 0,8 βαθμό (0,8g/100g) και ο βαθμός οργανοληπτικής του αξιολόγησης είναι ίσος ή ανώτερος του 6,5.

β) Παρθένο Ελαιόλαδο : Είναι το Παρθένο Ελαιόλαδο που έχει οξύτητα μέχρι 2 βαθμούς (2g/100g) και ο βαθμός οργανοληπτικής αξιολόγησης είναι ίσος ή ανώτερος του 5,5.

γ) Κοινό Παρθένο Ελαιόλαδο : Είναι το Παρθένο Ελαιόλαδο που έχει οξύτητα μέχρι 3,3 βαθμούς (3,3g/100g) και ο βαθμός οργανοληπτικής αξιολόγησης είναι ίσος ή ανώτερος του 3,5.

δ) Μειονεκτικό Παρθένο Ελαιόλαδο : Είναι το Παρθένο Ελαιόλαδο που έχει οξύτητα μεγαλύτερη των 3,3 βαθμών (3,3g/100g) και ο βαθμός οργανοληπτικής αξιολόγησης είναι κατώτερος του 3,5.

1.4.2. ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΕΝΟ (ΡΑΦΙΝΕ) ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

Είναι το ελαιόλαδο που λαμβάνεται από εξευγενισμό Παρθένου Ελαιόλαδου (αποχρωματισμό, απόσμιση, υδρογόνωση, εξουδετέρωση και λοιπές χημικές επεξεργασίες). Η οξύτητά του δεν υπερβαίνει τον 0,5 βαθμό.

1.4.3. ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

Είναι το ελαιόλαδο που προέρχεται από ανάμιξη Εξευγενισμένου Ελαιόλαδου και Παρθένου Ελαιόλαδου. Η οξύτητά του δεν υπερβαίνει τον 1 βαθμό (1g/100g).

1.4.4. ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ ΛΑΜΠΑΝΤΕ

Παρθένο ελαιόλαδο του οποίου η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, υπερβαίνει τα 2 g ανά 100 g και/ή του οποίου τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτήν.

1.4.5. ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ

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

1.4.6. ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΕΝΟ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ

Έλαιο που λαμβάνεται από τον εξευγενισμό του ακατέργαστου πυρηνελαίου, του οποίου η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει τα 0,3 g ανά 100 g και του οποίου τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτήν.

1.4.7. ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟ

Έλαιο που λαμβάνεται από ανάμειξη εξευγενισμένου πυρηνελαίου και παρθένων ελαιολάδων, εκτός από το ελαιόλαδο λαμπάντε, του οποίου η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει το 1 g ανά 100 g και του οποίου τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτήν.

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

1.5 ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ

Οι μεγάλοι γιατροί της αρχαιότητας όπως ο Ιπποκράτης και ο Γαληνός πίστευαν ευεργετική επίδραση του ελαιόλαδου στην υγεία του ανθρώπου. Με εξαίρετο άρωμα, μοναδική γεύση και μεγάλη θρεπτική και διατροφική αξία, αποτελεί βασικό στοιχείο της διατροφής του ανθρώπου αφού η σύσταση των λιπαρών οξέων του ελαιόλαδου είναι 70 - 80% μονοακόρεστα και 10% πολυακόρεστα, μία σχέση που μοιάζει με αυτή του μητρικού γάλατος.

Η Παιδιατρική θεωρεί το Ελαιόλαδο ως παράγοντα ισορροπίας του μεταβολισμού και της ανάπτυξης του εγκεφάλου και των οστών.

Η Γεροντολογία το θεωρεί απαραίτητο στην διατροφή των ηλικιωμένων ατόμων λόγω της βιταμίνης E η οποία επιβραδύνει την γήρανση.

Ως βασική πηγή μονοακόρεστων λιπαρών οξέων το Παρθένο Ελαιόλαδο:

- Βοηθά στη μείωση της "κακής χολυστερίνης (LDL) και στη διατήρηση της περιεκτικότητας

του αίματος σε "καλή χολυστερίνη" (HDL).

- Έχει θετική επίδραση στην πρόληψη φραγής των αρτηριών και κατά συνέπεια στην πρόληψη των καρδιαγγειακών παθήσεων.
- Διευκολύνει την πέψη και συμβάλει στη θεραπεία του έλκους και του δωδεκαδακτύλου.
- Συμβάλει στη σωστή διατροφή των διαβητικών και κατά συνέπεια, στην ισορροπία των τιμών του σακχάρου.
- Ενισχύει το ανοσοποιητικό σύστημα του οργανισμού, βοηθά την καλή λειτουργία του κεντρικού νευρικού συστήματος.
- Είναι ευεργετικό στην πρόληψη του καρκίνου.
- Είναι ιδιαίτερα σταθερό, ακόμα και στις θερμοκρασίες τηγανίσματος, όπου άλλα φυτικά έλαια αλλοιώνονται επικίνδυνα, επειδή περιέχει υψηλά ποσοστά αντιοξειδωτικών. Συγκεκριμένα το Παρθένο Ελαιόλαδο, μας προειδοποιεί με την αλλαγή του χρώματός του, μετά τα πολλά τηγανίσματα, πράγμα που δεν συμβαίνει με όλα τα άλλα σπορέλαια που διατηρούν στο τηγάνισμα - παραπλανητικά και επικίνδυνα - το χρώμα τους.
- Πολλές είναι οι αρωματικές ουσίες και τα συστατικά του Παρθένου Ελαιόλαδου (στερόλες, βιταμίνες, άλατα κ.α.) που ευεργετούν τον ανθρώπινο οργανισμό.

1.6 Μεσογειακή Δίαιτα

Η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας, στο 2^ο Παγκόσμιο Συνέδριό της που έγινε το 1995 στο Σαν Φρανσίσκο των ΗΠΑ, μετ'από πολυετείς έρευνες και μελέτες αποφάνθηκε ότι η Μεσογειακή Δίαιτα κάνει καλό στην υγεία μας και προσφέρει μακροζωία. Η Οργάνωση, για πρώτη φορά, ανακοίνωσε την Πυραμίδα της Μεσογειακής Δίαιτας, ως πρότυπο υγιεινής διατροφής, που στηρίζεται στο Παρθένο Ελαιόλαδο και την Ελιά.

1.7 Υγιεινό και Εύγευστο

Το ελαιόλαδο είναι πολύ υγιεινό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλα τα φαγητά και συνιστάται από όλους τους διαιτολόγους. Δεν παχαίνει περισσότερο από τα άλλα λάδια, γιατί έχει τον ίδιο αριθμό θερμίδων (9 θερμίδες ανά γραμμάριο). Για πιο υγιεινό φαγητό, μπορεί να προστεθεί στο τέλος του μαγειρέματος. Λειτουργεί σαν εξαιρετικός αγωγός θερμότητας. Είναι ιδιαίτερα σταθερό και μπορεί να εκτεθεί σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, όπως π.χ. το τηγάνισμα, χωρίς να υποστεί αλλοιώσεις. Όπου άλλα φυτικά έλαια αλλοιώνονται επικίνδυνα, το Παρθένο Ελαιόλαδο, μας προειδοποιεί με την αλλαγή του χρώματός του, μετά τα πολλά τηγανίσματα, πράγμα που δεν συμβαίνει με όλα τα άλλα σπορέλαια που διατηρούν στο τηγάνισμα - παραπλανητικά και επικίνδυνα - το χρώμα τους. Χρησιμοποιείται, εκτός από το μαγείρεμα, και σαν συντηρητής τροφίμων όπως π.χ. τυριών, λαχανικών, ψαρικών.

1.8 Παραγωγή Ελαιολάδου

Η Ελλάδα είναι η Τρίτη μεγαλύτερη δύναμη παραγωγής ελαιόλαδου, μετά την Ισπανία και την Ιταλία, με μέσο όρο παραγωγής 300,000 τόνους ελαιόλαδου που προέρχονται από 110,000 δέντρα. Εξάγει περισσότερο από το 50% της παραγωγής της. <http://www.tzavarasoil.gr/node/5>

2. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

2.1 Γενικά

Ο κυριότερος προορισμός του λαδιού, μη καθαρή λιπαρή ουσία αλλά χυμός ρευστός κι αδιάλυτος στο νερό, είναι η διατροφή του ανθρώπου. Ως είδος διατροφής αποτελεί σημαντική πηγή ενέργειας και θρεπτικών ουσιών που παίζουν σπουδαίο ρόλο στην υγεία. Ένα γραμμάριο λαδιού παράγει 9,3 Kcal (χιλιοθερμίδες). Ενώ η αρμονική σύσταση των γλυκεριδίων είναι η ίδια με την σύσταση των λιπαρών συστατικών του μητρικού γάλακτος και είναι επίσης πλούσιο σε αντιοξειδωτικές ουσίες (τοκοφερόλες και πολυφαινόλες).

Η χημική του σύσταση περιλαμβάνει μια μεγάλη ομάδα ουσιών βασικής σημασίας για τον οργανισμό. Αυτά είναι τα λιπαρά οξέα, οι υδατάνθρακες, οι βιταμίνες, οι χρωστικές ουσίες, μέταλλα (ιχνοστοιχεία), κ.ά.

Τα λιπαρά οξέα αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος του λαδιού και διακρίνονται σε κεκορεσμένα (παλμιτικό, στεαρικό κ.ά τα οποία είναι στερεά) και τα ακόρεστα (ελαϊκό, λινολενικό, λινελαϊκό) είναι ρευστά. Τα ακόρεστα αποτελούν πάνω από το 60% του λαδιού γι' αυτό και το λάδι είναι ρευστό. Είναι δε αποδεδειγμένο ότι κεκορεσμένα λιπαρά οξέα αυξάνουν την στάθμη της χοληστερίνης. Ενώ τα ακόρεστα του λαδιού δεν έχουν καμιά επίδραση στην χοληστερίνη.

Οι υδατάνθρακες (σκουαλένιο και τερπινικές αλκοόλες και στερόλες) αποτελούν τα 3-3,5% του λαδιού. Το σκουαλένιο φαίνεται να έχει ανασταλτικό χαρακτήρα στην ανάπτυξη του καρκίνου του στήθους. Ενώ οι χολαγωγικές ιδιότητες των τερπινικών αλκοολών φαίνεται να βοηθούν στην απομάκρυνση της χοληστερόλης.

Οι χρωστικές ουσίες (καροτενοειδή και χλωροφύλλη) και οι στερόλες σε συνεργασία με τις φαινόλες παρουσία του φωτός εμποδίζουν το τάγγισμα του λαδιού. Οι στερόλες (ιδιαίτερα η β-σιτοστερόλη) εμποδίζει την απορρόφηση της χοληστερίνης. Καροτίνες και χλωροφύλλες βοηθούν τον μεταβολισμό, την κυτταρική ανάπτυξη και την επούλωση των πληγών.

Οι φαινόλες, οι πολυφαινόλες και φαινολικά οξέα έχουν μεγάλη αντιοξειδωτική δράση και προστατεύουν το λάδι από τις υψηλές θερμοκρασίες της μαγειρικής και γενικά από την υπεροξείδωση και την δημιουργία ελευθέρων ριζών.

Τα τριγλυκερίδια, προϊόντα της ένωσης τριών κεκορεσμένων λιπαρών οξέων με μεγάλο μοριακό βάρος με την γλυκερίνη, είναι πολύ ευπαθή. Κάτω από την επίδραση των ενζύμων της λιπάσης σπάζουν οι εστερικοί και ακόρεστο δεσμοί του και το γλυκερίδιο μετατρέπεται σε γλυκερίνη και ελεύθερα λιπαρά. Τότε έχουμε αύξηση της οξύτητας του λαδιού και τάγγισμα. Οι πιο σοβαρές αλλοιώσεις του λαδιού κι όλων των λιπαρών ουσιών.

Σημαντική είναι επίσης η παρουσία στο ελαιόλαδο της Βιταμίνης E η οποία μεταξύ των άλλων παίζει σημαντικό ρόλο στην προστασία της οστεοπόρωσης της γυναίκας και του άνδρα.

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

2.2 Αλλοιώσεις

Οι κυριότερες αλλοιώσεις του ελαιολάδου είναι η υδρόλυση και η οξείδωση.

Η μεν υδρόλυση ή υδρολυτικό τάγγισμα, λαμβάνει χώρα κυρίως πριν από την εξαγωγή του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο, ενώ η οξείδωση ή οξειδωτικό τάγγισμα, κυρίως μετά την παραλαβή του ελαιολάδου και ιδιαίτερα όταν αυτό αποθηκεύεται σε ακατάλληλες συνθήκες.

Η υδρόλυση οφείλεται στην απελευθέρωση λιπαρών οξέων από τα γλυκερίδια του ελαιολάδου και συνδέεται με αύξηση της οξύτητας και αλλαγή της γεύσης. Τα μειονεκτήματα αυτά έχουν σαν αποτέλεσμα την υποβάθμιση της εμπορικής του αξίας.

Η υγρασία, η θερμοκρασία, τα ένζυμα και διάφοροι μικροοργανισμοί είναι μερικοί από τους παράγοντες που επηρεάζουν την υδρόλυση του ελαιολάδου.

Η οξείδωση ή οξειδωτικό τάγγισμα επιφέρει τροποποίηση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου (οσμή, γεύση) και αλλαγή στις φυσικές του ιδιότητες όπως το ιξώδες.

Κυριότεροι παράγοντες που υποβοηθούν την οξείδωση είναι το οξυγόνο (ατμοσφαιρικός αέρας), η υψηλή θερμοκρασία, το φως και τα μέταλλα.

(<http://www.infoil.gr/el/quality-criteria-olive/2011-04-08-09-12-08/129?tmpl=component>)

Η μορφή και η έκταση του ταγγίσματος εξαρτάται, κατά κύριο λόγο, από τη δομή των γλυκεριδίων. Γενικά όμως, ισχύει ο κανόνας ότι, όσο περισσότερα ακόρεστα είναι τα μοριακά υπόλοιπα των λιπαρών οξέων στα τριγλυκερίδια, τόσο μεγαλύτερη είναι η ευαισθησία τους στο τάγγισμα και στην οξείδωση, γενικότερα.

(Γ.ΜΠΑΛΑΤΣΟΥΡΑ 1997)

Με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας γίνεται προσδιορισμός των τριγλυκεριδίων.

2.3 Αντιοξειδωτικά

Τα αντιοξειδωτικά είναι ουσίες που δεσμεύουν και εξουδετερώνουν τις ελεύθερες ρίζες. Μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες :

α) Ενδογενή αντιοξειδωτικά συστήματα π.χ. GSH γλουταθειόνη, καταλάση ή δισμουτάση του ανιόντος υπεροξειδίου (S.O.D.), αφυδρογονάση της 6-φωσφορικής γλυκόζης (G-6-PD)

β) Άλλες ενδογενείς αντιοξειδωτικές ουσίες π.χ. αλβουμίνη, ουρικό οξύ, χολερυθρίνη

γ) Αντιοξειδωτικές βιταμίνες (π.χ.βιτ.Ε,С,καροτενοειδή)

(http://www.efet.gr/images/efet_res/docs/nutrition/Hmerida/11_Andrikopoulos_Olive_Oil_Antioxidants.pdf)

3. ΠΡΟΙΟΝΤΑ ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗΣ ΕΝΔΕΙΞΗΣ (ΠΓΕ)

3.1 Τί είναι τα προϊόντα ΠΟΠ ή ΠΓΕ και πώς γεννιέται η γεωγραφική προέλευση

Όταν ένα προϊόν μιας συγκεκριμένης γεωγραφικής περιοχής παρουσιάζει ορισμένα ιδιαίτερα ποιοτικά χαρακτηριστικά που εκτιμούνται σαν ανώτερα από τους καταναλωτές και περνώντας τα χρόνια ανακαλύπτουν ότι τα χαρακτηριστικά αυτά παρουσιάζονται, με υψηλό βαθμό σταθερότητας, μόνο σ' αυτό τότε η ονομασία του συγκεκριμένου προϊόντος καταλήγει να συνοδεύεται με ένα επώνυμο, την γεωγραφική του προέλευσή. Η γεωγραφική περιοχή προέλευσης μπορεί να έχει μεγάλες διαστάσεις αλλά πιο συνήθως περιορισμένες.

Οι ποιοτικές ιδιαιτερότητες όσον αφορά τα προϊόντα που έρχονται από καλλιέργειες και έχουν υποστεί περαιτέρω επεξεργασίες έχουν λοιπόν τις ρίζες τους στις περιβαλλοντικές συνθήκες και στην παράδοση μέσω της οποίας ο άνθρωπος με βάση την πείρα του και την κουλτούρα του ανέπλασε τις ποιοτικές ιδιομορφίες του εκάστοτε προϊόντος.

Με αυτό τον τρόπο γεννιούνται τα λεγόμενα παραδοσιακά προϊόντα που οδηγούν στην διαφοροποίηση της γεωργικής παραγωγής, διαφοροποίηση που υπάρχει και μέσα στο ίδιο το προϊόν. Η παρτίδα του κάθε γεωργού μπορεί να διαφέρει από εκείνη του γείτονά του παρόλο που παραμένουν και οι δύο στα πλαίσια της ποιοτικής ομοιότητας του. Κι αυτό δεν είναι αρνητικό είναι πλούτος.

Η βιομηχανία των λαδιών τείνει προς την ομογενοποίηση. Ένα βιομηχανικό προϊόν πρέπει ποιοτικά να είναι όμοιο από το πρώτο μέχρι το τελευταίο κομμάτι. Αν η πρώτη ύλη είναι ποικιλότροπη επεμβαίνει να την ομοιοποιήσει. Ποιοτικά όμως ο μέσος όρος τείνει προς τα κάτω. Κι όχι μόνο, η βιομηχανία προσαρμόζει την ποιότητα στην αρέσκεια της πλειοψηφίας των καταναλωτών, έτσι γίνεται και η μεταβολή η αποδοχή νέων γεύσεων. Δεν είναι τυχαίο ότι στις ανεπτυγμένες κοινωνίες οι γεύσεις και τα αρώματα των τροφίμων τείνουν προς το απαλό προς το ουδέτερο.

Σήμερα (στις κοινωνίες μας, γενικεύοντας) αφού ξεπεράστηκε η φάση της διατροφής για την επίζηση και μπήκαμε από καιρό στη φάση της διατροφής για την ικανοποίηση και των αισθήσεων, της ζευγαρωμένης με τον ηδονισμό διατροφής, μεγαλώνει σταθερά ο αριθμός των καταναλωτών που δίνει προτεραιότητα στην ποιότητα παρά στην ποσότητα.

Στην διαφοροποιημένη ποιότητα! Γίνεται μ' άλλα λόγια μια επανάσταση ενάντια στην πανσέγιουνικ, στην ενιαία σκέψη. Η πιο καθαρά ενάντια στην προβατοποίηση του καταναλωτή!

Βρίσκεται εδώ η πηγή της συνεχούς αναζήτησης ιδιότυπων προϊόντων μεταξύ των οποίων υπερέχουν τα προϊόντα γεωγραφικής προέλευσης.

Η Ευρωπαϊκή ρύθμιση βρίσκεται εδώ, πρέπει να αναζητηθεί και το ενδιαφέρον της Ευρωπαϊκής Ένωσης να προστατεύσει την διαφοροποίηση προκειμένου να πετύχει μια καλύτερη ισορροπία μεταξύ προσφοράς και ζήτησης στις αγορές. Με στόχο μεταξύ των άλλων, προωθώντας τα παραδοσιακά αυτά προϊόντα, να εξασφαλίσει την βελτίωση του γεωργικού εισοδήματος ιδιαίτερα στις μειονεκτικές περιοχές (όπου και πιο συχνά παράγονται) και να συγκρατήσει σ' αυτές τον αγροτικό πληθυσμό.

Από την άλλη η ποικιλομορφία των προσφερομένων στον καταναλωτή προϊόντων και η καταιγίδα των πληροφοριών που ξεσπάει επάνω του μέσω των διαφημίσεων επιβάλλουν την προστασία του από κάθε είδους παραπλανήσεις.

Η ρυθμισμένη αναγνώριση από την ΕΕ των παραδοσιακών προϊόντων γεωγραφικής προέλευσης ή γεωγραφικής ένδειξης αποσκοπεί επίσης να βάλει στην διάθεση του καταναλωτή σαφείς και συνοπτικές πληροφορίες για την καταγωγή αυτών των προϊόντων και για την μεθοδολογία παραγωγής τους που πρέπει να σέβεται τους βασικούς και ποιοτικά καθοριστικούς παραδοσιακούς όρους.

Για να προστατευτεί ένα προϊόν που έχει ονομασία προέλευσης ή γεωγραφικής ένδειξης πρέπει να καταχωρηθεί στην Ευρωπαϊκή Ένωση.

Η ΚΑΤΑΧΩΡΙΣΗ

Η καταχώριση προϋποθέτει ότι το προϊόν πληροί προκαταρκτικά τους όρους για να αποκτήσει την “ονομασία προέλευσης” ή “γεωγραφικής ένδειξης” οι οποίοι συνοπτικά είναι:

Για την προστατευόμενη ονομασία προέλευσης (ΠΟΠ):

- α) να κατάγεται από μια συγκεκριμένη οριοθετημένη περιοχή,
- β) η ποιότητά του να οφείλεται στο ιδιαίτερο γεωγραφικό περιβάλλον που περιλαμβάνει τους εγγενείς φυσικούς και ανθρώπινους παράγοντες.
- γ) να παράγεται, να μεταποιείται και να επεξεργάζεται στην οριοθετημένη περιοχή.

Για την προστατευόμενη γεωγραφική ένδειξη (ΠΓΕ):

- α) να κατάγεται από την εν λόγω περιοχή.
- β) η ποιότητά του, η φήμη του ή άλλα χαρακτηριστικά του να μπορούν να αποδοθούν στην εν λόγω γεωγραφική καταγωγή.
- γ) να παράγεται ή/και να μεταποιείται ή/και να επεξεργάζεται στην οριοθετημένη γεωγραφική περιοχή.

Οι προκαταρκτικοί αυτοί όροι πρέπει να αποδειχθούν για να γίνει αποδεκτή η ύπαρξή τους.

Προδιαγραφές

Το άλλο σκέλος των όρων που πρέπει να πληρούνται για να γίνει η καταχώριση είναι οι προδιαγραφές του προϊόντος οι οποίες πρέπει να περιλαμβάνουν:

- το όνομα και την περιγραφή του προϊόντος με τα κυριότερα χαρακτηριστικά του (φυσικά, χημικά, μικροβιολογικά ή οργανοληπτικά).
- την οριοθέτηση της γεωγραφικής περιοχής και αποδεικτικά στοιχεία ότι το προϊόν κατάγεται απ' αυτήν.
- την περιγραφή της μεθόδου παρασκευής και ενδεχομένως αυθεντικές και συνήθεις μεθόδους καθώς και στοιχεία σχετικά με την συσκευασία, εφόσον ζητείται να γίνεται η συσκευασία στην οριοθετημένη περιοχή.

Οργανισμός ελέγχου

Βασικό στοιχείο των προδιαγραφών είναι η ένδειξη του ονόματος και την διεύθυνση αρχών ή

φορέων που ελέγχουν την συμμόρφωση προς τις διατάξεις των ίδιων των προδιαγραφών.

Η προστασία

Η ευρωπαϊκή νομοθεσία , κι άρα και η εθνική, προστατεύει τη καταχωρισμένη ονομασία από:

- κάθε παράνομη άμεση ή έμμεση εμπορική χρήση.
- οποιαδήποτε αντιποίηση, απομίμηση ή υπαινιγμό.
- οποιαδήποτε άλλη ψευδή ή παραπλανητική ένδειξη.
- οποιαδήποτε άλλη πρακτική ικανή να παραπλανήσει τον καταναλωτή.

Χρησιμότητα των προϊόντων ΠΟΠ και ΠΓΕ

Για τον καταναλωτή: ξέρει τι παίρνει!

Για τον παραγωγό: ένα ισχυρό εργαλείο για την αξιοποίηση του προϊόντος του. Αρκεί να σταματήσει να το πουλάει σαν πρώτη ύλη. Κι αυτό ζητάει αυστηρές προδιαγραφές για την βελτίωση της ποιότητας , υποχρεωτική συσκευασία στην ζώνη παραγωγής, κοινή εμπορική πολιτική βασισμένη στην χρήση της ονομασίας προέλευσης ή γεωγραφικής ένδειξης σαν να ήταν το σήμα μιας μάρκας, αυστηρούς ελέγχους για την εφαρμογή των προδιαγραφών.

ΠΟΠ και ΠΓΕ εθελοντική συμμετοχή

Οι παραγωγοί που έχουν τα κτήματά τους σε μια γεωγραφική ζώνη στην οποία παράγεται ένα προϊόν με ονομασία προέλευσης ή γεωγραφικής ένδειξης δεν είναι υποχρεωμένοι να πάρουν μέρος στην παραγωγή αυτού του προϊόντος.

Η συμμετοχή στο σύστημα παραγωγής ΠΟΠ ή ΠΓΕ έχει καθαρά εθελοντικό χαρακτήρα. Αρκεί να μην εγγραφεί στο βιβλίο παραγωγών ΠΟΠ ή ΠΓΕ του ελαιοτριβείου του (συνεταιριστικό ή ιδιωτικό) και ο παραγωγός μπορεί να συνεχίσει να παράγει όπως πριν χωρίς την εφαρμογή των προδιαγραφών.

Κι αυτό γιατί πολλές φορές αυτοί που παρουσιάζουν την αίτηση καταχώρισης του προϊόντος για να μη κακοκαρδίσουν αυτούς που μπορούν να έχουν προβλήματα προσαρμογής τείνουν να νερώσουν τις προδιαγραφές κρατώντας χαμηλό το θεωρητικό ποιοτικό επίπεδο του προϊόντος. Είναι σαν να ντουφεκάς σπουργίτια στις αυλές αντί να πας εκεί που υπάρχουν τσίχλες. Ή να ρυθμίζεις την ταχύτητα του τρένου με το πιο αργό βαγόνι.

Το σύστημα ελέγχου

Ο οργανισμός ελέγχου της πιστής εφαρμογής των προδιαγραφών και των όρων του σχετικού ευρωπαϊκού κανονισμού (αριθ.510/2006) είναι ο Agrocert. (Οργανισμός Πιστοποίησης και Επίβλεψης Γεωργικών Προϊόντων), νομικό πρόσωπο ιδιωτικού δικαίου, υπό την εποπτεία του Υπουργείου Γεωργικής Ανάπτυξης και Τροφίμων.

3.2 Ο Agrocert και ο ρόλος του

Ο Agrocert προβλέπει την ακόλουθη διαδικασία για να δώσει την πιστοποίηση της παραγωγής ενός προϊόντος ΠΟΠ ή ΠΓΕ:

1. Αίτηση για την ένταξη στο σύστημα ελέγχου και πιστοποίησης από τις επιχειρήσεις:

- παραγωγής,
- μεταποίησης,
- συσκευασίας,
- παρασκευής
- τυποποίησης

2. Δήλωση συμμετοχής και εφαρμογής του κανονισμού και των προδιαγραφών του προϊόντος ΠΟΠ ή ΠΓΕ του κάθε αγρότη καλλιεργητή καθώς και τα σχετικά χτήματα με τον αριθμό λιόδεντρων.

3. Η κάθε επιχείρηση (της παραγρ. 1) οφείλει να κρατά βιβλία εισροών και εκροών και αποδέχεται τους ελέγχους του Agrocert και να εφαρμόζει τις οδηγίες του. Κίνδυνος ο αποκλεισμός της από το σύστημα παραγωγής του προϊόντος ΠΟΠ ή ΠΓΕ.

([http://www.elies-](http://www.elies-ladikalamatiano.gr/olive/poikaipgetouladioukaiteselias/ieinaitaproiontapoepge.html)

[ladikalamatiano.gr/olive/poikaipgetouladioukaiteselias/ieinaitaproiontapoepge.html](http://www.elies-ladikalamatiano.gr/olive/poikaipgetouladioukaiteselias/ieinaitaproiontapoepge.html))

3.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΦΑΚΕΛΟΥ

Πώς, όμως, μία οργάνωση παραγωγών σε συνεργασία – ή όχι – με τοπικούς φορείς, μπορεί να υποβάλει έναν φάκελο στην Ε.Ε. για να αναγνωριστεί το προϊόν του ως προϊόν ΠΟΠ (Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης) ή ΠΓΕ (Προστατευόμενης Γεωγραφικής Ένδειξης). Μετά και την τελευταία αναθεώρηση του σχετικού νομοθετικού πλαισίου από την Ε.Ε. ζητήσαμε τη βοήθεια του αρμόδιου οργανισμού, του ΟΠΕΓΕΠ Agrocert και μας κατατόπισε ως εξής:

Κάθε ομάδα παραγωγών που επιθυμεί να υποβάλει αίτηση κατοχύρωσης ΠΟΠ ή ΠΓΕ, οφείλει καταρχήν να αποδείξει ότι η προτεινόμενη ονομασία ανταποκρίνεται στους ορισμούς που αναφέρονται στο άρθρο 2 του κανονισμού 510/06. Αίτηση κατοχύρωσης ΠΟΠ ή ΠΓΕ θα μπορούσε να κατατεθεί υπό προϋποθέσεις από ένα νομικό ή φυσικό πρόσωπο (όταν στην περιοχή είναι ο μοναδικός που χρησιμοποιεί τη συγκεκριμένη ονομασία και όταν δεν απαγορεύει τη χρήση της σε όσους τηρούν τις προδιαγραφές παραγωγής του προϊόντος). Στην περίπτωση των συνεταιρισμών, παρόλο που τυπικά πρόκειται για ένα νομικό πρόσωπο, δεν ισχύουν τα ανωτέρω. Την αιτούσα ομάδα είναι να ασχολείται αποφασιστικά με το προϊόν (προώθηση, διαφήμιση, αυτοέλεγχος κτλ.) και η λειτουργία της να μην περιοριστεί στην κατοχύρωση της ονομασίας του. Τέλος, κάθε απόπειρα κατοχύρωσης θα πρέπει να συνοδεύεται και από αντίστοιχες προσπάθειες προώθησης του προϊόντος. Προϊόντα περιθωριακά, όπως σύγκλινο Μάνης, χαλβάς Φαρσάλων κ.τ.λ. τα οποία επί σειρά ετών παρασκευάζονται χωρίς προδιαγραφές, δεσμεύσεις, έλεγχο κ.τ.λ. και τα οποία αντιμετωπίζουν πρόβλημα εμπορίας ή τιμής δεν θα πρέπει να καταστούν αντικείμενο προστασίας, διότι είναι πιθανότερο να αποθαρρυνθούν κι αυτοί που ήδη χρησιμοποιούν το συγκεκριμένο όνομα χωρίς καμία προϋπόθεση. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι τα ΠΟΠ και ΠΓΕ δεσμεύουν την ονομασία ή τη γεωγραφική ένδειξη του τόπου ή της περιοχής και επομένως δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν από παραγωγούς που δεν τηρούν όλες τις δεσμεύσεις της εθνικής και κοινοτικής

νομοθεσίας (π.χ. έγκριση παραγωγής, υπαγωγή σε σύστημα ελέγχου, ορθή επισήμανση κ.ά.), παρόλο που βρίσκονται εντός γεωγραφικής ζώνης.

Συγκεκριμένα, ως «Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης - ΠΟΠ» νοείται το όνομα μιας περιοχής ενός συγκεκριμένου τόπου ή σε εξαιρετικές περιπτώσεις μιας χώρας, το οποίο χρησιμοποιείται στην περιγραφή ενός γεωργικού προϊόντος ή ενός τροφίμου που α) κατάγεται από αυτήν την περιοχή το συγκεκριμένο τόπο ή τη χώρα, β) του οποίου η ποιότητα, ή, τα χαρακτηριστικά οφείλονται κυρίως ή αποκλειστικά- στο- γεωγραφικό - περιβάλλον, που περιλαμβάνει τους φυσικούς και ανθρώπινους παράγοντες και γ) του οποίου η παραγωγή, η μεταποίηση και η επεξεργασία λαμβάνουν χώρα στην οριοθετημένη γεωγραφική περιοχή.

Δηλαδή, α) η ονομασία που θα επιλεχτεί θα πρέπει να συνοδεύεται από το όνομα της περιοχής ή του τόπου (τοπωνύμιο), το οποίο υποδηλώνει την καταγωγή του προϊόντος και που δεν διαφοροποιείται σημαντικά από την οριοθετημένη, γεωγραφική, ζώνη παραγωγής του προϊόντος (π.χ όχι μανταρίνια Χίου που να παράγονται σε όλα τα νησιά του Αιγαίου ή μανταρίνια Κυκλάδων που να παράγονται μόνο στην Άνδρο ή ακόμα και εκτός Κυκλάδων). Στην ελληνική πραγματικότητα είναι πρακτικά αδύνατο να

καταχωριστεί ονομασία προϊόντος-που να συνοδεύεται από την ονομασία Ελλάδα: πορτοκάλια Ελλάδας. Να τονιστεί ότι ως ΠΟΠ μπορεί να καταχωριστεί κάποια παραδοσιακή ονομασία (π.χ. φέτα: κασέρι), παρόλο που δεν συνοδεύεται από όνομα περιοχής ή τόπου (π.χ κασέρι Θεσσαλίας).

β) Το δυσκολότερο σημείο στη δημιουργία του φακέλου είναι να τεκμηριωθεί το συγκεκριμένο σημείο. Ότι δηλαδή: το προϊόν έχει ορισμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά τα οποία το διαφοροποιούν από τα υπόλοιπα ομοειδή προϊόντα που αναφέρονται στην καταγωγή του. Πρέπει να αποδειχτεί ότι η ιδιαιτερότητα του προϊόντος προέρχεται από το έδαφος, το κλίμα, τους ανέμους, τη γειτνίαση με θάλασσα ή ορεινούς όγκους κτλ. Το σύνολο ή μέρος αυτών των παραγόντων είναι στοιχεία της καταγωγής του (τόπου παραγωγής) και μάλιστα κάποια απ' αυτά έχουν επίδραση στην καλλιεργητική πρακτική (π.χ αμπέλι Σαντορίνη). Ο ανθρώπινος παράγοντας (π.χ η παράδοση, η λαογραφία, η ιστορία της περιοχής, οι εμπορικές συναλλαγές, η κατανάλωση) είναι δυνατό να στοιχειοθετήσουν την ιδιαιτερότητα του προϊόντος και τη σημασία του για το συγκεκριμένο τόπο. Ο δεσμός μεταξύ προϊόντος και προέλευσης στα ΠΟΠ είναι πολύ ισχυρός.

γ) Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται στο γεγονός ότι ο κανονισμός δεν αναφέρεται στη συσκευασία του προϊόντος, η οποία μπορεί να γίνει παντού (και εκτός χώρας). Αυτό γίνεται για να μην εισέρχονται περιορισμοί στη διακίνηση των προϊόντων και προκαλούνται αθέμιτος ανταγωνισμός ή υπερπροστατευτισμός κάποιων προϊόντων ή περιοχών. Άλλωστε, οι παραπάνω αρχές είναι από τις βασικές της Ε.Ε. Θα μπορούσε ενδεχομένως να ζητηθεί από την αιτούσα ομάδα η συσκευασία εντός ζώνης. επικαλούμενοι λόγους ποιότητας, αυτοελέγχου, τεχνογνωσίας, ελεγκτικού συστήματος κτλ. Γενικά, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή είναι πολύ προσεκτική στο συγκεκριμένο όρο και απαιτεί πολύ ισχυρή τεκμηρίωση, γιατί ακριβώς τον θεωρεί ως έναν έμμεσο τρόπο για να αποκλειστούν πιθανοί ανταγωνιστές. Απεναντίας, οι διαδικασίες της παραγωγής της πρώτης ύλης, μεταποίησης και επεξεργασίας του προϊόντος γίνονται υποχρεωτικά εντός της ζώνης.

Ως «Προστατευόμενη Γεωγραφική Ένδειξη - ΠΓΕ» νοείται το όνομα μιας περιοχής, ενός συγκεκριμένου τόπου ή σε εξαιρετικές περιπτώσεις μιας χώρας, το οποίο α) χρησιμοποιείται στην περιγραφή ενός γεωργικού προϊόντος ή ενός τροφίμου που κατάγεται από αυτήν την περιοχή, το συγκεκριμένο τόπο ή τη χώρα. β) του οποίου μία συγκεκριμένη ποιότητα, η φήμη ή άλλο χαρακτηριστικό μπορούν να αποδοθούν στη γεωγραφική αυτή καταγωγή και γ) του οποίου η παραγωγή ή/και μεταποίηση ή/και η επεξεργασία.

Στα ΠΓΕ. α) δεν επιτρέπεται να χρησιμοποιηθούν παραδοσιακές ονομασίες. Οπότε χρησιμοποιούνται μόνο γεωγραφικές ενδείξεις (όνομα περιοχής, τόπου, χώρας - όχι για την Ελλάδα).

β) Στα ΠΓΕ εισέρχεται και ο παράγοντας φήμης ενός προϊόντος, κάτι που δεν υπάρχει στα ΠΟΠ. Επιπλέον, ο ορισμός τονίζει τη φράση «μπορούν να αποδοθούν», ενώ στα ΠΟΠ ισχύει το «οφείλονται ουσιαστικά ή αποκλειστικά». Το σημείο αυτό ερμηνεύεται ότι ο δεσμός μεταξύ της ποιότητας, της φήμης ή των χαρακτηριστικών του προϊόντος και της καταγωγής του είναι πιο χαλαρός στο ΠΓΕ. Δηλαδή, οι αποδείξεις για τα ΠΓΕ πρακτικό μπορούν να αφορούν τις τρεις τελευταίες δεκαετίες, ενώ για τα ΠΟΠ πρακτικά πρέπει να βρεθούν τα απαραίτητα δικαιολογητικά που να αφορούν τα προπολεμικά χρόνια γ) Σε αντίθεση με τα ΠΟΠ, στην περίπτωση των ΠΓΕ αρκεί να πραγματοποιείται εντός της οριοθετημένης ζώνης μόνο μία από τις δραστηριότητες της παραγωγής της πρώτης ύλης ή της μεταποίησης ή της επεξεργασίας του προϊόντος (π.χ το παξιμάδι Κρήτης μεταποιείται στην Κρήτη, αλλά το σιτάρι προέρχεται εκτός Κρήτης*. Και σε αντιστοιχία με τα ΠΟΠ, η συσκευασία ενός ΠΓΕ μπορεί να πραγματοποιείται και εκτός ζώνης εκτός και αν η αιτούσα ομάδα αιτηθεί διαφορετικά και το τεκμηριώσει επαρκώς. Ειδικά για τα ΠΓΕ, η αίτηση πρέπει σαφώς να υποδεικνύει: σε ποια προδιαγραφή βασίζεται-η καταχώρηση του (ειδική ποιότητα, φήμη ή άλλα-χαρακτηριστικά που οφείλονται στην προέλευση του)

Σκοπός των ΠΟΠ και ΠΓΕ είναι η προστασία ονομασιών και γεωγραφικών ενδείξεων και όχι η προστασία επιχειρήσεων ή συνεταιρισμών και ούτε καν του προϊόντος. Αυτό πρέπει να αντανakλάται στις προδιαγραφές του προϊόντος για να μην θεωρηθεί ότι γίνονται με τέτοιο τρόπο ώστε να ευνοούν μονοπωλιακές καταστάσεις.

Πέραν της τήρησης του ορισμού, πρέπει η αιτούσα ομάδα να καταθέσει φάκελο που να είναι σύμφωνος με το άρθρο 4 του κανονισμού.

Η αιτούσα ομάδα οφείλει να αποστείλει αίτηση καταχώρησης ονομασίας και να συντάξει φάκελο που να καθορίζει τις προδιαγραφές του προϊόντος. Το ΠΟΠ ή ΠΓΕ δεν άφορα μόνο αυτόν που έχει κάνει την αίτηση Κάθε επιχειρηματίας που επιθυμεί να χρησιμοποιήσει την Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης ή την Προστατευόμενη Γεωγραφική Ένδειξη στην ετικέτα του προϊόντος μπορεί να το κάνει, αρκεί να τηρεί τις προδιαγραφές που έχει θέσει η αιτούσα ομάδα και να υπόκειται σε σύστημα ελέγχου Φυσικά, η κυριότερη προϋπόθεση είναι η οριοθετημένη γεωγραφική ζώνη παραγωγής του προϊόντος. Μετά από έγκριση από τον ελεγκτικό μηχανισμό κάθε ενδιαφερόμενος μπορεί να χρησιμοποιήσει την ΠΟΠ ή ΠΓΕ τις ενδείξεις και το εθνικό ή Κοινοτικό σήμα (δικαιούχος χρήσης ΠΟΠ ή ΠΓΕ)

Οι προδιαγραφές του προϊόντος περιλαμβάνουν τουλάχιστον τα ακόλουθα: α) όνομα, β) περιγραφή, γ) οριοθετημένη γεωγραφική περιοχή, δ) απόδειξη προέλευσης (ιχνηλασιμότητα), ε) μέθοδο παραγωγής, στ) δεσμό ζ) φορείς έλεγχου η) επισήμανση, θ) τυχόν άλλες απαιτήσεις της νομοθεσίας.

Αναλυτικότερα:

α) όνομα: αυτό το οποίο ζητείται να προστατευτεί είτε ως ονομασία προέλευσης, είτε ως γεωγραφική ένδειξη. Το όνομα δεν μπορεί να έρχεται σε σύγκρουση με εμπορικό σήμα. ακόμα και στην περίπτωση που το τελευταίο περιέχει τοπωνύμιο (π.χ μέλι Αττική, γραβιέρα Δωδώνη κ.ο.κ).

διότι θεωρείται ότι προσπαθεί να επωφεληθεί από τη φήμη του εμπορικού σήματος.

Επίσης, δεν μπορεί να καταχωριθεί ονομασία ποικιλίας φυτών ή φυλής ζώων. κυρίως στην περίπτωση που η φυλή ή η ποικιλία χρησιμοποιείται και εκτός περιοχής (π.χ. αρνί Χίου. Κορινθιακή σταφίδα Ζακύνθου). Πάντως, παρόλο που έχουν προστατευτεί φυτικές ποικιλίες (π.χ. φιστίκι Αίγινας) καλό να αποφεύγεται παρόμοια κατάσταση.

Ονομασίες που είναι μερικώς ομώνυμες με ποικιλίες φυτών ή ζώων μπορούν να προστατευτούν (π.χ. κονσερβολιά Αμφίσσης). Επιπλέον, θα μπορούσε να προστατευτεί ονομασία και σε γλώσσα άλλης της ελληνικής, εφόσον αποδειχτεί ότι η γλώσσα και η συγκεκριμένη ονομασία χρησιμοποιούταν στην περιοχή (π.χ. φέτα). Τα ελληνικά ονόματα πρέπει να συνοδεύονται από τη λατινική γραφή τους ο οποίος όμως είναι ο τρόπος προφοράς και όχι μετάφραση (π.χ. portokalí Χίου όχι oranges Χίου). Το όνομα για το οποίο αιτείται προστασία και αυτό το οποίο θα καταχωριστεί στο Κοινοτικό μητρώο πρέπει να είναι αυτό που πραγματικά χρησιμοποιείται και όχι μια τεχνητή ονομασία που χρησιμοποιείται πρόσφατα. Τέλος ονομασίες που θεωρούνται γενικές (generic names); δεν προστατεύονται (π.χ. γραβιέρα edam camambert κτλ.), όπως και λέξεις όπως: πορτοκάλια, μανταρίνια, τυρί κ.α. Για το λόγο ότι οι συγκεκριμένοι Κοινοτικοί κανονισμοί προστατεύουν ονόματα, η επιλογή της ονομασίας ή της γεωγραφικής ένδειξης είναι θεμελιώδους σημασίας.

β) περιγραφή: πρόκειται για την τυποποίηση (όχι συσκευασία) του προϊόντος. Περιέχει τους φυσικούς παράγοντες του προϊόντος (σχήμα χρώμα βάρος κτλ), χημικούς (υγρασία, λίπος κτλ.), μικροβιολογικούς (μικροβιακοί πληθυσμοί), βιολογικοί (φυλή ζώων. ποικιλία φυτών κτλ), οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (χρώμα, γεύση, άρωμα κτλ.) Σκοπός είναι να αποδειχθεί η ιδιαιτερότητα και η μοναδικότητα του προϊόντος και να φανούν τα σημεία διαφοροποίησης του σε σχέση με τα υπόλοιπα ομοειδή προϊόντα καθώς και να αναδειχθεί ο τρόπος παρουσίασης του.

γ) οριοθετημένη γεωγραφική περιοχή, πρέπει να ορίζεται με σαφήνεια και ακρίβεια, χωρίς τεχνητούς αποκλεισμούς χωρίων ή επαρχιών Περιλαμβάνει την πραγματική ζώνη παραγωγής του προϊόντος και οφείλει να έχει μια σχετική ομοιομορφία στις εδαφοκλιματολογικές συνθήκες. Πολλές φορές η οριοθέτηση γίνεται με βάση την περιοχή ευθύνης μιας ΕΑΣ ή ενός Δήμου, κάτι το οποίο πρέπει να αποφεύγεται,

δ) απόδειξη προέλευσης, εννοείται η ιχνηλασιμότητα του προϊόντος. Δηλαδή, ο φάκελος πρέπει να δίνει απαντήσεις στο πώς αναγνωρίζονται ο προμηθευτής, οι ποσότητες και η προέλευση και οι αγοραστές του προϊόντος καθώς και η σχέση μεταξύ εισροών και εκροών.

ΠΡΟΣΟΧΗ, ως απόδειξη προέλευσης δεν νοείται ο δεσμός.

ε) μέθοδο παραγωγής, περιγράφεται με τέτοιο τρόπο ώστε να μην υπάρχουν τεχνητοί αποκλεισμοί εντός της ζώνης και δίνεται έμφαση στις αυθεντικές παραδοσιακές και τοπικές μεθόδους. Εδώ δίνονται και πληροφορίες σχετικά με την επισήμανση και συσκευασία του προϊόντος Πρέπει να αποφεύγονται πολύ δεσμευτικές προδιαγραφές όπως συσκευασία σε πράσινα μπουκάλια των 100 και 500 ml. διότι είναι πιθανό σε μερικά χρόνια να υπάρχουν νέα τεχνολογικά δεδομένα για τα υλικά συσκευασίας ή εμπορικά για τη συσκευασία καθαυτή Επίσης, εδώ αιτιολογείται επαρκώς αν ζητείται η συσκευασία να γίνεται μόνο εντός ζώνης Στο σημείο αυτό πολλοί κυρίως συνεταιρισμοί

θεωρούν ότι πρέπει να προστατεύσουν τους εαυτούς τους από τους ανταγωνιστές του και γράφουν ότι η μεταποίηση η συσκευασία θα πραγματοποιείται μόνο στις εγκαταστάσεις της ένωσης, κάτι το οποίο δεν είναι αποδεκτό. Η δέσμευση αυτή μπορεί να περιλαμβάνει πολύπλοκους χειρισμούς και τεχνογνωσία, απόλυτα εξειδικευμένο προσωπικό, συγκεκριμένες πρώτες ύλες, που μπορούν να βρεθούν μόνο στη συγκεκριμένη περιοχή, η τελικό προϊόν απόλυτα ευαίσθητο που μπορεί να γίνει μόνο εντός ζώνης, πλέον του ελέγχου και της ιχνηλασιμότητας και της αυθεντικότητας του προϊόντος.

Αυτό που πρέπει να γίνει κατανοητό από όλους είναι ότι από τη στιγμή που εγκριθούν οι προδιαγραφές του προϊόντος, αυτές είναι δεσμευτικές και πρέπει να τηρούνται από όλους. Για το λόγο αυτό χρειάζεται μεγάλη προσοχή στη μέθοδο παραγωγής ώστε να μην περιγράφονται καταστάσεις που δεν μπορεί να ισχύουν.

στ) δεσμός: το σημαντικότερο και το πιο δύσκολο κεφάλαιο. Ο αιτών παρέχει πληροφορίες στον τρόπο όπου η οριοθετημένη γεωγραφική ζώνη παραγωγής του προϊόντος (προέλευση) επηρεάζει το τελικό προϊόν και εξηγεί γιατί το προϊόν συνδέεται με τη συγκεκριμένη περιοχή προέλευσης και όχι με κάποια άλλη. Δίνεται έμφαση στο γεωγραφικό περιβάλλον και στις τοπικές συνθήκες παραγωγής. Στο κεφάλαιο αυτό αναλύονται τα χαρακτηριστικά και οι ιδιαιτερότητες της περιοχής, παρέχονται στοιχεία για τους φυσικούς και ανθρώπινους παράγοντες, με έμφαση στα σημεία αυτά που καθιστούν τα παραπάνω στοιχεία μοναδικά. Επίσης, αναλύονται τα χαρακτηριστικά εκείνα η ποιότητα ή η φήμη του προϊόντος που οφείλονται κυρίως η αποκλειστικά ή που μπορούν να αποδοθούν στην προέλευσης του προϊόντος. Κάθε ιδιαιτερότητα στις γεωγραφικές και κλιματολογικές συνθήκες οι οποίες επιδρούν στον τρόπο παραγωγής του προϊόντος και την τελική ποιότητα του καθώς και σε ιδιαίτερες τοπικές και παραδοσιακές μεθόδους παραγωγής, οι οποίες αναπτύχθηκαν στην περιοχή λόγω ακριβώς της ιδιαιτερότητας του γεωγραφικού περιβάλλοντος πρέπει να τονίζονται. Σε πολλές περιπτώσεις στοιχεία που αφορούν την κατανάλωση του προϊόντος, το ρόλο του στη διατροφή των κατοίκων της περιοχής το εμπόριο του προϊόντος παίζουν σημαντικό ρόλο στα ΠΓΕ ο φάκελος πρέπει να δηλώνει σαφώς αν η αίτηση κατοχύρωσης μιας γεωγραφικής ένδειξης βασίζεται σε ειδική ποιότητα φήμη η άλλο χαρακτηριστικά που αποδίδονται στην περιοχή παραγωγής. Στην πράξη, πέρα από περιγραφή του εδάφους και του κλίματος και τυχόν διαφορές στον τρόπο παραγωγής του προϊόντος, ο φάκελος πρέπει να περιέχει βιβλιογραφικά δεδομένα σχετικά με το προϊόν. Τα δεδομένα αυτά μπορεί να προέρχονται από λεξικά, εγκυκλοπαίδειες, βιβλία, εικόνες, αγγεία, ζωγραφιές κ.α. Οι περιηγητές έχουν συνήθως αρκετές πληροφορίες που αφορούν τις συνήθειες των κατοίκων μιας περιοχής καθώς και εμπορικά ή οικονομικά δεδομένα.

Πηγή πληροφοριών μπορούν να αποτελέσουν ακόμα και τα δημοτικά τραγούδια. Βοηθητικά στοιχεία αποτελούν τιμολόγια, προικοσύμφωνα κ.α. Οι αναφορές αυτές θα πρέπει να υπάρχουν και για το συγκεκριμένο όνομα για το οποίο αιτείται προστασία και όχι μόνο γενική αναφορά στην καλλιέργεια ενός φυτού ή ενός ζώου. (Δηλαδή για ένα τυρί, χρειάζεται να υπάρχει καταγεγραμμένη η ονομασία του τυριού. Δεν αρκούν γενικές αναφορές στην εκτροφή των ζώων).

ζ) φορείς ελέγχου: τα ΠΟΠ και ΠΓΕ είναι προαιρετικά πιστοποιούμενα προϊόντα. Η παραγωγή τέτοιων προϊόντων δεν είναι υποχρεωτική τα παράγει μόνο όποιος θέλει. Οπότε, αυτομάτως κάθε ενδιαφερόμενος επιχειρηματίας πρέπει να ενταχθεί σε σύστημα ελέγχου. Στη χώρα μας, το σύστημα ελέγχου είναι δημόσιο και ασκείται από την οικεία Διεύθυνση Αγροτικής Ανάπτυξης της

Νομαρχιακής Αυτοδιοίκησης και τον ΟΠΕΓΕΠ. Στην αίτηση καταχώρησης αναγράφονται τα πλήρη στοιχεία επικοινωνίας

η) επισήμανση: μπορεί εδώ να γραφτεί κάποιο ειδικό σήμα που θα έχει η αιτούσα ομάδα, τυχόν εθνικό σήμα της χώρας κτλ. Στην ετικέτα του προϊόντος πέρα από την ονομασία την ένδειξη ΠΟΠ ή ΠΓΕ και τυχόν άλλα σήματα (ευρωπαϊκό λογότυπο εθνικό σήμα η σήμα ομάδας; μπορεί να αναγράφεται και το όνομα του προϊόντος σε οποιαδήποτε γλώσσα (μετάφραση της ονομασίας! Βέβαια η μετάφραση της ονομασίας δεν προστατεύεται Επίσης, με απόφαση του κράτους - μέλους μπορεί να αναγράφεται στην ετικέτα του προϊόντος ο Οργανισμός Ελέγχου - κάτι που δεν ισχύει σήμερα στη χώρα μας.

θ) τυχόν άλλες απαιτήσεις της νομοθεσίας: συνήθως αναγράφεται ότι ισχύει η λοιπή εθνική και Κοινοτική νομοθεσία που ισχύει για το συγκεκριμένο προϊόν

Τις παραπάνω προδιαγραφές τις θέτει η αιτούσα ομάδα και πρέπει να τηρούνται από όλους όσοι επιθυμούν την παράγωγη, μεταποίηση, επεξεργασία και συσκευασία του. ανεξαρτήτως αν ανήκουν ή όχι στην αρχική αιτούσα ομάδα. Οι προδιαγραφές αυτές δεν πρέπει να γίνονται με μοναδικό σκοπό την ευκολία κατοχύρωσης της ονομασίας, θέτοντας προδιαγραφές οι οποίες είναι αδύνατο να τηρηθούν Από την άλλη πρέπει να έχουν θεσπιστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να διαφοροποιούν το προϊόν από τα υπόλοιπα ομοειδή, χωρίς όμως να προκαλούν τεχνητά εμπόδια στην παραγωγή του. Υπάρχουν περιπτώσεις όπου οι προδιαγραφές είναι τόσο ανελαστικές, όπου το προϊόν είναι πρακτικά αδύνατο να παραχθεί με το συγκεκριμένο τρόπο, κάτι το οποίο προκαλεί πολλά προβλήματα, αφού κατ' ουσία φαίνεται όλοι να παρανομούν. Υπάρχουν παραδείγματα ΠΟΠ και ΠΓΕ όπου η θέσπιση και μόνο των προδιαγραφών συνέβαλλε τόσο αποφασιστικά στην τυποποίηση του προϊόντος, ώστε δόθηκε μεγάλη ώθηση στην παραγωγή του προϊόντος

Γίνονται τόσες αιτήσεις όσα και τα προϊόντα. Δηλαδή, μία αίτηση για πορτοκάλια και μία δεύτερη για πορτοκαλάδα, παρόλο που μπορεί να ζητούν προστασία για το ίδιο όνομα (π.χ πορτοκάλια και πορτοκαλάδα Λέσβου), διότι προφανώς τροποποιούνται κάποια από τα παραπάνω.

Σημειώνεται, ότι τα έντυπα υποβολής των αιτήσεων θα τυποποιηθούν και θα καθοριστούν με εφαρμοστικούς κανονισμούς της Επιτροπής. Έτσι, το ενιαίο έγγραφο, που αντικαθιστά, το συνοπτικό δελτίο, θα έχει καθορισμένη μορφή, όπως και οι προδιαγραφές του προϊόντος που θα δημοσιεύονται καθώς η αίτηση.

Παρεχόμενη προστασία

Οι καταχωρημένες ονομασίες για τα προϊόντα ΠΟΠ και ΠΓΕ προστατεύονται από οποιαδήποτε άμεση ή έμμεση εμπορική χρήση για προϊόντα τα οποία δεν παράγονται σύμφωνα με τις ειδικές προδιαγραφές που έχει κάθε προϊόν καθώς επίσης και από κάθε αντιποίηση, απομίμηση, υπαινιγμό, ψευδή ή απατηλή ένδειξη όσον αφορά την προέλευση, καταγωγή ή φύση του προϊόντος και από κάθε άλλη πρακτική ικανή να παραπληροφορήσει το κοινό σχετικά με την πραγματική καταγωγή του προϊόντος.

Επομένως, τα προϊόντα αυτά πρέπει να φέρουν την ορθή επισήμανση ώστε να είναι εύκολα αναγνωρίσιμα. Δεν επιτρέπεται να κυκλοφορούν στο εμπόριο προϊόντα τα οποία χρησιμοποιούν ονομασίες προέλευσης ή γεωγραφικές ενδείξεις χωρίς να συνοδεύονται από τον χαρακτηρισμό

ΠΟΠ ή ΠΓΕ, αντιστοίχως.

Για έναν ακόμη λόγο η θέσπιση των προδιαγραφών είναι θεμελιώδους σημασίας, γιατί απο τη στιγμή που ένα όνομα προστατεύεται, απαγορεύεται η χρήση του για οποιονδήποτε δεν τηρεί τις θεσμοθετημένες προδιαγραφές του προϊόντος (οι οποίες είναι πλέον Κοινοτική νομοθεσία), ασχέτως αν δεν ψεύδεται ως προς την προέλευση του. Π.χ θα απαγορεύεται η χρήση της ονομασίας μανταρινάδα Χίου από τη στιγμή που προστατεύεται ή ονομασία, παρόλο που ο χυμός θα προέρχεται από τη Χίο. Αν το προϊόν δεν σέβεται το σύνολο των προδιαγραφών (περιοχή παράγωγης, ονομασία, μέθοδο παραγωγής, επισήμανση συσκευασίας, απόδειξη προέλευσης, περιγραφή, σύστημα ελέγχου), ανεξαρτήτως αν η ονομασία συνοδεύεται ή όχι από την ένδειξη ΠΟΠ ή ΠΓΕ. Διότι, το καθεστώς αυτό προστατεύει ονομασίες. Δηλαδή, για έναν ακόμη λόγο χρειάζεται μεγάλη προσοχή στη θέσπιση των προδιαγραφών (για να μην βγει η πλειοψηφία των επιχειρηματιών εκτός νομικού πλαισίου και επομένως παράνομοι).

(Πηγή : <http://www.agronews.gr/agora/eboreumata/arthro/60104/>)

4.ΝΟΘΕΙΑ

4.1 Γενικές πληροφορίες – Τρόποι νοθείας

Η νοθεία του λαδιού έχει καθαρά εμπορικές αιτίες και αποσκοπεί στην αντικατάσταση του πιο ακριβού και ποιοτικά ανώτερου προϊόντος με ένα χαμηλής ποιότητας και φτηνότερο. Στόχος της νοθείας λοιπόν είναι κατά κύριο λόγο το πιο ακριβό λάδι: το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο. Το οποίο νοθεύεται αναμιγνύοντας το με λάδια κατώτερης ποιότητας και τιμής . Πιο συγκεκριμένα με:

- Ραφινρισμένο ελαιόλαδο λαμπάντε (λαμ-πάν-τε).
- Πυρηνέλαιο
- Σπορέλαιο-
- Λάδι τεχνικής εστεροποίησης.

Πολλές φορές ένας έμπειρος δοκιμαστής είναι σε θέση να υποψιαστεί την ύπαρξη της νοθείας και να ζητήσει περαιτέρω εξετάσεις. Οι μέθοδοι ελέγχου για την εξακρίβωση της νοθείας είναι λίγο πολύ αυτές που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό και την ταξινόμηση των διαφόρων τυπολογιών του λαδιού.

Η εικόνα ενός ελαιολάδου προκύπτει με σαφήνεια και ακρίβεια με εργαστηριακές έρευνες [χρησιμοποιώντας την φασματοφωτομετρία υπεριώδους ακτινοβολίας, μετρώντας τον δείκτη διάθλασης, το ειδικό βάρος, τον αριθμό ιωδίου καθώς και μερικές χρωστικές αντιδράσεις, στερόλες (μέθοδος προσδιορισμού για νοθεία με σπορέλαιο) κ.ά.] από τις οποίες είναι εύκολο να εντοπιστούν τα λάδια που έχουν αναμιχθεί.

Η ΕΕ έχει θεσπίσει μια σειρά μεθόδων αναλύσεων τις οποίες ενημερώνει ταχτικά, με βάση την πείρα και τις επιστημονικές έρευνες, πού πρέπει να εφαρμόζουν τα χημεία κατά την αναζήτηση των χαρακτηριστικών ενός ελαιολάδου

(<http://www.elies-ladikalamatiano.gr/olive/taxinomesekaisustasctouladiou/fraud.html>)

4.2 Τρόποι νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου

4.2.1. Γενικά

Το έξτρα παρθένο, βιολογικό ελαιόλαδο, είναι ένας θαυμάσιος φυσικός χυμός και υπερέχει από άλλα έλαια. Λαμβάνεται με φυσική πίεση του καρπού της ελιάς, εν αντιθέσει προς τα σπορέλαια που λαμβάνονται μετά από χημική επεξεργασία των σπόρων με διάφορους οργανικούς διαλύτες. Το έξτρα παρθένο, βιολογικό ελαιόλαδο είναι πιο εύπεπτο από τα σπορέλαια και αξιοποιείται καλύτερα από τον ανθρώπινο οργανισμό. Είναι κατάλληλο για παιδιά και ηλικιωμένους, λόγω της μέτριας περιεκτικότητας σε ακόρεστα λιπαρά οξέα και της πλούσιας παρουσίας της βιταμίνης Ε. Το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο, είναι το μόνο που μπορεί να καταναλωθεί χωρίς καμία χημική κατεργασία!

Σε σύγκριση με τα κοινά φυτικά έλαια, το κόστος του ελαιολάδου είναι υψηλότερο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, το ελαιόλαδο να νοθεύεται με άλλα φτηνότερα λάδια, με σκοπό το κέρδος. Αρκετά ελαιόλαδα κυκλοφορούν στην αγορά με διάφορες τιμές κόστους. Υπάρχει βέβαια και η πιθανότητα της νοθείας καλής ποιότητας ελαιόλαδου με ελαιόλαδο χαμηλότερης ποιότητας για οικονομικούς λόγους. Ο έλεγχος και των δυο τύπων νοθείας του ελαιολάδου είναι πολλές φορές πολύπλοκος, γι αυτό και μια σειρά ελέγχων χρησιμοποιούνται για να αποδείξουν την αυθεντικότητα του

ελαιολάδου και το είδος της νοθείας.

Ως μέσα νοθείας του έξτρα παρθένου ελαιολάδου, υπάρχουν πάρα πολλά προϊόντα. Εδώ θα αναφερθούμε στα πιο συνηθισμένα μέσα νοθείας.

Με 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.

Με ορυκτέλαιο

Το ορυκτέλαιο μπορεί να αναμιχθεί με το ελαιόλαδο και να αποτελέσει μέσο νοθείας του. Οι διάφοροι τύποι ορυκτελαίου είναι το παραφινέλαιο, τα λάδια αυτοκινήτου και γενικά των μηχανών εσωτερικής καύσης κ.τ.λ. Αυτά τα ορυκτέλαια δεν σαπωνοποιούνται με διαλύματα αλκαλίων και μεταφέρονται στα ασαπωνοποίητα συστατικά. Επί της συμπεριφοράς αυτής βασίζεται ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός τους. Η ποιοτική ανίχνευση του ορυκτελαίου γίνεται με διάλυμα ΚΟΗ σε νερό και οινόπνευμα 96ο (4% νερό κατ' όγκο) με τη σαπωνοποίηση του διαλύματος και την εμφάνιση έντονου θολώματος στο δείγμα.

Με σπορέλαια

Γίνεται με λάδια σπόρων τεΐου, σησαμέλαιο, βαμβακέλαιο, αραχιδέλαιο, κ.α

Με ιγθυέλαια

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

Προσμίξεις με ελαιόλαδα άλλων χωρών

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

(<http://tgiorgos.blogspot.gr/2008/05/m.html>)

4.3 Η νοθεία του ελαιολάδου σε παγκόσμιο επίπεδο

Η μάχη που γίνεται σε παγκόσμιο επίπεδο σχετικά με τον καθορισμό των ποιοτήτων στο έξτρα παρθένο ελαιόλαδο, μέσα από την καθιέρωση προτύπων πέραν αυτών που ορίζουν το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου και η Ευρωπαϊκή Ένωση. Πρόκειται για μια μάχη συμφερόντων, στην οποία από πολλές πλευρές γίνεται προσπάθεια να περιοριστούν φαινόμενα νοθείας και παραπλανητικής σήμανσης. Στην καθιέρωση νέων προτύπων αντιδρούν πολλές φορές και επιχειρήσεις και αγροτοσυνεταιριστικές οργανώσεις. Αυτές οι αντιδράσεις δεν μπορεί παρά να μας βάζουν σε υποψίες σχετικά με τα προϊόντα που ακόμη και οι μεγαλύτερες των εταιρειών κυκλοφορούν ανά τον κόσμο. Άλλωστε πρόσφατες αμερικάνικες έρευνες έχουν θέσει εκτός προδιαγραφών πολλά από τα επώνυμα ελαιόλαδα που κυκλοφορούν στη σημαντική αυτή αγορά. Η

νέα αγορανομική διάταξη για το ελαιόλαδο που ετοιμάζουν οι Αμερικάνοι έχει προκαλέσει έντονες αντιδράσεις εκ μέρους των Ισπανών που καταγγέλλουν ότι οι νέες ρυθμίσεις (μεταξύ των οποίων και ο έλεγχος του 100% των εισαγόμενων ποσοτήτων) έχουν σκοπό να προστατεύσουν την παραγωγή της Καλιφόρνιας που έχει μεγάλους στόχους για το μέλλον. Ανάλογες πρακτικές ακολουθούν και οι Αυστραλοί που καταγγέλλονται επίσης για σκοπιμότητες όσον αφορά τις προδιαγραφές που καθιερώνουν.

Από την άλλη πλευρά στο Διεθνές Συμβούλιο Ελαιόλαδου η κυριαρχία των Ισπανών είναι εμφανής - και βεβαίως οι αποφάσεις της Ευρωπαϊκής ένωσης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις θέσεις τους. Οι Ιταλοί όμως δεν το βάζουν κάτω, και υπό τις πιέσεις των αγροτικών οργανώσεων η ιταλική κυβέρνηση προσφάτως ψήφισε νόμο με τον οποίο ορίζεται ότι για να υπάρχει ο χαρακτηρισμός έξτρα παρθένου ελαιόλαδου ως "ιταλικού" θα πρέπει το όριο των αλκυλεστέρων να μην υπερβαίνει τα 30 χιλιοστόγραμμα το κιλό, την ώρα που ο Κοινοτικός Κανονισμός καθορίζει το όριο στα 150. Πρόκειται για μια στρατηγική κίνηση (κανένας δεν μπορεί να προβλέψει βέβαια αν θα γίνει αποδεκτή στο πλαίσιο της Κοινοτικής νομοθεσίας), που έχει ως προφανή σκοπό τον περιορισμό της ιταλοποίησης εισαγόμενων ελαιόλαδων, καθώς και την παρεμπόδιση της νοθείας με κατώτερης αξίας ελαιόλαδα που έχουν υποστεί τη διαδικασία της απόσμισης. Η υψηλή περιεκτικότητα ενός λαδιού σε αλκυλεστέρες (μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες) υποδηλώνει την ύπαρξη σε αυτό υποβαθμισμένων ή αποσμημένων παρθένων ελαιόλαδων και επομένως αποτελεί κριτήριο ανίχνευσης παράτυπων αναμειξών.

Σύμφωνα με την πληροφόρηση από το Σύνδεσμο Ελαιοκομικών Δήμων Κρήτης, οι μεγάλες ιταλικές αγροτικές οργανώσεις CNO (Εθνικό Κονσόρτσιο Ελαιοπαραγωγών), η UNAPROL (Εθνική Ένωση Συνεταιρισμών), η CIA (Κονσόρτσιο Ιταλών Αγροτών) και Coldiretti (Σύνδεσμος Αυτοκαλλιέργειών), μετά την ψήφιση του νόμου σε πρόσφατη συνάντησή τους στο Μπάρι, εξέφρασαν καταρχάς την ικανοποίησή τους για το γεγονός, αλλά επειδή θεωρούν ότι η ύπαρξη του νόμου και μόνο δεν είναι αρκετή για την αποτροπή της ιταλοποίησης ξένων ελαιόλαδων, ζήτησαν από την κυβέρνηση να προχωρήσει σε εντατικοποίηση των ελέγχων για πιστή εφαρμογή του.

Φυσικά "ιταλοποίηση" χαρακτηρίζεται η εισαγωγή και διάθεση ως ιταλικών, εντός Ιταλίας, όχι μόνο ισπανικών αλλά και ελληνικών ελαιόλαδων. Η ανίχνευση όμως με τους αλκυλεστέρες εκτιμάται ότι για μεν τα ισπανικά που έχουν υψηλή περιεκτικότητα θα είναι εύκολη, ενώ για τα ελληνικά που έχουν αρκετά χαμηλή θα είναι πολύ δύσκολη.

Όλα αυτά τα μέτρα, όπως και άλλα που συζητούνται (για παράδειγμα η καθιέρωση του "εξτρίσιμο" ως ειδικής κατηγορίας με οξύτητα μέχρι 0,3) μπορεί να έχουν θετικές ή αρνητικές συνέπειες. Το ερώτημα είναι, μέσα σε αυτό τον παγκόσμιο πόλεμο προδιαγραφών, πού βρίσκεται η Ελλάδα και ποιος ασχολείται με τη διαμόρφωση πολιτικής. Από τις πληροφορίες και την αίσθηση που υπάρχει η απάντηση στο δεύτερο είναι... κανένας. Υπάρχει ένα πλήθος πρωτοβουλιών σε εκπαιδευτικά ιδρύματα, καθώς πλέον παγκοσμίως το ελαιόλαδο και οι ιδιότητές του συγκεντρώνουν το επιστημονικό ενδιαφέρον, αλλά δεν υπάρχει σε επίπεδο κράτους η θεσμική και οργανωτική υποδομή τόσο για την παρακολούθηση των εξελίξεων στις άλλες χώρες (μέχρι και η Βραζιλία καθιερώνει δικά της πρότυπα), όσο και για την έρευνα των χαρακτηριστικών του ελληνικού ελαιόλαδου.

Όλα αυτά φέρνουν και πάλι στην επικαιρότητα την υπόθεση του Εργαστηρίου Ελαιόλαδου και τη σύνδεση με το ΤΕΙ Καλαμάτας έτσι ώστε να δημιουργηθεί στη Μεσσηνία ένα ισχυρό ερευνητικό κέντρο - οδηγός και για την πολιτική που πρέπει να ακολουθεί η χώρα μας στην υπόθεση της καθιέρωσης προτύπων που είναι εξαιρετικά σημαντικά για το μέλλον του προϊόντος.

(<http://www.eleftheriaonline.gr/stiles-sxolia/kalimera-perifereia/item/21179-anagaia-oso-pote-i-leitoyrgia-toy-ergastiriou-elaioladoy>)

4.4 Νέα μέθοδος εντοπισμού νοθείας

Μια ομάδα ερευνητών του Πανεπιστημίου της Αλκαλά επεξεργάστηκαν μια αναλυτική μέθοδο τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης στο UV η οποία χρησιμοποιεί μια βηταΐνη σαν δείκτη της νοθείας του ελαιολάδου με σπορέλαια.

Το κυριότερο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι χρησιμοποιεί μόνο μια ένωση ως δείκτη την τριγονελλίνη. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος νοθείας αποτελείται από την, απαγορευμένη από το νόμο ανάμειξη, του ελαιόλαδου με σπορέλαια ηλίανθου και σόγιας, τα οποία είναι πολύ φτηνότερα.

Η νοθεία, εκτός από την οικονομική απάτη, αποτελεί κίνδυνο για την ασφάλεια των τροφίμων γιατί υπάρχουν σπορέλαια, όπως εκείνο που προέρχεται από την σόγια, που ως γνωστό περιέχουν δυναμικά αλλεργιογόνες ιδιότητες που μπορούν να βλάψουν την υγεία των καταναλωτών.

Εξ ου και η σημασία επεξεργασίας αναλυτικών στρατηγικών απλών και φτηνών για την ανίχνευση των ενδεχομένων νοθειών.

Η μελέτη που δημοσιεύτηκε στο *Journal of Agricultural & Food Chemistry* διασαφηνίζει ότι η βηταΐνη παρουσιάζει χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης ή απουσιάζει στον ελαιόκαρπο (Picual, Hojiblanca και Arbequina) και στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο των ποικιλιών αυτών ώστε να την κάνει έναν ενδιαφέροντα δείκτη των νοθειών του ελαιόλαδου με σπορέλαια κι επομένως ένα πολύτιμο εργαλείο για τα εργαστήρια ελέγχου της ποιότητας του ελαιόλαδου.

(Determination of Trigonelline in Seeds and Vegetable Oils by Capillary Electrophoresis as a Novel Marker for the Detection of Adulterations in Olive Oils. *J. Agric. Food Chem.* 2010, 58, 7489–7496 Agrodigital.com - 08.03.2011)

(<http://www.e-geoponoi.gr/2010-01-30-20-21-46/3487-2011-03-18-16-09-36.html>)

5.Ενόργανες αναλυτικές τεχνικές

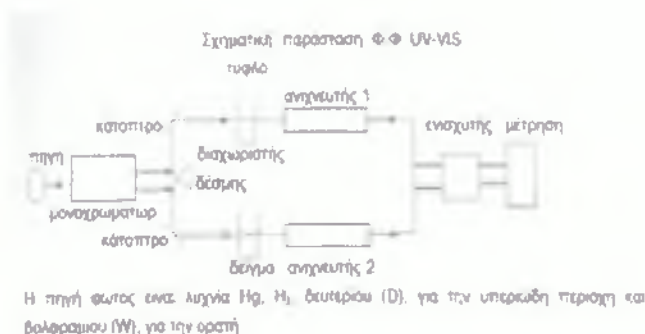
5.1.Φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού UV-VIS

Γενικά οι φασματοσκοπικές μέθοδοι χημικής ανάλυσης, όπου ανήκει και η φασματοφωτομετρία UV-VIS, χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την επίλυση διαφόρων χημικών προβλημάτων, που σχετίζονται με τη δομή, την κινητική, την ταυτοποίηση, την ποσοτική ανάλυση διαφόρων ενώσεων, κ.α. Τα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων είναι:

- χρησιμοποιούμε μικρή ποσότητα δείγματος,
- δεν καταστρέφεται στα τέλος της ανάλυσης,
- μεγάλη ακρίβεια και ευαισθησία,
- μικρός χρόνος μέτρησης.

Οι περισσότερες από τις φασματοφωτομετρικές μεθόδους βασίζονται στην επίδραση κατάλληλης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μια ουσία, που δεσμεύεται από τα άτομα, ή τα μόρια της ύλης και προκαλεί ηλεκτρονικές διεγέρσεις, διεγέρσεις πυρήνων, αλλαγές στην περιστροφή και τη δόνηση των μορίων. Στη συνέχεια τα άτομα και τα μόρια επιστρέφουν συνήθως στην αρχική τους κατάσταση, αφού αποβάλλουν το ποσό της ενέργειας που απορρόφησαν. Η καταγραφή της έντασης της απορρόφησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος, ή τη συχνότητα της ακτινοβολίας αποτελεί το φάσμα απορρόφησης, που είναι γραμμικό στα άτομα και ταινίες στα μόρια.

Απορρόφηση υπεριώδους (UV : 190 - 400 nm), ή ορατής ακτινοβολίας (visual 400-800 nm), προκαλεί μόνο ηλεκτρονικές διεγέρσεις, δηλαδή διεγέρσεις ηλεκτρονίων της στοιβάδας σθένους, που μεταβαίνουν από μια δεσμική σε μια αντιδεσμική κατάσταση, χωρίς όμως να αλλάζουν τον κύριο κβαντικό αριθμό.



Ο μονοχρωμάτορας (πρίσμα, ή παραθλαστικό φράγμα), αναλύει τα λευκό φως στις διάφορες μονοχρωματικές περιοχές του και επιλέγει τα επιθυμητό μήκος κύματος, με μεγάλη ακρίβεια. Ο διαχωριστής δέσμης, χωρίζει την εξερχόμενη δέσμη σε δύο ίσα μέρη. Οι κυψελίδες που περιέχουν το τυφλό και το δείγμα μέτρησης, κατασκευάζονται από χαλαζία για την περιοχή UV, ή και από ύαλο για την περιοχή VIS. Οι ανιχνευτές 1 και 2 συνδυαζόμενοι βρίσκουν το σήμα που οφείλεται στην ουσία που θέλουμε να προσδιορίσουμε. Ο ενισχυτής, ενισχύει το εξερχόμενο σήμα. Η μέτρηση, ή και καταγραφή του σήματος γίνεται από ευπαθές φωτοκύτταρο και εκφράζεται σαν απορρόφηση, ή διαπερατότητα. Σήμερα τα χρησιμοποιούμενα όργανα είναι συνήθως αυτογραφικά διπλής δέσμης, (ο μηδενισμός του οργάνου γίνεται αυτόματα) και δίνουν τις μεταβολές της

απορρόφησης, ή της διαπερατότητας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος.

ΟΡΙΣΜΟΙ

α) Το μήκος κύματος όπου παρατηρείται το μεγαλύτερο ποσοστό απορρόφησης, καλείται μ.κ μέγιστης απορρόφησης και συμβολίζεται με λ . Σ' αυτό το μ.κ πραγματοποιούνται υποχρεωτικά όλες οι μετρήσεις.

β) Λευκό διάλυμα, ή τυφλό δείγμα (blank), είναι το διάλυμα που έχει υποστεί όλες ακριβώς τις επεξεργασίες όπως και το άγνωστο, αλλά δεν περιέχει την ουσία που εξετάζουμε. Η κυψελίδα που περιέχει το λευκό διάλυμα ονομάζεται και κυψελίδα αναφοράς. Είναι κατασκευασμένη από χαλαζία, ή γυαλί ανάλογα με την περιοχή μέτρησης.

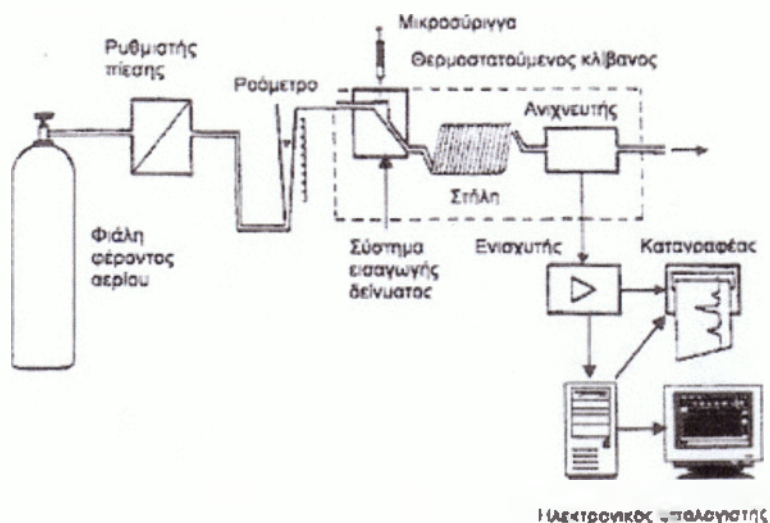
γ) Καμπύλη αναφοράς, ή βαθμονόμησης (calibration curve), ονομάζεται η καμπύλη που προκύπτει από τη γραφική απεικόνιση των αριθμητικών τιμών μιας φυσικοχημικής ιδιότητας του δείγματος (A ή $T\%$), σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της ουσίας, σε πρότυπα διαλύματα. Από την καμπύλη αναφοράς υπολογίζουμε αμέσως τη συγκέντρωση ενός άγνωστου διαλύματος. Σωστές μετρήσεις λαμβάνονται όταν η μικρότερη τιμή της $\% T$ είναι 10% και η μέγιστη οριακή τιμή της απορρόφησης μονάδα, ($A = 1$).

(Χατζηγιάννου, Κουμπάρης, 2003)

(Παπαδογιάννης, Σαμανίδου, 2000)

5.2 Αέριο Χρωματογραφία

Η αέρια χρωματογραφία (αγγ. Chromatography) αναπτύχθηκε ως αναλυτική τεχνική τα τελευταία σαράντα χρόνια. Η χρωματογραφία είναι χημική αναλυτική τεχνική διαχωρισμού ουσιών από μείγμα τους, ονομάστηκε έτσι επειδή αρχικά χρησιμοποιήθηκε για διαχωρισμό εγχρώμων ουσιών. Η τεχνική αυτή είναι σχετικά απλή και χρησιμοποιείται για την ανάλυση πτητικών ουσιών σε τρόφιμα, φάρμακα, προϊόντα πετρελαίου κ.λπ. Η διάταξη ενός αέριου χρωματογράφου δίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Αρχή λειτουργίας

Η χρωματογραφία είναι μια τεχνική στην οποία το δείγμα τοποθετείται στην μία άκρη ενός υλικού προσρόφησης που ονομάζεται ακίνητη φάση. Στην συνέχεια αυτό εκλούεται (ξεπλένεται) από την κινητή φάση (έναν διαλύτη ή ένα αέριο) η οποία κινείται προς την άλλη άκρη της ακίνητης φάσης. Όσες ουσίες είναι πολύ διαλυτές στην κινητή φάση και προσροφώνται λίγο από την ακίνητη φάση

"τρέχουν" πρώτες, ενώ όσες προσροφώνται ισχυρά κινούνται πιο αργά. Το αποτέλεσμα είναι ο διαχωρισμός τους.

Το φέρον αέριο (συνήθως N₂, He, H₂, Ar) από τη φιάλη υψηλής πίεσης, μέσα από ρυθμιστές παροχής, οδηγείται στη στήλη. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με μικροσύριγγα στη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος στην κορυφή της στήλης. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται. Τα κλάσματα στη συνέχεια ανιχνεύονται στον ανιχνευτή και τα σήματα ανίχνευσης καταγράφονται από καταγραφικό. Σε ορισμένες περιπτώσεις, στη συνέχεια υπάρχει μια διάταξη, όπου συλλέγονται τα διάφορα κλάσματα και ένα ροόμετρο για τον έλεγχο της ταχύτητας ροής του φέροντος αερίου. Ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε αέριο σε υπερκάθαρη κατάσταση, το οποίο μπορεί να διαφοροποιηθεί στον ανιχνευτή, από τα διάφορα συστατικά του μίγματος. Το φέρον αέριο πρέπει να είναι αδρανές και απαλλαγμένο από προσμίξεις. Επίσης δεν πρέπει να περιέχει οξυγόνο, γιατί οξειδώνει τη στατική φάση και αυτό σημαίνει καταστροφή της στήλης, ιδιαίτερα όταν αυτή είναι τριχοειδής και η ποσότητα της στατικής φάσης είναι ελάχιστη. Ίχνη υγρασίας επίσης απενεργοποιούν τη στατική φάση, για αυτό το φέρον αέριο πρέπει να είναι απαλλαγμένο από υγρασία. Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται κυρίως από τον τύπο του ανιχνευτή που χρησιμοποιείται.

Η καρδιά του χρωματογράφου είναι η στήλη. Υπάρχουν δύο είδη στηλών οι πληρωμένες στήλες και οι τριχοειδείς. Η στήλη αποτελείται από έναν επιμήκη σωλήνα, συνήθως με τη μορφή σπειράματος ή U, ώστε να καταλαμβάνει κατά το δυνατόν μικρότερο χώρο, από ανοξειδωτο χάλυβα, χαλκό, αργίλιο, ύαλο ή πλαστικό, μήκους 1-2 m για της πληρωμένες στήλες, μέχρις αρκετών εκατοντάδων μέτρων για τις τριχοειδείς, εσωτερικής διαμέτρου της τάξεως των mm στις αναλυτικές στήλες, πολλών δεκάδων cm στις παρασκευαστικές στήλες.

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

Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφορών δυνάμεων συγκράτησης και έκλυσης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, το υλικό πλήρωσης της στήλης και της ροής του φέροντος αερίου.

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

(Παπαδογιάννης, Σαμανίδου,2001)

(Χατζηιωάννου,Κουμπάρης,2003)

(Αργυρόπουλος,Βαρέλλα,1997)

(<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A7%CF%81%CF%89%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%BF%CE%B3%CF%81%CE%B1%CF%86%CE%AF%CE%B1>)

5.3.Υγρή χρωματογραφία υψηλής ανάλυσης (HPLC)

Η χρωματογραφία υψηλής πίεσης ανήκει στις χρωματογραφικές τεχνικές, άρα ο διαχωρισμός είναι αποτέλεσμα της συνδυαστικής δράσης μιας στατικής και μιας κινητής φάσης. Στην HPLC, το

δείγμα εισάγεται στη κορυφή της στήλης και με τη βοήθεια της κινητής φάσης, τα συστατικά του μετακινούνται με τη μορφή ζωνών και τελικά εκκλούνται το ένα μετά το άλλο. Οι αναλυόμενες ουσίες κατανέμονται μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης, με αποτέλεσμα να μετακινούνται με διαφορετικές ταχύτητες κατά μήκος της στήλης.

Μηχανισμοί και είδη HPLC

Στην HPLC μπορούν να συμπεριληφθούν και να εφαρμοστούν όλα τα είδη που λαμβάνουν χώρα στους χρωματογραφικούς διαχωρισμούς, με την κατάλληλη χρήση υλικού πληρώσεως της στήλης και του διαλύτη έκλουσης.

Χρωματογραφία προσρόφισης

Ο διαχωρισμός των διαφόρων ουσιών βασίζεται στο διαφορετικό βαθμό προσρόφησης στη στατική φάση. Οι κυριότερες αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι ηλεκτροστατικής φύσης. Η χρωματογραφία προσρόφησης βρίσκει εφαρμογή στο διαχωρισμό ουσιών με παρόμοια δομή, αλλά με διαφορετική πολικότητα.

Ανάλογα με τη σχέση πολικότητας μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης διακρίνονται δύο είδη χρωματογραφίας προσρόφησης:

Χρωματογραφία Κανονικής Φάσης

Εδώ, η στατική φάση (συνήθως SiO_2 ή Al_2O_3) είναι πολικότερη από την κινητή, η οποία αποτελείται από μη πολικούς διαλύτες όπως εξάνιο, χλωροφόρμιο

Χρωματογραφία Αντίστροφης Φάσης

Εδώ, η στατική φάση, η οποία είναι λιγότερο πολική της κινητής, αποτελείται από οξείδιο πυριτίου συζευγμένο με διάφορες ομάδες όπως αλκύλια (ακετύλιο, δεκαοκτύλιο), φαινύλιο, διόλες, αμινομάδες, κυανομάδες κ.ά., ενώ η κινητή φάση αποτελείται από μείγματα οργανικών διαλυτών (μεθανόλη, ακετονιτρίλιο, κ.ά.) με υδατικά ρυθμιστικά διαλύματα και νερό.

Χρωματογραφία Κατανομής

Ο διαχωρισμός στηρίζεται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός μείγματος μεταξύ της κινητής και της υγρής στατικής φάσης και εφαρμόζεται στην ανάλυση ομόλογων, μη ιονικών ενώσεων.

Χρωματογραφία Ιοντοανταλλαγής

Ο διαχωρισμός οφείλεται στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αναλυόμενων ιόντων και των φορτισμένων ομάδων της στατικής φάσης. Οι κυριότερες παράμετροι που καθορίζουν τη συγκράτηση στη χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής είναι το αντίθετο ιόν της δραστικής ομάδας της στατικής φάσης, η ιονική ισχύς, το pH, ο τροποποιητής της κινητής φάσης και η θερμοκρασία.

Χρωματογραφία Συγγένειας

Για την επίτευξη του διαχωρισμού, οι προσδιοριζόμενες ενώσεις δεσμεύονται εκλεκτικά σε υποκαταστάτες, οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι στην επιφάνεια του διοξειδίου του πυριτίου. Στη κατηγορία αυτή ανήκει η Χρωματογραφία Εναντιομερών, η οποία αποκτά αυξανόμενο ενδιαφέρον

και με την οποία διαχωρίζονται εναντιομερείς μορφές ενώσεων που παρουσιάζουν χειρομορφία

Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγέθους ή Διάχυσης Πηκτής

Ο διαχωρισμός γίνεται με βάση το σχήμα και το μέγεθος των μορίων των αναλυόμενων ενώσεων και βρίσκεται εφαρμογές στην ανάλυση και το χαρακτηρισμό των πολυμερών. Τα μεγάλα μόρια εξέρχονται πρώτα από τη στήλη, ενώ τα μικρά μόρια, καθώς εισέρχονται στους πόρους των σωματιδίων της στατικής φάσης, καθυστερούν και βγαίνουν αργότερα.

Οργανολογία Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης

Ένα σύστημα HPLC περιλαμβάνει:

- Φιάλες αποθήκευσης διαλυτών
- Αντλία (σταθερής ροής, σταθερής πίεσης)
- Μονάδα εισαγωγής δείγματος (βαλβίδα εισαγωγής δείγματος, αυτόματος δειγματολήπτης)
- Χρωματογραφική στήλη
- Ανιχνευτή
- Καταγραφικό

Στην αναλυτική στήλη γίνεται ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος, ενώ η προώθηση της κινητής φάσης διαμέσου της στήλης γίνεται με την αντλία. Η διεργασία του χρωματογραφικού διαχωρισμού αρχίζει με την εισαγωγή του δείγματος στη στήλη.

Ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται στην HPLC

Οι ανιχνευτές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην HPLC είναι οι παρακάτω:

- Ανιχνευτές ορατού-υπεριώδους
- Παράταξης φωτοδιόδων
- Αγωγιμομετρικοί
- Δείκτη διάθλασης
- Φασματογράφοι μάζας
- Ηλεκτροχημικοί
- Φθορισμομετρικοί
- Ραδιενέργειας
- Σκεδασμού φωτός
- Φλόγας (ιονισμού φλόγας, εκπομπής, φωτομετρικοί ανιχνευτές)

Ανιχνευτές Ορατού-Υπεριώδους

Η απορρόφηση ακτινοβολίας από μια χημική ένωση εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και τις ομάδες της χημικής ένωσης. Το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, ανάλογα με την ενέργεια (συχνότητα) που αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια, προκαλεί τη διέγερση και μεταφορά τους σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα, ή ακόμα προκαλεί δόνηση ή περιστροφή μοριακών δεσμών ορισμένων ομάδων της ένωσης.

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα χωρίζεται στις περιοχές:

Υπερύθρου (IR) 2500-50000 nm

Έγγυς IR 800-2500 nm

Ορατό Vis 400-800 nm (λάμπα W)

Υπεριώδους UV 190-400 nm (λάμπα D2 ή Hg)

Σύμφωνα με το νόμο του Lambert-Beer, η απορρόφηση της ακτινοβολίας (A) είναι ανάλογη της

συγκέντρωσης (C) της ένωσης στη κυψελίδα και του της κυψελίδα (d) $A = \epsilon Cd$, όπου (ϵ) ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης

Η απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή UV-Vis αντιστοιχεί στη διέγερση χαμηλών ενεργειακά ηλεκτρονίων όπως π ηλεκτρόνια ή μη συζευγμένα ηλεκτρόνια ορισμένων ομάδων.

ΕπιλογήΚινητήςΦάσης

Είναι γνωστό από τη χρωματογραφική θεωρία ότι η διαχωριστική ικανότητα R_s εξαρτάται από τον αριθμό των θεωρητικών πλακών N , τον παράγοντα συγκράτησης k' και τον παράγοντα διαχωρισμού. Η βελτιστοποίηση των παραμέτρων k' και α γίνεται κυρίως με αλλαγές στη σύσταση της κινητής φάσης. Έτσι, μετά την επιλογή της στατικής φάσης (βελτιστοποίηση του N), η οποία πρέπει να έχει παρόμοια πολικότητα με τις προσδιοριζόμενες ενώσεις, επιλέγεται η κινητή φάση έτσι ώστε $k'(1,10)$.

ΕπιλογήΣτατικήςΦάσης

Η επιλογή της στατικής φάσης και της κατάλληλης αναλυτικής στήλης είναι σημαντικά για την ανάπτυξη μιας αναλυτικής μεθόδου και καθορίζεται από τις επιμέρους παραμέτρους:

- i. Το μέγεθος των μορίων του υλικού πληρώσεως και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της στήλης
- ii. Η φύση της ομάδας που είναι δεσμευμένη στο υπόστρωμα, η οποία καθορίζει και την εκλεκτικότητα της στατικής φάσης
- iii. Η διάμετρος των πόρων του υλικού πληρώσεως
- iv. Ο τύπος του υποστρώματος το οποίο πρέπει να είναι χημικά αδρανές.
- v. Η περιεκτικότητα της στήλης σε ελεύθερα σιλανολικά υδροξύλια. Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό τους, τόσο πιο πολική (όξινη) είναι η στήλη και τόσο ασθενέστερη είναι η συγκράτηση των μη πολικών ενώσεων.

(Παπαδογιάννης,Σαμανίδου,2000)

(Στράτης,Βουλγαρόπουλος,Ζαχαριάδης,1999)

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κωδικοποίηση δειγμάτων

Τα δείγματα που έχουν λειφθεί προήλθαν από ομογενοποίηση πέντε δειγμάτων από κάθε περιοχή που χωροθετείτε και είναι από τη θέση:

- A. Παναγίτσα
- B. Μπουρνιάς κ.Τυθορέα
- Γ. Καρμύρης κ.Τυθορέα
- Δ. Μοδί
- E. Βελίτσα

1.Μέθοδος προσδιορισμού οξύτητας του ελαιολάδου

Η παρούσα μέθοδος περιγράφει τη διαδικασία προσδιορισμού των ελευθέρων λιπαρών οξέων σε λιπαρές ύλες, κατά την οποία το δείγμα διαλύεται σε μείγμα διαλυτών και τα περιεχόμενα ελεύθερα λιπαρά οξέα ογκομετρώνται χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα NaOH. Η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα εκφράζεται ως οξύτητα υπολογισμένη με συμβατικό τρόπο.

Διαδικασία ανάλυσης

Δείγμα δοκιμής (βάρους μέχρι 20 g) ζυγίζεται σε κωνική φιάλη. Η ποσότητα του δείγματος δοκιμής είναι ανάλογη με την αναμενόμενη οξύτητα. Λαμβάνεται πρόνοια ώστε η απαιτούμενη ποσότητα προτύπου διαλύματος NaOH 0,1 N να μην υπερβαίνει τα 10 mL.

Ενδεικτικά βάρη αναγράφονται στον παρακάτω Πίνακα.

Πίνακας 1: Μάζα δείγματος δοκιμής συναρτήσει της αναμενόμενης οξύτητας

Αναμενόμενη οξύτητα (% σε ελαϊκό)	Μάζα δείγματος δοκιμής g
< 0,5	20
0,5 μέχρι 2	10
2 μέχρι 8	2,5
8 μέχρι 40	0,5
> 40	0,1

Το δείγμα δοκιμής διαλύεται πλήρως σε 50–150 mL εξουδετερωμένου διαλύτη μέχρι να προκύψει διαυγές διάλυμα. Στη συνέχεια προστίθενται λίγες σταγόνες διαλύματος δείκτη φαινολοφθαλείνης. Η προχοΐδα πληρώνεται με το πρότυπο διάλυμα και τηρείται χρόνος αναμονής τουλάχιστον 30 s μέχρι να σταθεροποιηθεί η ένδειξη.

Το διάλυμα ογκομετρείται με ταυτόχρονη ανάδευση έως ότου αλλάξει χρώμα ο δείκτης (το ρόδινο χρώμα της φαινολοφθαλείνης επικρατεί επί τουλάχιστον 10 s). Τηρείται εκ νέου χρόνος αναμονής 30 s. Καταγράφονται η αρχική και η τελική ένδειξη της προχοΐδας.

Αντιδραστήρια και όργανα

- Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναγνωρισμένης αναλυτικής καθαρότητας και το χρησιμοποιούμενο νερό να είναι απεσταγμένο ή ισοδύναμης καθαρότητας.

- Πρότυπο υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$.

Έτοιμο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L} \pm 0,1\%$ (π.χ Merck 1,09141) που συνοδεύεται από πιστοποιητικό. Σε κάθε νέο μπουκάλι, από το ανωτέρω έτοιμο διάλυμα,

αναγράφεται η ημερομηνία που ανοίχτηκε, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάστημα όχι πέραν των τεσσάρων μηνών.

- Δείκτης Φαινολοφθαλείνη, διάλυμα 10 g/L σε αλκοόλη
- Διαιθυλαιθέρας αναλυτικής καθαρότητας.
- Αιθυλική αλκοόλη 95-96%.
- Μίγμα διαιθυλαιθέρα – αλκοόλης σε αναλογία 1:1 v/v.

Παρασκευάζεται ποσότητα διαλύτη, η οποία μπορεί να διατηρηθεί σε φιάλη αντιδραστήριου καλά κλεισμένη επί μία εβδομάδα.

Εξουδετερώνεται ακριβώς τη στιγμή χρησιμοποίησής του με υδατικό διάλυμα NaOH, μετά την προσθήκη λίγων σταγόνων διαλύματος φαινολοφθαλείνης.

- Άνυδρο θειϊκό νάτριο (Na_2SO_4). Η φιάλη του αντιδραστήριου φυλάσσεται σε ξηρό μέρος καλά κλεισμένη.

- Αναλυτικός ζυγός 4 δεκαδικών ψηφίων, διακριβωμένος.

- Κωνική φιάλη των 250mL.

- Προχοΐδα των 10 mL, με υποδιαιρέσεις ανά 0,02 mL ή προχοΐδα των 25 mL με υποδιαιρέσεις ανά 0,1 ή 0,05 mL, κατηγορίας Α' συνοδευόμενες από πιστοποιητικό του κατασκευαστή.

Υπολογισμοί – Έκφραση αποτελεσμάτων

Έκφραση της οξύτητας σε επί τοις % συγκέντρωση ελαϊκού οξέος (για έλαια)

Η οξύτητα A εκφρασμένη σε κατά βάρος εκατοστιαία αναλογία, ισούται με:

$$A = V \times c \times \frac{M}{1000} \times \frac{100}{m} = \frac{V \times c \times M}{10 \times m}$$

όπου:

V = όγκος σε mL του υδατικού διαλύματος NaOH που έχει χρησιμοποιηθεί.

c = συγκέντρωση σε mol/L του υδατικού διαλύματος NaOH που έχει χρησιμοποιηθεί.

M = το μοριακό βάρος σε g/mol του οξέος που χρησιμοποιείται για την έκφραση του αποτελέσματος (=282 για το ελαϊκό οξύ)*.

m = μάζα σε g του δείγματος δοκιμής.

***Σημείωση:** Όταν η οξύτητα πρέπει να εκφραστεί % σε άλλο οξύ χρησιμοποιείται το αντίστοιχο μοριακό βάρος (200 για το λαουρικό και 256 για το παλμιτικό οξύ).

Το αποτέλεσμα δίνεται με ένα δεκαδικό ψηφίο.

Για τη στρογγυλοποίηση των δεκαδικών ψηφίων ακολουθείται ο κανόνας:

Το τελευταίο ψηφίο στρογγυλεύεται προς τα πάνω εάν το επόμενο ψηφίο είναι μεγαλύτερο του 4.

2. Μέθοδος φασματοφωτομετρίας

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τη διαδικασία της φασματοφωτομετρικής εξέτασης ελαίου στο υπεριώδες, η οποία μπορεί να δώσει πληροφορίες για την ποιότητα του, την κατάσταση συντήρησής του και τις μεταβολές που έχουν επέλθει σε αυτό μέσα από τεχνολογικές διαδικασίες.

Εφαρμόζεται η μέθοδος του Κανονισμού ΕΟΚ 2568/91, Παράρτημα ΙΧ. Η μέθοδος εφαρμόζεται σε λιπαρές ύλες, ειδικότερα δε σε ελαιόλαδα και πυρηνέλαια, για τα οποία υπάρχουν όρια από την νομοθεσία.

Το υπό εξέταση έλαιο διαλύεται στον απαιτούμενο διαλύτη (ισοοκτάνιο) και μετά προσδιορίζεται η

απόσβεση του διαλύματος στα καθοριζόμενα μήκη κύματος αναφορικά προς καθαρό διαλύτη.

Η απορρόφηση στην περιοχή των 270 nm οφείλεται στην παρουσία συστημάτων συζυγών τριενίων και δευτερογενών προϊόντων οξειδωσης ενώ στα 232 nm στην παρουσία συστημάτων συζυγών διενίων και πρωτογενών προϊόντων οξειδωσης. Οι απορροφήσεις αυτές εκφράζονται ως ειδικές αποσβέσεις $E_{1\text{cm}}^{1\%}$.

Διαδικασία ανάλυσης

Το υπό εξέταση δείγμα της λιπαρής ύλης πρέπει να είναι ομοιογενές, χωρίς υποψία ακαθαρσιών και διαυγές.

Ζυγίζεται ποσότητα του δείγματος σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα. Ο όγκος συμπληρώνεται έως τη χαραγή με ισοοκτάνιο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ομοιογενοποιείται.

Γεμίζονται οι δυο κυψελίδες με ισοοκτάνιο και μηδενίζεται η απορρόφηση στην περιοχή 200-290nm (πρόγραμμα 10 του test menu του φασματοφωτομέτρου).

Αδειάζεται η μια κυψελίδα (της θέσης Δ) και γεμίζεται με το προς εξέταση διάλυμα. Λαμβάνεται το φάσμα στο υπεριώδες (στο πρόγραμμα 1 του test menu του φασματοφωτομέτρου)

Βρίσκεται η μέγιστη απορρόφηση σε μήκος κύματος (λ_{max}) γύρω στα 270 nm και λαμβάνονται οι απορροφήσεις σε μήκη κύματος $\lambda_{\text{max}} +4$, $\lambda_{\text{max}} -4$ nm καθώς και οι απορροφήσεις στα 270 και 232

nm. Όταν δεν ανιχνεύεται μέγιστο στην περιοχή των 270 nm λαμβάνονται μόνο οι απορροφήσεις στα 270, 232 nm. Οι λαμβανόμενες μετρήσεις καταγράφονται. Οι μετρούμενες απορροφήσεις πρέπει να βρίσκονται μέσα στην περιοχή 0,1 - 0,8. Εάν όχι οι μετρήσεις πρέπει να επαναληφθούν χρησιμοποιώντας κατά περίπτωση πυκνότερα ή αραιότερα διαλύματα.

Πριν από κάθε μέτρηση η κυψελίδα του δείγματος ξεπλένεται τουλάχιστον τρεις φορές με το προς εξέταση διάλυμα και καθαρίζεται εξωτερικά με αλκοόλη.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

Αναμενόμενο K_{λ}	Μάζα δείγματος (g) (για αραιώση σε 25 ml ισοοκτανίου) *	Εφαρμογή
0,10-0,25	0,3	K270 παρθένων ελαιολάδων
0,25-1,00	0,2	K270 ελαιολάδων και νοθευμένων ελαιολάδων
1,00-2,00	0,1	K270 πυρηνελαίων ή σπορελαίων
2,00-4,00	0,05	K232

* Οι τιμές είναι ενδεικτικές και σε περίπτωση που οι μετρούμενες απορροφήσεις βρίσκονται εκτός της περιοχής 0,1-0,8 η διαδικασία μέτρησης επαναλαμβάνεται χρησιμοποιώντας κατά περίπτωση αραιότερο ή πυκνότερο δείγμα. Σε περίπτωση πολύ υψηλών τιμών απορρόφησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά ογκομετρική φιάλη 50 ή 100 mL για την παρασκευή του διαλύματος.

Αντιδραστήρια και όργανα

-Ισοοκτάνιο (2,2,4-τριμεθυλοπεντάνιο), φασματοφωτομετρικής καθαρότητας. Κάθε μπουκάλι νέας παρτίδας αντιδραστήριου που ανοίγεται, ελέγχεται και επισημαίνονται κατάλληλα όλες οι φιάλες της ίδιας παρτίδας.

- Απόλυτη αιθυλική αλκοόλη αναλυτικής καθαρότητας.
- Άνυδροθειϊκό νάτριο (Na_2SO_4). Η φιάλη του αντιδραστηρίου φυλάσσεται σε ξηρό μέρος, καλά κλεισμένο.
- Φασματοφωτόμετρο προς μέτρηση απορροφήσεων στο υπεριώδες (220-360 nm), με δυνατότητα ανάγνωσης αυτόνομων νανομετρικών μονάδων. Τα χρησιμοποιούμενα φασματοφωτόμετρα είναι HITACHI μοντέλο U-2000 και U-2001.
- Ορθογώνιες κυψελίδες από χαλαζία, με καλύμματα, οπτικού μήκους 1 cm.
- Ογκομετρικές φιάλες 25, 50, 100 mL. Χρησιμοποιούνται ογκομετρικές φιάλες κατηγορίας Α. Εναλλακτικά χρησιμοποιούνται ογκομετρικές φιάλες κατηγορίας Β οι οποίες διακριβώνονται στο εργαστήριο και κρίνονται κατάλληλες.
- Ζυγός 4 δεκαδικών ψηφίων.
- Ζυγός 2 δεκαδικών ψηφίων.

Υπολογισμοί – Έκφραση αποτελεσμάτων

Καταγράφονται οι ειδικές αποσβέσεις (συντελεστές αποσβέσεως) στα διάφορα μήκη κύματος, υπολογιζόμενες ως εξής:

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

όπου

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

E_{λ} = απόσβεση (απορρόφηση) μετρηθείσα σε μήκος κύματος λ ,

c = συγκέντρωση του διαλύματος σε g/100ml.

s = πάχος της κυψελίδας σε cm.

Παρατήρηση: Συνήθως χρησιμοποιούνται ογκομετρικές φιάλες των 25 ml, οπότε για $s=1\text{cm}$ ο ανωτέρω τύπος γίνεται $K_{\lambda} = E_{\lambda} \cdot 0,25 / m$, αφού $c = (m/V) \cdot 100$ και $V=25\text{ ml}$.

Ο όγκος των ογκομετρικών φιαλών θεωρείται 25 ml διότι η ευρεθείσα απόκλιση ΔV δεν επηρεάζει το τελικό αποτέλεσμα.

Η φασματοφωτομετρική ανάλυση ελαιολάδου σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο του κανονισμού της ΕΟΚ 2568/91 καθορίζει τον προσδιορισμό της ειδικής απόσβεσης σε διάλυμα ισοοκτανίου σε μήκη κύματος 232 και 270 nm και τον προσδιορισμό ΔK , ο οποίος αποδίδεται ως

$$\Delta K = K_{\max} - (K_{\max-4} + K_{\max+4})/2 = [E_{\max} - (E_{\max-4} + E_{\max+4})/2] / c \cdot s$$

Παρατήρηση: Για ογκομετρικές φιάλες των 25 ml, ο ανωτέρω τύπος γίνεται $\Delta K = [E_{\max} - (E_{\max-4} + E_{\max+4})/2] \cdot 0,25 / m$, αφού $s=1\text{cm}$ και $c = (m/V) \cdot 100$, όπου $V=25\text{ ml}$.

Όπου K_{\max} και E_{\max} είναι η ειδική απόσβεση και η απόσβεση αντίστοιχα, στο μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης γύρω από τα 270 nm (λ_{\max}).

Σε περιπτώσεις που δεν ανιχνεύεται μέγιστο στην περιοχή των 270 nm, το ΔK θεωρείται συμβατικά 0,00.

Τα αποτελέσματα εκφράζονται με δύο δεκαδικά ψηφία.

Για τη στρογγυλοποίηση των δεκαδικών ψηφίων ακολουθείται ο κανόνας:

Το τελευταίο ψηφίο στρογγυλοποιείται προς τα πάνω εάν το επόμενο ψηφίο είναι μεγαλύτερο του 4.

3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΦΟΡΑΣ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΗΣ ΤΙΜΗΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΤΡΙΓΛΥΚΕΡΙΔΙΩΝ ΕΝΟΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

Στο αυθεντικό ελαιόλαδο η διαφορά της θεωρητικής τιμής της περιεκτικότητας των τριγλυκεριδίων με ECN42 (υπολογιζόμενη με βάση τον προσδιορισμό της σύνθεσης των λιπαρών οξέων με αέρια χρωματογραφία GC), από την περιεκτικότητα των τριγλυκεριδίων με ECN42 που προσδιορίζεται με ανάλυση υγρής χρωματογραφίας, ευρίσκεται εντός ορισμένων ορίων. Διαφορές μεγαλύτερες των τιμών που ορίζονται στον σχετικό κανονισμό ΕΚ για κάθε τύπο ελαιολάδου καταδεικνύουν ότι το λάδι περιέχει σπορέλαια.

Διακρίνονται τρεις φάσεις:

1. Προσδιορισμός της σύνθεσης των λιπαρών οξέων με αέρια χρωματογραφία τριχοειδούς στήλης
- Υπολογισμός θεωρητικής σύνθεσης τριγλυκεριδίων με ECN42
2. Προσδιορισμός τριγλυκεριδίων με ECN42 με HPLC.
3. Προσδιορισμός του ΔECN

3.1. Μέθοδος προσδιορισμού μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων με αέρια χρωματογραφία

Η μέθοδος αυτή περιγράφει την εφαρμογή της τεχνικής της αέριας χρωματογραφίας με τριχοειδή στήλη, στον προσδιορισμό της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης μίγματος μεθυλεστέρων που παρασκευάζονται από μία λιπαρή ύλη.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται στην ανάλυση φυτικών εδωδίων λιπών και ελαίων και εφαρμόζονται οι μέθοδοι του Καν.ΕΚ 796/2002 για την παρασκευή μεθυλεστέρων και του Καν. ΕΟΚ 2568/91 Παρ/μα ΧΑ για την ανάλυσή τους με αέρια χρωματογραφία.

Σύμβολο	Όνομα μεθυλεστέρα
C8:0	καπριλικός
C10:0	καπρινικός
C12:0	λαουρικός
C14:0	μυριστικός
C16:0	παλμιτικός
C16:1	παλμιτελαϊκός
C17:0	δεκαεπτανικός
C17:1	δεκαεπτενικός
C18:0	στεατικός
C18:1	ελαϊκός
C18:2	λινελαϊκός
C18:3	λινολενικός
C20:0	αραχιδικός
C20:1	εικοσενικός
C22:0	βεχενικός
C22:1	ερουκικός
C24:0	λιγνοκηρικός

Στις περιπτώσεις μεθυλεστέρων με ισομερή, με τα ανωτέρω σύμβολα-ονόματα θα εννοείται το συνολικό ποσοστό του κάθε μεθυλεστέρα, διαφορετικά θα δηλώνεται κατάλληλα.

Η λιπαρή ύλη διαλύεται σε εξάνιο (ή επτάνιο) και τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται σε μεθυλεστέρες μέσω μετεστεροποίησης με μεθανολικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου. Οι μεθυλεστέρες παραλαμβάνονται στη φάση του εξανίου (ή επτανίου) απ' όπου λαμβάνεται δείγμα για ανάλυση με αέρια χρωματογραφία.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Α) Για παρασκευή μεθυλεστέρων

- Στερεό καυστικό κάλιο ΚΟΗ καθαρότητας τουλάχιστον 85%
- Μεθανόλη αναλυτικής καθαρότητας (99,8%)
- Άνυδροθειϊκό νάτριο (Na_2SO_4). Η φιάλη του αντιδραστηρίου φυλάσσεται σε ξηρό μέρος καλά κλεισμένη.

- Μεθανολικό διάλυμα ΚΟΗ συγκέντρωσης 2N.

Επειδή το στερεό ΚΟΗ περιέχει 15% περίπου νερό, το διάλυμα παρασκευάζεται ως εξής:

Διαλύονται με ήπια θέρμανση 13,1g ΚΟΗ σε 100mL μεθανόλης. Προστίθενται 4-5g άνυδρουθειϊκού νατρίου (Na_2SO_4) στο διάλυμα για ξήρανση. Το διάλυμα διηθείται. Αν διατηρηθεί για

αρκετό χρονικό διάστημα, μικρή ποσότητα λευκού ιζήματος ανθρακικού καλίου μπορεί να παραχθεί, που όμως δεν έχει επίδραση στην παρασκευή των μεθυλεστέρων.

Το ανωτέρω διάλυμα φυλάσσεται σε κοινή φιάλη αντιδραστηρίων, σε θερμοκρασία δωματίου και διατηρείται για 3 μήνες από την ημερομηνία παρασκευής του. Η ημερομηνία λήξης αναγράφεται στην φιάλη του αντιδραστηρίου.

-Κανονικό εξάνιο ή επτάνιο για χρωματογραφία καθαρότητας >99%.

Κατά το άνοιγμα κάθε καινούργιας συσκευασίας, ο διαλύτης ελέγχεται για την καταλληλότητά του και επισημαίνεται η φιάλη του αντιδραστηρίου.

Β) Για ανάλυση των μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων με αέρια χρωματογραφία

- Αέρια
- Φέρον αέριο: ήλιο 5.0 καθαρότητας 99,999%, κατάλληλο για τριχοειδείς στήλες
- Υδρογόνο καθαρότητας >99,9%
- Αέρας χημικά καθαρός, συνθετικός

Εναλλακτικά η παροχή υδρογόνου και αέρα μπορεί να γίνει και από γεννήτριες παραγωγής αερίων (15 GEN 02 και 15 GEN 03 αντίστοιχα)

- Πρότυπα υλικά αναφοράς
- Καθαροί μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων
- Πιστοποιημένα υλικά αναφοράς BCR 162 (μίγμα σογιελαίου-αραβοσιτελαίου), BCR 163 (μίγμα χοίρειου και βόειου λίπους) και BCR 164 (άνυδρο λίπος γάλακτος)
- Δευτερογενές υλικό αναφοράς QC1

Παρασκευάστηκε από 1L εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου, στο οποίο προστέθηκαν 100mg αντιοξειδωτικού ΒΗΑ (3-t-βουτυλο-4-υδροξυ-ανισόλη) και 100mg αντιοξειδωτικού ΒΗΤ (2,6-δι-t-βουτυλο-4-μεθυλο-φαινόλη).

-Δευτερογενές υλικό αναφοράς QC2

Παρασκευάστηκε 1L μίγματος βαμβακελαίου-αραχιδελαίου σε αναλογία 7:3 v/v στο οποίο προστέθηκαν 100mg αντιοξειδωτικού ΒΗΑ και 100mg αντιοξειδωτικού ΒΗΤ.

-Υλικά αναφοράς από διεργαστηριακές εξετάσεις (FAPAS, COI κ.λ.π)

Τα υλικά αναφοράς φυλάσσονται στο ψυγείο σε καθορισμένες θέσεις και στη συσκευασία τους αναγράφεται ο χρόνος διατηρησιμότητας.

Γ) Συνήθης εργαστηριακός εξοπλισμός και ειδικότερα :

- Ογκομετρική φιάλη 100mL κατηγορίας Β' ή καλύτερη
- Σιφόνια αριθμημένα 1mL και μεγαλύτερα κατηγορίας Β' ή καλύτερα.
- Δοκιμαστικοί σωλήνες με πόμα χωρητικότητας ως 10mL
- Αναδευτήρας δοκιμαστικών σωλήνων Vortex
- Αναλυτικός ζυγός τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων.
- Πυριαντήριο με δυνατότητα ρύθμισης θερμοκρασίας στους 50 ± 5 °C.

- Σύστημα αέριου χρωματογράφου.
Αέριος χρωματογράφος Perkin Elmer Auto System 15 GC 12 που διαθέτει:
 - Σύστημα εισαγωγής δείγματος spit/splitless
 - Κλίβανο προγραμματιζόμενης θερμοκρασίας
 - Τριχοειδή στήλη από τετηγμένο διοξείδιο του πυριτίου, στατικής φάσης SP 2340, εσωτερικής διαμέτρου 0,32mm, μήκους 60m, πάχους επίστρωσης 0,20 μm ή ισοδύναμη
 - Ανιχνευτές ιονισμού φλόγας FID
 - Αυτόματο δειγματολήπτη
 - Ηλεκτρονικό υπολογιστή με λογισμικό Totalchrom Workstation, Version 6.3.1
 - Εκτυπωτή συμβατό με το λογισμικό
- Μικροσύριγγα μέγιστης χωρητικότητας 10 μL αριθμημένη ανά 0,1μL ή 0,2μL ή χωρητικότητας 5 μL αριθμημένη ανά 0,1μL

Συνθήκες εργασίας αεριοχρωματογραφικής εξέτασης

Αέριος χρωματογράφος PE

Θερμοκρασιακό πρόγραμμα

Επιλέγουμε την μέθοδο FAME2210.MTH που έχει αποθηκευμένα τα κάτωθι δεδομένα:

$$\Theta_1=150^{\circ}\text{C}, \Theta_2=175^{\circ}\text{C}, \Theta_3=200^{\circ}\text{C}$$

$$R_1=2^{\circ}\text{C}/\text{min}, R_2=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$$

$$t_1=18\text{min}, t_2=5\text{min}, t_3=12\text{min}$$

$$\text{Θερμοκρασία εισόδου (INJECTOR)}=230^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Θερμοκρασία ανιχνευτή (DETECTOR)}=230^{\circ}\text{C}$$

Όταν απαιτείται ο προσδιορισμός λιπαρών οξέων με λιγότερα από 12 άτομα C εφαρμόζεται το ακόλουθο πρόγραμμα θερμοκρασιών (μέθοδος BUT.MTH, ΠΑΡ/ΜΑ Α')

$$\Theta_1=70^{\circ}\text{C}, \Theta_2=80^{\circ}\text{C}, \Theta_3=190^{\circ}\text{C}, \Theta_4=210^{\circ}\text{C}$$

$$R_1=2^{\circ}\text{C}/\text{min}, R_2=10^{\circ}\text{C}/\text{min}, R_3=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$$

$$t_1=3\text{min}, t_2=0\text{min}, t_3=10\text{min}, t_4=30\text{min}$$

$$\text{Θερμοκρασία εισόδου (INJECTOR)}=230^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Θερμοκρασία ανιχνευτή (DETECTOR)}=230^{\circ}\text{C}$$

Ροές αερίων

Στον πάγκο τα μανόμετρα Α πρέπει να έχουν τις τιμές:

1. Υδρογόνο: 2-3 bar
2. Αέρας: 2-3 bar
3. Ήλιο: 6-7 bar

Η πίεση του φέροντος αερίου και το Split στο όργανο ρυθμίζονται αυτόματα από το λογισμικό Totalchrom Workstation, Version 6.3.1, ανάλογα με την μέθοδο που έχει ενεργοποιηθεί (ΠΑΡ/ΜΑ Α').

Δείγμα δοκιμής – διαδικασία ανάλυσης

Οι μεθυλεστέρες πρέπει να αναλύονται όσο το δυνατόν γρηγορότερα (αυθημερόν).

Η ποσότητα δείγματος από το διάλυμα μεθυλεστέρων που εισάγεται στο όργανο από τον αυτόματο δειγματολήπτη είναι 1μL. Μπορεί να γίνει και ένεση με το χέρι (τεχνική σάντουιτς) ως εξής:

Με τη σύριγγα αναρροφώνται διαδοχικά αέρας, έπειτα 1 µL από το διάλυμα των μεθυλεστέρων και τέλος πάλι αέρας. Γίνεται ένεση στον εισαγωγέα του οργάνου.

Επιλέγουμε START RUN στον Η/Υ (ή εναλλακτικά πιέζουμε το πλήκτρο RUN του οργάνου) για να αρχίσει η συλλογή των δεδομένων του χρωματογραφήματος.

Η πραγματοποίηση της μεθόδου δεν απαιτεί ειδικές περιβαλλοντικές συνθήκες.

Παραμποδίσεις: δεν έχουν διαπιστωθεί.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ-ΕΚΦΡΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στα αποτελέσματα των υπολογισμών που γίνονται αυτόματα από το λογισμικό μετά τη συλλογή των δεδομένων, δίνεται η εκατοστιαία αναλογία των εμβαδών των κορυφών (Area %).

Η επεξεργασία του χρωματογραφήματος γίνεται ως εξής: Επιλέγουμε το χρ/μα στον Η/Υ από την εντολή Reprocess Results, στη βασική οθόνη του λογισμικού Totalchrom Workstation, Version 6.3.1. Επεξεργασία γίνεται από το βασικό μενού Process. Όταν απαιτείται διαχωρισμός δύο κορυφών τις οποίες το λογισμικό έχει αναγνωρίσει σαν μία κορυφή, χρησιμοποιείται η λειτουργία PROCESS / BASELINE EVENTS / START NEW PEAK NOW, ενώ όταν απαιτείται μετακίνηση των άκρων μιας κορυφής χρησιμοποιούνται οι λειτουργίες PROCESS / MANUAL INTEGRATION.

Η αναγνώριση των διαφόρων μεθυλεστέρων γίνεται με βάση τους χρόνους κατακράτησης που συγκρίνονται με εκείνους των υλικών αναφοράς, τα οποία έχουν αναλυθεί με τις ίδιες συνθήκες με το δείγμα, ή με βάση τους σχετικούς χρόνους κατακράτησης ως προς τον μεθυλεστέρα του λινελαϊκού οξέος (βλέπε Παρ/μα Α). Για την αναγνώριση των κορυφών λαμβάνεται υπόψη και το χρωματογράφημα του ΚΑΝ. ΕΟΚ. 1429/92 και του καν.ΕΚ 796/2002.

Για τη στρογγυλοποίηση των δεκαδικών ψηφίων ακολουθείται ο κανόνας: Το τελευταίο σημαντικό ψηφίο στρογγυλεύεται προς τα πάνω εάν το επόμενο μη σημαντικό ψηφίο είναι μεγαλύτερο του 4.

Υπολογισμός θεωρητικού ECN42

Ο υπολογισμός γίνεται με το λογιστικό φύλλο EXCEL ECN42F2.XLS, το οποίο είναι διαθέσιμο σε όλους τους Η/Υ του εργαστηρίου στο δίκτυο. Εκτύπωση του αρχείου αυτού υπάρχει στο Παρ/μα Α', Πιν. Ι. Για τον υπολογισμό του θεωρητικού ECN42 ο χρήστης εισάγει τις τιμές των λιπαρών οξέων στα κίτρινα κελιά που εμφανίζονται στη σειρά δίπλα στο πεδίο **Input FA-Comp.** και κάτω από τα αντίστοιχα κελιά με τίτλους **P, S, Po, O, L** και **Ln**. Τα σύμβολα αυτά αντιπροσωπεύουν τα λιπαρά οξέα **ΠΑΛΜΙΤΙΚΟ, ΣΤΕΑΤΙΚΟ, ΠΑΛΜΙΤΕΛΑΪΚΟ, ΕΛΑΪΚΟ, ΛΙΝΕΛΑΪΚΟ** και **ΛΙΝΟΛΕΝΙΚΟ** αντίστοιχα.

Το αποτέλεσμα υπολογίζεται αυτόματα δίπλα στο κελί με τίτλο **Sum ECN 42 with 9 TAGs.**

Το αποτέλεσμα πρέπει να έχει τουλάχιστον δυο δεκαδικά ψηφία.

Πίνακας Ι: Προσδιορισμός θεωρητικής σύστασης τριγλυκεριδίων

MS EXCEL 5.0 (see disk)						
Calculation of theoretical triglyceride composition (1,3-R-2-R)						
Fill in the yellow fields						
MW	256,4	284,5	254,4	282,5	280,4	278,4
Area % (GLC)	P	S	Po	O	L	Ln
Input FA-Comp.	11,2	2,4	0,9	78,2	5,8	0,9
Normalized	11,3	2,4	0,9	78,7	5,8	0,9
Mol sn-1,2,3-FA:	0,04395	0,00849	0,00356	0,27849	0,02081	0,00325
sn-1,2,3-FA:	12,257	2,367	0,993	77,672	5,804	0,907

Mol-%	P	S	Po	O	L	Ln
sn-2-FA:	0,7	0,1	1,2	90,2	6,7	1,1
sn-1,3-FA:	18,0	3,5	0,9	71,4	5,3	0,8
TAG	OLnL	LnLO	LnOL	0,08028	0,08028	0,08028
TAG	LLL			0,01919		
TAG	PLnL	LnLP	LnPL	0,02025	0,02025	0,00065
TAG	PoOLn	OPoLn	OLnPo	0,01373	0,01373	0,01373
TAG	PoLL	LPoL		0,00656	0,00328	
TAG	PPoLn	PoPLn	PLnPo	0,00346	0,00011	0,00346
TAG	PoPoL	PoLPo		0,00112	0,00056	
TAG	SLnLn	LnSLn		0,00061	0,00001	
TAG	PoPoPo			0,00010		
	Sum ECN 42 with 9 TAGs					
	Sum ECN 42 with 3 TAGs (OLLn, LLL, PLnL)					

Εσωτερικός έλεγχος ποιότητας

Σαν δείγματα εσωτερικού ελέγχου ποιότητας χρησιμοποιούνται δευτερογενή υλικά αναφοράς που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο σύμφωνα με την τυποποιημένη διαδικασία λειτουργίας του εργαστηρίου (υλικά αναφοράς από διεργαστηριακές εξετάσεις ή και πιστοποιημένα υλικά αναφοράς).

- ISO 5508: 1990. Animal and vegetable fats and oils -- Analysis by gas chromatography of methyl esters of fatty acids) is considered useful as bibliographic reference
- Turbochrom Professional, User's Guide, Vol. I, II και Totalchrom Workstation, User's Guide, Vol I, II (Αρχεία pdf, PE 15 GC 11)

3.2. Μέθοδος προσδιορισμού τριγλυκεριδίων ελαιολάδου με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης

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

Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την ανίχνευση της παρουσίας μικρών ποσοτήτων σπορελαίων (πλούσιων σε λινελαϊκό οξύ) σε κάθε κατηγορία ελαιολάδου.

Εφαρμόζεται η μέθοδος του καν. Ε0Κ 2568/91 Παρ/μα XVIII που προστέθηκε με τον καν. ΕΚ 2472/97.

Διαδικασία ανάλυσης

Σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL ζυγίζονται 0,5±0,03 g του δείγματος που έχει και αραιώνεται με ακετόνη μέχρι τα 10 mL. Ποσότητα 1,5 -2,5 mL διηθείται μέσω ειδικού φίλτρου (0,45 μm) σε φιαλίδιο δειγματολήπτη. Ο διαλύτης έκλουσης παρασκευάζεται με ανάμιξη των συστατικών του και απαερώνεται με διαβίβαση αερίου ηλίου. Το χρωματογραφικό σύστημα τίθεται σε λειτουργία με ροή διαλύτη έκλουσης 1,1 mL/min και αφήνεται μέχρι να σταθεροποιηθεί η γραμμή βάσης (πριν

ξεκινήσει η λειτουργία του συστήματος). Το δείγμα διέρχεται από στήλη της οποίας η θερμοκρασία ρυθμίζεται με ειδικό φούρνο σε θερμοκρασία 36⁰C. Η διάρκεια ανάλυσης του κάθε δείγματος είναι 55 min.

Αντιδραστήρια και όργανα

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναγνωρισμένης αναλυτικής καθαρότητας. Οι διαλύτες έκλουσης πρέπει να είναι απαερωμένοι και να μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς επίδραση στους διαχωρισμούς.

- Πετρελαϊκός αιθέρας σ.ζ. 40-60⁰C, καθαρότητας >99,5%
- Διαιθυλαιθέρας αναλυτικής καθαρότητας >99,5%, απαλλαγμένος υπεροξειδίων
- Διαλύτης έκλουσης για χρωματογραφία στήλης: μείγμα πετρελαϊκού αιθέρα: διαιθυλαιθέρα σε αναλογία 87:13 (v:v)
- Πηκτή διοξειδίου του πυριτίου (silica gel) 70-230 mesh (7754 ή 7734 Merck), σταθερής περιεκτικότητας σε νερό 5% (w:w)
- Ακετόνη HPLC αναλυτικής καθαρότητας ≥99,8%
- Ακετονιτρίλιο HPLC αναλυτικής καθαρότητας ≥99,9%
- Διαλύτης έκλουσης HPLC: ακετόνη - ακετονιτρίλιο σε αναλογία 50:50 (v:v)
- Διαλύτης διαλυτοποίησης: ακετόνη ή μίγμα ακετόνης -χλωροφορμίου σε αναλογία 1:1
- Πρότυπα υλικά αναφοράς: χρησιμοποιούνται είτε πρότυπα δείγματα με γνωστές συγκεντρώσεις τριγλυκεριδίων ECN42 από διεργαστηρικές εξετάσεις (κυρίως του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου) είτε τριγλυκερίδια του εμπορίου (τριπαλμιτίνη, τριελαΐνη κ.λ.π). Φυλάσσονται στο ψυγείο, σε συσκευασίες καλά κλεισμένες. Οι ημερομηνίες λήξης αναγράφονται στη συσκευασία.
- Ήλιο 5.0 καθαρότητας 99,999% για απαέρωση του διαλύτη έκλουσης.
- Άνυδροθειϊκό νάτριο (Na₂SO₄)
- Εξάνιο καθαρότητας p.a.
- Εξάνιο / Διαιθυλαιθέρας: 87/13 v/v
- Σφαιρικές φιάλες των 250mL και 500 mL
- Ποτήρια ζέσεως των 100mL
- Γυάλινη στήλη χρωματογραφίας εσωτερικής διαμέτρου 20-25mm μήκους 400-500mm, εφοδιασμένη με στρόφιγγα και πορώδη πυθμένα.
- Γυάλινο χωνί διαμέτρου 80mm
- Ογκομετρικές φιάλες των 50 mL κατηγορίας B ή καλύτερης
- Ογκομετρικές φιάλες των 10 mL κατηγορίας B ή καλύτερης
- Σιφόνια 20 mL κατηγορίας B ή καλύτερης
- Περιστροφικός εξατμιστής Rotavapor.
- Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης JASCO με αντλία modPU-980 και φούρνο στηλών mod7971 που επιτρέπει τον θερμοστατικό έλεγχο της θερμοκρασίας της στήλης και αυτόματο δειγματολήπτη Jasco AS-2055 Plus.
- Βρόγχος εισόδου των 20 μl
- Ανιχνευτής HPLC δείκτη διάθλασης modRI 930.
- Στήλη από ανοξειδωτο χάλυβα μήκους 250 mm,εσωτερικής διαμέτρου 4.5 mm,πληρωμένη με σωματίδια διαμέτρου 5μm C18 (Supelco Discovery με προστήλη ή άλλη ισοδύναμη).
- Σύστημα ελέγχου επεξεργασίας mod BORWIN-I με H/Y Hellenic Labware και εκτυπωτή Hewlett Packard DeskJet 690C.
- Αναλυτικός ζυγός 4 δεκαδικών ψηφίων.
- 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
- Φίλτρα για διήθηση δειγμάτων υγρής χρωματογραφίας 0,45 μm (π.χ. Whatman Uniflo 13/0,45 RC)

Διαδικασία ανάλυσης

Συμπληρώνουμε τη λίστα εργασίας (**WORKING LIST**) με την οποία ο αυτόματος δειγματολήπτης θα εκτελέσει την ανάλυση των δειγμάτων. Τα πεδία της λίστας συμπληρώνονται σύμφωνα με τον πιο κάτω πίνακα:

Vial #	Αριθμός θέσης στον αυτόματο δειγματολήπτη
Run Name	XX αρχικά ονόματος αναλυτή
Id Num	Αύξων αριθμός εξέτασης στην HPLC.
Control	OIL1
Run Length	60.00
Inj. Vol.	20.00
Information	Αριθμός δείγματος ΓΧΚ. Προαιρετικά ακολουθεί οποιαδήποτε άλλη πληροφορία χρήσιμη στον χρήστη.

Προχωράμε στην ανάλυση των δειγμάτων σύμφωνα με το SOP του οργάνου.

Η πραγματοποίηση της μεθόδου δεν απαιτεί ειδικές περιβαλλοντικές συνθήκες.
Παρεμποδίσεις: δεν έχουν διαπιστωθεί.

Υπολογισμός πειραματικού ECN42

Η σχετική εκατοστιαία αναλογία κάθε τριγλυκεριδίου υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τον τύπο:

$$\text{Ποσοστό \% TAG} = \frac{\text{Εμβαδό κορυφής} \times 100}{\text{Άθροισμα εμβαδών κορυφών}}$$

Η ολοκλήρωση γίνεται από το ECN42 μέχρι το ECN52.

Η ολοκλήρωση των κορυφών, όταν δεν δίνεται αποτέλεσμα για συγκεκριμένο τριγλυκερίδιο, μπορεί να γίνει ανά ομάδα τριγλυκεριδίων με το ίδιο ECN.

Η εκτέλεση της ολοκλήρωσης του χρωματογραφήματος γίνεται από το λογισμικό (software) του οργάνου. Η μέθοδος ολοκλήρωσης που χρησιμοποιούμε είναι η **default.pkm**, βρίσκεται αποθηκευμένη στη θέση **c:\borwin\default** και έχει τους πιο κάτω ορισμούς παραμέτρων ολοκλήρωσης

Minimum Slope	0.001
Minimum Area	2000
Smoothing	29
Minimum Height	10
Peak Table	OIL (προαιρετικά)

και το ακόλουθο πρόγραμμα ολοκλήρωσης:

Time	Peak Event	Param
0.01	Integrate OFF	
7.00	Optimize Peak Edge	20.00
7.00	Valley/Valley	0.000001
7.00	Integrate ON	

22.00	Set Minimum Slope	0.0001
40.00	Integrate OFF	

Για την ολοκλήρωση των κορυφών βλέπε και χρωμ/τα Παρ/μα Γ΄.
Τα αποτελέσματα πρέπει να έχουν τουλάχιστον δύο δεκαδικά ψηφία.

Εσωτερικός έλεγχος ποιότητας και έλεγχος καταλληλότητας του συστήματος HPLC

Πριν από κάθε παρτίδα δειγμάτων εξετάζονται δύο δείγματα διαλύτη για να ελέγξουμε την απόκριση του ανιχνευτή.

Σαν δείγματα εσωτερικού ελέγχου ποιότητας χρησιμοποιούνται συνήθως τα υλικά αναφοράς από τις διεργαστηριακές εξετάσεις (COI κ.λ.π) που έχει λάβει μέρος το εργαστήριο.

3.3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΔECN42

Η διαφορά του ECN42 HPLC μείον το ECN42 θεωρητικό, ΔECN42, προκύπτει με αφαίρεση των αντιστοίχων τιμών όπως ορίστηκαν πιο πάνω (8.1, 8.2) με τη σχέση:

$$\Delta ECN42 = ECN42(\text{πειραματικό}) - ECN42(\text{θεωρητικό})$$

Το αποτέλεσμα δίνεται με ένα δεκαδικό ψηφίο. Για τη στρογγυλοποίηση των δεκαδικών ψηφίων ακολουθείται ο κανόνας: το τελευταίο ψηφίο στρογγυλεύεται προς τα πάνω, εάν το επόμενο ψηφίο είναι μεγαλύτερο του 4.

Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων

Εάν η διαφορά ΔECN42 είναι μεγαλύτερη από τις τιμές που ορίζονται για την αντίστοιχη κατηγορία στο εν ισχύ παρ/μα του καν. ΕΟΚ 2568/91, αυτό σημαίνει ότι το δείγμα περιέχει σπορέλαιο.

Πίνακας II: Μέθοδος ελέγχου του οργάνου OIL1

Control Method

Control Method Name: OIL1

User: APOSTOL 23-May-02 13:06:22

Info:

HPLC Pump Parameters

Pump Mode: 1 Pump Isocratic Mode

Initial Conditions

Pump A:

Flow: 1.600 ml/min

Min Pressure: 20 bar

Max Pressure: 400 bar

Autosampler Parameters

Number of Flushes: 1

Ri Detector Parameters

Recorder: Short
Polarity: Positive

Time	Purge	Autozero
0.00	Off	Yes

System Parameters

Total Run Length: 45 60 mins
Equilibration Time: 0.00 mins

End Mode Settings

Pump End Mode: Stop
Detector End Mode: Off
Oven End Mode: Off

4. Μέθοδος προσδιορισμού στερολών

Η μέθοδος αυτή περιγράφει την εφαρμογή της τεχνικής της αερίου χρωματογραφίας με τριχοειδή στήλη, στον προσδιορισμό της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης του στερολικού κλάσματος και της ερυθροδιόλης – ουβαόλης που περιέχονται σε μία λιπαρή ουσία. Η μέθοδος περιγράφει την εφαρμογή των Παραρτημάτων V και VI του Κανονισμού (ΕΟΚ) 2568/91 σε έλαια στο εργαστήριο του Α΄ Τμήματος της Δ΄ Χημικής Υπηρεσίας Αθηνών.

Η λιπαρή ύλη, στην οποία έχει προστεθεί α-χολεστανόλη ως εσωτερικό πρότυπο, σαπωνοποιείται με αιθανολικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου και έπειτα τα ασαπωνοποίητα συστατικά εκχυλίζονται με διαθλαιθέρα. Το κλάσμα στερολών και ερυθροδιόλης - ουβαόλης διαχωρίζεται από τα ασαπωνοποίητα συστατικά με χρωματογραφία σε πλάκα silica gel. Οι στερόλες και η ερυθροδιόλη-ουβαόλη που λαμβάνονται στο silica gel μετατρέπονται σε τριμεθυλοσιλλαιθέρες και αναλύονται αεριοχρωματογραφικά με τριχοειδείς στήλες.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Αντιδραστήρια για την παρασκευή των στερολών

Όλα τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι αναγνωρισμένης αναλυτικής καθαρότητας και το χρησιμοποιούμενο νερό να είναι απιονισμένο ή ισοδύναμης καθαρότητας.

- Αιθανολικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου περίπου 2N. Το διάλυμα παρασκευάζεται με διάλυση και ταυτόχρονη ψύξη 130 g υδροξειδίου του καλίου (κατωτάτου τίτλου 85%) μέσα σε 200 mL

απιονισμένου ύδατος, συμπληρώνοντας κατόπιν με αιθανόλη (95-96^o) μέχρι το ένα λίτρο. Το διάλυμα διατηρείται στη συντήρηση του ψυγείου για 1 μήνα. Σε περίπτωση που το χρώμα του διαλύματος γίνει από άχρωμο υποκίτρινο, τότε το διάλυμα απορρίπτεται αμέσως.

- Διαιθυλαιθέρας αναλυτικής καθαρότητας (καθαρότητας $\geq 99\%$).

- Άνυδρο θειϊκό νάτριο αναλυτικής καθαρότητας (καθαρότητας $\geq 99\%$).

Η φιάλη του αντιδραστηρίου φυλάσσεται σε ξηρό μέρος καλά κλεισμένη.

- Γυάλινες πλάκες καλυμμένες με silica gel, πάχους 0,25 mm που διατίθενται στο εμπόριο έτοιμες για χρήση, (πχ Merck 1.05721).
 - Κανονικό εξάνιο χρωματογραφικής καθαρότητας (καθαρότητας $\geq 99\%$).
 - Χλωροφόρμιο, αναλυτικής καθαρότητας (καθαρότητας $\geq 99\%$).
 - Διάλυμα αναφοράς για χρωματογραφία επί πλακός (μάρτυρας) : Διάλυμα β-σιτοστερόλης ή στιγμαστερόλης 0,5% (m/v) σε χλωροφόρμιο. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί μίγμα α-χολεστανόλης+β-σιτοστερόλης+ουβαόλης σε χλωροφόρμιο ή διάλυμα βετουλίνης σε χλωροφόρμιο. Διατηρούνται στο ψυγείο (15-Ψ-02) για 6 μήνες .
 - Αιθανολικό διάλυμα 2,7-διχλωροφλουορεσκεΐνης 0,2%(m/v). Καθίσταται ελαφρά αλκαλικό με την προσθήκη μερικών(2-3) σταγόνων αλκοολικού διαλύματος υδροξειδίου του καλίου 2N. Φυλάσσεται για 6 μήνες σε ξηραντήρα.
 - Έτοιμες αμπούλες 1mL αντιδραστηρίου σιλανοποίησης αποτελούμενο από μείγμα πυριδίνης-εξαμεθυλοσιλαζανίου-τριμεθυλοχλωροσιλανίου αναλογίας 9/3/1 (v/v/v)[Εμπορική ονομασία Sylon HTP Kit της SUPELCO]. Μετά το άνοιγμα και την άμεση χρησιμοποίηση της αμπούλας, τυχόν υπόλοιπο καταστρέφεται.
 - Διάλυμα α-χολεστανόλης 0,2% (m/v) σε χλωροφόρμιο (εσωτερικό πρότυπο).
- Για την παρασκευή του ζυγίζονται $0,10 \pm 0,01$ g α-χολεστανόλης (καθαρότητας $>95\%$) με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων, σε ογκομετρική φιάλη(5.23) και συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με χλωροφόρμιο. Το διάλυμα φυλάσσεται στη συντήρηση του ψυγείου για τρεις μήνες. Πριν από τη χρήση του, κάθε φορά, ανακινείται καλά και αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Ακετόνη αναλυτικής καθαρότητας (καθαρότητας $\geq 99\%$).
 - Πέτρες βρασμού (ελαφρόπετρα)

Αντιδραστήρια για ανάλυση των στερολών με αεριοχρωματογραφία

- Αέρια

Φέρον αέριο : Ήλιο (He) 5.0 καθαρότητας $>99,999\%$ κατάλληλο για τριχοειδείς στήλες

-Υδρογόνο καθαρότητας $> 99,999\%$

-Συνθετικός αέρας χημικά καθαρός

- Πρότυπα υλικά αναφοράς

- Καθαρές στερόλες και πρότυπο μίγμα στερολών (π.χ Plant sterols mixture, 60-1003 Larodan Fine Chemicals)

-Υλικά αναφοράς ή/και δείγματα ελέγχου (control samples), που αποστέλλονται από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (για εξαγωγή στοιχείων αξιοπιστίας της μεθόδου και για ετήσια αναγνώριση του εργαστηρίου).

-Ουβαόλη(καθαρότητας 95%)

Τα υλικά αναφοράς φυλάσσονται στο ψυγείο (15-Ψ-02).Η ημερομηνία λήξης αναγράφεται πάνω στις συσκευασίες τους.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΣΚΕΥΗ-ΟΡΓΑΝΑ

- Αναλυτικός ζυγός 4 δεκαδικών ψηφίων .

- Σφαιρικές φιάλες με εσμύρισμα των 250 ή 300 mL, εφοδιασμένες με κάθετο ψυκτήρα με εσμυρισμένα άκρα.

- Διαχωριστικές χοάνες των 1000 ή 500 mL.

- Κωνικές φιάλες με εσμύρισμα των 250 ή 300 mL.

- Πλήρης εξοπλισμός για χρωματογραφία λεπτής στιβάδος με γυάλινες πλάκες των 20x20 cm.

- Λυχνία υπεριώδους φωτός, μήκους κύματος 366 ή 254 nm.

- Περιστροφικός εξατμιστής κενού .

- Συστολές-διαστολές κατάλληλες για προσαρμογή των εσμυρισμένων φιαλών στον περιστροφικό εξατμιστή.

- Κωνικές φιάλες με εσμύρισμα των 50 ή 100 mL .

- Χωνιά διηθήσεως διαμέτρου 5 ή 10 cm.
 - Διηθητικό χαρτί ή έτοιμοι πτυχωτοί ηθμοί.
 - Μικροσύριγγα 500 μl με υποδιαίρεσεις των 10 μL.
 - Δοκιμαστικός σωλήνας με εσμύρισμα.
 - Φιάλη N_2 με μανόμετρο και ενσωματωμένο ακροφύσιο. Χρησιμοποιείται, όπου απαιτείται εξάτμιση σε ρεύμα αζώτου.
 - Μικροσύριγγα χωρητικότητας 10μL με υποδιαίρεσεις των 0,2 μL ή μικροσύριγγα χωρητικότητας 5μL με υποδιαίρεσεις των 0,1 μL.
 - Αέριος χρωματογράφος PERKIN ELMER AUTOSYSTEM XL, με κωδικό συσκευής 15 GC 11, με 2 εισαγωγείς split-splitless και on column, 2 ανιχνευτές FID και σύστημα ελέγχου και επεξεργασίας αποτελεσμάτων με H/Y. Χρήση του λογισμικού Totalchrom Workstation version 6.3.1.
- Για την ανάλυση των στερολών η έγχυση δείγματος γίνεται στον εισαγωγέα (1) split/splitless με split τεχνική και χρησιμοποιείται τριχοειδής στήλη με στατική φάση Rtx-5 ή ισοδύναμη, εσωτερικής διαμέτρου 0,32 mm ID, μήκους 30 m και πάχος επίστρωσης 0,25 μm.
- Ποτήρια ζέσεως των 50 ή 100 mL .
 - Αναδευτήρας δοκιμαστικών σωλήνων (vortex).
 - Αυτόματες μικροπιπέτες των 50 , 100 μL ή ρυθμιζόμενου όγκου, με ακροφύσια μιας χρήσεως.
 - Πυριαντήριο με δυνατότητα ρύθμισης θερμοκρασίας.
 - Ξηραντήρας.
 - Σύριγγες μιας χρήσεως των 1000 μL με υποδιαίρεσεις των 10 ή 20 μL.
 - Ογκομετρική φιάλη των 50 mL, κατηγορίας A.
 - Ογκομετρικοί κύλινδροι των 100 mL
 - Υδατόλουτρο

Παρασκευή των ασαπωνοποιήτων συστατικών

Σε σφαιρική φιάλη εισάγονται με μικροσύριγγα διάλυμα α-χολεστανόλης 0,2% (m/v) σε χλωροφόρμιο (εσωτερικό πρότυπο), 500 μL αν πρόκειται για ανάλυση ελαιολάδου και 1500 μL αν πρόκειται για ανάλυση πυρηνελαίου ή σπορελαίου.

Το χλωροφόρμιο εξατμίζεται σε ρεύμα αζώτου μέχρι ξηρού.

Στην περίπτωση ελαίων τα οποία περιέχουν σημαντικές ποσότητες χοληστερόλης (μεγαλύτερο από 0.5% του συνόλου των στερολών), μπορεί να εμφανιστεί κορυφή η οποία έχει τον ίδιο χρόνο κατακράτησης με αυτόν της α-χολεστανόλης. Σε αυτές τις περιπτώσεις, πρέπει να αναλύεται το στερολικό κλάσμα εις διπλούν, με και χωρίς εσωτερικό πρότυπο. Επίσης, όταν ενδιαφέρει μόνον η % σύνθεση στερολών(και όχι οι ολικές στερόλες) δεν χρειάζεται να προστίθεται εσωτερικό πρότυπο.

Ζυγίζονται κατόπιν στη σφαιρική φιάλη $5,0 \pm 0,3$ g δείγματος ελαίου στο ζυγό (5.1) και προστίθενται με κύλινδρο 50 ± 2 mL αιθανολικού διαλύματος υδροξειδίου του καλίου 2N.

Το διάλυμα αναδεύεται, προστίθενται λίγες πέτρες βρασμού και βράζεται σε υδατόλουτρο με κάθετο ψυκτήρα, μέχρι να πραγματοποιηθεί η σαπωνοποίηση (το διάλυμα γίνεται διαυγές) συνολικά για 70 ± 10 min. Έπειτα προστίθενται 50 ± 5 ml απιονισμένου νερού, τα οποία ρίχνονται από το επάνω μέρος του ψυκτήρα, αποσυνδέεται ο ψυκτήρας και ψύχεται η σφαιρική φιάλη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Μεταγγίζεται ποσοτικώς το περιεχόμενο της σφαιρικής φιάλης σε διαχωριστική χοάνη, με τη βοήθεια απιονισμένου ύδατος, χρησιμοποιώντας συνολικά 50 ± 5 mL .

Προστίθενται με κύλινδρο 80 ± 5 mL διαιθυλαιθέρα , ανακινώντας δυνατά και αφήνεται να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός. Διαχωρίζεται η κάτω υδατική φάση, η οποία συλλέγεται σε νέα διαχωριστική χοάνη, ενώ το αιθερικό εκχύλισμα φυλάσσεται στην αρχική χοάνη. Στη συνέχεια η υδατική φάση επανεκχυλίζεται άλλες δύο φορές, με τον ίδιο τρόπο, χρησιμοποιώντας κάθε φορά 60-70 mL διαιθυλαιθέρα.

Συγκεντρώνονται τα αιθερικά εκχυλίσματα στη αρχική διαχωριστική χοάνη και πλένονται με

απιονισμένο νερό (50 mL κάθε φορά) μέχρι ουδέτερης αντίδρασης του ύδατος έκπλυσης. Ο έλεγχος της ουδέτερης αντίδρασης γίνεται με διάλυμα φαινολοφθαλείνης 1% m/v σε αλκοόλη. Οι πρώτες πλύσεις πρέπει να είναι ήπιες για την αποφυγή δημιουργίας γαλακτώματος.

Σημείωση: Τα πιθανά γαλακτώματα μπορούν να καταστραφούν προσθέτοντας σταγόνα-σταγόνα μικρή ποσότητα αιθυλικής αλκοόλης.

Τα αιθερικά εκχυλίσματα ξηραίνονται με προσθήκη άνυδρου θειϊκού νατρίου και διηθούνται μέσα από άνυδρο θειϊκό νάτριο, σε κωνική φιάλη, πλένοντας τη διαχωριστική χοάνη και το φίλτρο αρκετές φορές με μικρές ποσότητες διαιθυλαιθέρα.

Αποστάζεται μέχρι ξηρού ο αιθέρας σε περιστροφικό εξατμιστή, υπό κενό, σε θερμοκρασία μέχρι 40^o C και ολοκληρώνεται η ξήρανση σε ρεύμα αζώτου για 2±1 min.

Ακολουθεί ο διαχωρισμός του στερολικού κλάσματος με TLC.

Διαχωρισμός του στερολικού κλάσματος

Οι πλάκες χρωματογραφίας ενεργοποιούνται στο πυριαντήριο στους 105 ± 5^o C για 70 ± 10 min και στη συνέχεια διατηρούνται στον ξηραντήρα, μέχρι τη στιγμή της χρήσης. Οι ενεργοποιημένες πλάκες χρωματογραφίας πρέπει να χρησιμοποιούνται αυθημερόν.

Στο θάλαμο ανάπτυξης εισάγεται διάλυμα 100 mL κανονικού εξανίου - διαιθυλαιθέρα 65/35 (v/v) και αφήνεται για μια ώρα τουλάχιστον, έτσι ώστε να αποκατασταθεί ισορροπία μεταξύ υγρού και ατμού.

Παρασκευάζεται διάλυμα των ασαπωνοποιήτων σε 1 mL χλωροφόρμιο και ενσταλάζεται τούτο στη χρωματογραφική πλάκα στα 2 cm περίπου από το ένα άκρο με σύριγγα μιας χρήσεως. Ενσταλάζονται συνολικά 0,3 mL του ανωτέρω διαλύματος σε μια συνεχή, λεπτή και ομοιόμορφη γραμμή, ενώ στην ίδια ευθεία ενσταλάζεται και ο μάρτυρας (συνήθως αρκούν 10 σταγόνες).

Η πλάκα τοποθετείται στο θάλαμο ανάπτυξης. Κλείνεται αμέσως ο θάλαμος με το σκέπασμα και αφήνεται μέχρις ότου το μέτωπο του διαλύτη να ανέλθει σε ύψος 1 cm κάτω από το ένα άκρο της πλάκας. Βγάζουμε την πλάκα από το θάλαμο και ο διαλύτης εξατμίζεται σε ρεύμα θερμού αέρα για 2±1 min.

Η πλάκα ψεκάζεται ελαφρά και με ομοιόμορφο τρόπο με το διάλυμα της 2,7-διχλωροφλουορεσκεινης και στεγνώνεται σε ρεύμα θερμού αέρα για 2±1 min. Χρησιμοποιώντας τη λυχνία υπεριώδους φωτός στα 254 nm και με τη βοήθεια του μάρτυρα η λωρίδα των στερολών και της ερυθροδιόλης – ουβαόλης οριοθετείται με ένα μαύρο μολύβι κατά μήκος των άκρων φθορισμού.

Το silica gel που περιέχεται στην οριοθετημένη ζώνη ξύνεται με μια μεταλλική σπάτουλα. Το υλικό που αφαιρείται εισάγεται σε ποτήρι ζέσεως. Προστίθενται 10-20mL θερμού χλωροφορμίου και το μίγμα ανακινείται και διηθείται σε κωνική φιάλη των 100 ml. Κατόπιν το υπόλειμμα ξεπλένεται με διαιθυλαιθέρα [τρεις φορές από 5-10 ml κάθε φορά] και το διήθημα με το στερολικό κλάσμα συγκεντρώνεται στην ανωτέρω κωνική φιάλη.

Ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστή, υπό κενό και σε θερμοκρασία μέχρι 40^o C . Το στερολικό κλάσμα μεταφέρεται σε προζυγισμένο δοκιμαστικό σωλήνα με διαδοχικές μεταγγίσεις χρησιμοποιώντας διαιθυλαιθέρα συνολικά μέχρι 3 mL. Το διάλυμα εξατμίζεται μέχρι ξηρού σε ρεύμα αζώτου. Προστίθενται μερικές σταγόνες ακετόνης και ξηραίνεται εκ νέου σε ρεύμα αζώτου .

Ο σωλήνας ζυγίζεται και το περιεχόμενο υπόλειμμα μέσα στο σωλήνα αποτελείται από το κλάσμα των στερολών και ερυθροδιόλης – ουβαόλης.

Παρασκευή των τριμεθυλοσιλυλαιθέρων.

Στο σωλήνα που περιέχει το στερολικό κλάσμα προστίθεται με σύριγγα ή αυτόματη πιπέττα το αντιδραστήριο σιλανοποίησης αποτελούμενο από μείγμα πυριδίνης-εξαμεθυλοδισιλαζανίου-τριμεθυλοχλωροσιλανίου 9/3/1 (v/v/v) σε αναλογία 50 μL ανά 2 mg στερολών, αποφεύγοντας κάθε απορρόφηση υγρασίας.

Κλείνεται ο σωλήνας και ανακινείται σε αναδευτήρα δοκιμαστικών σωλήνων (5.18) μέχρι την πλήρη διάλυση των στερολών. Αφήνεται να ηρεμήσει για 10 - 20 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το δείγμα είναι έτοιμο για αεριοχρωματογραφική ανάλυση.

Αεριοχρωματογραφική ανάλυση στερολών

Συνθήκες αεριοχρωματογραφίας και εκτέλεση της ανάλυσης

Θερμοκρασίες

- Πρόγραμμα θερμοκρασίας κλιβάνου : 265 °C παραμονή για 50 min
- Θερμοκρασία εισόδου : 285 °C
- Θερμοκρασία ανιχνευτή (FID) : 295 °C

Ροές αερίων

Στον πάγκο, όπισθεν του οργάνου, τα μανόμετρα ένδειξης πίεσης των γραμμών αερίου πρέπει να έχουν τις κάτωθι τιμές : Ήλιο , ένδειξη πίεσης P=4 bar, Υδρογόνο, ένδειξη πίεσης P=4 bar, Αέρας, ένδειξη πίεσης P=4 bar

Στον αεριοχρωματογράφο ρυθμίζονται :

- Η πίεση ηλίου (He) στο σύστημα εισαγωγής δείγματος (injector) στα 13,5 psi
- Στη γραμμή H₂ η ροή στην έξοδο FID 35-45 mL/min
- Στη γραμμή Air η ροή στην έξοδο FID 350-450 mL/min
- Το split flow από 30-60 mL/min.

Με τη σύριγγα λαμβάνεται από το διάλυμα των τριμεθυλοσιλυλαιθέρων 0,5 - 1 μL δείγματος και εγχύεται στον εισαγωγέα 1 (injector 1) του αεριοχρωματογράφου. Η ανάλυση πρέπει να γίνει όσο το δυνατόν ταχύτερα. Εάν η ανάλυση δεν πραγματοποιηθεί αυθημερόν, το διάλυμα τριμεθυλοσιλυλαιθέρων φυλάσσεται καλά κλεισμένο στον καταψύκτη μέχρι 5 ημέρες.

Από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή (H/Y) μέσω του λογισμικού Totalchrom Workstation version γίνεται η επεξεργασία των δεδομένων, η δε ολοκλήρωση των κορυφών αρχίζει από το 15 min, αφού δηλαδή έχει βγει η κορυφή του διαλύτη. Η μέθοδος επεξεργασίας που χρησιμοποιείται στον H/Y είναι η STEROLS method, τα δεδομένα της οποίας καταχωρούνται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α'.

Η πραγματοποίηση της μεθόδου δεν απαιτεί ειδικές περιβαλλοντικές συνθήκες.

Παρεμποδίσεις :

(α) Μη καλός διαχωρισμός του στερολικού κλάσματος στη χρωματογραφική πλάκα με αποτέλεσμα οι γειτονικές στιβάδες να αλληλοδιαχέονται και να μην είναι διακριτή η οριοθέτηση της ζώνης των στερολών.

(β) Μικρή συλλεχθείσα συνολική ποσότητα στερολών (< 1 mg) κυρίως λόγω απωλειών σε όλα τα στάδια της διαδικασίας.

(γ) Πλημμελή σιλανοποίηση, οπότε κορυφές από ασιλυλιώτα συστατικά εμφανίζονται στο χρωματογράφημα,

(δ) Καταστροφή των τριμεθυλοσιλυλαιθέρων από απορρόφηση υγρασίας

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις επιβάλλεται επανάληψη της διαδικασίας και τυχόν αποτελέσματα δεν λαμβάνονται υπόψη.

ε) Αν κατά τη διάρκεια αεριοχρωματογραφικής ανάλυσης, εμφανίζονται κορυφές που δεν ταυτοποιούνται μεταξύ αβεναστερόλης και ερυθροδιόλης (ενδεικτικοί σχετικοί χρόνοι κατακράτησης 1,19-1,36) τότε το ολικό εμβαδόν τους συγκρίνεται με το ολικό εμβαδόν των

στερολών. Αν είναι μεγαλύτερο από 1%, τότε η αναλυτική διαδικασία επαναλαμβάνεται από το στάδιο της TLC.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ - ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Ταυτοποίηση των κορυφών

Η αναγνώριση των διαφόρων στερολών,ερυθροδιόλης και ουβαόλης γίνεται επί τη βάσει της σύγκρισης των χρόνων κατακράτησης των κορυφών του δείγματος προς εκείνους των υλικών αναφοράς, τα οποία αναλύονται με τις ίδιες συνθήκες. Εναλλακτικά αναγνώριση των κορυφών γίνεται από τους σχετικούς χρόνους κατακράτησης των στερολών ως προς τη β-σιτοστερόλη συγκριτικά πάντα με το σχετικό Πίνακα Ι (σχετικών χρόνων κατακράτησης στερολών) που δίδεται στον Καν ΕΟΚ 2568/91, Παράρτημα V και τον Πίνακα ΙΙ(στοιχείων που εξήχθησαν από την επαλήθευση της μεθόδου).

Ποσοτικός προσδιορισμός

Στο χρωματογράφημα λαμβάνονται υπόψη μόνο οι κορυφές των στερολών του Πίνακα Ι. Άλλες κορυφές δεν λαμβάνονται υπόψη.

Ο Η/Υ δίνει απ' ευθείας το % ποσοστό των συστατικών του δείγματος, απομονώνονται όμως μόνο οι επιφάνειες κορυφών στερολών και ερυθροδιόλης-ουβαόλης. Εάν επιθυμούμε επανεπεξεργασία χρωματογραφήματος, το επιλέγουμε στον Η/Υ από το Results, στη βασική οθόνη του λογισμικού Totalchrom Workstation version 6.3.1.Navigator και κατόπιν κάνουμε την επεξεργασία από το Process. (Σε περίπτωση μη καλού διαχωρισμού δύο κορυφών χρησιμοποιείται η λειτουργία Process/ Baseline events/ Start new peak now (S) , ενώ αν απαιτείται μετακίνηση των άκρων μιας κορυφής χρησιμοποιούνται οι λειτουργίες Process/ Manual Integration).

Ο συντελεστής απόκρισης των υπό εξέταση στερολών ως προς την α-χολεστανόλη ορίζεται ίσος με 1.

Με βάση το εσωτερικό πρότυπο (α-χολεστανόλη) υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις εκάστης στερόλης, καθώς και το σύνολο των στερολών σε mg/kg ελαίου. Η συγκέντρωση κάθε στερόλης ξεχωριστά υπολογίζεται από τον τύπο :

$$\text{Στερόλη X} =$$

όπου :

A_x : το εμβαδόν της κορυφής της στερόλης X

A_s : το εμβαδόν της κορυφής της α-χολεστανόλης

m_s : βάρος της α-χολεστανόλης που προστέθηκε, σε mg

m : βάρος του δείγματος ελαίου που λήφθηκε για τον προσδιορισμό σε g

Το σύνολο των στερολών (σε mg/kg ελαίου) υπολογίζεται από το άθροισμα των συγκεντρώσεων των επιμέρους στερολών. Το αποτέλεσμα εκφράζεται χωρίς δεκαδικά ψηφία.

Το % ποσοστό κάθε στερόλης βρίσκεται διαιρώντας την επιφάνεια της κορυφής, που αντιστοιχεί σε αυτήν, με τη συνολική επιφάνεια όλων των στερολών

$$\% \text{ στερόλης X} =$$

όπου :

A_x : το εμβαδόν της κορυφής της στερόλης X

ΣA : το άθροισμα των εμβαδών όλων των κορυφών στερολών

Επίσης η % συγκέντρωση της ερυθροδιόλης + ουβαόλης υπολογίζεται από τον τύπο: % Ερυθροδιόλη + ουβαόλη =

όπου :

A1 : το εμβαδόν της κορυφής της ερυθροδιόλης

A2 : το εμβαδόν της κορυφής της ουβαόλης

ΣΑ : το άθροισμα των εμβαδών όλων των κορυφών στερολών

Τα αποτελέσματα , όπως αναγράφονται στην έκθεση εξέτασης , εκφράζονται με ένα δεκαδικό ψηφίο.

Το επί τοις % ποσοστό της «ολικής» β-σιτοστερόλης υπολογίζεται από το άθροισμα των % ποσοστών των στερολών : Δ5,23-στιγμασταδιενόλης + χλεροστερόλης + β-σιτοστερόλης + σιτοστανόλης + Δ5-αβεναστερόλης + Δ5,24-στιγμασταδιενόλης.

Για τη στρογγυλοποίηση των ψηφίων ακολουθείται ο κανόνας :

Το τελευταίο ψηφίο στρογγυλεύεται προς τα πάνω εάν το επόμενο ψηφίο είναι μεγαλύτερο του 4.

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι : Σχετικοί χρόνοι κατακράτησης των στερολών ως προς τη β-σιτοστερόλη [απο τον Κανονισμό(ΕΟΚ) 2568/91 Παράρτημα V]

Κορυφή	Ταυτοποίηση
χοληστερόλη	Δ5-χολεστεν-3β-όλη
χολεστανόλη	5α-χολεσταν-3β-όλη
βρασικαστερόλη	[24S] 24-μεθυλ-Δ5,22 -χολεσταδιεν-3β-όλη
24-μεθυλενοχοληστερόλη	24-μεθυλενο, Δ5,24-χολεσταδιεν-3β-όλη
καμπεστερόλη	[24R] -24-μεθυλο-Δ5-χολεστεν-3β-όλη
καμπεστανόλη	[24]24-μεθυλ-χολεσταν-3β-όλη
στιγμαστερόλη	[24S]-24-αιθυλ-Δ5,22-χολεσταδιεν-3β-όλη
Δ7-καμπεστερόλη	[24R]-24μεθυλ-Δ7-χολεστεν-3β-όλη
Δ5,23-στιγμασταδιενόλη	[24R,S]-24-αιθυλ-Δ5,23-χολεσταδιεν-3β-όλη
χλεροστερόλη	[24S]-24-αιθυλ-Δ5,25-χολεσταδιεν-3β-όλη
β-σιτοστερόλη	[24R]-24-αιθυλ-Δ5- χολεσταν-3β-όλη
Σιτοστανόλη	24-αιθυλ-χολεσταν-3β-όλη
Δ5-αβεναστερόλη	[24Z]-24-αιθυλιδεν-Δ5-χολεσταν-3β-όλη
Δ5,24-στιγμασταδιενόλη	[24R,S]-24-αιθυλ-Δ5,24-χολεσταδιεν-3β-όλη
Δ7-στιγμαστενόλη	[24R,S]-24-αιθυλ-Δ7,24-χολεσταδιεν-3β-όλη
αβεναστερόλη	[24Z]-24-αιθυλιδεν-Δ7-χολεστεν-3β-όλη

ΠΙΝΑΚΑΣ II

		S	r	RSDr%
ΧΟΛΗΣΤΕΡΟΛΗ	0,65	0,003	0,009	0,486
ΧΟΛΗΣΤΑΝΟΛΗ	0,67	0,004	0,012	0,631
ΒΡΑΣΣΙΚΑΣΤΕΡΟΛΗ	0,72	0,004	0,012	0,587
24-ΜΕΘΥΛΕΝΙΟ ΧΟΛΗΣΤΕΡΟΛΗ	0,81	0,004	0,012	0,546
ΚΑΜΠΕΣΤΕΡΟΛΗ	0,82	0,003	0,009	0,386
ΚΑΜΠΕΣΤΑΝΟΛΗ	0,83	0,005	0,014	0,580
ΣΤΙΓΜΑΣΤΕΡΟΛΗ	0,87	0,005	0,014	0,553
Δ-7 ΚΑΜΠΕΣΤΕΡΟΛΗ	0,93	0,005	0,014	0,540
Δ5,23ΣΤΙΓΜΑΣΤΑΔΙΕΝΟΛΗ	0,95	0,005	0,014	0,510
ΧΛΕΡΟΣΤΕΡΟΛΗ	0,96	0,006	0,016	0,592
Β-ΣΙΤΟΣΤΕΡΟΛΗ	1,00	0,000	0,000	0,000
ΣΙΤΟΣΤΑΝΟΛΗ	1,01	0,004	0,012	0,417
Δ-5 ΑΒΕΝΑΣΤΕΡΟΛΗ	1,03	0,000	0,000	0,000
Δ5,24ΣΤΙΓΜΑΣΤΑΔΙΕΝΟΛΗ	1,09	0,007	0,020	0,652
Δ-7 ΣΤΙΓΜΑΣΤΕΝΟΛΗ	1,12	0,005	0,014	0,430
ΑΒΕΝΑΣΤΕΡΟΛΗ	1,17	0,005	0,014	0,429
ΕΡΥΘΡΟΔΙΟΛΗ	1,40	0,006	0,016	0,406
ΟΥΒΑΟΛΗ	1,51	0,007	0,020	0,468

Επικύρωση-βαθμονόμηση-καταλληλότητα συστήματος

Χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο μίγμα – Plant Sterols Mixture (4.2.2.1) το οποίο περιέχει βρασσικαστερόλη, καμπεστερόλη, στιγμαστερόλη, β-σιτοστερόλη και με επανειλημμένες αναλύσεις σύμφωνα με τις συνθήκες λειτουργίας της μεθόδου(περιγράφηκαν στην § 7.4) ελέγχθηκαν:

- (α) η επαναληψιμότητα των σχετικών χρόνων κατακράτησης
- (β) το όριο ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της βρασσικαστερόλης και
- (γ) η ασυμμετρία, οι θεωρητικές πλάκες και ο παράγοντας κανονικότητας κορυφής με βάση την κορυφή της στιγμαστερόλης.

ΠΙΝΑΚΑΣ III : Επικύρωση - βαθμονόμηση – καταλληλότητα συστήματος

Χρήση προτύπου Plant Sterols Mixture

Περιέχει βρασσικαστερόλη, καμπεστερόλη, στιγμαστερόλη, β-σιτοστερόλη

Στερόλη Προτύπου	Σχετικός Χρόνος Κατακράτησης (RRT)	S	RSD %
Βρασσικαστερόλη	0,724	0,0006	0,09
Καμπεστερόλη	0,825	0,0007	0,09
Στιγμαστερόλη	0,880	0,0008	0,09

β-Σιτοστερόλη	1,000	-	-

Στερόλη	Παράμετρος Ελέγχου	Μέση τιμή
Βρασσικαστερόλη	Όριο Ανίχνευσης %	0,01
Βρασσικαστερόλη	Όριο Ποσοτικο-ποίησης %	0,03
Στιγμαστερόλη	Παράγοντας Ασυμμετρίας	0,99
Στιγμαστερόλη	Θεωρητικές Πλάκες	83.900
Στιγμαστερόλη	Παράγοντας Κανονικότητας	0,97

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Παράμετροι Προσδιορισμού	Αριθμός Δείγματος				
	A	B	Γ	Δ	E
ΟΞΥΤΗΤΑ (% συγκέντρωση ελαιικού οξέος)	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5
K270	0,18	0,13	0,19	0,16	0,18
K232	2,98	2,68	5,63	4,7	2,94

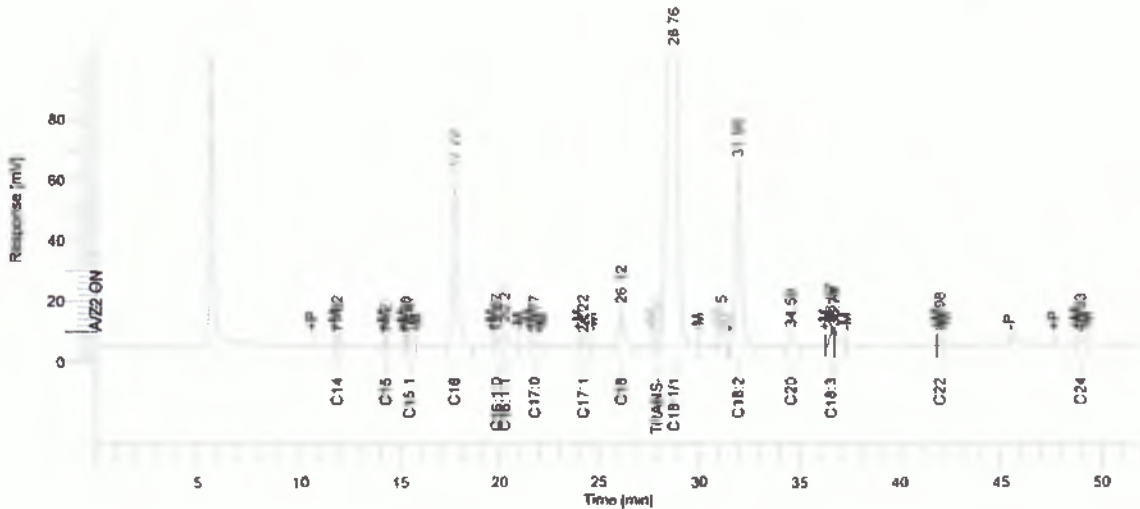
% Περιεκτικότητα Μεθυλεστέρων Λιπαρών Οξέων	Αριθμός Δείγματος				
	A	B	Γ	Δ	E
C14 (Μυριστικός)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
C15	0	0	0	0	0
C15:1	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
C16 (Παλμιτικός)	10,81	13,69	15,62	11,93	10,76
C16:1 (Παλμιτελαιικός)	0,93	1,71	1,92	0,88	0,96
C17 (Δεκαεπτανικός)	0,04	0,03	0,03	0,05	0,04
C17:1 (Δεκαεπτενικός)	0,06	0,07	0,06	0,07	0,06
C18 (Δεκαεπτενικός)	2,18	2,04	1,83	2,42	2,21
C18:1 (Ελαιικός)	72,7	66,91	62,65	69,32	72,71
C18:2 (Λινελαιικός)	11,53	13,89	16,39	13,74	11,51
C18:3 (Λινολενικός)	0,65	0,72	0,65	0,56	0,66
C20 (Αραχιδικός)	0,4	0,35	0,31	0,41	0,4
C20:1 (Εικοσενικός)	0,51	0,41	0,35	0,43	0,5
C22 (Βεχενικός)	0,12	0,1	0,1	0,13	0,13
C24 (Λιγνοκηρικός)	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05
Σύνολο trans-ισομερών ελαιικού οξέος	0,01	0,01	0,01	0	0
Σύνολο trans ισομερών λινελαιικού οξέος και trans ισομερών λινολενικού οξέος	0,02	0,12	0,02	0,01	0,01
ECN THEOR.	0,62	0,94	1,18	0,73	0,63
ECN 42(HPLC)	0,79	1,22	0,97	0,92	0,73
ΔECN	0,17	0,28	-0,21	0,2	0,1
Κορεσμένα/Ακόρεστα λιπαρά οξέα	13,57/ 86,83	16,24/ 83,64	17,92/ 81,93	14,96/ 84,93	13,56/ 86,34

% Περιεκτικότητα Στερολών	Αριθμός Δείγματος				
	A	B	Γ	Δ	E
Χοληστερόλη	0,16	1,15	0,21	0,23	0,26
Βρασσικαστερόλη	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
24-μεθυλενο-χοληστερόλη	0,12	0,06	0,07	0,07	0,12
Καμπεστερόλη	2,92	2,7	2,59	2,58	2,81
Καμπεστανόλη	0,06	0,02	0,01	0,02	0,06
Στιγμαστερόλη	1,26	0,97	1,13	0,32	1,2
Δ7-Καμπεστερόλη	0,17	0,18	0,21	0,11	0,1
Δ5,23-Στιγμασταδιενόλη	0,18	0,05	0,07	0,03	0,16
Χλεροστερόλη	1,82	1,79	1,44	0,99	0,92
Β-Σιτοστερόλη	91,23	89,27	88,87	86,21	88,89
Σιτοστανόλη	0,46	0,33	0,18	0,06	0,32
Δ5-Αβεναστερόλη	0,73	2,7	4,36	8,18	4,28
Δ5,24-Στιγμασταδιενόλη	0,52	0,32	0,35	0,71	0,42
Δ7-Στιγμαστενόλη	0,24	0,25	0,21	0,35	0,23
Αβεναστερόλη	0,12	0,23	0,3	0,13	0,22
Ολικές Στερόλες (mg/Kg)	1597,48	1941,16	1825,4	2538,46	1732,26

ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΜΑΤΑ

Software Version : 6.3.1.0504 Date : 11/18/2011 3:47:02 PM
 Operator : SVC Sample Name :
 Sample Number : 6699 Study : A
 AutoSampler : BUILT-IN Rack/Vial : 0/31
 Instrument Name : GC XL1 Channel : A
 Instrument Serial # : None A/D mV Range : 1000
 Delay Time : 0.00 min End Time : 53.50 min
 Sampling Rate : 6.2500 pts/s
 Sample Volume : 1.000000 uL Area Reject : 0.000000
 Sample Amount : 1.0000 Dilution Factor : 1.00
 Data Acquisition Time : 11/2/2011 11:46:18 AM Cycle : 1

Raw Data File : C:\TC4\DATA\gkp_A.raw
 Result File : C:\TC4\DATA\gkp_A.rst [Editing in Progress]
 Inst Method : c:\tc4\fname2210 from C:\TC4\DATA\gkp_A.raw
 Proc Method : c:\tc4\fname2210 from C:\TC4\DATA\gkp_A.rst [Editing in Progress]
 Calib Method : c:\tc4\fname2210 from C:\TC4\DATA\gkp_A.rst [Editing in Progress]
 Report Format File: c:\tc4\fname2210_test.rpt
 Sequence File : C:\TC4\fname-20111101.seq



Fatty Acid Analysis

Peak #	Component Name	Time [min]	Rel. RT	Height [μV]	Area [μV-s]	Area [%]
1	C14	11.824	0.38	100	775.0	0.009
2	C15	14.272	0.46	32	270.4	0.003
3	tr C15:1	15.299	0.49	29	214.6	0.002
4	C15:1	15.472	0.50	68	882.8	0.010
5	C16	17.724	0.57	54472	932760.7	10.806
6	C16:1:0	19.868	0.64	752	10869.0	0.126
7	C16:1:1	20.268	0.65	3780	69678.0	0.807
8	C17:0	21.773	0.70	202	3068.7	0.036
9	C17:1	24.219	0.78	322	5384.6	0.062
10	C18	26.123	0.84	9876	187835.8	2.176
11	trans-C18:1	27.905	0.90	46	516.1	0.006

Handwritten notes:
 C15:1
 C16:1:1
 C17:0, 933
 <math>< 1.00\%</math>

Peak #	Component Name	Time [min]	Rel. RT	Height [μV]	Area [μV·s]	Area [%]
12	C18:1/1	28.757	0.92	243338	6275027.5	72.697
13	C18:2	31.152	1.00	86	1368.9	0.016
14	C18:2	31.963	1.03	58070	993647.2	11.512
15	C20	34.590	1.11	2095	34103.1	0.395
16	C18:3	36.574	1.17	4116	56344.3	0.653
17	C20:1	36.737	1.18	2469	5008.2	0.058
18	C20:1	36.769	1.18	2505	39229.0	0.454
19	C22	41.982	1.35	967	10130.7	0.117
20	C24	48.934	1.57	343	4646.4	0.054
				383669	8631760.9	

C18:1 = 72,697
C18:2 = 11,528
C20:1 = 0,4

ap 0,4

ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα που είχαμε από αυτή την έρευνα μας οδηγούν στα παρακάτω :

1. Η περιοχή που χωροθετείται στο πείραμα είναι η περιοχή της Τιθορέας του νομού Φθιώτιδας και πιο συγκεκριμένα οι περιοχές από όπου ελήφθησαν τα δείγματα είναι η Παναγίτσα, το Μοδί Μπουρνιάς, Κάτω Τιθορέα, Καρμίρης Κάτω Τιθορέα και Βελίτσα. Το ελαιόλαδο αποτελείται από τις ποικιλίες 70% μεγάρων και μανάκι. Οι κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν είναι υψηλό ποσοστό υγρασίας και συχνές βροχοπτώσεις, το υψόμετρο κυμαίνεται στα 500 μέτρα, η περιοχή της Τιθορέας γεινιάζει στον Παρνασσό.
Γενικά το δέντρο της ελιάς θέλει ήπιο, ζεστό κλίμα, χωρίς πολλές και απότομες αλλαγές. Στο ύψος από την θάλασσα που αντέχει η ελιά, κυμαίνεται από τόπο σε τόπο. Όπου το μέρος είναι βορεινό, ψυχρό, ανεμόπληκτο, η ελιά δεν ευδοκίμει πάνω από τα 200-300 μέτρα. Σε αντίθεση, όπου το μέρος είναι ανατολικό, ζεστό και προφυλασσόμενο από τους ανέμους, η καλλιέργεια φτάνει ως τα 600-700 μέτρα. Το κλίμα όπως προαναφέρθηκε περιορίζει την καλλιέργεια της ελιάς, δεν συμβαίνει όμως το ίδιο με την ποιότητα του εδάφους. Η ελιά ευδοκίμει στους κήπους, στα χωράφια, στις γάνιμες πεδιάδες και στις πλαγιές, σε ποτιστικές και σε ξηρές εκτάσεις, ακόμα και σε πετρώδη εδάφη που είναι δύσκολο ή και αδύνατον να αναπτυχθούν άλλα καρποφόρα δέντρα. Μόνο σε βαλτώδη εδάφη δεν καλλιεργείται η ελιά.
2. Τα δείγματα υπέστησαν αλλοίωση από παρατεταμένη αποθήκευση πριν την ανάλυση. Αυτό αποδεικνύεται από τις υψηλές τιμές των απορροφήσεων στο υπεριώδες. Το δείγμα (Γ) Καρμίρης κ.Τιθορέα παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές τόσο στο K270 όσο και στο K232, γεγονός το οποίο αποδεικνύει ότι έχουν σχηματιστεί πρωτογενή και δευτερογενή προϊόντα οξειδωσης.
3. Οι τιμές των εστέρων των λιπαρών οξέων αποδεικνύουν ότι τα ελαιόλαδα έχουν προφίλ εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου, εκτός από το δείγμα (B) Μπουρνιάς κ.Τιθορέα το οποίο λόγω της υψηλής τιμής του αθροίσματος των ισομερών trans του λινελαϊκού και λινολενικού οξέος φαίνεται να ανήκει στην κατηγορία του σύνθετου ελαιολάδου. Οι υψηλές τιμές των trans ισομερών υποβιβάζουν την ποιότητα του ελαιολάδου.
4. Η παράμετρος ΔECN, η οποία αποτελεί κριτήριο νοθείας εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου με σπορέλαιο, κατατάσσει το δείγμα (B) ελαιολάδου στην κατηγορία του παρθένου λόγω και της υψηλής περιεκτικότητάς του σε λινολενικό οξύ, το οποίο επηρεάζει τον υπολογισμό του ECN(θεωρητικού). Όλα τα άλλα ελαιόλαδα κατατάσσονται στην κατηγορία του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου.
5. Το ελαιόλαδο περιέχει κυρίως μονοακόρεστα λιπαρά οξέα, ενώ τα ζωικά λίπη περιέχουν κυρίως κορεσμένα λιπαρά οξέα. Όλα τα δείγματα έχουν υψηλό ποσοστό ακόρεστων λιπαρών οξέων, ενώ το δείγμα (Γ) είναι αυτό που περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό σε κορεσμένα λιπαρά σε σχέση με τα ακόρεστα. Το ελαϊκό οξύ, βασικό συστατικό του ελαιολάδου, αποτελεί μονοακόρεστο λιπαρό οξύ, ενώ τα υπόλοιπα λιπαρά οξέα του ελαιολάδου είναι ελάχιστα κορεσμένα και κάποια πολύ βασικά πολυακόρεστα, όπως το λινολενικό.
6. Όσον αφορά την % περιεκτικότητα σε στερόλες, όλα τα δείγματα κατατάσσονται στην κατηγορία του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου, εκτός από το (B) στο οποίο η περιεκτικότητα σε χοληστερόλη είναι υψηλή (1,15% με όριο 0,5 %). Το γεγονός αυτό οφείλεται σε επιμόλυνση του δείγματος. Η β-σιτοστερόλη, η οποία αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό του στερολικού κλάσματος, είναι υψηλή σε όλα τα δείγματα. Είναι επιστημονικά αποδεκτό ότι η β-σιτοστερόλη εμποδίζει την απορρόφηση της χοληστερόλης από τον ανθρώπινο οργανισμό.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από χημικής άποψης τα αναλυτικά αποτελέσματα δείχνουν ότι τα ελαιόλαδα που εξετάστηκαν έχουν ένα σχετικά καλό προφίλ, το οποίο κινείται στα όρια του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου. Θα πρέπει να εξεταστούν τα δείγματα αφού έχει διασφαλιστεί ο σωστός τρόπος αποθήκευσής τους, ενώ παράλληλα θα πρέπει να εξεταστεί η **επαναληψιμότητα** (*precision*) μιας σειράς μετρήσεων ώστε να αποδειχθεί η συμφωνία των αποτελεσμάτων μεταξύ τους. Ως μέτρο της επαναληψιμότητας μιας σειράς αναλυτικών μετρήσεων χρησιμοποιούνται κυρίως η **μέση απόκλιση**, η **τυπική απόκλιση** και το **εύρος**. Η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα αποτελούν το μέτρο της αξιοπιστίας ενός αναλυτικού αποτελέσματος και γενικότερα μιας αναλυτικής μεθόδου. Καλή επαναληψιμότητα δεν συνεπάγεται αναγκαστικά και καλή ακρίβεια, αφού είναι δυνατό να υπεισέρχεται στις μετρήσεις κάποιο καθορισμένο σφάλμα, το οποίο μπορεί να επιδρά σε όλες τις μετρήσεις με τον ίδιο τρόπο, χωρίς όμως να αλλοιώνει την επαναληψιμότητά τους. Κακή επαναληψιμότητα συνήθως συνεπάγεται και κακή ακρίβεια. Η κακή ακρίβεια στην περίπτωση αυτή μπορεί να βελτιωθεί με εκτέλεση μεγάλου αριθμού μετρήσεων, υπό την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχει καθορισμένο σφάλμα. Απαιτείται, λοιπόν, περαιτέρω διερεύνηση και υπολογισμός επαναληψιμότητας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ

Γ.ΜΠΑΛΑΤΣΟΥΡΑ ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ 1997

Χατζιωάννου, Θ.Π, Κουμπάρης, Μ.Α., Ενόργανη Ανάλυση, Αθήνα 2003.

Ενόργανη Χημική Ανάλυση, Ι. Παπαδογιάννης, Β. Σαμανίδου, Θεσσαλονίκη (2000)
Ποσοτική Χημική Ανάλυση, Ι.Α Στράτης, Α.Ν Βουλγαρόπουλος, Ι.Α. Ζαχαριάδης, Θεσσαλονίκη
1999

Παπαδογιάννης, ΙΝ., Σαμανίδου, Β.Φ., Ενόργανη Χημική Ανάλυση, Θεσσαλονίκη 2001.
Χατζιωάννου, Θ.Π, Κουμπάρης, Μ.Α., Ενόργανη Ανάλυση, Αθήνα 2003.
Αργυρόπουλος, Ν., Βαρέλλα, κ.α. Σημειώσεις Πειραματικής Οργανικής Χημείας – Α', Α.Π.Θ.,
1997

Αργυρόπουλος, Ν., Βαρέλλα, κ.α. Σημειώσεις Πειραματικής Οργανικής Χημείας – Α', Α.Π.Θ.,
1997.

Ποσοτική Χημική Ανάλυση, Ι.Α Στράτης, Α.Ν Βουλγαρόπουλος, Ι.Α. Ζαχαριάδης, Θεσσαλονίκη
1999

ΔΙΑΔΥΚΤΙΑΚΗ

Determination of Trigonelline in Seeds and

Vegetable Oils by Capillary Electrophoresis as a Novel Marker for the

Detection of Adulterations in Olive Oils. J. Agric. Food Chem. 2010, 58, 7489–7496

Agrodigital.com – 08.03.2011

tithoreonelaion.com

<http://www.tzavarasoil.gr/node5>

www.oliveoil.gr

<http://www.elies-ladikalamatiano.gr/olive/varieties-of-olives/poikilisteseliaselaioparagoges.html>

<http://www.infoil.gr/el/quality-criteria-olive/2011-04-08-09-12-08/129?tmpl=component>

http://www.efet.gr/images/efet_res/docs/nutrition/Hmerida/11_Andrikopoulos_Olive_Oil_Antioxidants.pdf

<http://www.elies-ladikalamatiano.gr/olive/popkaipgetouladioukaiteselias/ieinaitaproiontapopepge.html>

<http://www.agronews.gr/agora/eborcumata/arthro/60104/>

<http://tgiorgos.blogspot.gr/2008/05/m.html>

<http://www.eleftheriaonline.gr/stiles-sxolia/kalimera-perifereia/item/21179-anagaia-oso-pote-i-leitoyrgia-toy-ergastiriou-elaioladoy>

<http://www.e-geoponoi.gr/2010-01-30-20-21-46/3487-2011-03-18-16-09-36.html>

<http://www.e-geoponoi.gr/2010-01-30-20-21-46/3487-2011-03-18-16-09-36.html>

<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A7%CF%81%CF%89%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%BF%CE%B3%CF%81%CE%B1%CF%86%CE%AF%CE%B1>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Μέθοδος προσδιορισμού οξύτητας του ελαιολάδου

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β΄

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

1. Κανονισμός ΕΟΚ 2568/91, Παράρτημα ΙΙ (Εφημερίδα Ε.Κ. L248/91, σελ. 6, 7).
2. EN ISO 661:2003. Animal and vegetable fats and oils – Preparation of test samples
3. ISO 660:2009. Animal and vegetable fats and oils – Determination of acid value and acidity.
4. Κωδ. Τροφίμων, ΜΕΡΟΣ Β΄, Η.2, Θ.22.
- 5.

Μέθοδος φασματοφωτομετρίας

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α΄

ΠΙΝΑΚΕΣ 2, 3

Δεδομένα αποθηκευμένων προγραμμάτων 1, 10 στο test menu φασματοφωτομέτρου

Πρόγραμμα 10	
WL SCAN/SCAN-K	
DATA MODE	
START WL (nm)	
STOP WL (nm)	
UP SCALE	
LO SCALE	
SCAN SPEED (nm/min)	
INIT DELAY (sec)	
NUM CYCLES	
CYCLE TIME (sec)	
DISPLAY FORMAT	
BASELINE	
RESPONSE	
LAMP CHANGE WL (nm)	
VIS LAMP	
UV LAMP	
GRAPH PRINT	
TEXT PRINT	
LIST INTERVAL (nm)	

Πρόγραμμα 1	
WL SCAN/SCAN-K	
DATA MODE	

START WL (nm)
STOP WL (nm)
UP SCALE
LO SCALE
SCAN SPEED (nm/min)
INIT DELAY (sec)
NUM CYCLES
CYCLE TIME (sec)
DISPLAY FORMAT
BASELINE
RESPONSE
LAMP CHANGE WL (nm)
VIS LAMP
UV LAMP
GRAPH PRINT
TEXT PRINT
LIST INTERVAL (nm)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β΄

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

1. Κανονισμός ΕΟΚ 2568/91, Παράρτημα ΙΧ (Εφημερίδα Ε.Κ. L248/91, σελ. 33-35)
2. ISO 661
3. Μέθοδος Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου COI/T.20/Doc.no.19/Rev.1 με στοιχεία επικύρωσης.
(Τα ανωτέρω βρίσκονται στο αρχείο APX ΜΕΘ 15 01 01)

Υπολογισμός θεωρητικού ECN42

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β΄

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

- Κανονισμός ΕΟΚ 2568/91 Παράρτημα ΧΑ - Κανονισμός ΕΟΚ 1429/92
- Κανονισμός ΕΟΚ 2568/91 Παράρτημα ΧΒ- Κανονισμός ΕΚ 796/2002 Κανονισμός ΕΟΚ 72/77
- Μέθοδος Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου COI/T.20/Doc.no.17/Rev.1 με στοιχεία επικύρωσης για τα trans C18:1,C18:2+C18 :3

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΔΕCN42

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β΄

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

- Κανονισμός ΕΟΚ 2568/91, Παράρτημα XVIII_KAN ΕΚ 2472/97 (Εφημερίδα Ε.Κ. L341/97).
- EN ISO 661
3. Επίσημη μέθοδος ανάλυσης του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου (COI/T.20/Doc.no.20/Rev 1/2001) με στοιχεία επικύρωσης.
(Βλ. αρχείο APX ΜΕΘ 15 01 01).
 4. Borwin User's Guide Version 1.20 Vol.1

Αεριοχρωματογραφική ανάλυση στερολών

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β*

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

- Κανονισμός ΕΟΚ 2568/91, Παράρτημα V,VI (Εφημερίδα Ε.Κ. L248/91, σελ. 15-24 και L22/93 σελ.61,66)
- EN ISO 661
- Μέθοδος Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου COI/T.20/Doc.no.18/Rev 1/2001 με στοιχεία επικύρωσης.
Τα ανωτέρω βρίσκονται στο APX MEΘ 150101.
- Turbochrom Professional, User's Guide Vol I,II και Tutorial_v6.3_N5156021b και Workstation_User's_Guide_vol1_N5156023b και Workstation-User's_Guide_vol2_N5156024b