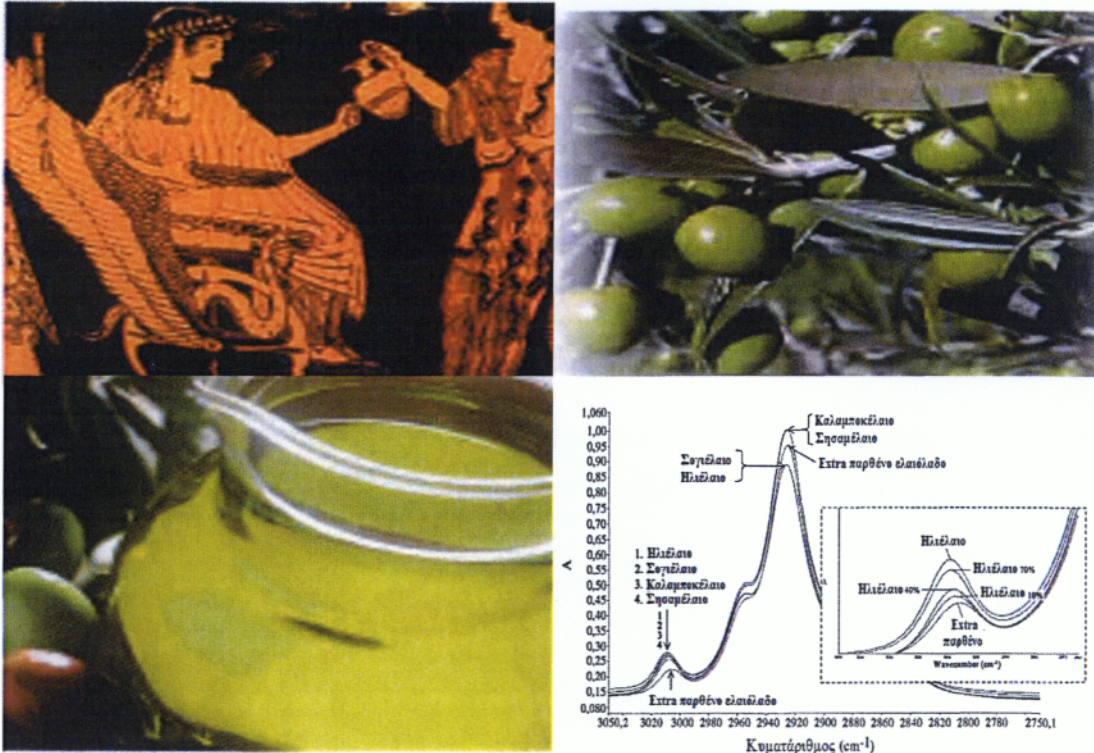


ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΟΘΕΙΑΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΜΕ
ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥΣ FOURIER

ΦΟΙΤΗΤΗΣ: ΚΟΥΒΑΡΗΣ ΝΕΣΤΟΡΑΣ (Α.Μ:2001212)

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΒΑΡΖΑΚΑΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ

ΑΤΕΙ ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2013

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία με θέμα «Προσδιορισμός νοθείας σε ελαιόλαδο με μετασχησμούς Fourier», πραγματοποιήθηκε, στο πλαίσιο της πτυχιακής εργασίας του τμήματος Τεχνολογίας Γεωργικών Προϊόντων της σχολής Τεχνολογίας Γεωπονίας του Ανωτέρου Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Καλαμάτας .

Στο σημείο αυτό αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις ειλικρινείς και θερμές ευχαριστίες μου σε όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτής της προσπάθειας :

Πρώτα απ' όλα, στον επιβλέποντα καθηγητή μου Κ. Θεόδωρο Βαρζάκα για τη συνεχή καθοδήγηση, τις ουσιώδεις συμβουλές, και όλη την συμπαράσταση μέχρι να ολοκληρωθεί η παρούσα εργασία. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Αντιπροσωπία Shimadzu “Ν. Αστεριάδης”, τον Προϊστάμενο Τμήματος Πωλήσεων καθώς και το υπόλοιπο προσωπικό για την πολύτιμη βοήθειά τους στην επεξήγηση και στην παροχή ενημερωτικού υλικού, βιβλίου οδηγιών καθώς και για την χρήση του FTIR 8400s στο εργαστήριό τους.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω: την οικογένεια μου και τους φίλους μου. Σε αυτούς, που με την καθημερινή τους συμπαράσταση, την υπομονή τους και την θετική τους σκέψη, συνέβαλαν στην εκπλήρωση του στόχου μου, αφιερώνεται η εργασία αυτή.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	3
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1.1 Γενικά-Σκοπός της πτυχιακής εργασίας	9
1.2 Σημασία της ελαιοκαλλιέργειας στην Ελλάδα	10
1.3 Παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση ελαιολάδου	11
1.4 Παγκόσμια αγορά του ελαιολάδου από το 1990 και μετά	12
1.5 Το μέλλον της παγκόσμιας αγοράς του ελαιολάδου	14
2. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ	19
2.1 Γενικά	19
2.2 Σύσταση ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα	20
2.3 Κατανομή των λιπαρών οξέων στα τριγλυκερίδια του ελαιολάδου	21
2.4 Φωσφολιπίδια του ελαιολάδου	21
2.5 Ασαπωνοποιήτα συστατικά του ελαιολάδου	21
3. ΣΥΓΚΟΜΙΔΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΣΥΛΛΕΚΤΙΚΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥ	24
3.1 Χρόνος συγκομιδής	24
3.2 Τρόποι συγκομιδής	25
3.2.1 Συγκομιδή μετά από φυσιολογική πτώση	25
3.2.2 Συγκομιδή με τα χέρια	26
3.2.3 Συγκομιδή με ραβδισμό	27
3.2.4 Συγκομιδή με ελαιοραβδιστικά	27
3.2.5 Συγκομιδή με δονητές	28
3.2.6 Συγκομιδή με τη χρήση καρποπρωτικών ουσιών	28
3.3 Μεταφορά του ελαιόκαρπου στο ελαιουργείο και διατήρηση μέχρι την επεξεργασία	28
4. ΒΡΩΣΙΜΗ ΕΛΙΑ	30
4.1 Γενικά	30
4.2 Βρώσιμες ποικιλίες ελιάς	31
4.2.1 Κονσερβολιά	31

4.2.2 Καλαμών	32
4.2.3 Χαλκιδικής	32
4.3 Ελληνικές μέθοδοι παρασκευής βρώσιμης ελιάς	33
4.3.1 Μαύρη ελιά σε άλμη	34
4.3.2 Καλαμών	35
4.3.3 Αλατσολιά	35
4.3.4 Άλλοι τύποι βρώσιμης ελιάς	36
4.4 Περιεκτικότητα των επιτραπέζιων ελιών σε διάφορα συστατικά-Διατροφική αξία	36
4.4.1 Πρωτεΐνες	36
4.4.2 Έλαιο	36
4.4.3 Υδατάνθρακες	37
4.4.4 Φυτικές ίνες	37
4.4.5 Βιταμίνες	37
4.4.6 Ανόργανα στοιχεία	38
4.4.7 Πολυφαινόλες	38
5. ΠΑΡΑΛΑΒΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟ- ΤΥΠΟΙ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ	40
5.1 Γενικά	40
5.2 Στάδια επεξεργασίας ελαιοκάρπου στο ελαιουργείο	41
5.3 Τύποι ελαιουργείων	42
6. ΥΠΟΠΡΟΪΟΝΤΑ ΕΛΑΙΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΥΤΩΝ	43
6.1 Ελαιοπυρήνα	43
6.1.1 Αλλοιώσεις ελαιοπυρήνας	44
6.2 Εξαγωγή πυρηνελαίου από την ελαιοπυρήνα	44
6.3 Πυρηνόξυλο-εκχυλισμένη ελαιοπυρήνα	45
6.4 Ελαιάλευρο εκχύλισης	45
6.5 Εξουδετέρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων	46
7. ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ	47
7.1 Προσδιορισμός της οξύτητας	47
7.2 Προσδιορισμός του αριθμού οξύτητας	47

7.3 Προσδιορισμός του βαθμού οξείδωσης	47
7.3.1 Μέθοδοι προσδιορισμού πρωτογενών προϊόντων	47
7.3.1.1 Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων	47
7.3.1.2 Μέθοδος προσδιορισμού συζυγών διενίων (συζυγή υδροϋπεροξειδία)	48
7.3.1.3 Προσδιορισμός των ειδικών συντελεστών απορρόφησης του ελαιολάδου (σταθερές K_{232} , K_{270} , ΔK)	48
7.3.2 Μέθοδοι προσδιορισμού δευτερογενών προϊόντων	49
7.3.2.1 Δοκιμή (αντίδραση) Kreis	49
7.3.2.2 Δοκιμή θειοβαρβιτουρικού οξέος (TBA Τεστ)	49
7.4 Προσδιορισμός φυσικών και χημικών σταθερών του ελαιολάδου και άλλων λιπαρών υλών	49
7.4.1 Προσδιορισμός του δείκτη διάθλασης	49
7.4.2 Αριθμός ιωδίου	49
7.4.3 Αριθμός σαπωνοποίησης	50
7.4.4 Προσδιορισμός των ασαπωνοποίητων συστατικών του ελαιολάδου και άλλων λιπαρών υλών	50
7.4.5 Προσδιορισμός σαπώνων στο ελαιολάδο	50
7.4.6 Προσδιορισμός της υγρασίας	51
7.4.7 Προσδιορισμός της χλωροφύλλης	51
8. ΕΛΕΓΧΟΣ ΝΟΘΕΙΑΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ	52
8.1 Γενικά	52
8.2 Περιγραφή των κυριότερων τεχνικών και μεθόδων ελέγχου νοθείας του ελαιολάδου	52
8.2.1 Δοκιμή Carocci – Buzzi	52
8.2.2 Δείκτης Bellier – Marcille	52
8.2.3 Παρατήρηση στο υπεριώδες φως	53
8.2.4 Δοκιμή νιτρικού οξέος	53
8.2.5 Δοκιμή ανίχνευσης τσαγιελαίου	53
8.2.6 Δοκιμή ανίχνευσης βαμβακελαίου	54
8.2.6.1 Α' μέθοδος	54
8.2.6.2 Β' μέθοδος	54
8.2.6.3 Γ' μέθοδος	54
8.2.7 Ανίχνευση σπορελαίων με τη δοκιμή <i>Bellier</i>	54
8.2.8 Δείκτης Vizern – Gullot	54

8.2.9 Αντίδραση πολυβρωμιδίων	55
8.2.10 Προσδιορισμός στερολών	55
8.2.11 Προσδιορισμός σκουαλενίου	56
8.2.12 Προσδιορισμός των κορεσμένων λιπαρών οξέων στη 2-θέση του μορίου των τριγλυκεριδίων	56
8.2.13 Προσδιορισμός αλκανίων	57
8.2.14 Προσδιορισμός αλειφατικών αλκοολών	57
8.2.15 Προσδιορισμός κηρών	57
8.2.16 Προσδιορισμός ερυθροδιόλης	58
8.2.17 Ανάλυση των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων για την εξακρίβωση της γνησιότητας του ελαιολάδου	58
8.2.18 Προσδιορισμός των <i>trans</i> -ακόρεστων ή των <i>trans</i> -ισομερών των ακόρεστων λιπαρών οξέων για την εξακρίβωση της γνησιότητας του ελαιολάδου	59
8.2.19 Ανάλυση τριγλυκεριδίων	60
8.2.20 Προσδιορισμός στιγμασταδιενίων	62
9. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥΣ FOURIER (FT-IR) ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΝΟΘΕΙΑΣ ΣΤΟ ΠΑΡΘΕΝΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ	63
9.1 Γενικά	63
9.2 Ερευνητικές μελέτες	64
9.2.1 Προκαταρκτική μελέτη για την εφαρμογή της μέσης υπέρυθρης φασματοσκοπίας για την αξιολόγηση φρεσκότητας του παρθένου ελαιολάδου	64
9.2.2. Μια νέα χημειομετρική στρατηγική για την εκτίμηση της νοθείας του έξτρα παρθένου ελαιολάδου με βρώσιμα έλαια	65
9.2.3 Επιλογή των δειγμάτων του συνόλου βαθμονόμησης σε προσδιορισμό με την οξύτητα ελαιολάδου από τα επιμέρους ελάχιστα τετράγωνα εξασθενημένης συνολικής ανακλαστικότητας - μετασχηματισμός υπέρυθρης φασματοσκοπίας Fourier	65
9.2.4 FTIR-8400S	66
9.2.5 Το σύστημα μικροσκόπησης FTIR που χαρακτηρίζει το Shimadzu AIM-8800	69
9.2.6 Καθολική δειγματοληψία με ένα διαμάντι ATR	69
9.2.7 ATR-8200HA (P/N 208-97240-91)	70
9.2.8 DRS-8000A (P/N 206-62301-91)	71

9.2.9 SiC Sampler (P/N 200-66750)	72
9.2.10 SRM-8000A (P/N 206-62304-91)	73
9.2.11 RAS-8000A (P/N 206-62302-91)	73
9.2.12 ASC-8000T (P/N 206-63900)	73
9.2.13 DRS-8010ASC (P/N 206-62308)	74
9.2.14 Συμμόρφωση με τα GLP/GMP και FDA 21 CFR Part 11	77
9.2.15 IRsolution Agent (P/N 206-21600-92)	80
9.2.16 Πρόγραμμα χαρτογράφησης AIM-MAP (P/N 206-72332-91)	80
9.2.17 PLS Λογισμικό ποσοτικοποίησης (P/N 206-72331-91)	80
9.2.18 Λογισμικό Μέγιστης Καμπύλης Διαχωρισμού (P/N 206-72333-91)	81
9.2.19 Πρόγραμμα PharmaReport (P/N 206-72365-91)	81
9.2.20 Πλατφόρμα Macro (P/N 206-72330-91)	81
9.2.21 Εισαγωγή στο μετασχηματισμό υπέρυθρης Φασματομετρίας Fourier	84
9.2.22 Εφαρμογή ενός φορητού αισθητήρα υπέρυθρων για την παρακολούθηση σταθερότητας οξείδωσης του λαδιού	88
9.3 Πειραματικό μέρος	90
9.3.1 Συλλογή δειγμάτων	90
9.3.1.1 Συλλογή δειγμάτων στο εργαστήριο	90
9.3.2 Πειράματα νοθείας ελαιολάδου	90
9.3.2.1 Πειράματα νοθείας ελαιολάδου στο εργαστήριο	90
9.3.3 Λήψη φασμάτων FT-IR	90
9.3.3.1 Λήψη φασμάτων FT-IR στο εργαστήριο	91
9.4 Αποτελέσματα και συζήτηση	91
9.4.1 Αποτίμηση του φάσματος FT-IR	91
9.4.2 Προσδιορισμός της νοθείας	91
9.5 Συμπεράσματα	97
9.5.1 Αποτελέσματα και συζήτηση	97
10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	100

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά-Σκοπός της πτυχιακής εργασίας

Το λάδι της ελιάς ήταν ανέκαθεν από τα κύρια είδη διατροφής όλων των λαών της Μεσογείου. Οι ιαματικές του ιδιότητες ήταν γνωστές στον Ιπποκράτη και στην Ιατρική επιστημονική κοινότητα της αρχαιότητας. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι μια κουταλιά ελαιολάδου κάθε πρωί, κατά το παρελθόν, αποτελούσε συνήθη πρακτική υγιεινής. Η πρακτική αυτή συστήνεται ακόμα και σήμερα λόγω της ευεργετικής επίδρασης του ελαιολάδου στο πεπτικό σύστημα. Η φαρμακευτική αξία του ελαιολάδου ήταν αυτή που το κατέστησε εμπορεύσιμο προϊόν από τα πολύ παλιά χρόνια. Οι πρώτες πληροφορίες σχετικά με την εμπορία ελαιολάδου αναφέρονται το 2500 π.Χ στον εμπορικό κώδικα της εποχής.



Σύμφωνα με τον κοινώς αποδεκτό ορισμό, ελαιόλαδο ονομάζουμε το φυσικό χυμό που παράγεται από καρπούς ελαιόδεντρων με φυσικές μεθόδους (σύνθλιψη, πίεση, φυγοκέντριση), χωρίς την προσθήκη χημικών βελτιωτικών και χωρίς καμία περαιτέρω κατεργασία. Η γεύση του ελαιολάδου είναι ευχάριστη, το άρωμά του εξαιρετικό ενώ παρουσιάζει σπουδαία βιολογική και θρεπτική αξία. Οι παράγοντες αυτοί είναι που το καθιστούν αποδεκτό και αναγκαίο είδος διατροφής σε παγκόσμια κλίμακα.

Το ελαιόλαδο είναι ένα λάδι αρκετά υψηλών απαιτήσεων λόγω της γεύσης, του αρώματος και της βιολογικής του αξίας. Το κόστος του ελαιολάδου, συγκριτικά με τα κοινά φυτικά έλαια, είναι υψηλότερο. Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει στην κερδοσκοπική νοθεία του ελαιολάδου με έλαια κατώτερης ποιότητας. Ο προσδιορισμός της νοθείας του ελαιολάδου είναι ως επί το πλείστον αρκετά

περίπλοκος. Γι' αυτό το λόγο, γίνεται χρήση μιας σειράς ελεγκτικών διαδικασιών προκειμένου να αποδειχθεί η αυθεντικότητα του ελαιολάδου ενώ παράλληλα να εντοπιστεί και το είδος της νοθείας. Παραδείγματα τέτοιου είδους ελέγχων είναι ο προσδιορισμός των ελεύθερων λιπαρών οξέων, ο προσδιορισμός του αριθμού των υπεροξειδίων, η μελέτη της σύστασης των λιπαρών οξέων, των στερολών, των τριγλυκεριδίων και ο προσδιορισμός του αριθμού σαπωνοποίησης. Τα εξαγόμενα αποτελέσματα υπόκεινται σε έλεγχο από τον Ε.Φ.Ε.Τ για την αποφυγή σφαλμάτων ή παραπτώματων.

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι να συνοψίσει και να αξιολογήσει τα βιβλιογραφικά δεδομένα γύρω από τη διαδικασία παραλαβής και ανάλυσης του ελαιολάδου και να παρουσιάσει πρόσφατες έρευνες γύρω από τον προσδιορισμό της νοθείας του ελαιολάδου με τη μέθοδο των μετασχηματισμών *Fourier* καθώς και να παρουσιάσει την δειγματοληψία και ανάλυση των δειγμάτων νοθευμένου ελαιολάδου.

1.2 Σημασία της ελαιοκαλλιέργειας στην Ελλάδα

Η ελαιοκαλλιέργεια αποτελεί μια από τις πιο παραδοσιακές και περισσότερο διαδεδομένες γεωργικές καλλιέργειες στην Ελλάδα. Στο γεγονός αυτό έχει συντελέσει το άριστο οικολογικό περιβάλλον της χώρας, ειδικά στις παραθαλάσσιες περιοχές της ηπειρωτικής Ελλάδας και στα νησιά. Η καλλιέργεια της ελιάς έχει τεράστια οικονομική και κοινωνική σημασία καθώς αποδίδει εισόδημα σε πάμπολλες αγροτικές οικογένειες ανά την επικράτεια.

Οι παραδοσιακοί τρόποι καλλιέργειας της ελιάς καθώς και τα συστήματα παραλαβής του ελαιολάδου έχουν βελτιωθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, κυρίως λόγω της συμβολής του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, της Αγροτικής Τράπεζας, των Συνεταιριστικών Οργανώσεων και των Ανωτάτων Εκπαιδευτικών Ιδρυμάτων.

Στη χώρα μας η ελαιοκαλλιέργεια εφαρμόζεται κυρίως στην Κρήτη, στην Πελοπόννησο, στη Σαμοθράκη, στη Χαλκιδική, στη Λήμνο, στη Μυτιλήνη, στη Χίο, στη Σάμο, στην Ικαρία, στη Ρόδο, στα Ιόνια νησιά, στην Αιτωλοακαρνανία, στην Αττική, στη Φθιώτιδα, στην Εύβοια, στο Πήλιο και αλλού. Η συνολική καλλιέργεια της ελιάς στον ελλαδικό χώρο καλύπτει έκταση 6 εκατομμυρίων στρεμμάτων ή το 18% της καλλιεργούμενης γης και απασχολεί παραπάνω από 600.000 οικογένειες. Η μέση ετήσια παραγωγή ελαιολάδου ξεπερνά τους 350.000 τόνους. Από την παραγωγή

αυτή, η Κρήτη κατέχει το 30% περίπου και ακολουθούν η Πελοπόννησος (26%), η Μυτιλήνη (10%) και τα Ιόνια νησιά (8%).

Τα τελευταία χρόνια η ελαιοκαλλιέργεια έχει εξαπλωθεί και σε αρκετές περιοχές της Μακεδονίας και της Θράκης, οι οποίες βρίσκονται πέραν της παραθαλάσσιας ζώνης. Παράλληλα, γίνεται εντατική επέκταση των ελαιοποιήσιμων ποικιλιών στην Κρήτη και στην Πελοπόννησο.

1.3 Παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση ελαιολάδου

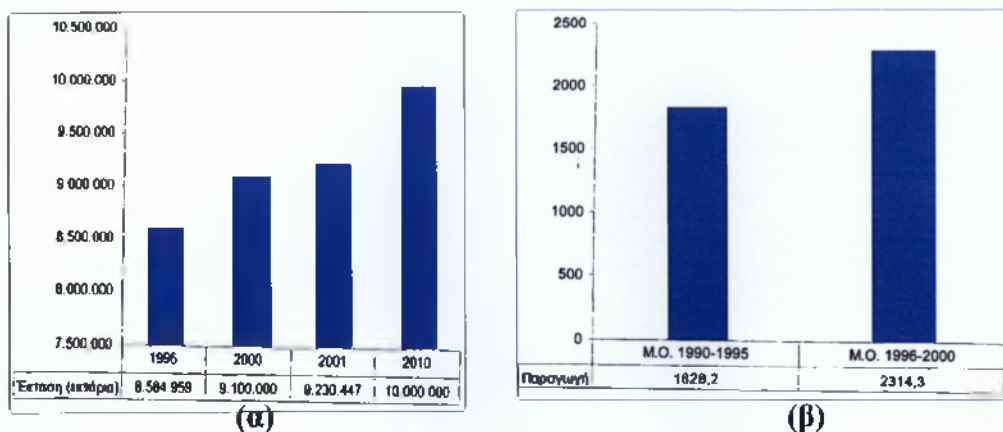
Σύμφωνα με στοιχεία του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου (ΔΣΕ ή ΙΟΟC), σήμερα υπάρχουν πάνω από 850 εκατομμύρια ελαιόδεντρα παγκοσμίως, τα οποία καλύπτουν έκταση μεγαλύτερη από 9 εκατομμύρια εκτάρια.

Το σύνολο σχεδόν της παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου καλύπτεται από τις μεσογειακές χώρες (Ισπανία, Ιταλία, Ελλάδα, Πορτογαλία, Τυνησία, Αλγερία και Μαρόκο). Η Ισπανία κατέχει περίπου το 1/3 της συνολικής παραγωγής των κρατών της Μεσογείου.

Αναφορικά με την παραγωγή της βρώσιμης ελιάς, παγκόσμια πρωτιά έχει η Ισπανία ενώ δεύτερη έρχεται η χώρα μας. Ακολουθούν οι Η.Π.Α, το Μαρόκο κ.τ.λ.

Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του ελαιολάδου καταναλώνεται στις χώρες από τις οποίες παράγεται. Τα ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και η υψηλή θρεπτική αξία είναι που το καθιστούν ευρέως αποδεκτό από τους κατοίκους των ελαιοπαραγωγών χωρών.

Η Ελλάδα έρχεται τρίτη διεθνώς στην παραγωγή ελαιολάδου, ενώ παρουσιάζει τη μεγαλύτερη κατανάλωση παγκοσμίως. Η μέση ετήσια ποσότητα ελαιολάδου κατ'άτομο σήμερα στη χώρα μας είναι 20 και πλέον kg.



Εικόνα 1. (α) Καλλιέργεια της ελιάς σε παγκόσμια κλίμακα και προβλεπόμενη αύξηση, (β) Μέσος όρος παγκόσμιας παραγωγής για τα έτη 1990-1995 και 1996-2000 (Κυριτσάκης, 2007)

Αντιθέτως, στις Η.Π.Α η κατανάλωση ήταν αρκετά περιορισμένη. Μόνο το 2% της καταναλωθείσας ποσότητας προερχόταν από την Καλιφόρνια, ενώ το υπόλοιπο εισαγόταν από την Ισπανία και την Ιταλία. Σήμερα, η παραγωγή ελαιολάδου στην Αμερική, όπως και η κατανάλωση, έχουν αυξηθεί αισθητά.

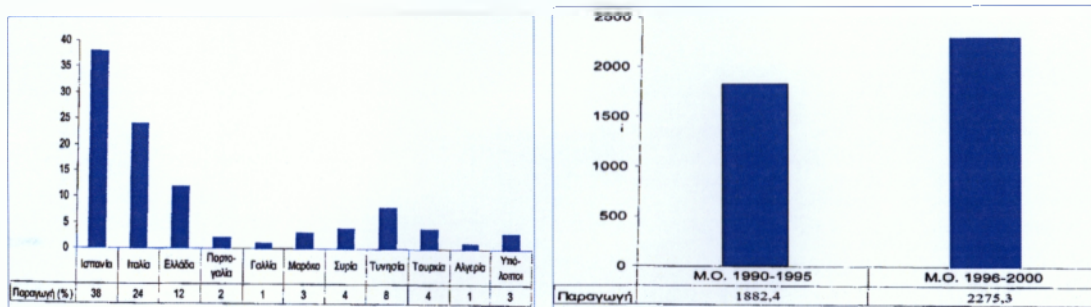
1.4 Παγκόσμια αγορά του ελαιολάδου από το 1990 και μετά

Στην εικόνα 1β φαίνεται ο μέσος όρος της ετήσιας παγκόσμιας παραγωγής ελαιολάδου για τις περιόδους 1990-1995 και 1996-2000, η οποία ήταν 2.071,250 τόνοι. Είναι εμφανές ότι κατά την περίοδο 1996-2000, ο μέσος όρος της ετήσιας παραγωγής αυξήθηκε κατά 500.000 τόνους περίπου. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, οι βασικές ελαιοπαραγωγικές χώρες παρήγαγαν το 84% της παγκόσμιας παραγωγής (Luchetti, 2002). Οι χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε) από μόνες τους καλύπτan το 77% (Εικόνα 3α).

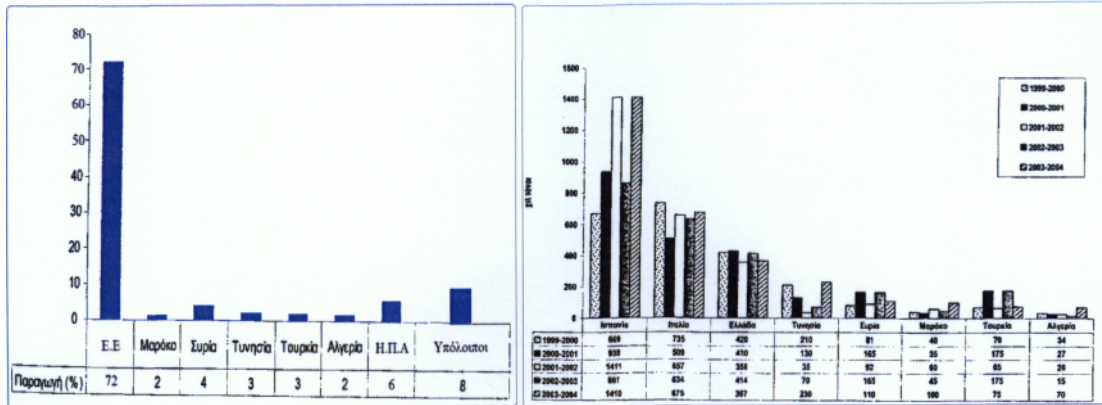
Στην εικόνα 3β φαίνεται ο μέσος όρος της παγκόσμιας κατανάλωσης για τις περιόδους 1990-1995 και 1996-2000 που είναι 2078,850 τόνοι. Η κατανάλωση των χωρών της Ε.Ε κάλυπτε το 72% (Εικόνα 4α).

Στην εικόνα 4β φαίνεται η παραγωγή ελαιολάδου των κύριων ελαιοπαραγωγικών χωρών για τα έτη 1999-2004. Η Ελλάδα κατέχει σταθερά την τρίτη θέση, ακολουθούμενη από την Τυνησία.

Η συγκλίνουσα πορεία της παραγωγής και της κατανάλωσης ελαιολάδου κατά τη διάρκεια της δεκαετίας 1991-2000 είναι ένας από τους βασικούς λόγους που διατηρούν την ισορροπία στην παγκόσμια αγορά ελαιολάδου.

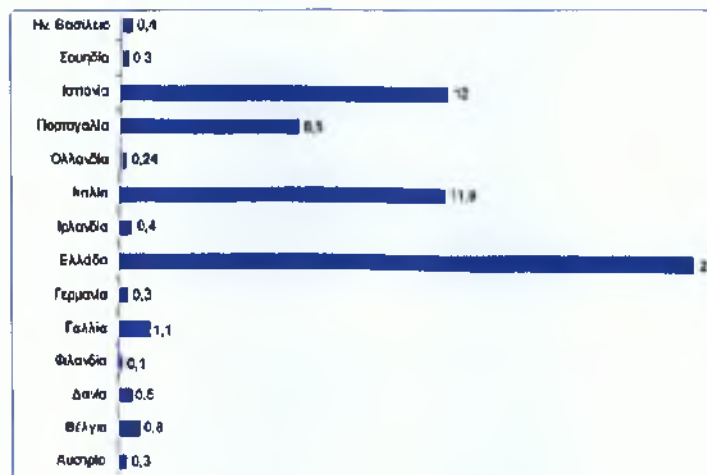


Εικόνα 3. (α) Παραγωγή ελαιολάδου σε ποσοστιαία βάση στις κύριες ελαιοπαραγωγικές χώρες του κόσμου για την περίοδο 1990-2000, (β) Μέσος όρος παγκόσμιας κατανάλωσης ελαιολάδου για τις περιόδους 1990-1995 και 1996-2000 (Κυριτσάκης, 2007)



Εικόνα 4. (α) Παγκόσμια κατανάλωση ελαιολάδου σε ποσοστιαία βάση για την περίοδο 1990-2000, (β) Παραγωγή ελαιολάδου κυριότερων ελαιοπαραγωγικών χωρών (Κυριτσάκης, 2007).

Η κατ'άτομο κατανάλωση ελαιολάδου στην Ε.Ε παρουσίασε σημαντική αύξηση κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1990. Στην εικόνα 5 φαίνεται ο μέσος όρος κατανάλωσης ελαιολάδου κατ'άτομο, σε kg, σε χώρες της Ε.Ε. Η εικόνα 6 αποτυπώνει το μέσο όρο της παγκόσμιας παραγωγής (Α) και κατανάλωσης (Β) στην Ε.Ε κατά την περίοδο 1990-2000. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι το ποσοστό παραγωγής (22%) στην Ελλάδα, ήταν μεγαλύτερο από αυτό της κατανάλωσης (15%) κατά τη συγκεκριμένη περίοδο.

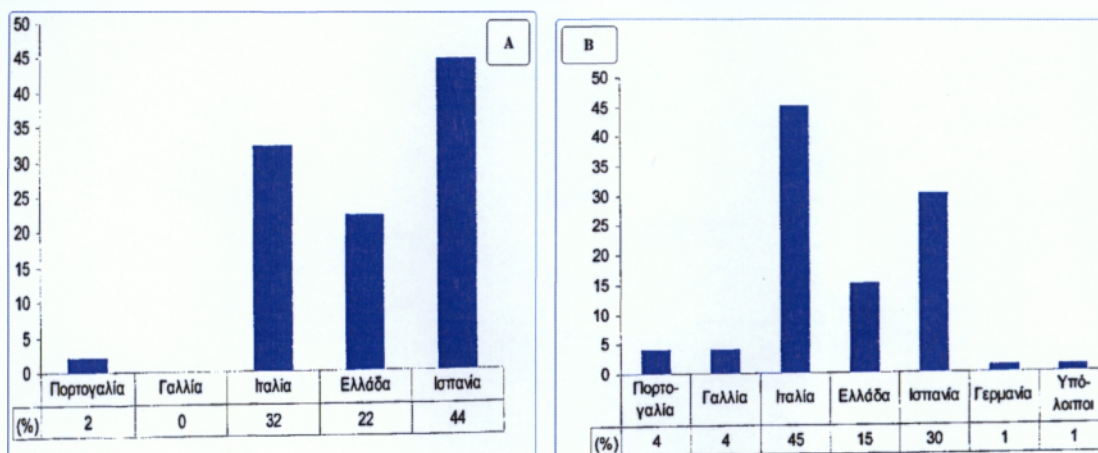


Εικόνα 5. Μέσος όρος κατανάλωσης κατ'άτομο σε kg, σε χώρες της Ε.Ε για τα έτη 1999-2000 (Κυριτσάκης, 2007)

1.5 Το μέλλον της παγκόσμιας αγοράς του ελαιολάδου

Το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (ΔΣΕ) και η Ε.Ε εφαρμόζουν κατάλληλες πολιτικές που συμβάλλουν ώστε να έχει αυξηθεί σήμερα η παραγωγή ελαιολάδου αλλά και να έχει βελτιωθεί η ποιότητά του.

Ένα σημαντικό μέτρο προς αυτή την κατεύθυνση, για την προστασία της φήμης του εμπορευόμενου ελαιολάδου, είναι ο έλεγχος της ποιότητάς του από πιστοποιημένα εργαστήρια των χωρών-μελών της Ε.Ε. Πιο συγκεκριμένα, συγκεντρώνονται δείγματα ελαιολάδου από αγορές λιανικής πώλησης και από σούπερ-μάρκετ και ελέγχεται κατά πόσον τα αποτελέσματα της ανάλυσης συμφωνούν με τις πληροφορίες που αναγράφονται στην ετικέτα της συσκευασίας.



Εικόνα 6. Μέσος όρος παγκόσμιας παραγωγής (Α) και κατανάλωσης (Β) στην Ε.Ε για τα έτη 1990-2000 (Κυριτσάκης, 2007)

Σε περίπτωση που διαπιστωθούν παρατυπίες, ειδοποιούνται οι εθνικές αρμόδιες υπηρεσίες και η εταιρεία-παραβάτης διαγράφεται από τον κατάλογο ποιότητας, εμπορίας και διακίνησης του ελαιολάδου.

Είναι προφανές ότι ο γόνιμος συνδυασμός της δράσης του ΔΣΕ και των επιστημόνων που εμπλέκονται και εντρυφούν στο ελαιόλαδο, προοιωνίζουν ένα εξαιρετικά λαμπρό μέλλον για το προϊόν αυτό. Αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί και από την αύξηση της κατανάλωσης του ελαιολάδου, ιδιαίτερα σε χώρες όπου πριν δεν υπήρχε σημαντική κατανάλωση, όπως οι Η.Π.Α, ο Καναδάς, η Αυστραλία και η Ιαπωνία.

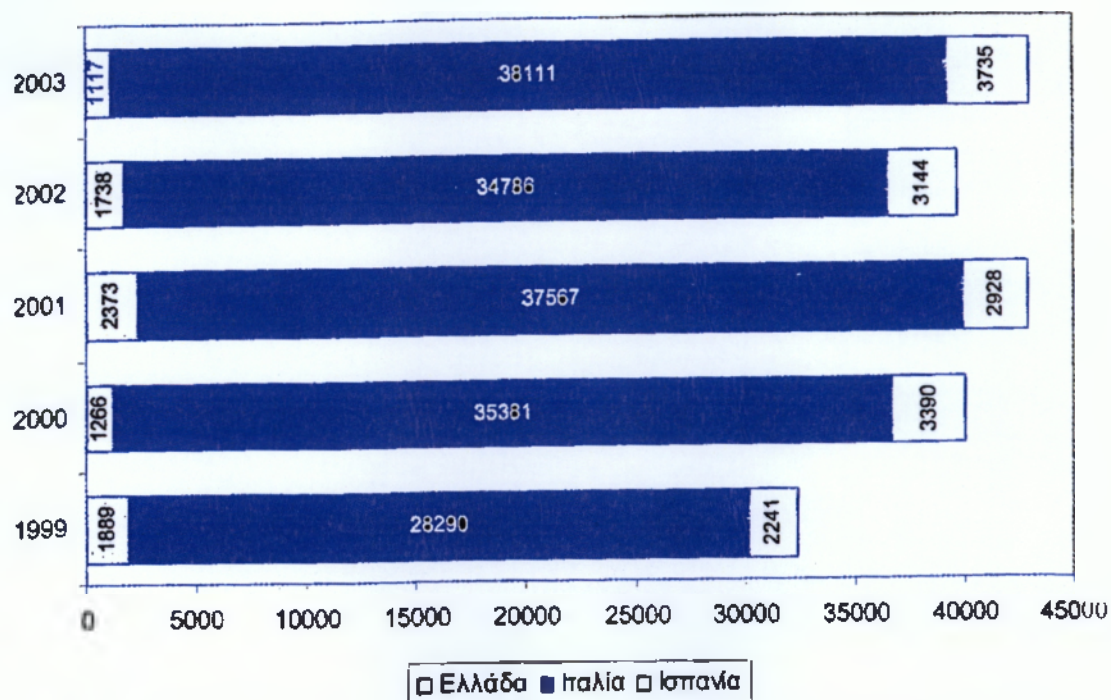
Από την άλλη πλευρά, η εντατική καλλιέργεια της ελιάς σε χώρες εκτός Μεσογείου, όπως η Αργεντινή, το Περού και η Αυστραλία, ενδέχεται να οδηγήσει σε ραγδαία αύξηση της παραγωγής ελαιολάδου κατά τα επόμενα χρόνια. Η αύξηση αυτή

πρέπει βέβαια να συνοδευτεί και από μια αντίστοιχη αύξηση στον τομέα της κατανάλωσης των χωρών αυτών, ώστε να αποφευχθούν προβλήματα μη διάθεσης του προϊόντος.

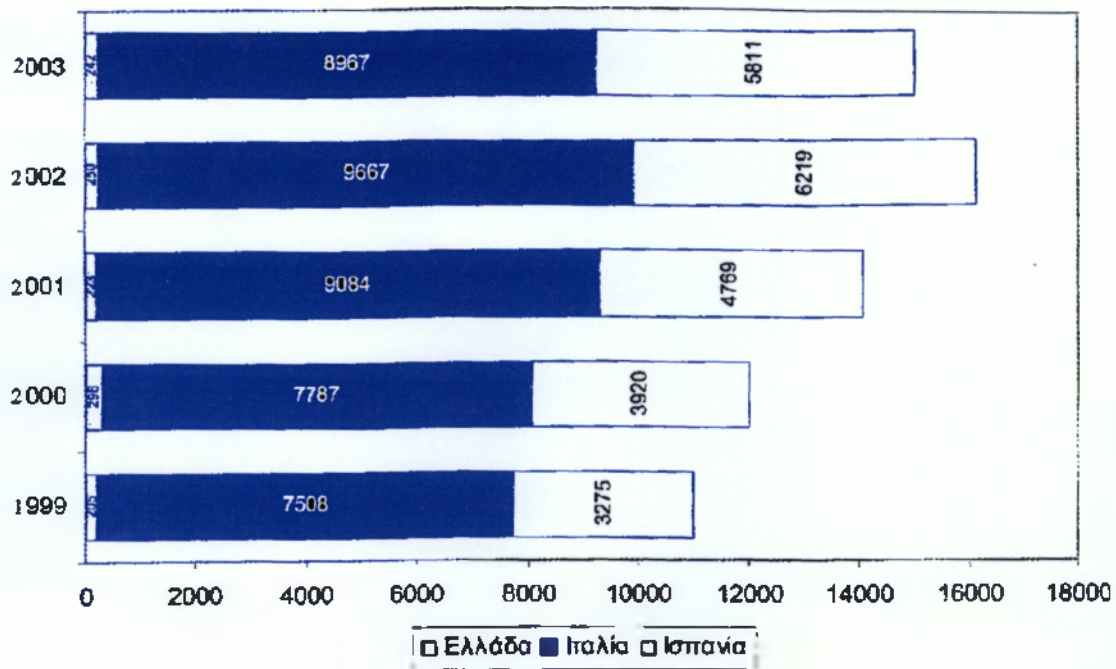
Οι εικόνες 7-10 δείχνουν τις εισαγωγές ελαιολάδου κατά την περίοδο 1999-2003 στη Γερμανία, την Ιαπωνία, τον Καναδά και την Ολλανδία αντίστοιχα. Το ελαιόλαδο αυτό προερχόταν από την Ελλάδα, την Ιταλία και την Ισπανία, με την Ιταλία να κατέχει την κυρίαρχη θέση. Μεγάλες ποσότητες βέβαια από το ελαιόλαδο που εξάγει η Ιταλία είναι ελληνικό, όπως φαίνεται στην εικόνα 12, φανερώνοντας έτσι το γεγονός ότι ένα σημαντικό ποσοστό της ελληνικής παραγωγής παρθένου ελαιολάδου εξάγεται, σε χύμα μορφή, στην Ιταλία.

Η τυποποίηση ολόκληρης της ποσότητας του παραγόμενου ελαιολάδου στη χώρα μας θεωρείται επιβεβλημένη και έπρεπε να αποτελεί πρωταρχικής σημασίας μέτρο για τους αρμόδιους φορείς, ώστε να αποτραπεί η διαφυγή κερδών αλλά και να δημιουργηθούν νέες θέσεις εργασίας.

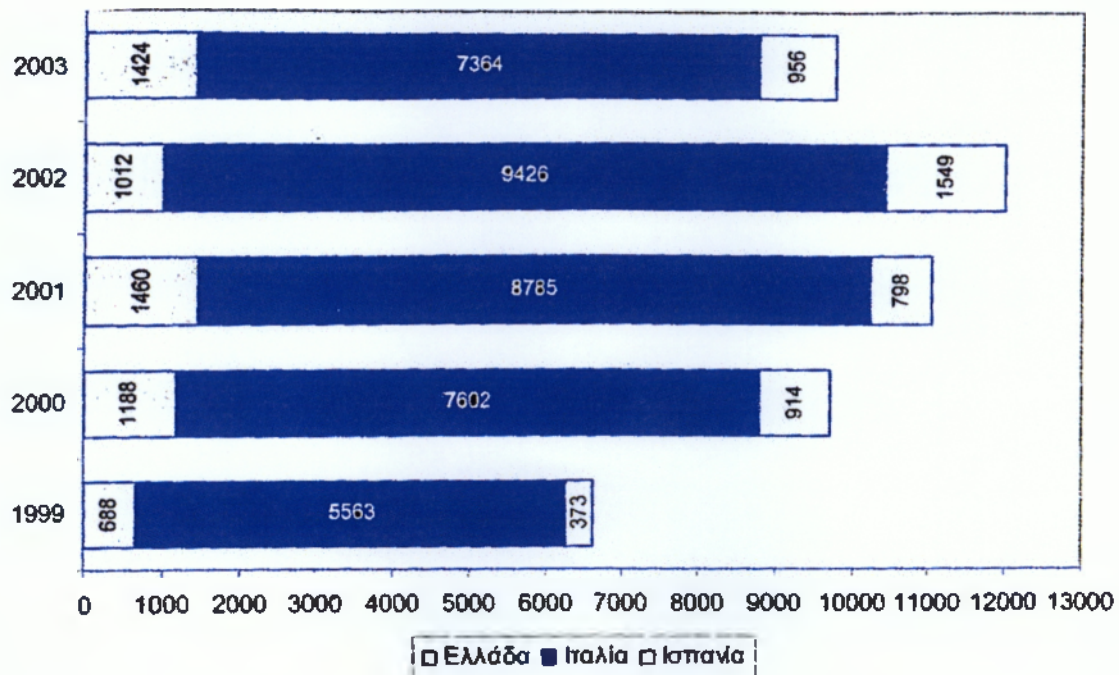
Η εικόνα 12 παρουσιάζει την κατανάλωση ελαιολάδου, σε χιλιάδες τόνους, στις κύριες ελαιοπαραγωγικές χώρες για τα έτη 1999-2004. Είναι εμφανές ότι η Ελλάδα, αναλογικά με τον πληθυσμό της, καταναλώνει περισσότερο ελαιόλαδο.



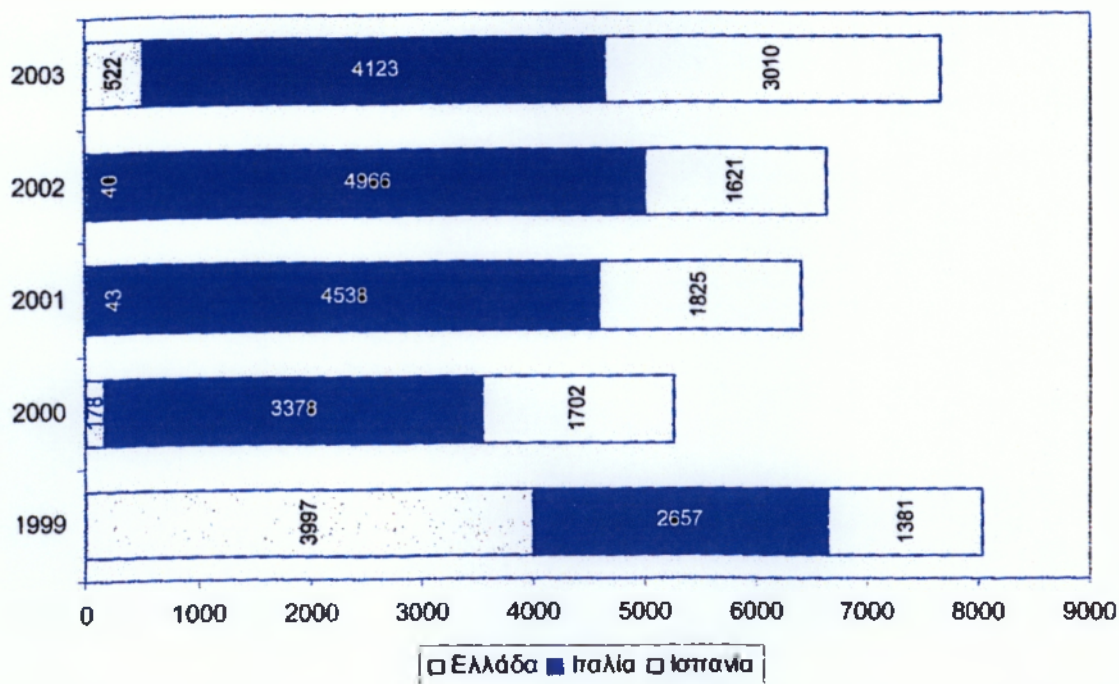
Εικόνα 7. Εισαγωγές παρθένου ελαιολάδου στη Γερμανία (ΣΕΒΕ, 2004)



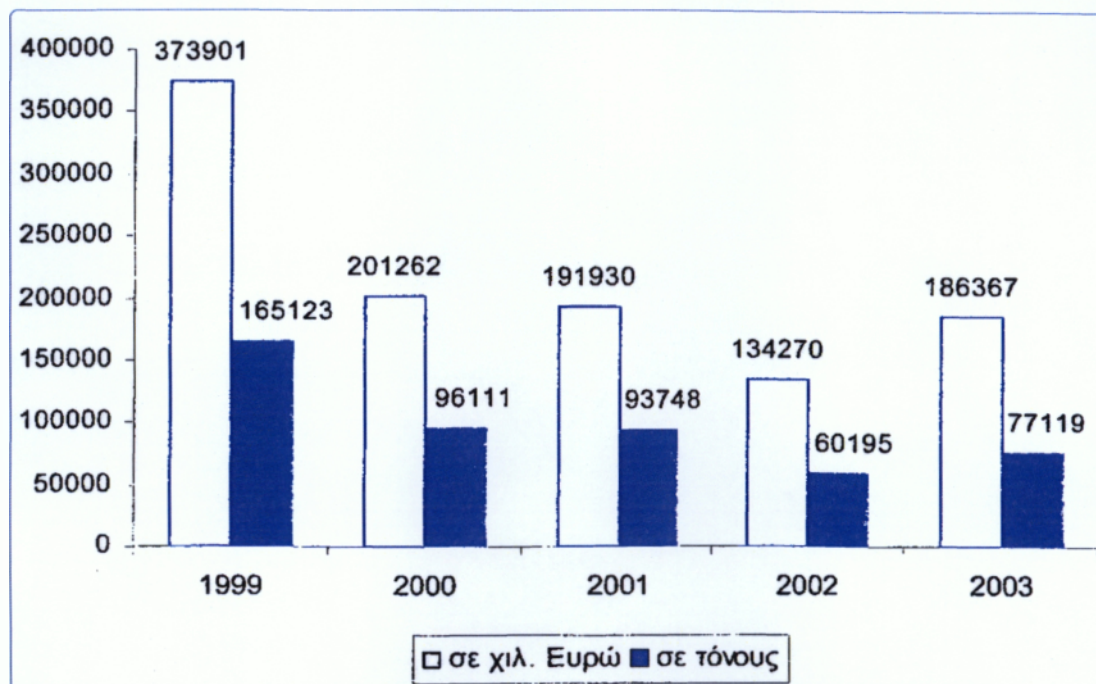
Εικόνα 8. Εισαγωγές παρθένου ελαιολάδου στην Ιαπωνία (ΣΕΒΕ, 2004)



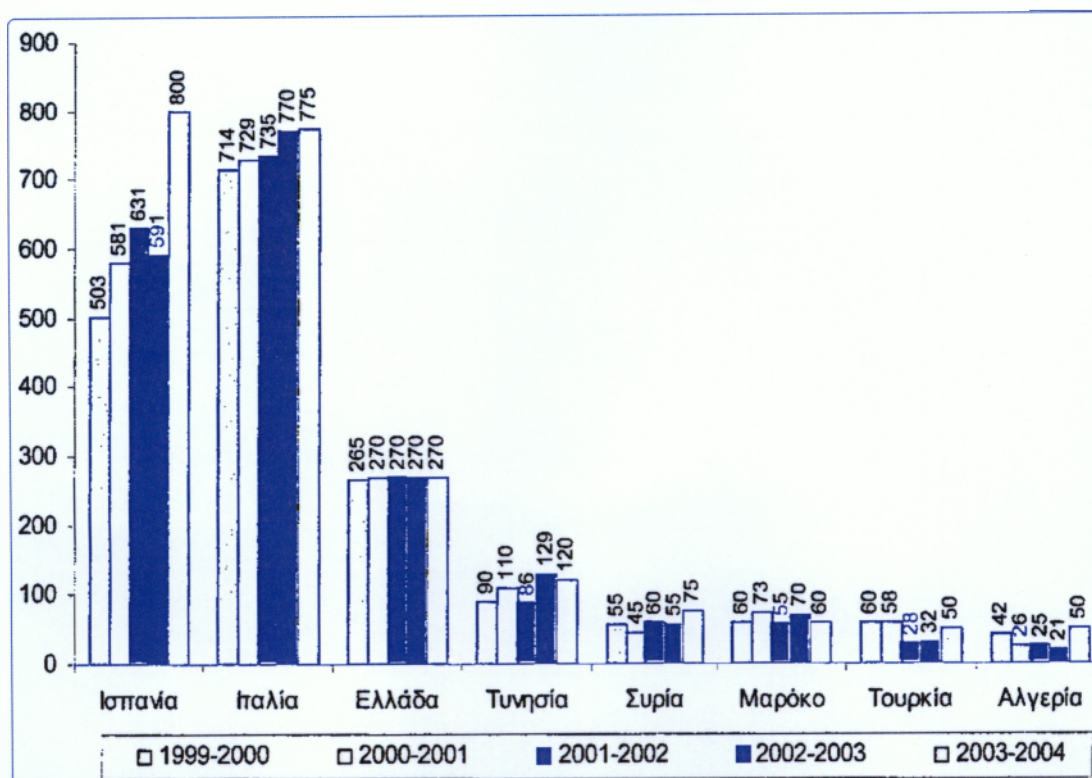
Εικόνα 9. Εισαγωγές παρθένου ελαιολάδου στον Καναδά (ΣΕΒΕ, 2004)



Εικόνα 10. Εισαγωγές παρθένου ελαιολάδου στην Ολλανδία (ΣΕΒΕ, 2004)



Εικόνα 11. Εξαγωγές παρθένου ελαιολάδου της χώρας μας χύμα στην Ιταλία (ΣΕΒΕ, 2004)



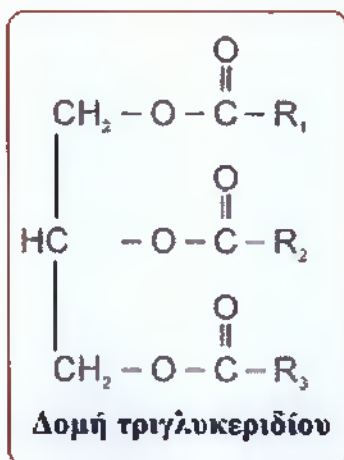
Εικόνα 12. Κατανάλωση ελαιολάδου, σε χιλιάδες τόνους στις κύριες ελαιοπαραγωγικές χώρες (ΣΕΒΕ, 2004)

2. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

2.1 Γενικά

Το ελαιόλαδο, όπως και κάθε λιπαρή ύλη, είναι κυρίως ένα μίγμα τριγλυκεριδίων, δηλαδή τριεστέρων της γλυκερόλης με ανώτερα λιπαρά οξέα. Μερικά από τα λιπαρά οξέα είναι ακόρεστα ενώ άλλα είναι κορεσμένα. Εκτός από τα τριγλυκερίδια, το ελαιόλαδο περιέχει μικρές ποσότητες και από άλλα συστατικά που προέρχονται από τον ελαιόκαρπο ή σχηματίζονται κατά την παραλαβή του (Frezzoti και Manni, 1956, Amelloti et al., 1973, Christakis et al., 1980, Υπουργείο Εμπορίου, 1966, 1969, 1970) όπως:

- ελεύθερα λιπαρά οξέα (προϊόντα υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων)
- φωσφολιπίδια
- στερόλες
- φαινόλες
- τοκοφερόλες
- χρωστικές
- πτητικές οργανικές ενώσεις
- διάφορες ρητινοειδείς και ζελατινοειδείς ουσίες, κ.λ.π



(Κυριτσάκης, 2007)

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

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

2.2 Σύσταση ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα

Η σύσταση του ελαιολάδου καθώς και των άλλων φυτικών ελαίων σε λιπαρά οξέα δεν είναι σταθερή (Frezzoti και Manni, 1956, Amelloti et al., 1973, Christakis et al., 1980, Υπουργείο Εμπορίου, 1966, 1969, 1970. Παράγοντες όπως:

- η ποικιλία της ελιάς,
- οι εδαφοκλιματολογικές συνθήκες της περιοχής και
- ο βαθμός ωριμότητας του καρπού αλλά και διάφοροι άλλοι, επηρεάζουν τη σύσταση του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα

Τα σημαντικότερα λιπαρά οξέα του ελαιολάδου είναι ακόρεστα. Μεταξύ αυτών σε μεγαλύτερη αναλογία απαντά το μονοακόρεστο ελαϊκό (C18:1). Το δεύτερο σημαντικότερο ακόρεστο λιπαρό οξύ του ελαιολάδου είναι το λινελαϊκό (C18:2). Άλλα ακόρεστα λιπαρά οξέα που απαντούν, στο ελαιόλαδο αλλά σε μικρές ποσότητες, είναι το λινολενικό (C18:3), το αραχιδονικό (C20:4) και το παλμιτελαϊκό (C16:1).

Από τα κορεσμένα οξέα σε μεγαλύτερη αναλογία απαντά το παλμιτικό (C16:0) και ακολούθως το στεατικό (C18:0) (Gracian 1968, Fedeli 1977, IOOC 1984, Kiritsakis, 1998, European Union (EU) Regulation No 2568/1991).

Πίνακας 1. Διακύμανση της περιεκτικότητας του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα

Λιπαρά οξέα	Περιεκτικότητα %	Λιπαρά οξέα	Περιεκτικότητα %
Ελαϊκό	56,0 - 83,0	Μυριστικό	ίχνη - 0,1
Παλμιτικό	7,5-20,0	Αραχιδικό	< 0,8
Λινελαϊκό	3,5-20,0	Βεχενικό	< 0,2
Στεατικό	0,5-5,0	Λιγνοκερικό	<1,0
Παλμιτελαϊκό	0,3-3,5	Δεκαεπτανοϊκό	<0,5
Λινολενικό	ίχνη - 1,5	Δεκαεπτενείκό	<0,6

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

2.3 Κατανομή των λιπαρών οξέων στα τριγλυκερίδια του ελαιολάδου

Διάφορες θεωρίες έχουν διατυπωθεί μέχρι σήμερα για την κατανομή των λιπαρών οξέων στα τριγλυκερίδια των διαφόρων φυτικών και ζωικών λιπαρών υλών. Στην περίπτωση του ελαιολάδου, τα λιπαρά οξέα κατανέμονται σύμφωνα με τη θεωρία (1,3-τυχαία, 2-τυχαία κατανομή) που ισχύει για τα περισσότερα φυτικά έλαια. Με βάση τη θεωρία αυτή είναι δυνατό να υπολογιστεί το είδος και η συγκέντρωση κάθε τριγλυκεριδίου που απαντά σε ένα έλαιο, καθώς και η κατανομή των λιπαρών οξέων σε αυτό. Στον πίνακα 2 φαίνεται η κατανομή των λιπαρών οξέων στα τριγλυκερίδια του ελαιολάδου. Υπερισχύουν χαρακτηριστικά η τριελαΐνη (EEE), η παλμιτοδιελαΐνη (ΠΕΕ), η στεατοδιελαΐνη (ΣΕΕ), η παλμιτολινολεϋλοελαΐνη (ΠΕΛ) και η λινολεϋλοελαΐνη (ΕΕΛ). Η τριελαΐνη (EEE) αποτελεί το 43.5% του συνόλου των τριγλυκεριδίων.

2.4 Φωσφολιπίδια του ελαιολάδου

Το παρθένο ελαιόλαδο είναι φτωχό σε φωσφολιπίδια. Η συγκέντρωσή τους κυμαίνεται από 35 έως 40 mg/kg. Η μεγαλύτερη ποσότητα των φωσφολιπιδίων προέρχεται από το πυρήνα του ελαιοκάρπου. Τα φωσφολιπίδια που απαντούν στο ελαιόλαδο είναι κυρίως η λεκιθίνη καθώς και η κεφαλίνη.

Το ελαϊκό οξύ είναι το κυριότερο από τα λιπαρά οξέα που συνθέτουν το μόριο των φωσφολιπιδίων του ελαιολάδου.

2.5 Ασαπωνοποίητα συστατικά του ελαιολάδου

Το ελαιόλαδο περιέχει σε μικρές ποσότητες μη γλυκεριδικά συστατικά, τα οποία αναφέρονται ως δευτερεύοντα ή ήσσονα συστατικά. Ορισμένα από αυτά αποτελούν το ασαπωνοποίητο κλάσμα του ελαιολάδου.

Η ποσότητα και η σύσταση του κλάσματος των ασαπωνοποίητων συστατικών του ελαιολάδου εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από τον τρόπο με τον οποίο έχει γίνει η παραλαβή του. Ελαιόλαδο το οποίο παραλαμβάνεται με την εφαρμογή υδραυλικής πίεσης, έχει χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ασαπωνοποίητα συστατικά από ελαιόλαδο το οποίο παραλαμβάνεται με εκχύλιση (Fedeli & Jacini, 1971).

Πίνακας 2. Κατανομή των λιπαρών οξέων στα τριγλυκερίδια του ελαιολάδου

Αριθμός δ.δ ανά τριγ/διο	Τύπος	Ποσοστό (%)	Αριθμός δ.δ ανά τριγ/διο	Τύπος	Ποσοστό (%)
0	-	0.0		ΠΛΕ	0.2
	ΠΕΠ	2.9		ΠΕΛ	5.9
	ΠΠΕ	0.6		ΕΠΑ	0.9
	ΠΕΣ	0.5		ΣΛΕ	2.4
1	ΠΣΕ	0.3	3	ΛΣΕ	0.7
	ΣΕΣ	0.2		ΣΕΛ	1.3
	ΑΤ	0.2		ΕΕΕ	43.5
	ΠΠΑ	1.2		ΠΛΛ	0.4
2	ΠΕΕ	18.4	4	ΛΠΑ	0.2
	ΕΕΣ	2.3		ΕΕΛ	6.3
	ΠΛΣ	0.1		ΕΛΕ	3.2
	ΛΠΣ	0.7		ΣΛΛ	0.2
	ΣΕΕ	5.1		ΑΤ	0.1
	ΑΤ	2.2			

Π: Παλμιτικό οξύ,
Λ: Λινελαϊκό οξύ,

Ε: Ελαϊκό οξύ,

Σ: Στεατικό οξύ

ΑΤ: Άλλα τριγλυκερίδια (περιέχουν άλλα οξέα)

Τα κυριότερα από τα συστατικά που περιέχονται στο ασαπωνοποίητο κλάσμα του παρθένου ελαιολάδου και του πυρηνελαίου δίνονται στον πίνακα 3. Είναι φανερό ότι τα δύο έλαια διαφέρουν ως προς την εκατοστιαία περιεκτικότητα του κλάσματος αυτού σε επί μέρους τάξεις ασαπωνοποίητων συστατικών.

Στον πίνακα 4 δίνεται η περιεκτικότητα του παρθένου και του εξευγενισμένου ελαιολάδου σε μη γλυκεριδικά συστατικά. Η σύσταση των διαφόρων τάξεων ασαπωνοποίητων συστατικών π.χ των στερολών και των τριτερπενοειδών αλκοολών χρησιμεύει στην εξακρίβωση της αυθεντικότητας του ελαιολάδου.

Πίνακας 3. Σύσταση του κλάσματος των ασαπωνοποίητων συστατικών του παρθένου ελαιολάδου και του πυρηνελαίου (%)

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

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

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

Αν και η πλειονότητα των λιπαρών οξέων του ελαιολάδου είναι εστεροποιημένα με γλυκερόλη, ένα μικρό μέρος τους σχηματίζει εστέρες και με άλλες αλκοόλες, όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη.

3. ΣΥΓΚΟΜΙΔΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΣΥΛΛΕΚΤΙΚΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟΥ

3.1 Χρόνος συγκομιδής

Η συγκομιδή του ελαιοκάρπου πρέπει να γίνεται στο άριστο στάδιο ωρίμανσης. Το στάδιο αυτό, γνωστό ως στάδιο βιομηχανικής ωρίμανσης (Παπαναστασίου, 1966, Μικρός, 1981), δε συνδέεται μόνο με τη μεγαλύτερη ελαιοπεριεκτικότητα, αλλά και με παραγωγή ελαιολάδου καλύτερης ποιότητας. Αντικειμενικά κριτήρια για τον προσδιορισμό του σταδίου της βιομηχανικής ωρίμανσης δεν έχουν καθοριστεί μέχρι σήμερα. Το στάδιο όμως αυτό φαίνεται να συμπίπτει με την αλλαγή του χρώματος του καρπού από πρασινοκίτρινο σε μελανοϊώδες (Εικόνα 12).



Εικόνα 12

Όταν η συγκομιδή του ελαιοκάρπου γίνει πολύ νωρίς (άγουρος καρπός), τότε η απόδοση σε ελαιόλαδο είναι μικρή. Από την άλλη πλευρά, καθυστέρηση της συγκομιδής (υπερώριμος καρπός), ιδιαίτερα σε περιοχές με θερμό κλίμα, συντελεί στην παραλαβή ελαιολάδου κατώτερης ποιότητας (Frezzoti και Manni, 1956, Μικρός, 1981, Κυριτσάκης, 1993).

Στο στάδιο της ωρίμανσης ο καρπός διατηρείται αμετάβλητος για ορισμένο χρόνο και μετά αρχίζει να χάνει σε βάρος και όγκο, ενώ παράλληλα σημειώνεται μερική υδρόλυση των τριγλυκεριδίων του ελαιολάδου και αύξηση της οξύτητας (Suarez, 1975, Kiritsakis και Markakis, 1984).

Είναι προφανές το γεγονός ότι το άριστο στάδιο ωρίμανσης διαφέρει ακόμα και ανάμεσα σε καρπούς του ίδιου του δέντρου. Η συγκομιδή θα πρέπει να γίνεται όταν το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής βρίσκεται σε αυτό το στάδιο. Παράγοντες που επίσης επιδρούν στην πράξη και ρυθμίζουν το χρόνο συγκομιδής είναι:

- η διαθεσιμότητα εργατικών χεριών
- οι καιρικές συνθήκες

Επιπρόσθετα, πρέπει να τονιστεί ότι η συγκομιδή του ελαιοκάρπου δεν πρέπει να γίνεται με βροχή ή υγρασία, καθώς σε αυτές τις συνθήκες ευνοείται η ανάπτυξη παθογόνων βακτηρίων, όπως το *Bacterium Lavastanoi*. Το βακτήριο αυτό εισέρχεται στο δέντρο από τις πληγές που προκαλούν τα ραβδιστικά μηχανήματα, το χαλάζι κ.λπ, προκαλώντας καρκινώματα στο δέντρο τα οποία δεν είναι δυνατό να εξαλειφθούν με τη χρήση χημικών ουσιών. Καλύτερο μέσο αντιμετώπισης της ασθένειας αυτής είναι η πρόληψη.

3.2 Τρόποι συγκομιδής

3.2.1 Συγκομιδή μετά από φυσιολογική πτώση

Στη συγκομιδή του ελαιοκάρπου μετά από φυσιολογική πτώση χρησιμοποιούνται τα δίχτυα ελαιοσυλλογής, τα οποία απλώνονται κάτω από τα δέντρα όπου καταλήγει ο ελαιόκαρπος με φυσιολογική πτώση (Εικόνα 13).



Εικόνα 13

Ο χρόνος παραμονής του καρπού στα δίχτυα πρέπει να περιορίζεται κατά το δυνατόν και σε καμία περίπτωση να μην ξεπερνά τις 15 μέρες, καθώς ξεκινά η

υδρολυτική και η οξειδωτική του αλλοίωση και υποβαθμίζεται αισθητά η ποιότητα του παραγόμενου ελαιολάδου (Kiritsakis και Markakis, 1984).

Τα κύρια μειονεκτήματα του συγκεκριμένου τρόπου συγκομιδής συνοψίζονται ως εξής:

- Μεγάλη περίοδος συγκομιδής
- Μεγάλες φθορές από έντομα και ζώα
- Σημαντικές μυκητολογικές προσβολές
- Απώλεια αρωματικών συστατικών.

Τα παραπάνω συντελούν στην παραλαβή ελαιολάδου κατώτερης ποιότητας σε σύγκριση με αυτό που θα παραλαμβανόταν αν η συγκομιδή του ελαιοκάρπου γινόταν με τα χέρια ή με ραβδισμό.

3.2.2 Συγκομιδή με τα χέρια

Η συγκομιδή με το χέρι (άρμεγμα) εφαρμόζεται ορισμένες φορές και στις ελαιοποιήσιμες ποικιλίες εκτός από τις επιτραπέζιες, ιδιαίτερα όταν τα δέντρα είναι μικρής ηλικίας (Εικόνα 14).



Εικόνα 14

Η μέθοδος αυτή είναι η καλύτερη γιατί:

- Αποφεύγεται ο τραυματισμός του ελαιοκάρπου και προστατεύεται η ποιότητα του περιεχόμενου ελαιολάδου
- Ο ελαιοκάρπος είναι απαλλαγμένος από χόρτα, χώμα κλπ
- Αποφεύγονται τραυματισμοί και σπασίματα της καρποφόρου κόμης.

Σημαντικό μειονέκτημα του συγκεκριμένου τρόπου συγκομιδής αποτελεί το ιδιαίτερα υψηλό κόστος και γι' αυτό δεν βρίσκει ευρεία εφαρμογή.

3.2.3 Συγκομιδή με ραβδισμό

Στις περισσότερες περιπτώσεις και ιδιαίτερα στις μικρόκαρπες ποικιλίες, η συγκομιδή του ελαιοκάρπου γίνεται με ραβδισμό. Τα χρησιμοποιούμενα ραβδιά είναι μικρού ή μεγάλου μήκους, ξύλινα ή πλαστικά (Εικόνα 15).



Εικόνα 15

Η μέθοδος αυτή συνεπάγεται αυξημένο κόστος λόγω απασχόλησης πολλών εργατικών χεριών.

3.2.4 Συγκομιδή με ελαιοραβδιστικά

Τα ελαιοραβδιστικά μηχανήματα (Εικόνα 16) χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα στη χώρα μας και έχουν περιορίσει το κόστος της ελαιοσυλλογής. Η μη σωστή χρήση τους όμως μπορεί να προκαλέσει σοβαρές ζημιές στο δέντρο οδηγώντας ακόμα και στην ξήρανση.



Εικόνα 16

3.2.5 Συγκομιδή με δονητές

Το τελειότερο επίτευγμα της μηχανικής στον τομέα της ελαιοσυλλογής αποτελούν οι διάφοροι τύποι δονητών.

Στην Ισπανία, στις Η.Π.Α και στην Αργεντινή έχει επεκταθεί σημαντικά η εφαρμογή της μηχανικής συγκομιδής με τη χρησιμοποίηση δονητών.

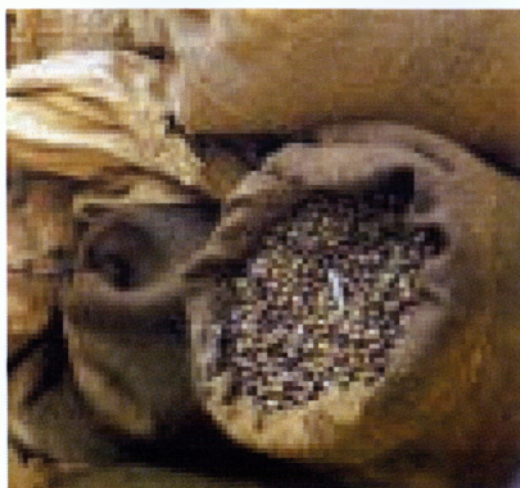
Στη χώρα μας η συγκεκριμένη μέθοδος συγκομιδής του ελαιοκάρπου έχει εφαρμοστεί σε πειραματικό μόνο στάδιο.

3.2.6 Συγκομιδή με τη χρησιμοποίηση καρποπρωτικών ουσιών

Στα πλαίσια της προσπάθειας που γίνεται σε παγκόσμιο επίπεδο για τη μείωση του κόστους παραγωγής συγκομιδής του ελαιοκάρπου, εντάσσεται και η χρήση ορισμένων χημικών παρασκευασμάτων (καρποπρωτικά), τα οποία διευκολύνουν την πτώση του καρπού από το δέντρο. Οι δοκιμές αυτές παρ'όλα αυτά δεν έχουν τύχει ευρείας αποδοχής ενώ στην περίπτωση βιολογικού ελαιώνα απαγορεύεται η χρήση τους.

3.3 Μεταφορά του ελαιοκάρπου στο ελαιουργείο και διατήρηση μέχρι την επεξεργασία

Ο χρόνος από τη συγκομιδή μέχρι την επεξεργασία του ελαιοκάρπου πρέπει να περιορίζεται, κατά το δυνατόν, ώστε να αποφεύγονται δυσάρεστες επιπτώσεις, όπως είναι η ανάπτυξη μυκήτων με αποτέλεσμα την αύξηση της οξύτητας και άλλων αλλοιώσεων. Οι διάφορες φυσικοχημικές και μικροβιολογικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στον ελαιοκάρπο από τη δράση των λιπολυτικών ενζύμων και των



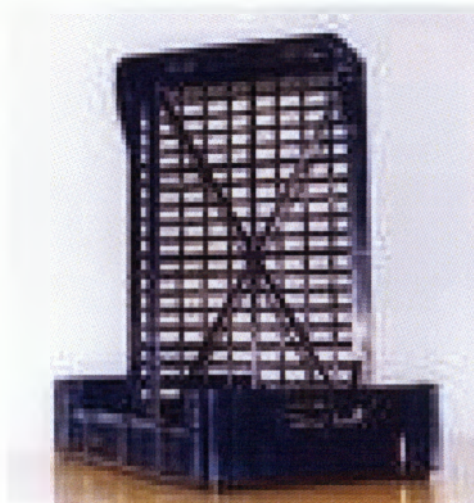
Εικόνα 17

μικροοργανισμών κατά το χρόνο της αποθήκευσης, έχουν ως συνέπεια τη σημαντική υποβάθμιση της ποιότητάς του και την αύξηση της οξύτητας.

Σήμερα ο ελαιόκαρπος σπάνια παραμένει αποθηκευμένος για πολύ χρόνο μετά τη συγκομιδή. Τοποθετείται απευθείας σε υφασμάτινους ή πλαστικοποιημένους σάκους (εικόνα 17) και στη συνέχεια μεταφέρεται στο ελαιουργείο για επεξεργασία.

Οι υφασμάτινοι σάκοι χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη μεταφορά του ελαιοκάρπου, καθώς διευκολύνουν τον αερισμό και εμποδίζουν την δημιουργία ευνοϊκών συνθηκών για την ανάπτυξη μυκήτων (μούχλας). Από την άλλη πλευρά, η χρήση πλαστικοποιημένων σάκων βοηθάει στην ανάπτυξη μικροοργανισμών που προκαλούν υδρόλυση των τριγλυκεριδίων και αύξηση της οξύτητας του καρπού (Psyllakis et al., 1980, Κυριτσάκης, 1993).

Τα πλέον σύγχρονα και πιο κατάλληλα μέσα τοποθέτησης του ελαιοκάρπου, μέχρι την επεξεργασία του, είναι τα διάτρητα τελάρα, κατασκευασμένα από πλαστικό (Εικόνα 18).



Εικόνα 18

Διευκολύνουν τον αερισμό του ελαιοκάρπου ενώ παράλληλα αποφεύγεται η αύξηση της θερμοκρασίας (Suarez, 1975) και παράλληλα προστατεύεται από τραυματισμό. Τα μέσα αυτά όμως δεν έχουν βρει ακόμα εφαρμογή στη χώρα μας λόγω του υψηλού κόστους και όγκου που καταλαμβάνουν, σε αντίθεση με το εξωτερικό όπου πλέον χρησιμοποιούνται σε ευρεία κλίμακα. Προς το παρόν στη χώρα μας χρησιμοποιούνται μόνο για τον καρπό που προορίζεται για επεξεργασία ως βρώσιμος.

Θα μπορούσαμε να πούμε ότι αποτελεί σημαντικό παράγοντα βελτίωσης της ποιότητας του παραγόμενου ελαιολαδου η αντικατάσταση των υφασμάτινων σάκων με τελάρα.

4. ΒΡΩΣΙΜΗ ΕΛΙΑ

4.1 Γενικά

Οι τρεις πρώτες ελαιοπαραγωγικές χώρες του κόσμου είναι η Ισπανία, η Ελλάδα και η Ιταλία. Η Ελλάδα βρίσκεται στη 2η θέση από το 1999 έως το 2003 (Πίνακας 5). Η μέση ετήσια παραγωγή της χώρας μας είναι περίπου 100.000 τόνοι. Το ένα τρίτο από αυτή την ποσότητα αποτελεί εξαγόμενο προϊόν και συνεπώς ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα για την ανάπτυξη της ελληνικής οικονομίας.

Πίνακας 5. Παραγωγή βρώσιμων ελαιών σε κύριες παραγωγικές χώρες (χιλιάδες τόνοι)

Έτος	Ισπανία	Ιταλία	Ελλάδα	Πορτογαλία	Γαλλία	Σύνολο
1992/93	224	70	60	17	2	372
1993/94	205	77	60	16	2	360
1994/95	236	60	60	10	2	368
1995/96	203	86	70	9	1	369
Μέσος όρος	217	86	70	9	1	367
1996/97	244	55	60	9	2	370
1997/98	310	80	85	9	2	486
1998/99	360	45	85	9	2	500
1999/00	431	75	100	13	2	621
Μέσος όρος	336	64	83	10	2	494
2000/01	416	65	85	9	2	576
2001/02	575	60	115	12	2	764
2002/03	442	60	100	10	2	614
Μέσος όρος	478	62	100	10	2	651

Μεγάλη σημασία για την παρασκευή βρώσιμης ελιάς, και ιδιαίτερα της πράσινης ελιάς τύπου Ισπανίας, έχει η περιεκτικότητα του ελαιοκάρπου σε σάκχαρα. Συνεπώς, η συγκομιδή του ελαιοκάρπου θα πρέπει να λαμβάνει χώρα όσο το δυνατόν

πιο σύντομα μετά την πλήρη ανάπτυξή του, ώστε να αξιοποιηθούν τα σάκχαρα κατά τη ζύμωση. Τα κύρια σάκχαρα που περιέχονται στη νωπή ελιά είναι η γλυκόζη, η φρουκτόζη και η σακχαρόζη. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι με τη μείωση της περιεκτικότητας σε σάκχαρα, αυξάνεται η ελαιοπεριεκτικότητα.

Η ελιά οφείλει το χρώμα της σε διάφορες χρωστικές ουσίες, όπως η χλωροφύλλη για την πράσινη ελιά, οι ανθοκυάνες για την φυσικώς ώριμη ελιά και οι μελαννίνες για τη μαύρη ελιά (Κυριτσάκης και Μαρκάκης, 1978).

Η πικρή γεύση της ελιάς οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ελαιοευρωπαϊνή, μια από τις φαινολικές ουσίες της ελιάς, η οποία πρέπει να καταστραφεί για να γίνει η ελιά βρώσιμη (Αλυγιζάκης, 1982).

4.2 Βρώσιμες ποικιλίες ελιάς

4.2.1 Κονσερβολιά

Η κονσερβολιά, γνωστή και σαν Αμφίσσης, είναι μια από τις κύριες ποικιλίες της χώρας μας για την παραγωγή βρώσιμης ελιάς. Απαντάται σχεδόν αποκλειστικά στην κεντρική Ελλάδα, σε μια ζώνη που ξεκινά από τα παράλια του Ιονίου πελάγους και φθάνει μέχρι τα νησιά των Σποράδων.

Κέντρα παραγωγής της κονσερβολιάς, όπως το Αγρίνιο, η Άμφισσα, η Αταλάντη, ο Άγιος Κων/νος, η Στυλίδα, ο Βόλος κ.τ.λ είναι γνωστά στις ξένες αγορές και τα ονόματά τους είναι συνδεδεμένα με τις φημισμένες μαύρες ελιές σε άλμη.



Εικόνα 19

Η κονσερβολιά είναι ποικιλία μεσόκαρπη παραγωγική, που αποδίδει από 15 έως 100 κιλά ελαιόκαρπο ανά δέντρο ανάλογα με το μέγεθος της κόμης του δέντρου, τις καλλιεργητικές φροντίδες κ.α. Το βάρος του καρπού της ποικιλίας κονσερβολιά

(Εικόνα 19) κυμαίνεται μεταξύ 5 και 8 γραμμαρίων, αλλά φθάνει μέχρι και 12 γραμμάρια, όταν η παραγωγή του δέντρου είναι μικρή.

4.2.2 Καλαμών

Η ποικιλία Καλαμών είναι μια εξαιρετικά βρώσιμη ποικιλία ελιάς. Η καλλιέργεια της περιορίζεται στους νομούς Μεσσηνίας και Λακωνίας και σε μια σημαντική έκταση στην περιοχή του Αιτωλικού. Κατά τα τελευταία χρόνια όμως η καλλιέργεια επεκτείνεται και προς την πεδιάδα του Σπερχειού (Λαμία) και σε μικρότερη κλίμακα στην Κρήτη.



Εικόνα 20

Ο καρπός έχει σχήμα κυλινδροκωνικό (Εικόνα 20) και μοιάζει περισσότερο ή λιγότερο με τη ρόγα της ποικιλίας του σταφυλιού αετονύχι. Για το λόγο αυτό ονομάζεται και αετονυχολιά Καλαμών.

Η ποικιλία Καλαμών είναι μεσόκαρπη με βάρος 3 έως 6 γραμμάρια. Κατά τη διάρκεια της πλήρους ωρίμανσης η επιδερμίδα παίρνει βαθύ μαύρο χρώμα. Όλος ο καλής ποιότητας ελαιόκαρπος αποτελεί πρώτη ύλη για την παρασκευή του γνωστού και μοναδικού στον κόσμο εμπορικού τύπου βρώσιμης ελιάς Καλαμών.

4.2.3 Χαλκιδικής

Πρόκειται για βρώσιμη ποικιλία που καλλιεργείται σχεδόν κατ' αποκλειστικότητα στη Χαλκιδική. Είναι γνωστή και ως γαϊδουρολιά, λόγω του σχετικά μεγάλου μεγέθους των καρπών. Χαρακτηριστικό επίσης είναι το γεγονός ότι το 60% των ελαιόδεντρων στην περιοχή της Χαλκιδικής είναι δέντρα της ομώνυμης ποικιλίας.

Η ποικιλία Χαλκιδικής παράγει καρπό κυλινδρο-κωνικού σχήματος (Εικόνα 21), ο οποίος καταλήγει σε καταφανή θήλη. Το βάρος του καρπού κυμαίνεται μεταξύ



Εικόνα 21

4 και 14 γραμμαρίων, συνηθέστερα όμως μεταξύ 6 και 10. Το χρώμα της επιδερμίδας καταλήγει με την ωρίμανση σε ξεθωριασμένο ερυθρό μαύρο, πράγμα που αποτελεί μειονέκτημα για τη χρησιμοποίηση του καρπού για την παρασκευή μαύρης ελιάς σε άλμη. Το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής της ποικιλίας Χαλκιδικής υφίσταται επεξεργασία ως πράσινη Ισπανικού τύπου και το υπόλοιπο χρησιμοποιείται για την παραγωγή ελαιολάδου.

Μειονέκτημα της ποικιλίας αυτής είναι ότι σε πολλές περιπτώσεις παρατηρείται εκτροπή της ζύμωσης που οδηγεί σε αλλοίωση, γνωστή με το όνομα "ζαπατέρα". Άλλο σημαντικό μειονέκτημα είναι ο σχηματισμός, κατά την πορεία της ζύμωσης, ενός δακτυλίου ρόδινου χρώματος στη σάρκα του καρπού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας του προϊόντος ενώ πιθανότατα οφείλεται στις χρωστικές ανθοκυάνες (Μπαλατσούρας, 1995).

Κατά μέσο όρο, 120-140 καρποί της συγκεκριμένης ποικιλίας ζυγίζουν ένα κιλό, έναντι των 180-200 καρπών της ποικιλίας κονσερβολιάς. Παράλληλα η σχέση Σάρκας/Πυρήνα είναι 10:1 κατά μέσο όρο.

4.3 Ελληνικές μέθοδοι παρασκευής βρώσιμης ελιάς

Ο νωπός ελαιόκαρπος φθείρεται γρήγορα αν δεν ληφθούν τα απαραίτητα μέτρα συντήρησης. Οξέα και αλάτι είναι τα κύρια μέσα συντήρησης της ελιάς. Για να χρησιμοποιηθεί ως βρώσιμη η ελιά πρέπει να υποστεί κάποια σχετική επεξεργασία όπως θα δούμε παρακάτω. Οι τρεις σπουδαιότερες μέθοδοι επεξεργασίας της ελιάς είναι η Ισπανική, η Ελληνική και η Καλιφορνιακή. Παρακάτω θα αναπτύξουμε τις ελληνικές μεθόδους παρασκευής βρώσιμης ελιάς.

4.3.1 Μαύρη ελιά σε άλμη

Ως πρώτη ύλη για την παρασκευή μαύρης ελιάς σε άλμη χρησιμοποιείται ο καρπός της ποικιλίας κονσερβολιά. Μετά την ωρίμανση του καρπού, αυτός συγκομίζεται με τα χέρια, τοποθετείται σε τελάρα και μεταφέρεται στο εργοστάσιο προς επεξεργασία.

Εν συνεχεία, οι ελιές τοποθετούνται σε πλαστικά βαρέλια ή σε τσιμεντένιες δεξαμενές. Το εσωτερικό των δεξαμενών είναι καλυμμένο με εποξειδικές ρητίνες.

Αρχικά, οι ελιές καλύπτονται με άλμη 10%. Το αλάτι της άλμης εισχωρεί στη σάρκα του καρπού, λόγω της ωσμωτικής πίεσης και της διάχυσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η περιεκτικότητα της άλμης σε αλάτι και γι'αυτό πρέπει περιοδικά πρέπει να προστίθεται και άλλη ποσότητα.

Η ζύμωση που γίνεται κατά το διάστημα παραμονής της ελιάς στην άλμη δεν είναι εξ ολοκλήρου γαλακτική, καθώς σε αυτή συμμετέχει ένα μείγμα από βακτήρια, μύκητες και ζύμες. Η ζύμωση χρειάζεται περίπου 3-6 μήνες, καθώς τα περισσότερα σάκχαρα του ελαιόκαρπου έχουν πλέον μετατραπεί σε έλαιο και οι ελιές δεν είναι δυνατό να εκπικρυνθούν με άλκαλι. Ανασταλτικός παράγοντας επίσης για τη ζύμωση είναι και το αλάτι που προστίθεται για τη συντήρηση. Γι'αυτό το λόγο, θα πρέπει η άλμη να περιέχει τόσο αλάτι, που να είναι μεν επαρκές για την αναστολή της δράσης των οξειδωτικών οργανισμών, αλλά από την άλλη πλευρά να μην παρεμποδίζει τη ζύμωση.

Η ποσότητα του αλάτος έχει να κάνει και με τη θερμοκρασία της περιοχής όπου επεξεργάζεται η ελιά. Στις πιο ψυχρές περιοχές χρησιμοποιούνται χαμηλότερες συγκεντρώσεις (περίπου 6%).

Η επικρατούσα μικροχλωρίδα σε αυτή τη ζύμωση είναι οι ζύμες. Η ανάπτυξη τους ξεκινά τις πρώτες ημέρες της ζύμωσης και μεγιστοποιείται μετά από 10-25 ημέρες. Η παρουσία τους είναι διαρκής σε όλο το χρονικό διάστημα διατήρησης των ελαιών στις δεξαμενές ζύμωσης. Τα πιο αντιπροσωπευτικά είδη είναι ο *Saccharomyces oleaginosus* και ο *Hansenula anomala* και ακολουθούν ο *Torulopsis candida*, *Debaryomyces hansenii*, *Candida didensii* και *Pichia membranaefaciens*. Επιπρόσθετα, εάν η συγκέντρωση αλάτος δεν είναι μεγαλύτερη από 8.0%, είναι δυνατό να σημειωθεί ανάπτυξη γαλακτοβακίλλων σε όλη τη διάρκεια της ζύμωσης.

Η εκτίκρυνση των καρπών επιτυγχάνεται με σταδιακή υδρόλυση της ελαιοευρωπαϊνης στην άλμη. Η διαδικασία αυτή είναι αρκετά χρονοβόρα και η ισορροπία αποκαθίσταται σε 8-12 μήνες.

Σε αναερόβιες συνθήκες παρατηρείται το φαινόμενο της αεριοπάθησης κατά τη διάρκεια της ζύμωσης. Η αλλοίωση αυτή οφείλεται στη συσσώρευση CO₂ που εκλύεται κατά την αναπνοή του καρπού και τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών. Για την αποφυγή τέτοιου είδους αλλοιώσεων, η ζύμωση πραγματοποιείται υπό αερόβιες συνθήκες με την εισαγωγή μιας κεντρικής στήλης, μέσω της οποίας διοχετεύεται αέρας υπό μορφή φυσαλίδων στις δεξαμενές ζύμωσης.

Μετά την ολοκλήρωση της ζύμωσης, οι ελιές διαχωρίζονται ανάλογα με το χρώμα και το μέγεθος και τοποθετούνται σε τενεκέδες των 10-15 κιλών και καλύπτονται με νέα άλμη (8%).

4.3.2 Καλαμών

Γι' αυτό τον τύπο βρώσιμης ελιάς χρησιμοποιείται κυρίως η ποικιλία Καλαμών. Η συγκομιδή του καρπού γίνεται όταν αυτός είναι σχεδόν ώριμος, εν συνεχεία οι ελιές χαράσσονται κατά μήκος και τοποθετούνται σε άλμη 2%, στην οποία παραμένουν 5-8 ημέρες ώστε να ολοκληρωθεί η εκτίκρυνση. Έπειτα, προστίθεται άλμη 6-7% και αργότερα 8-10%. Οι ελιές παραμένουν στις δεξαμενές επεξεργασίας σε σταθερή άλμη 8-10 βαθμών για 4-6 μήνες.

Μετά το τέλος της παραμονής στις δεξαμενές επεξεργασίας, οι ελιές διαλογίζονται και ταξινομούνται κατά μέγεθος ενώ στη συνέχεια τοποθετούνται είτε σε πλαστικά βαρέλια με νέα άλμη (6-8%) είτε σε λευκοσιδηρά δοχεία, στα οποία καλύπτονται με νέα άλμη (6-8%) με ακόλουθη προσθήκη ξυδιού και ελαιολάδου. Από αυτό το σημείο οι ελιές Καλαμών είναι έτοιμες πλέον για κατανάλωση.

4.3.3 Αλατσολιά

Κατά την παρασκευή αυτού του είδους βρώσιμης ελιάς, ο καρπός συγκομίζεται σε προχωρημένο στάδιο ωρίμανσης. Με αυτό τον τρόπο η ελαιοευρωπαϊνη έχει καταστραφεί ενζυματικά με αποτέλεσμα οι ελιές να μην πικρύνουν. Μετά από πρόχειρη διαλογή, οι ελιές πλένονται και τοποθετούνται σε καλάθια, σε στρώσεις εναλλάξ με αλάτι. Η αφυδάτωση που προκαλείται από το αλάτι συρρικνώνει τις ελιές και τις συντηρεί.

Για την παρασκευή της αλατσολιάς χρησιμοποιούνται ποικιλίες όπως η μεγαρίτικη στην Αττική και η τσουνάτη στην Κρήτη. Τα τελευταία χρόνια γίνεται χρήση και της μικρόκαρπης ποικιλίας κορωνέϊκης, η οποία καλλιεργείται κυρίως στην Κρήτη και στην Πελοπόννησο. Επίσης, με τη μέθοδο αυτή παρασκευάζεται ο πολύ γνωστός τύπος Θρούμπα ο οποίος παράγεται στη Θάσο και είναι ευρέως γνωστός στο εξωτερικό.

4.3.4 Άλλοι τύποι βρώσιμης ελιάς

Εκτός από τους παραπάνω τύπους βρώσιμης ελιάς, υπάρχουν και άλλοι, λιγότερο γνωστοί σε εμπορική κλίμακα. Για παράδειγμα, σε ορισμένες περιοχές της Κρήτης παρασκευάζεται ένας νέος τύπος βρώσιμης ελιάς γνωστής ως τσακιστή. Ο καρπός συγκομίζεται από το δέντρο ενώ είναι ακόμα πράσινος, πλένεται και τσακίζεται (σπάζεται). Με το τσάκισμα διευκολύνεται η υδρόλυση της ελαιουερωπαΐνης και συντομεύεται η εκπίκρυνση. Οι ελιές τοποθετούνται σε δοχεία, καλύπτονται με άλμη και εντός ολίγων ημερών είναι έτοιμες για κατανάλωση (Κυριτσάκης και Μαρκάκης, 1978).

4.4 Περιεκτικότητα των επιτραπέζιων ελιών σε διάφορα συστατικά – Διατροφική αξία

Οι βρώσιμες ελιές περιέχουν ένα πλήθος συστατικών με ξεχωριστή διατροφική αξία. Η περιεκτικότητα των συστατικών αυτών ποικίλλει ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής της ελιάς. Όλα σχεδόν τα θρεπτικά συστατικά που συναντάμε στο ελαιόλαδο βρίσκονται και στις βρώσιμες ελιές.

4.4.1 Πρωτεΐνες

Το ποσοστό πρωτεϊνών είναι σχετικά χαμηλό (1-2%) σε όλους τους εμπορικούς τύπους βρώσιμης ελιάς. Από την άλλη πλευρά, η ποιότητα των πρωτεϊνών αυτών έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον από θρεπτική άποψη λόγω της υψηλής βιολογικής τους αξίας.

4.4.2 Έλαιο

Οι μέσοι όροι των ποσοστών ελαίου στη βρώσιμη ελιά αποκλίνουν σημαντικά, κυρίως λόγω του σταδίου ωρίμανσης της πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία. Κυρίαρχο λιπαρό οξύ είναι το ελαϊκό (περίπου

80%) και ακολουθούν το παλμιτικό, το λινελαϊκό, το στεατικό, το λινολενικό και τέλος το παλμιτολεϊκό.

4.4.3 Υδατάνθρακες

Η περιεκτικότητα του ελαιόκαρπου σε υδατάνθρακες είναι η χαμηλότερη από οποιονδήποτε άλλο εδώδιμο καρπό. Επιπρόσθετα, οι βρώσιμες ελιές έχουν ακόμα χαμηλότερα ποσά υδατανθράκων, καθώς κατά τη διάρκεια της ζύμωσης ή της αποθήκευσης σε άλμη, η μικροχλωρίδα που αναπτύσσεται καταναλώνει σάκχαρα. Γι' αυτό το λόγο, οι βρώσιμες ελιές περιέχουν ελάχιστα ποσοστά σακχάρων.

4.4.4 Φυτικές ίνες

Οι βρώσιμες ελιές είναι γενικά μια εξαιρετική πηγή φυτικών ινών. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό από θρεπτική άποψη, καθώς οι φυτικές ίνες έχει αποδειχθεί ότι συμβάλλουν στην πραγματοποίηση όλων των λειτουργιών της πέψης ενώ συντελούν και στην πρόληψη του καρκίνου του παχέως εντέρου. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι η σχέση λιγνίνης/κυτταρίνη είναι πάντα μικρότερη από 0.5, καθιστώντας τις βρώσιμες ελιές μια καλή πηγή φυτικών ινών με υψηλά ποσοστά πεπτικότητας.

4.4.5 Βιταμίνες

Οι βρώσιμες ελιές είναι πλούσιες σε τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες. Έχει διαπιστωθεί ότι οι ουσίες αυτές παίζουν καθοριστικό ρόλο στους μηχανισμούς αντιοξειδωτικής δράσης του ανθρώπινου οργανισμού (Μπαλατσούρας, 1995). Η α-τοκοφερόλη είναι η κυρίαρχη από τις ενώσεις αυτές, με συγκέντρωση περίπου 35 mg/kg.

Η θρεπτική αξία της βρώσιμης ελιάς, αναφορικά με τις βιταμίνες, συνίσταται κυρίως στην παρουσία καροτενοειδών (κυρίως β-καροτίνης). Οι πράσινες ελιές ισπανικού τύπου περιέχουν 2-15 mg/kg β-καροτίνης ενώ οι άμεσα συντηρημένες σε άλμη πράσινες ελιές περιέχουν 1-7 mg/kg β-καροτίνης.

Σε πολλά εμπορικά προϊόντα πράσινης ελιάς προστίθεται ως αντιοξειδωτικό η βιταμίνη C, η οποία αυξάνει την περιεκτικότητα της υπάρχουσας. Η συγκέντρωση της συγκεκριμένης βιταμίνης μειώνεται σταδιακά κατά την παραμονή του προϊόντος στο ράφι.

4.4.6 Ανόργανα στοιχεία

Η συγκέντρωση των ανόργανων στοιχείων στις βρώσιμες ελιές ποικίλλει και σχετίζεται άμεσα με το είδος της επεξεργασίας για την παρασκευή του συγκεκριμένου τύπου ελιάς. Το νάτριο βρίσκεται σε αφθονία λόγω της χρήσης της άλμης. Το κάλιο επίσης βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα, ιδιαίτερα στις πράσινες ελιές Ισπανικού τύπου. Το ασβέστιο βρίσκεται επίσης σε υψηλή αναλογία με την τάση να ενσωματώνεται στην άλμη της φυσικά μαύρης ελιάς.

Οι μαύρες ελιές περιέχουν χαμηλά ποσοστά μαγνησίου, καθώς οι πράσινες χρωστικές που περιέχουν μαγνήσιο έχουν αντικατασταθεί από τις πορφυρές ενώσεις της ανθοκυάνης.

Ο φωσφόρος συναντάται σε μεγάλες ποσότητες στα παρασκευάσματα βρώσιμης ελιάς. Το ίδιο ισχύει και για το χαλκό και τον ψευδάργυρο. Τα επίπεδα μαγγανίου είναι σχετικά χαμηλά σε όλους τους τύπους βρώσιμης ελιάς.

Σημαντικό πλεονέκτημα της βρώσιμης ελιάς είναι ότι περιέχει μέταλλα σε πολλαπλάσια συγκέντρωση σε σχέση με τις συνήθεις πηγές. Πιο συγκεκριμένα, το ασβέστιο και το μαγνήσιο συναντώνται σε ποσοστά τρεις φορές υψηλότερα από αυτά του γάλακτος ενώ ο σίδηρος και ο χαλκός βρίσκονται σε υψηλότερες αναλογίες από οποιοδήποτε άλλο λαχανικό.

4.4.7 Πολυφαινόλες

Τα ποσοστά πολυφαινολών είναι αρκετά υψηλά στις βρώσιμες ελιές και φθάνουν μέχρι και 6% επί της ξηρής ουσίας. Η συγκέντρωση αυτή είναι εμφανώς υψηλότερη από αυτή του ελαιολάδου. Στις μη επεξεργασμένες ελιές, σε μεγαλύτερη αφθονία βρίσκονται η ελαιοευρωπαϊνή και η υδροξυτυροσόλη. Σε περίπτωση που χρησιμοποιηθεί καυστικό νάτριο, κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, οι ουσίες αυτές υδρολύονται.

Στις βρώσιμες ελιές, σε μεγαλύτερη αφθονία βρίσκεται η φαινόλη υδροξοτυροσόλη. Ακολουθεί η τυροσόλη. Όσο η μέθοδος επεξεργασίας απαιτεί μεγαλύτερο αριθμό πλύσεων με νερό, το ποσοστό των πολυφαινολών μειώνεται. Οι άμεσα συντηρημένες σε άλμη ελιές, περιέχουν περίπου 1200 mg/kg, οι φυσικά μαύρες ελιές 500-700 mg/kg και οι ελιές ισπανικού τύπου 1000 mg/kg.

Οι βρώσιμες ελιές μπορούν να θεωρηθούν ως μια σημαντική πηγή αντιοξειδωτικών, φυτικών ινών, λιπαρών οξέων, βιταμινών και ανόργανων αλάτων. Το γεγονός αυτό τις καθιστά μια τροφή ιδιαίτερα υψηλής θρεπτικής αξίας.

5. ΠΑΡΑΛΑΒΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ ΑΠΟ ΤΟΝ ΕΛΑΙΟΚΑΡΠΟ - ΤΥΠΟΙ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ

5.1 Γενικά

Το μεγαλύτερο μέρος του ελαιολάδου βρίσκεται σε μορφή μικρών σταγονιδίων στον ελαιοκαρπό (Herera, 1975) και απελευθερώνεται εύκολα κατά την επεξεργασία. Μικρότερο ποσοστό ελαιολάδου συναντάμε στο κυτταρόπλασμα των φυτικών κυττάρων και ακόμα μικρότερο στο επικάρπιο και στο ενδοσπέρμιο (ΙΟΟC, 1984). Το ελαιόλαδο αυτό απελευθερώνεται δύσκολα κατά την επεξεργασία του ελαιοκαρπού. Συνήθως, παραμένει στον ελαιοπυρήνα, που αποτελεί υποπροϊόν της επεξεργασίας του ελαιοκάρπου.

Εντός της ελαιοζύμης, η οποία προκύπτει από το σπάσιμο του ελαιοκάρπου υπάρχουν τα εξής:

- ελαιώδης χυμός που προέρχεται από τη συνένωση των μικρών σταγονιδίων ελαιολάδου
- τεμαχίδια από το ξυλώδες ενδοκάρπιο (*πυρήνας*)
- φυτικά υγρά και
- ορισμένα άλλα συστατικά του ελαιοκαρπού, όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, ιχνοστοιχεία κλπ.

Η μάλαξη της ελαιοζύμης επιταχύνει τη συνένωση των μικρών ελαιοσταγονιδίων σε μεγαλύτερες ελαιοσταγόνες αποτελώντας βασικότερη διεργασία στα ελαιουργεία για το διαχωρισμό του ελαιολάδου. Σύμφωνα με τον Mendoza (1975), ο τύπος των χρησιμοποιούμενων μηχανημάτων και ο τρόπος μάλαξης επιδρούν σημαντικά στην απόδοση αλλά και στην ποιότητα του ελαιολάδου, το οποίο παραλαμβάνεται ως τελικό προϊόν.

Κατά τη μάλαξη της ελαιοζύμης είναι δυνατόν οι σταγόνες του ελαιολάδου να περιβληθούν με **μεμβράνες λιποπρωτεϊνικής σύστασης**, λόγω της επαφής των διαλυτών πρωτεϊνών με το νερό. Σε αυτή την περίπτωση η απελευθέρωση του ελαιολάδου γίνεται με δυσκολία λόγω της δημιουργίας **γαλακτώματος**.

Σημαντικός παράγοντας για την ομαλή απελευθέρωση του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη είναι η **ταχύτητα της μάλαξης**, η οποία πρέπει να είναι σχετικά μικρή. Με αυτό τον τρόπο διευκολύνεται η συνένωση των ελαιοσταγονιδίων σε μεγαλύτερες σταγόνες και περιορίζεται η δημιουργία γαλακτωμάτων. Επιπρόσθετα,

με τη βραδεία μάλαξη δε διακόπτεται η λειτουργία του τριχοειδούς του ελαιοπολτού και το το ελαιόλαδο απελευθερώνεται ευκολότερα.

Εξαιρετικής σημασίας για το διαχωρισμό του ελαιολάδου είναι και η **θερμοκρασία της ελαιοζύμης**, καθώς από αυτή εξαρτάται η τελική ποιότητα του ελαιολάδου. Επειδή το ιξώδες του ελαιολάδου μειώνεται μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, είναι λογικό σε υψηλές θερμοκρασίες να επιτυγχάνεται λίγο μεγαλύτερη απόδοση. Από την άλλη πλευρά όμως, οι υψηλές θερμοκρασίες (>27 °C) πρέπει να αποφεύγονται καθώς προκαλούν βιοχημικές αλλαγές στην ελαιοζύμη ενώ παράλληλα καταστρέφουν τα αρωματικά συστατικά του ελαιολάδου. Αύξηση της θερμοκρασίας της ελαιοζύμης μπορεί να προκληθεί κυρίως από την κυκλοφορία νερού υψηλής θερμοκρασίας μεταξύ των διπλών τοιχωμάτων του μαλακτήρα αλλά και από:

- τη μεγάλη ταχύτητα περιστροφής του σπαστήρα
- την παράταση του χρόνου άλεσης και μάλαξης και
- την προσθήκη νερού υψηλής θερμοκρασίας στην ελαιοζύμη.

Σε ορισμένες δύσκολες περιπτώσεις διαχωρισμού του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη γίνεται χρήση διαβρεκτικών ουσιών, οι οποίες βοηθούν ουσιαστικά στην αύξηση της απόδοσης της ελαιοζύμης σε ελαιόλαδο από 18% σε 24%. Η αύξηση αυτή αποδίδεται στη ρήξη που προκαλείται εντός του πλέγματος της ελαιοζύμης.

Η χρήση των διαβρεκτικών αυτών ουσιών έχει γίνει σε πειραματικό επίπεδο ενώ δεν έχουν διερευνηθεί πλήρως οι επιδράσεις τους στην ποιότητα του ελαιολάδου.

5.2 Στάδια επεξεργασίας ελαιοκάρπου στο ελαιουργείο

Αμέσως μετά τη διαδικασία της συγκομιδής, ο ελαιοκαρπός πρέπει να μεταφερθεί στο ελαιουργείο ώστε να γίνει ο διαχωρισμός του με βάση:

- την ποικιλία
- τον τρόπο συγκομιδής (από το έδαφος ή από το δέντρο) και
- την κατάσταση στην οποία βρίσκεται (υγιής ή προσβεβλημένος από δάκο) (IOOC, 1984, Kiritsakis, 1998).

Καλό είναι η επεξεργασία να ξεκινά από τον καλύτερης ποιότητας υγιή ελαιοκαρπο (Κυριτσάκης, 1993, Kiritsakis et al., 1985).

Τα βασικά στάδια που περιλαμβάνει η επεξεργασία του ελαιοκάρπου είναι τα ακόλουθα:

- παραλαβή
- τροφοδοσία-αποφύλλωση
- πλύσιμο
- θραύση-άλεση του ελαιοκάρπου
- μάλαξη
- διαχωρισμός του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη και
- τελικός διαχωρισμός-καθαρισμός του ελαιολάδου

5.3 Τύποι ελαιουργείων

Τα ελαιουργικά συγκροτήματα που έχουν κατασκευαστεί μέχρι σήμερα κατατάσσονται σε:

- συστήματα τα οποία δίνουν ελαιοπυρήνα με μικρό ποσοστό υγρασίας (25-30%)
- συστήματα τα οποία δίνουν ελαιοπυρήνα με μεγάλο ποσοστό υγρασίας (>45%)

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα κλασσικού τύπου ελαιουργεία (πιεστήρια) , ενώ στη δεύτερη ανήκουν:

- τα φυγοκεντρικά (π.χ Alfa Laval, PIERALISI, Θεοχάρη, κ.α.) και
- τα μικτού τύπου (π.χ Rapanelli).

Το 1977, ο Fedeli είχε προβλέψει τη γρήγορη αντικατάσταση των παραδοσιακών ελαιουργείων με τους σύγχρονους τύπους (φυγοκεντρικά, μικτά).

6. ΥΠΟΠΡΟΪΟΝΤΑ ΕΛΑΙΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΥΤΩΝ

6.1 Ελαιοπυρήνα

Η ελαιοπυρήνα (Εικόνα 22) είναι πολτώδης μάζα που απομένει από την ελαιοζύμη μετά την απομάκρυνση του ελαιολάδου και των απόνερων. Η περιεκτικότητα της ελαιοπυρήνας σε ελαιόλαδο και νερό, από την οποία καθορίζεται και η τιμή της, καθορίζεται από:

- τον τύπο του ελαιουργείου
- τις συνθήκες επεξεργασίας



Εικόνα 22

Η ελαιοπυρήνα που προέρχεται από τα κλασσικά ελαιουργεία (πιεστήρια) είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε υγρασία, ενώ η αντίστοιχη των φυγοκεντρικών περιέχει υψηλό ποσοστό υγρασίας (Carola, 1975, Κουτσαυτάκης et al., 1979, Ranalli και Angerosa, 1996, Κυριτσάκης, 1993, Kiritsakis, 1998).

Άλλα συστατικά της ελαιοπυρήνας, εκτός από το έλαιο, είναι πρωτεΐνες, κυτταρίνη, νερό, πολυφαινόλες κλπ. Το πυρηνέλαιο έχει σε κάποιο βαθμό παρόμοια ποιοτική σύσταση με το ελαιόλαδο, αλλά δεν είναι κατάλληλο για κατανάλωση, πριν υποβληθεί σε χημική επεξεργασία (εξευγενισμό).

Τα κύρια φαινολικά οξέα της ελαιοπυρήνας είναι το γαλλικό, το πρωτοκατεχικό, το p-υδροξυβενζοϊκό, το βανιλικό και το καφεϊκό. Τα συστατικά αυτά είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν ως αντιοξειδωτικά σε λίπη και έλαια.

6.1.1 Αλλοιώσεις ελαιοπυρήνας

Κρίσιμος παράγοντας για τη γρήγορη αλλοίωση του πυρηνελαίου είναι η υγρασία, η οποία ευνοεί την υδρόλυση των τριγλυκεριδίων και την αύξηση της οξύτητας. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στη δράση του ενζύμου λιπάση, που υπάρχει στην ελαιοπυρήνα, αλλά μπορεί να προέλθει και από τη δράση των μικροοργανισμών *Gliomastrix chartarum*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus glaucus*, *Cephalosporium sp*, κλπ. Η υγρασία και η αύξηση της θερμοκρασίας κατά την αποθήκευση της ελαιοπυρήνας είναι παράγοντες που καθορίζουν την ανάπτυξη τέτοιου είδους μικροοργανισμών. Επιπρόσθετα, κατά την αποθήκευση της ελαιοπυρήνας έχουμε οξείδωση του πυρηνελαίου, αλλοίωση που υποβαθμίζει περαιτέρω την ποιότητά του (Carola, 1975, Κυριτσάκης, 1993, Kiritsakis, 1998).

Έχει διαπιστωθεί ότι η καλύτερη δυνατή λύση για την προστασία της ελαιοπυρήνας είναι να επεξεργάζεται το συντομότερο δυνατό μετά την παραλαβή της, καθώς η αποθήκευση ακόμα και λίγων ημερών προκαλεί σημαντικές αλλοιώσεις στο πυρηνέλαιο. Επίσης, υπάρχει κίνδυνος μόλυνσης των γύρω περιοχών από τις χημικές ουσίες που παράγονται μέσω των αντιδράσεων ζύμωσης των συστατικών της.

6.2 Εξαγωγή πυρηνελαίου από την ελαιοπυρήνα

Για την εξαγωγή του πυρηνελαίου από την ελαιοπυρήνα, γίνεται εκχύλιση της τελευταίας, μετά από ξήρανση της σε ειδικές εγκαταστάσεις. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση του πυρηνελαίου είναι το εξάνιο. Η ποσότητα του πυρηνελαίου που παραλαμβάνεται εξαρτάται άμεσα από την ποσότητα του διαλύτη.

Ακολουθεί διήθηση του εξαγόμενου προϊόντος για το διαχωρισμό των στερεών συστατικών ενώ στη συνέχεια γίνεται απόσταξη για την παραλαβή του πυρηνελαίου.

Το παραλαμβανόμενο πυρηνέλαιο περιέχει μεγάλες ποσότητες ελεύθερων λιπαρών οξέων, τα οποία ανεβάζουν την οξύτητα και υποβαθμίζουν την ποιότητά του. Περιέχει επίσης διάφορες χρωστικές (χλωροφύλλες, ανθοκυάνες), καθώς και άλλες ενώσεις οι οποίες του προσδίδουν χαρακτηριστική οσμή και γλυκίζουσα γεύση, όμοια με αυτή του αμυγδαλελαίου.

Για να χρησιμοποιηθεί ως φαγώσιμο, το πυρηνέλαιο πρέπει να υποβληθεί σε εξευγενισμό (ραφινάρισμα). Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για κάθε ελαιόλαδο με υψηλό δείκτη οξύτητας.

6.3 Πυρηνόξυλο – εκχυλισμένη ελαιοπυρήνα

Το στερεό υπόλειμμα μετά την εξαγωγή του πυρηνελαίου από την ελαιοπυρήνα είναι γνωστό ως πυρηνόξυλο (Εικόνα 23). Το πυρηνόξυλο περιέχει μεγάλο ποσοστό ξυλωδών και κυτταρινούχων συστατικών και μικρό ποσοστό πρωτεϊνών (Πίνακας 6).



Εικόνα 23

Η κύρια χρήση του πυρηνόξυλου είναι η παραγωγή ενέργειας από την καύση του, η οποία αξιοποιείται ώστε να καλυφθούν οι ενεργειακές απαιτήσεις των ελαιουργείων και των πυρηνελαιουργείων. Επιπρόσθετα, το πυρηνόξυλο αξιοποιείται ως καύσιμη ύλη σε αγροτικές περιοχές, σε αρτοποιεία και τυροκομεία και για τη θέρμανση θερμοκηπίων το χειμώνα.

Άλλες χρήσεις του πυρηνόξυλου είναι η χρήση του μαζί με ξυλοτεμαχίδια στη βιομηχανία των πλαστικών. Σε ερευνητικό επίπεδο έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μικροπορώδους ενεργού άνθρακα. Μετά από ανάμειξη με ελαιόφυλλα και στέμφυλα οινοποιίας χρησιμοποιείται και για την παραγωγή βελτιωτικών εδάφους. Η στάχτη από πυρηνόξυλο είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα καθώς περιέχει φωσφόρο, κάλιο και ασβέστιο.

6.4 Ελαιάλευρο εκχύλισης

Το ελαιάλευρο εκχύλισης προκύπτει μετά από δεύτερη εκχύλιση της ελαιοπυρήνας με διαλύτη και διαχωρισμό των θρυμμάτων του πυρήνα. Αυτό το προϊόν έχει παραχθεί από την ΑΒΕΑ Χανίων (2005), μετά την απομάκρυνση των δύο τρίτων περίπου των ξυλωδών σωματιδίων της εκχυλισμένης ελαιοπυρήνας με ρεύμα

αέρος ή κοσκίνισμα και χρησιμοποιείται, αφού εμπλουτιστεί, ως ζωοτροφή. Η θρεπτική του αξία είναι ιδιαίτερα χαμηλή και αντιστοιχεί με 10-20% της θρεπτικής αξίας του κριθαριού.

Πίνακας 6. Μέση σύσταση πυρηνόξυλου

Συστατικά	Περιεκτικότητα (%)
Νερό	6.9
Πρωτεΐνες	6.0
Λάδι	1.0
Κυτταρίνη	26.4
Τέφρα	6.5
Εξαγωγή υλικά	53.2

6.5 Εξουδετέρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων

Η εξουδετέρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων του πυρηνελαίου γίνεται με τη χρησιμοποίηση αλκάλειας. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η μείωση της οξύτητάς του ενώ παράλληλα παραλαμβάνεται ως υποπροϊόν η σαπουνόπαστα. Αυτή περιέχει κατά 50% ελαιόλαδο, από το οποίο ένα μέρος είναι σε μορφή σαπουνιού και το άλλο δεσμευμένο. Κατά την επεξεργασία με θειικό οξύ, ελευθερώνονται λιπαρά οξέα και παραλαμβάνονται ελαΐνες (oleins). Οι ελαΐνες χρησιμοποιούνται κυρίως στη βιομηχανία σαπουνιών και ως πρώτη ύλη στην παραγωγή λιπαρών οξέων.

Τα λιπαρά οξέα, με κυρίαρχο το ελαϊκό, τα οποία παραλαμβάνονται κατά την προηγούμενη διεργασία χρησιμοποιούνται για πολλούς σκοπούς όπως:

- στην παραγωγή βρώσιμων ελαίων (εστεροποίηση με γλυκερίνη)
- στην παρασκευή σαπουνιών και χρωμάτων
- στην παρασκευή καλλυντικών και κρεμών
- στην παρασκευή απορρυπαντικών

Είναι προφανές ότι το πυρηνέλαιο είναι κατώτερης ποιότητας σε σχέση με το ελαιόλαδο καθώς έχει υποστεί σημαντικές αλλοιώσεις κατά τις διάφορες φάσεις επεξεργασίας. Προσφέρεται βέβαια για χρήση στο τηγάνισμα, λόγω της ανθεκτικότητας στην οξειδωση, η οποία οφείλεται στη σύνθεση του σε λιπαρά οξέα (περιέχει μεγάλο ποσοστό ελαϊκού οξέος όπως και το ελαιόλαδο).

7. ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

7.1 Προσδιορισμός της οξύτητας

Με τον προσδιορισμό της οξύτητας, δηλαδή των ελεύθερων λιπαρών οξέων τα οποία περιέχονται στο έλαιο, υπολογίζεται ο βαθμός υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων του ελαιολάδου και των άλλων λιπαρών υλών. Η οξύτητα διαμορφώνει την εμπορική αξία του ελαιολάδου και αποτελεί το κυριότερο κριτήριο ποιοτικής αξιολόγησης του.

7.2 Προσδιορισμός του αριθμού οξύτητας

Ο αριθμός οξύτητας εκφράζει τα mg KOH που χρειάζονται για την πλήρη εξουδετέρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων που βρίσκονται σε ένα γραμμάριο λιπαρής ύλης. Αν είναι γνωστή η οξύτητα του ελαιολάδου (εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ), μπορεί να υπολογιστεί ο αριθμός της οξύτητας χωρίς τη διενέργεια ογκομέτρησης. Η σχέση η οποία συνδέει την οξύτητα με τον αριθμό οξύτητας είναι:

$$\text{Οξύτητα (σε ελαϊκό οξύ) (\%)} = \text{Αριθμός οξύτητας} \times 0.503$$

7.3 Προσδιορισμός του βαθμού οξείδωσης

Οι μέθοδοι και οι τέχνες, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση του βαθμού οξείδωσης (οξειδωτική τάγγιση) του ελαιολάδου και των άλλων λιπαρών υλών, βασίζονται στον προσδιορισμό των πρωτογενών και των δευτερογενών προϊόντων της οξείδωσης.

Τα υδροϋπεροξειδία των ακόρεστων λιπαρών οξέων είναι τα αρχικά (πρωτογενή) προϊόντα της οξείδωσης, ενώ οι αλδεΐδες και οι κετόνες αποτελούν προϊόντα διάσπασης των υδροϋπεροξειδίων (δευτερογενή προϊόντα).

7.3.1 Μέθοδοι προσδιορισμού πρωτογενών προϊόντων

7.3.1.1 Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων

Η μέθοδος του προσδιορισμού του αριθμού υπεροξειδίων έχει το πλεονέκτημα ότι είναι σχετικά γρήγορη και ακριβής και δε χρειάζεται πολυδάπανο εργαστηριακό εξοπλισμό. Από την άλλη πλευρά όμως, στη συγκεκριμένη μέθοδο

προσδιορίζονται μόνο τα υδροϋπεροξειδία και όχι τα προϊόντα της διάσπασής τους (π.χ αλδεΐδες και κετόνες).

7.3.1.2 Μέθοδος προσδιορισμού συζυγών διενίων (συζυγή υδροϋπεροξειδία)

Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τον προσδιορισμό των συζυγών υδροϋπεροξειδίων, τα οποία σχηματίζονται κατά την οξείδωση λόγω της μετατόπισης των διπλών δεσμών στο μόριο των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων, αυτών δηλαδή που έχουν δύο ή περισσότερους διπλούς δεσμούς στο μόριο τους.

Οι συζυγείς διπλοί δεσμοί παρουσιάζουν μέγιστο απορρόφησης στο υπεριώδες φάσμα ακτινοβολίας σε μήκος κύματος 232 nm. Η μέτρηση της απορρόφησης σε αυτό το μήκος κύματος, δίνει μια εικόνα για το βαθμό οξείδωσης του ελαιολάδου και γενικότερα των λιπαρών υλών.

7.3.1.3 Προσδιορισμός των ειδικών συντελεστών απορρόφησης του ελαιολάδου (σταθερές K_{232} , K_{270} , ΔK)

Ο προσδιορισμός των ειδικών συντελεστών απορρόφησης ή διαφορετικά των σταθερών K_{232} , K_{270} , και της σχέσης ΔK , αποσκοπεί στον έλεγχο της ποιότητας και της γνησιότητας του ελαιολάδου.

Η μέθοδος στηρίζεται στο γεγονός ότι τα πρωτογενή προϊόντα της οξείδωσης των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (συζυγή υδροϋπεροξειδία) εμφανίζουν μέγιστο απορρόφησης σε μήκος κύματος 232 nm, ενώ σε μήκος κύματος 270 nm απορροφούν ορισμένα προϊόντα διάσπασης των υδροϋπεροξειδίων (2,4-δισακόρεστες αλδεΐδες, β -δικετόνες, 3,5-δισακόρεστες μεθυλοκετόνες). Στα 270 nm απορροφούν επίσης τα συζυγή τριένια, τα οποία σχηματίζονται κατά τον εξευγενισμό του ελαιολάδου και των άλλων ελαίων λόγω της αφυδάτωσής τους. Μεγάλες τιμές απορρόφησης στα 270 nm είναι δυνατό να οφείλονται σε προχωρημένη οξείδωση του παρθένου ελαιολάδου, κυρίως όμως σε νοθεία του με εξευγενισμένο ελαιόλαδο ή σπορέλαιο. Από την άλλη πλευρά, μικρές τιμές K_{232} , K_{270} , και ΔK υποδηλώνουν παρθένο ελαιόλαδο καλής ποιότητας.

Για τον προσδιορισμό της σχέσης ΔK μετρώνται οι απορροφήσεις και σε άλλα μήκη κύματος και καταστρώνεται η σχέση:

$$\Delta K = K_{268} - (K_{262} + K_{274})/2$$

Θα πρέπει να τονιστεί ότι για τον έλεγχο της οξειδωτικής τάγγισης του ελαιολάδου και των άλλων ελαίων και λιπών δεν πρέπει να περιοριζόμαστε στη χρήση μιας μόνο

από τις προαναφερθείσες μεθόδους, καθώς κάθε μία παρουσιάζει και κάποιο μειονέκτημα.

7.3.2 Μέθοδοι προσδιορισμού δευτερογενών προϊόντων

7.3.2.1 Δοκιμή (αντίδραση) Kreis

Η δοκιμή Kreis βασίζεται στην αντίδραση της φλωρογλυκίνης με δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης όπως η επιυδρινική αλδεΐδη και ορισμένες άλλες, συγγενείς προς αυτή, ενώσεις. Αν και η μέθοδος είναι πολύτιμη για ποιοτικές έρευνες, δεν προσφέρεται για ποσοτικούς προσδιορισμούς.

7.3.2.2 Δοκιμή θειοβαρβιτουρικού οξέος (TBA Τεστ)

Η συγκεκριμένη δοκιμή είναι πολύ πιο ευαίσθητη από τη δοκιμή Kreis και χρησιμοποιείται κυρίως για τον έλεγχο του βαθμού οξείδωσης ζωικών λιπαρών υλών (π.χ ιχθυελαίων, λίπους αλλαντικών).

Η δοκιμή θειοβαρβιτουρικού οξέος βασίζεται στο σχηματισμό ενός ερυθρού παραγώγου, το οποίο αποτελεί προϊόν της αντίδρασης του 2- θειοβαρβιτουρικού οξέος με τη μηλονική διαλδεΐδη. Επίσης, παρόμοια αντίδραση δίνουν και όλες οι 2-αλκενάλες και 2,4-αλκαδιενάλες (μονο- και δισακόρεστες αλδεΐδες). Τα ερυθρά αυτά παράγωγα εμφανίζουν μέγιστο απορρόφησης στα 532 nm.

7.4 Προσδιορισμός φυσικών και χημικών σταθερών του ελαιολάδου και άλλων λιπαρών υλών

7.4.1 Προσδιορισμός του δείκτη διάθλασης

Ο δείκτης διάθλασης συνδέεται με τον ακόρεστο χαρακτήρα των λιπαρών υλών και επηρεάζεται από την οξύτητά τους, το βαθμό οξείδωσης και τη θερμοκρασία μέτρησης. Όσο πιο ακόρεστο είναι ένα έλαιο, τόσο μεγαλύτερος είναι ο δείκτης διάθλασης. Ο πίνακας 7 δείχνει τις τιμές του δείκτη διάθλασης διάφορων λιπαρών υλών.

7.4.2 Αριθμός ιωδίου

Ο αριθμός ιωδίου του ελαιολάδου και των άλλων λιπαρών υλών δείχνει τον ακόρεστο χαρακτήρα τους και εκφράζεται σε γραμμάρια ιωδίου που δεσμεύονται από 100 g λιπαρής ύλης, υπό ορισμένες συνθήκες.

Πίνακας 7. Τιμές δείκτη διάθλασης ορισμένων λιπαρών υλών, στους 40 °C

Είδος λιπαρής ύλης	Δείκτης διάθλασης
Αραβοσιτέλαιο	1.4765-1.4768
Βαμβακέλαιο	1.4643-1.4679
Καστορέλαιο	1.4659-1.4730
Αραχιδέλαιο	1.4600-1.4643
Σογιέλαιο	1.4675-1.4736
Σησαμέλαιο	1.4698-1.4731
Ελαιόλαδο	1.4606-1.4633
Φοινικοπυρηνέλαιο	1.4492-1.4517
Καρυδέλαιο	1.4690-1.4710
Κοκόλιπος	1.4565-1.4570

7.4.3 Αριθμός σαπωνοποίησης

Ο αριθμός σαπωνοποίησης του ελαιολάδου και των άλλων λιπαρών υλών, εκφράζει τα **mg** KOH που απαιτούνται για την πλήρη σαπωνοποίηση 1g λιπαρής ύλης.

7.4.4 Προσδιορισμός των ασαπωνοποίητων συστατικών του ελαιολάδου και άλλων λιπαρών υλών

Ως ασαπωνοποίητα συστατικά ορίζονται τα συστατικά του ελαιολάδου και των άλλων λιπαρών υλών, τα οποία δεν σαπωνοποιούνται παρουσία αλκάλεως. Τα συστατικά αυτά, που είναι αδιάλυτα στο νερό, αλλά διαλυτά σε όλους τους μη πολικούς διαλύτες, είναι κυρίως αλειφατικές αλκοόλες, στερόλες, καροτενοείδη, τοκοφερόλες, υδρογονανθράκες κ.α.

7.4.5 Προσδιορισμός σαπώνων στο ελαιόλαδο

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται για να εκτιμηθεί η ποσότητα των σαπώνων που μπορεί να έχουν παραμείνει στο έλαιο μετά την εξουδετέρωσή του και την απομάκρυνση τους με διήθηση. Για τον προσδιορισμό τους γίνεται τιτλοδότηση με αραιό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος, παρουσία κυανού της βρωμοφαινόλης (δείκτης).

7.4.6 Προσδιορισμός της υγρασίας

Ο προσδιορισμός της υγρασίας σε διάφορες λιπαρές υλές μπορεί να γίνει με ξήρανση του δείγματος σε πυριαντήριο (θέρμανση μέχρι σταθερού βάρους), με τη μέθοδο της απόσταξης ή με ξήρανση του δείγματος με χρήση υπέρυθρης ακτινοβολίας και ειδικού ζυγού.

7.4.7 Προσδιορισμός της χλωροφύλλης

Η χλωροφύλλη είναι μία από τις χρωστικές των φυτικών ελαίων. Σε αυτήν οφείλεται το πράσινο χρώμα τους. Η συγκέντρωση της χλωροφύλλης στο ελαιόλαδο είναι υψηλή και εξαρτάται από το βαθμό ωριμότητας του ελαιοκάρπου, την περιεκτικότητά του σε ελαιόφυλλα, τον τύπο του ελαιουργείου και τις συνθήκες που εφαρμόστηκαν.

Η χλωροφύλλη που περιέχεται στο ελαιόλαδο μπορεί να προσδιοριστεί με τη χρήση φασματοφωτομέτρου ορατού, μετρώντας την απορρόφηση στα εξής μήκη κύματος: 630, 670 και 710 nm.

8. ΕΛΕΓΧΟΣ ΝΟΘΕΙΑΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

8.1 Γενικά

Το ελαιόλαδο είναι το πιο ακριβό από όλα τα έλαια. Για το λόγο αυτό η νοθεία του αποτελεί συχνό φαινόμενο. Η νοθεία του ελαιολάδου με άλλα φθηνότερα ή υποβαθμισμένα έλαια αποτελεί σοβαρό οικονομικό πρόβλημα αλλά και κίνδυνο για τη δημόσια υγεία.

Από τη στιγμή που το ελαιόλαδο μοιάζει ως προς τα κύρια χαρακτηριστικά του με άλλα φυτικά έλαια, μπορεί να γίνει νοθεία με μικρή ποσότητα άλλων ελαίων, η οποία να μην είναι δυνατό να γίνει αντιληπτή ούτε από τον καταναλωτή, αλλά ούτε και από εξειδικευμένα άτομα (Kiritsakis, 1998).

Τα πλέον συνηθισμένα έλαια που χρησιμοποιούνται για τη νοθεία του ελαιολάδου είναι: το ηλιέλαιο, το σογιέλαιο, το πυρηνέλαιο, το αραβοσιτέλαιο, το αραχιδέλαιο, το σησαμέλαιο, το βαμβακέλαιο και το έλαιο των σπόρων της παπαρούνας. Σε ορισμένα κράτη έχει διαπιστωθεί νοθεία και με εστεροποιημένα «ελαιόλαδα», τα οποία προέρχονται από την εστεροποίηση της γλυκερίνης με λιπαρά οξέα που η σύσταση τους είναι ανάλογη με αυτή του ελαιολάδου.

Ο πλέον αδιαμφισβήτητος τρόπος ώστε να διαπιστωθεί η νοθεία του ελαιολάδου είναι η χημική του ανάλυση με μεθόδους τις οποίες θα περιγράψουμε παρακάτω.

8.2 Περιγραφή των κυριότερων τεχνικών και μεθόδων ελέγχου νοθείας του ελαιολάδου

8.2.1 Δοκιμή Carocci – Buzzi

Η δοκιμή αυτή εφαρμόζεται για τον έλεγχο της νοθείας του ελαιολάδου με πυρηνέλαιο και εξετάζεται ο σχηματισμός ή όχι νιφάδων στο δείγμα. Αν σχηματιστούν νιφάδες, υπάρχει πυρηνέλαιο στο δείγμα ενώ αν σχηματιστεί μόνο κάποιο θόλωμα χωρίς νιφάδες, δεν υπάρχει πυρηνέλαιο.

8.2.2 Δείκτης Bellier – Marcille

Ο δείκτης Bellier – Marcille δείχνει τη θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η έναρξη της καθίζησης των αλάτων των λιπαρών οξέων του ελαίου. Αποτελεί ένδειξη για το «επίπεδο» των κορεσμένων λιπαρών οξέων μεγάλης αλυσίδας που

υπάρχουν στο έλαιο. Ο δείκτης Bellier – Marcille για το παρθένο και το εξευγενισμένο ελαιόλαδο δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερος από 17 °C.

8.2.3 Παρατήρηση στο υπεριώδες φως

Ο έλεγχος της νοθείας του ελαιολάδου με την ανεπίσημη αυτή μέθοδο γίνεται με τη βοήθεια λυχνίας υπεριώδους ακτινοβολίας. Με τη μέθοδο αυτή επιδιώκεται μια γρήγορη εκτίμηση της γνησιότητας του ελαιολάδου.

Φθορισμός κίτρινος έως πορτοκαλόχρωμος αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα των παρθένων ελαιολάδων.

Φθορισμός κυανότεφος έως κυανοπράσινος εμφανίζεται στα εξευγενισμένα έλαια εκτός από το πυρηνέλαιο.

Λαμπρός μπλε φθορίζων δακτύλιος σε όλη την επιφάνεια είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα των εξευγενισμένων πυρηνελαιών.

Μπλε φθορίζων δακτύλιος εμφανίζεται επίσης στα νοθευμένα με πυρηνέλαιο ελαιόλαδα όπως και στα εξευγενισμένα πυρηνέλαια.

8.2.4 Δοκιμή νιτρικού οξέος

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται στη χώρα μας για τον έλεγχο της νοθείας του ελαιολάδου με πυρηνέλαιο ή σπορέλαια.

Στα παρθένα ελαιόλαδα, η στοιβάδα του νιτρικού οξέος χρωματίζεται αχνόχρωμη μέχρι αχυροκίτρινη.

Νοθεία με εξευγενισμένο ελαιόλαδο προσδίδει αχυροκίτρινο μέχρι ανοιχτό κιτρινοφαιο χρώμα στην υδατική στοιβάδα.

Οποιοσδήποτε άλλος χρωματισμός υποδηλώνει την παρουσία σπορελαίου ή πυρηνελαίου στο ελαιόλαδο.

8.2.5 Δοκιμή ανίχνευσης τσαγιελαίου

Η μέθοδος βασίζεται στο σχηματισμό κόκκινου προϊόντος (νοθεία με τσαγιέλαιο), από τη στιγμή που στο διάλυμα ελαιολάδου σε χλωροφόρμιο προστεθεί μίγμα οξικού ανυδρίτη-θεικού οξέος.

8.2.6 Δοκιμή ανίχνευσης βαμβακελαίου

8.2.6.1 Α' μέθοδος

Χρώμα ερυθρό ή κιτρινοπορτοκαλί, μετά την προσθήκη διαλύματος θείου (1% σε διθειάνθρακα που περιέχει μια σταγόνα καθαρής πυριδίνης), δείχνει την παρουσία βαμβακελαίου στο ελαιόλαδο.

8.2.6.2 Β' μέθοδος

Η εμφάνιση σκούρου χρώματος, μετά την προσθήκη πυκνού νιτρικού οξέος, δείχνει νοθεία του ελαιολάδου με βαμβακέλαιο.

8.2.6.3 Γ' μέθοδος

Εμφάνιση κόκκινου ή ρόδινου χρώματος μετά την προσθήκη του αντιδραστήριου Halphen και κορεσμένου διαλύματος NaCl και θέρμανση του μίγματος μέχρι βρασμού, φανερώνει την παρουσία βαμβακελαίου στο δείγμα. Το πορτοκαλί χρώμα δεν αποτελεί σαφή ένδειξη της παρουσίας βαμβακελαίου.

8.2.7 Ανίχνευση σπορελαίων με τη δοκιμή *Bellier*

Με τη δοκιμή αυτή ανιχνεύονται γενικώς όλα τα σπορέλαια στο ελαιόλαδο. Το αντιδραστήριο *Bellier* αποτελείται από κορεσμένο εν ψυχρώ διάλυμα ρεζορκίνης σε βενζένιο. Η ανατάραξη του μείγματος (αντιδραστήριο *Bellier* και πυκνό νιτρικό οξύ) διαρκεί 15 sec. Αν κατά τη διάρκεια ή πριν το τέλος της ανατάραξης εμφανιστεί ιώδες ή ερυθροιώδες χρώμα, τότε στο ελαιόλαδο υπάρχει σπορέλαιο. Αν το χρώμα εμφανιστεί αργότερα, ο χρωματισμός αυτός δε λαμβάνεται υπόψη.

8.2.8 Δείκτης *Vizern – Gullot*

Ο προσδιορισμός του δείκτη *Vizern-Guillot* έχει προταθεί από το Δ.Σ.Ε για τον έλεγχο της νοθείας του παρθένου και του εξευγενισμένου ελαιολάδου με ημιξηραινόμενα έλαια, δηλαδή με έλαια στα οποία ο αριθμός ιωδίου κυμαίνεται από 100 έως 150. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα περισσότερα σπορέλαια.

Η μέθοδος βασίζεται στην αντίδραση των ημιξηραιομένων ελαίων με το βρώμιο που οδηγεί στο σχηματισμό ιζήματος στους 0° C. Αν στο δείγμα υπάρχει ημιξηραινόμενο έλαιο σχηματίζεται ένα θρομβωμένο ίζημα, η ποσότητα του οποίου εξαρτάται από το ποσοστό της νοθείας και τη φύση του ελαίου που έχει

χρησιμοποιηθεί για τη νοθεία. Σε περίπτωση που το μίγμα παραμένει διαυγές το ελαιόλαδο δεν είναι νοθευμένο.

8.2.9 Αντίδραση πολυβρωμιδίων

Με την αντίδραση αυτή ανιχνεύεται στο ελαιόλαδο η παρουσία λιπαρών υλών που περιέχουν λιπαρά οξέα με περισσότερους από δύο, μη συζυγείς διπλούς δεσμούς. Η μέθοδος βασίζεται στο σχηματισμό ιζήματος λόγω της συγκράτησης βρωμίου στους διπλούς δεσμούς των οξέων αυτών. Το ίζημα αποτελούν πολυβρωμιωμένα παράγωγα, τα οποία είναι αδιάλυτα σε διαιθυλαιθέρα.

8.2.10 Προσδιορισμός στερολών

Τα παρθένα ελαιόλαδα είναι κατά κανόνα πλούσια σε β-σιτοστερόλη. Τα επίπεδα της στερόλης αυτής στα εξευγενισμένα ελαιόλαδα είναι χαμηλότερα καθώς, κατά τον εξευγενισμό και κυρίως στα στάδια της εξουδετέρωσης και του αποχρωματισμού καταστρέφεται μέρος των στερολών, ενώ στο στάδιο της απόσμησης ένα άλλο μέρος συναποσπάει με τα δύσοσμα πτητικά συστατικά. Το Δ.Σ.Ε (1995) πρότεινε τον προσδιορισμό των επί μέρους στερολών για τον έλεγχο της νοθείας (Κυριτσάκης, 2007).

Για τον προσδιορισμό των στερολών, το κλάσμα των ασαπωνοποίητων συστατικών του ελαιολάδου διέρχεται αρχικά μέσω αλουμίνας για την απομάκρυνση των ελεύθερων λιπαρών οξέων. Στη συνέχεια απομονώνεται το κλάσμα των στερολών με διαχωρισμό επάνω σε πλάκες TLC επιστρωμένες με Silica Gel G, και οι στερόλες μετατρέπονται σε τριμεθυλοσιλυλαιθερικά παράγωγα (TMS) τα οποία διαχωρίζονται αεριοχρωματογραφικά (Fedeli, 1977).

Στον πίνακα 8 φαίνονται τα όρια για τα επίπεδα των ολικών στερολών στις διάφορες κατηγορίες ελαιολάδου και πυρηνελαίου.

Πίνακας 8. Όρια για τα επίπεδα των ολικών στερολών στις διάφορες κατηγορίες ελαιολάδου και πυρηνελαίου

Κατηγορία ελαίου	Όρια (mg/100 g)
Παρθένο ελαιόλαδο	≥ 100
Εξευγενισμένο ελαιόλαδο	≥ 100
Ελαιόλαδο	≥ 100

Ακατέργαστο πυρηνέλαιο	≥ 250
Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο	≥ 180
Πυρηνέλαιο	≥ 160

8.2.11 Προσδιορισμός σκουαλενίου

Η νοθεία του ελαιολάδου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της περιεκτικότητας του σε σκουαλενιο. Στο εξευγενισμένο ελαιόλαδο απαντούν και ισομερή του σκουαλενίου. Η παρουσία τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο της προσθήκης εξευγενισμένου ελαιολάδου σε παρθένο ελαιόλαδο.

Ο Grob et al., (1992), προσδιόρισαν τα προϊόντα που σχηματίζονται λόγω της απόσπασης νερού από το μόριο των στερολών (στεραδιένια) και τα προϊόντα ισομερείωσης του σκουαλενίου, ως μέσο για την ανίχνευση νοθείας παρθένου με εξευγενισμένο ελαιόλαδο.

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

Το παλμιτικό και το στεατικό οξύ είναι τα κύρια κορεσμένα λιπαρά οξέα των τριγλυκεριδίων του ελαιολάδου και του πυρηνελαιίου. Στεατικό οξύ δεν έχει βρεθεί στη 2-θέση του μορίου των τριγλυκεριδίων του παρθένου ελαιολάδου, έχει όμως βρεθεί σ' αυτή του μορίου των τριγλυκεριδίων του πυρηνελαιίου σε αναλογία 0,2- 0,3 % (στο σύνολο των λιπαρών οξέων που απαντούν στη 2-θέση). Γενικά τα κορεσμένα λιπαρά οξέα και τα οξέα με περισσότερα από 20 άτομα άνθρακα απαντούν πολύ σπάνια στη 2-θέση του μορίου των τριγλυκεριδίων των διαφόρων ελαίων.

Η ποσότητα των κορεσμένων λιπαρών οξέων (σύνολο παλμιτικού και στεατικού) στη θέση αυτή δεν πρέπει να ξεπερνά τα ανώτατα όρια που δίνονται στον πίνακα 9.

Πίνακας 9. Μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα των τριγλυκεριδίων του ελαιολάδου και του πυρηνελαίου σε παλμιτικό και στεατικό οξύ στη 2-θέση του μορίου τους.

Έλαιο	Περιεκτικότητα (%)
Παρθένο ελαιόλαδο	≤ 1.5
Εξευγενισμένο ελαιόλαδο	≤ 1.8
Ελαιόλαδο	≤ 1.8
Ακατέργαστο πυρηνέλαιο	≤ 2.2
Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο	≤ 2.2

Η μέθοδος προσδιορισμού των κορεσμένων λιπαρών οξέων στη 2-θέση του μορίου των τριγλυκεριδίων έχει προταθεί από το ΔΣΕ (1984,1995) και την Ε.Ε (1991), ως μέθοδος ελέγχου της γνησιότητας του παρθένου ελαιολάδου.

8.2.13 Προσδιορισμός αλκανίων

Ο McGill et al., (1993), υποστήριξαν ότι η περιεκτικότητα σε κ-αλκάνια είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα των σπορελαίων και του ελαιολάδου. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι κ-αλκάνια με 27,29 και 31 άτομα άνθρακα υπάρχουν σε όλα τα σπορέλαια, όχι όμως στο ελαιόλαδο, στο οποίο κυριαρχούν τα αλκάνια με 23 και 25 άτομα άνθρακα.

8.2.14 Προσδιορισμός αλειφατικών αλκοολών

Τα ελαιόλαδα περιέχουν μικρότερες ποσότητες αλειφατικών αλκοολών, από ότι τα πυρηνέλαια. Οι Gracian και Cota (1984), πραγματοποίησαν αεριοχρωματογραφική ανάλυση του κλάσματος των αλειφατικών αλκοολών του ελαιολάδου και του πυρηνελαίου και διαπίστωσαν την παρουσία κορεσμένων αλκοολών με γραμμική αλυσίδα, καθώς και μονο- και δισακόρεστων αλκοολών με 18-30 άτομα άνθρακα

8.2.15 Προσδιορισμός κηρών

Το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο χαρακτηρίζεται από την απουσία κηρών με 40-46 άτομα άνθρακα. Οι κηροί βρίσκονται σε μεγαλύτερες ποσότητες στο

εξευγενισμένο ελαιόλαδο και στο πυρηνέλαιο. Ο προσδιορισμός των κηρών επιτρέπει τη διαφοροποίηση του πυρηνελαιίου από το παρθένο ελαιόλαδο.

Ο προσδιορισμός των κηρών καθώς και των ολικών αλειφατικών αλκοολών καθιστά εφικτή την ανίχνευση της νοθείας του ελαιολάδου με πυρηνέλαιο (IIOC, 1995, EU, 1991). Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή επιτροπή, ο προσδιορισμός των κηρών είναι πιο αποτελεσματικός σε σχέση με τον προσδιορισμό των αλειφατικών αλκοολών για τον έλεγχο της νοθείας του παρθένου ελαιολάδου.

Το ανώτατο όριο για την περιεκτικότητα του παρθένου ελαιολάδου σε κηρούς, διαφοροποιείται αρκετά από των άλλων κατηγοριών όπως φαίνεται στον πίνακα 10.

Πίνακας 10. Όρια για τα επίπεδα των κηρών στις διάφορες κατηγορίες ελαιολάδου

Ελαιόλαδο	Κηροί (C₄₀ + C₄₂ + C₄₄ + C₄₆) (mg/kg)
Εδώδιμο παρθένο ελαιόλαδο	≤ 250
Λαμπάντε ελαιόλαδο	≤ 350
Εξευγενισμένο ελαιόλαδο	≤ 350
Ελαιόλαδο	≤ 350

8.2.16 Προσδιορισμός ερυθροδιόλης

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

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

Η αεριοχρωματογραφική ανάλυση των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν από πολλούς ερευνητές για την ανίχνευση της

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

Η μέθοδος ανάλυσης των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων προϋποθέτει τη μετατροπή των λιπαρών οξέων στους μεθυλεστέρες τους που είναι πτητικοί (πολλά λιπαρά οξέα έχουν σημείο ζέσεως υψηλότερο από 400°C αλλά συχνά αποσυντίθενται σε χαμηλότερη θερμοκρασία). Τα τριγλυκερίδια έχουν επίσης υψηλό σ.ζ. και ορισμένα διασπώνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αντίθετα, οι μεθυλεστέρες έχουν σημαντικά χαμηλότερο σ.ζ. οπότε εξαερώνονται χωρίς να διασπαστούν.

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

Ο προσδιορισμός των *trans*-ακόρεστων λιπαρών οξέων είναι ιδιαίτερα σημαντικός για την εκτίμηση της γνησιότητας του παρθένου ελαιολάδου.

Trans-ακόρεστα λιπαρά οξέα δεν υπάρχουν στο παρθένο ελαιόλαδο. Βρίσκονται όμως στο εξευγενισμένο ελαιόλαδο, καθώς σχηματίζονται κυρίως στο στάδιο της απόσμισης, ιδίως όταν αυτή λαμβάνει χώρα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

Πίνακας 11. Ανώτατα όρια % περιεκτικότητας των λιπαρών οξέων των διαφόρων κατηγοριών ελαιολάδου και πυρηνελαίου σε *trans*-ακόρεστα λιπαρά οξέα

Έλαιο	Trans-ακόρεστα λιπαρά οξέα (%)	
	C18:1	C18:2 + C18:3
Παρθένο ελαιόλαδο	< 0.05	< 0.05
Λαμπάντε ελαιόλαδο	≤ 0.10	≤ 0.10
Εξευγενισμένο ελαιόλαδο	≤ 0.20	≤ 0.30
Ελαιόλαδο	≤ 0.20	≤ 0.30
Ακατέργαστο πυρηνέλαιο	≤ 0.20	≤ 0.10

Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο	≤ 0.40	≤ 0.35
Πυρηνέλαιο	≤ 0.40	≤ 0.35

Η παρουσία αρκετά υψηλών ποσοστών ελαιϊδικού οξέος είναι δυνατό να εξηγείται βάσει της νοθείας του παρθένου ελαιολάδου με εξευγενισμένο ελαιόλαδο είτε στη νοθεία με εξευγενισμένο σπορέλαιο πλούσιο σε ελαϊκό οξύ. Ένα τέτοιο έλαιο είναι το έλαιο κανόλα, το οποίο προσλαμβάνεται από σπόρους γενετικά τροποποιημένου φυτού με μεγάλη περιεκτικότητα σε ελαϊκό οξύ.

Υπάρχουν πολλές τεχνικές προσδιορισμού των trans-ακόρεστων λιπαρών οξέων στο ελαιόλαδο και τα άλλα έλαια. Οι κυριότερες από αυτές είναι η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), η αέρια χρωματογραφία (GC) και η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC).

8.2.19 Ανάλυση τριγλυκεριδίων

Η ανάλυση αυτή δίνει χρήσιμες πληροφορίες για τη γνησιότητα και τον τόπο προέλευσης των ελαιολάδων (Cortesi, 1993, Synougi et al., 1995).

Η τριγλυκεριδική σύσταση του ελαιολάδου, ανεξάρτητα από τον τρόπο έκφρασης της, βοηθά κατά πολύ στον καθορισμό της ποικιλίας και στην ανίχνευση της νοθείας του (Synougi et al., 1995). Συνήθως τα τριγλυκερίδια ομαδοποιούνται σύμφωνα με τον ισοδύναμο αριθμό ατόμων άνθρακα (ECN) που δίνεται από τη σχέση:

$$ECN = CN - 2n$$

όπου:

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

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

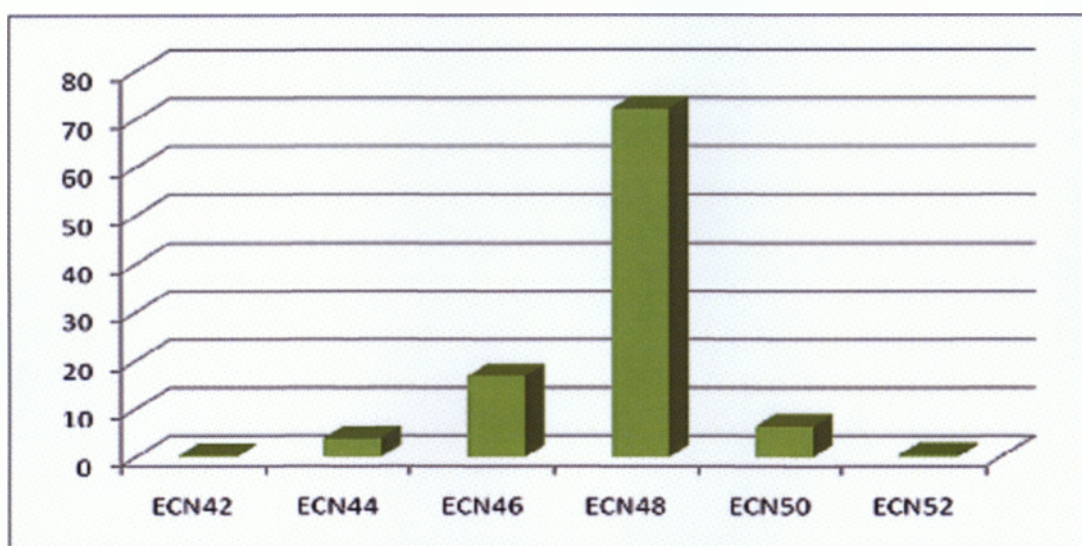
Ο ισοδύναμος αριθμός ατόμων άνθρακα (ECN) για την τριλινελαΐνη είναι: 42 ($18 \times 3 - 2 \times 6 = 42$).

Το ελαιόλαδο αποτελείται από τριγλυκερίδια με υψηλό ποσοστό σε ECN 44, 46, 48 και 50. Τριγλυκερίδια με ECN 40 απουσιάζουν τελείως από το ελαιόλαδο, ενώ απαντούν σε πολύ μικρά ποσοστά τριγλυκερίδια με ECN 42 και 52.

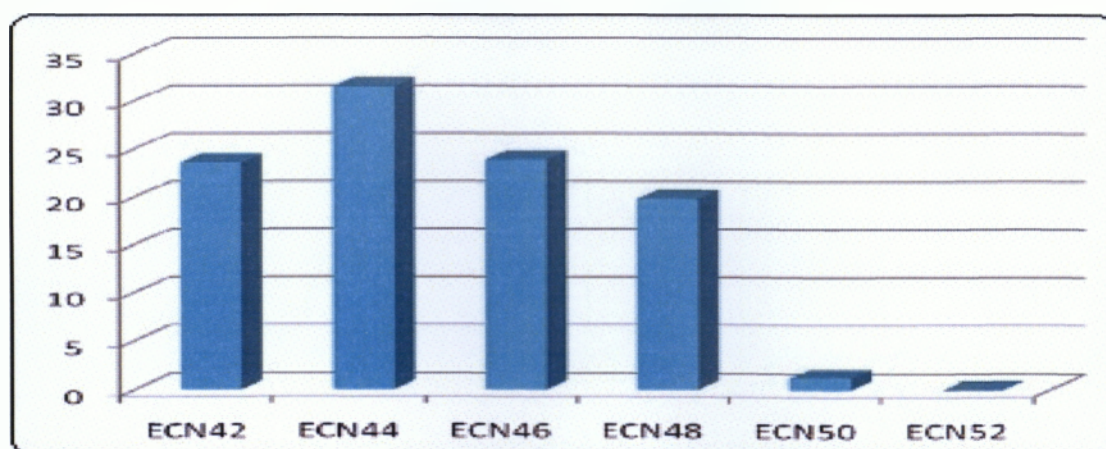
Αντιθέτως, τα συνηθισμένα σπορέλαια τα οποία είναι πλούσια σε λινελαϊκό οξύ όπως αραβοσιτέλαιο, ηλιέλαιο και σογιέλαιο περιέχουν σε υψηλό ποσοστό τριγλυκερίδια με ECN 42.

Στην εικόνα 24 παρουσιάζεται η εκατοστιαία σύσταση των τριγλυκεριδίων παρθένου ελαιολάδου σε ECN 42,44,46,48, 50 και 52, ενώ στην εικόνα 25 η σύσταση των τριγλυκεριδίων νοθευμένου ελαιολάδου με αντίστοιχους ECN.

Για τον προσδιορισμό της σύστασης των ελαίων σε τριγλυκερίδια εφαρμόζονται διάφορες μέθοδοι. Ο αεριοχρωματογραφικός διαχωρισμός των τριγλυκεριδίων σε τριχοειδείς στήλες είναι εφικτός σε υψηλές θερμοκρασίες και έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα λόγω της ταχύτητας καθώς και της αποτελεσματικότητας του (Filho et al., 1993). Ο Philips et al., (1984), έκαναν χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης αντίστροφης φάσης (RP-HPLC) για το διαχωρισμό των τριγλυκεριδίων του ελαιολάδου και των άλλων ελαίων.



Εικόνα 24. Εκατοστιαία σύσταση τριγλυκεριδίων παρθένου ελαιολάδου σε διάφορα ECN (Κυριτσάκης, 2004)



Εικόνα 25. Εκατοστιαία σύσταση τριγλυκεριδίων νοθευμένου ελαιολάδου σε διάφορα ECN (Κυριτσάκης, 2004).

8.2.20 Προσδιορισμός στιγμασταδιενίων

Ο προσδιορισμός των στιγμασταδιενίων οι οποίοι είναι στεροειδείς υδρογονάνθρακες χρησιμοποιείται για την ανίχνευση του ποσοστού εξευγενισμένου ελαιολάδου στο παρθένο ελαιόλαδο. Τα παρθένα ελαιόλαδα και τα ακατέργαστα πυρηνέλαια περιέχουν αυτούς τους στεροειδείς υδρογονάνθρακες σε χαμηλά έως πολύ χαμηλά επίπεδα.

9. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥΣ FOURIER (FT-IR) ΓΙΑ ΤΟΝ ΕΝΤΟΠΙΣΜΟ ΝΟΘΕΙΑΣ ΣΤΟ ΠΑΡΘΕΝΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

9.1 Γενικά

Κατά τη διάρκεια της τελευταίας 20ετίας, η εφαρμογή της τεχνικής της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμούς Fourier (FT-IR) επεκτάθηκε στην έρευνα για τα τρόφιμα, καθιστώντας την ένα πανίσχυρο αναλυτικό εργαλείο στη μελέτη των εδώδιμων λιπών και ελαίων. Το γεγονός αυτό είναι αποτέλεσμα της συνεχούς ανάπτυξης στην οργανολογία της συγκεκριμένης τεχνικής, η οποία είναι γρήγορη, μη καταστρεπτική και χρειάζεται ελάχιστη ποσότητα δείγματος. Επιτρέπει τον ποιοτικό προσδιορισμό οργανικών ενώσεων με βάση το χαρακτηριστικό τρόπο δόνησης κάθε λειτουργικής ομάδας στο μόριο. Η συχνότητα των συγκεκριμένων δονήσεων εξαρτάται σημαντικά από το χημικό περιβάλλον της κάθε λειτουργικής ομάδας στο συνολικό μόριο. Επιπρόσθετα, η φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR είναι ένα άριστο εργαλείο για την ποσοτική ανάλυση της έντασης των κορυφών στο φάσμα υπερύθρου, οι οποίες είναι ανάλογες της μοριακής συγκέντρωσης (εφόσον τηρείται ο νόμος των Lambert & Beer).

Τα τελευταία χρόνια, η φασματοσκοπία FT-IR, σε συνδυασμό με άλλες αναλυτικές τεχνικές, έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για τον ποσοτικό προσδιορισμό της νοθείας του extra-παρθένου ελαιολάδου με εξευγενισμένα έλαια και διάφορους τύπους φυτικών ελαίων και καρυδελαίων. Όπως έχει αναφερθεί από τους Ozen et al., η νοθεία του παρθένου ελαιολάδου με φουντουκέλαιο μπορεί να ανιχνευθεί μόνο σε ποσοστό 25% αν και το όριο ανίχνευσης για τη νοθεία με φυτικά έλαια είναι αρκετά χαμηλότερο (2%).

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία FT-IR για τον προσδιορισμό της νοθείας στο extra-παρθένο ελαιόλαδο με διάφορα φυτικά έλαια (ηλιέλαιο, σογιέλαιο, σησαμέλαιο, καλαμποκέλαιο)

9.2 Ερευνητικές μελέτες

9.2.1 Προκαταρκτική μελέτη για την εφαρμογή της μέσης υπέρυθρης φασματοσκοπίας για την αξιολόγηση φρεσκότητας του παρθένου ελαιολάδου

Η φρεσκάδα των παρθένων ελαιολάδων (VOO) από χαρακτηριστικές ποικιλίες των περιοχών Γκάρντα αξιολογήθηκαν από εξασθενημένη συνολική ανακλαστικότητα (ATR) και μετασχηματισμό υπέρυθρων Fourier (FTIR), φασματοσκοπία, σε συνδυασμό με την πολυπαραγοντική ανάλυση. Η φρεσκότητα του ελαιολάδου μειώθηκε κατά την αποθήκευση, κυρίως λόγω των διεργασιών οξείδωσης. Σε αυτή την έρευνα, 91 παρθένα ελαιόλαδα συσκευάζονται σε γυάλινες φιάλες και αποθηκεύονται είτε στο φως ή στο σκοτάδι σε θερμοκρασία δωματίου για διαφορετικές χρονικές περιόδους. Τα έλαια αναλύθηκαν, πριν και μετά την αποθήκευση, με τη χρήση δύο χημικών μεθόδων και φασματοσκοπικές τεχνικές. Οι στρατηγικές έρευνας ταξινόμησης ήταν επιμέρους τουλάχιστον τετραγωνικής στατιστικής ανάλυσης (PLS-DA), γραμμικής διακρίνουσας ανάλυσης (LDA), και ισχυής ανεξάρτητης μοντελοποίησης της αναλόγικης κατηγοριοποίησης (Simca). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ATR-MIR φασματοσκοπία είναι μια ενδιαφέρουσα τεχνική σε σύγκριση με τους παραδοσιακούς χημικούς δείκτες στην ταξινόμηση δειγμάτων του ελαιολάδου που αποθηκεύονται σε διαφορετικές συνθήκες. Στην πραγματικότητα, τα FTIR PCA αποτελέσματα επέτρεψαν μια καλύτερη διάκριση μεταξύ των νωπών και οξειδωμένων ελαίων, από τα δείγματα που λήφθηκαν από το διαχωρισμό PCA που εφαρμόστηκε σε χημικά δεδομένα. Επιπλέον, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις διαφορετικές τεχνικές ταξινόμησης (PLS-DA, LDA, SIMCA) απέδειξαν την ικανότητα των FTIR φασμάτων για την αξιολόγηση της φρεσκάδας του ελαιολάδου. Τα FTIR αποτελέσματα φασματοσκοπίας είναι σε συμφωνία με τις κλασσικές μεθόδους. Η φασματοσκοπική τεχνική θα μπορούσε να εφαρμοστεί για την πρόβλεψη της φρεσκάδας VOOs και να παρέχει πληροφορίες σχετικά με χημικές τροποποιήσεις. Τα μεγάλα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής, σε σύγκριση με τη χημική ανάλυση, συνδέονται με την ταχύτητα, τα μη καταστροφικά χαρακτηριστικά και το χαμηλό κόστος ανά δείγμα. Εν κατακλείδι, η ATR-MIR αποτελεί ένα αξιόπιστο, φθινό και γρήγορο εργαλείο για την ταξινόμηση που είναι σε θέση να αξιολογήσει τη φρεσκάδα των παρθένων ελαιολάδων.

9.2.2. Μια νέα χημειομετρική στρατηγική για την εκτίμηση της νοθείας του έξιτρα παρθένου ελαιόλαδου με βρώσιμα έλαια

Μια χρήσιμη διαδικασία για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των φυτικών ελαίων (canola, φουντούκι, τα υπολείμματα και υψηλού λινελαϊκού / ελαϊκού ηλιέλαια), όπως προσμίξεις σε εμπορικά δείγματα του εξαιρετικού παρθένου ελαιόλαδου, έχει αναπτυχθεί. Μερικά ελάχιστα τετράγωνα (PLS) χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση του μετασχηματισμού Fourier υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR), σε φασματικά δεδομένα των δειγμάτων ελαίου ανάμειξης. Τα μοντέλα βαθμονόμησης έχουν κατασκευαστεί παρθένα ελαιόλαδα εξαιρετικής καθαρότητας, με την επιλογή ενός μήκους κύματος στην υπέρυθη περιοχή, σύμφωνα με την προβλεπτική ικανότητά τους, με πρώτο παράγωγο και επικέντρωση στα δεδομένα που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια της προεπεξεργασίας. Τα μοντέλα PLS εσωτερικά επικυρώνονται από τη διαδικασία της εις άτοπον απαγωγής. Η μέθοδος που αναπτύχθηκε ήταν πολύ κατάλληλη για τον προσδιορισμό των μοντελοποιημένων προσμίξεων, αλλά μπορεί επίσης να αποκαλύψει μια νοθεία, ακόμη και αν δεν προκύπτει από τις προσμίξεις που χρησιμοποιούνται στην παρούσα μελέτη.

9.2.3 Επιλογή των δειγμάτων του συνόλου βαθμονόμησης σε προσδιορισμό με την οξύτητα ελαιόλαδου από τα επιμέρους ελάχιστα τετράγωνα εξασθενημένης συνολικής ανακλαστικότητας - μετασχηματισμός υπέρυθρης φασματοσκοπίας Fourier

Μια χημειομετρική μέθοδος έχει εφαρμοστεί για τον προσδιορισμό των ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA) σε συγκέντρωση στα εμπορικά δείγματα ελαιόλαδου διαφόρων τύπων και προέλευσης από τη χρήση μετασχηματισμού υπέρυθρης φασματοσκοπίας Fourier (FTIR) και της εξασθενημένης συνολικής ανακλαστικότητας (ATR) μετρήσεις.

Διαφορετικές μέθοδοι για την επιλογή του συνόλου εκπαίδευσης, συμπεριλαμβανομένων των ιεραρχικών συστάδων ανάλυσης, εφαρμόστηκαν και συγκρίθηκαν. Αξιολογήθηκαν οι δυνατότητες πρόβλεψης των μερικών ελαχίστων τετραγώνων (PLS) πολυμεταβλητών μεθόδων βαθμονόμησης, καθαρό σήμα ουσίας (NAS) προεπεξεργασίας που ακολουθείται από την PLS ή την κλασική ελαχίστων

τετραγώνων (CLS) μέθοδο παλινδρόμησης των ATR-FTIR δεδομένων. Πολλές πτυχές, όπως η περιοχή του φάσματος, πρέπει να θεωρούνται ως διάφορες εναλλακτικές λύσεις προεπεξεργασίας (μέσης επικέντρωσης, πολλαπλασιαστικής διόρθωσης σκέδασης, τυπικής μεταβλητής (SNV), μαζί με μια κριτική αξιολόγηση του συνόλου βαθμονόμησης που πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το μέσο τετραγωνικό σφάλμα της διασταυρωμένης επικύρωσης και πρόβλεψης, ως παράμετρο ελέγχου. Χρησιμοποιώντας ένα σύνολο βαθμονόμησης 16 δειγμάτων, οι ιδιότητες των 28 δειγμάτων είχαν προβλεφθεί με σχετική ακρίβεια ως τριπλότυπα των 0,017 wt.%. Η μέση διαφορά μεταξύ των προβλεπόμενων και των πραγματικών τιμών και την τυπική απόκλιση της μέσης διαφοράς ήταν -0,001 και 0,037 wt.%, αντιστοίχως. Το όριο ανίχνευσης (LOD), η ευαισθησία και η επιλεκτικότητα των ανεπτυγμένων μεθοδολογιών αξιολογήθηκαν από την άποψη του καθαρού σήματος, όπου διαπιστώθηκε ένα όριο ανίχνευσης των 0,072 wt.%, μία τιμή ευαισθησίας των 0,077 όσον αφορά την ανάλυση σήματος ανά μονάδα συγκέντρωσης, καθώς και στη wt.%, και μια γραμμική σχέση ($R^2 = 0.9963$) μεταξύ της επιλεκτικότητας και της συγκέντρωσης των ελεύθερων λιπαρών οξέων (που ισοδυναμεί με 0,24% για ένα δείγμα που περιέχει 1 wt.% των ελεύθερων λιπαρών οξέων).

9.2.4 FTIR-8400S

Πλεονεκτήματα του FTIR-8400S

Η Shimadzu ήταν η πρώτη εταιρεία που προσέφερε δυναμική ευθυγράμμιση ως βασικό χαρακτηριστικό σε ένα προσιτό φασματοσκόπιο τύπου FTIR. Με την προηγμένη τεχνολογία, το Shimadzu δυναμικό σύστημα ευθυγράμμισης διατηρεί συνεχώς τη βέλτιστη ευθυγράμμιση κατά τη διάρκεια της συλλογής δεδομένων, εξασφαλίζοντας σταθερά φάσματα που μπορούν να αναπαραχθούν χωρίς την ανάγκη επίπονων μηχανικών αλλαγών.

Το FTIR-8400S συνδυάζεται με το IRsolution - ένα 32-bit υψηλής απόδοσης λογισμικό FTIR - για να αναλύσει τα δείγματα σας εύκολα και με ασφάλεια.

Το Πλεονέκτημα δυναμικής Ευθυγράμμισης: Η βέλτιστη ευθυγράμμιση συμβολομέτρου (interferometer) διατηρείται αυτόματα για τη συνεχή βελτιστοποίηση και την εξαιρετική αναπαραγωγή.

Το Πλεονέκτημα Σήματος-προς-Θόρυβο: Η αναλογία κορυφής S / N είναι 20,000:1 ή καλύτερη, εγγυημένα.

Το πλεονέκτημα της Απλότητας: Οι νέοι χρήστες του FTIR θα αγαπήσουν την ταχεία έναρξη λειτουργίας, που ζητά από το χρήστη μέσα από κάθε δράση τη ρύθμιση των παραμέτρων σάρωσης και την απόκτηση του φάσματος, για την ανίχνευση κορυφών και εκτύπωσης.

Το Πλεονέκτημα του IRsolution: Το ισχυρό λογισμικό IRsolution προσφέρει μια μυριάδα από τυπικές λειτουργίες επεξεργασίας δεδομένων. Η διαχείριση των ομάδων χρηστών, η προστασία με το όνομα χρήστη / κωδικό πρόσβασης, το Operrecording, και η ηλεκτρονική υπογραφή υποστηρίζει το FDA 21 CFR Part 11.

Το πλεονέκτημα επικύρωσης: Το λογισμικό επικυρώνει τις επιδόσεις για τη διασφάλιση της συμμόρφωσης με την ιαπωνική / Ευρωπαϊκή Φαρμακοποιία και το ASTM. Το όργανο και η αξιοπιστία των δεδομένων διασφαλίζονται μέσω της συμμόρφωσης με τα GLP / GMP και FDA 21 CFR Part 11.

Χαρακτηριστικά εξοπλισμού

[Μέγιστη ανάλυση από 0,85 εκατοστά⁻¹ - 1. Εξαιρετικό σήμα - προς - θόρυβο ύψους 20.000: 1 ή καλύτερο]



Με μέγιστη ανάλυση των 0,85 εκατοστών⁻¹, το FTIR-8400S επιτυγχάνει το καλύτερο σήμα προς θόρυβο σε αναλογία τιμής/κατηγορίας με 20,000:1 ή καλύτερα (από κορυφή σε κορυφή, 4cm⁻¹ της ανάλυσης, κατά μέσο όρο πάνω από 1 λεπτό). Σχεδιασμένο για το χρήστη, αυτό το μέσο μπορεί να λειτουργήσει χρησιμοποιώντας ένα συνηθισμένο επιτραπέζιο ή φορητό υπολογιστή.

-0.85cm⁻¹ μέγιστη ανάλυση

-20,000:1 ή καλύτερη από κορυφή σε κορυφή αναλογία S/N

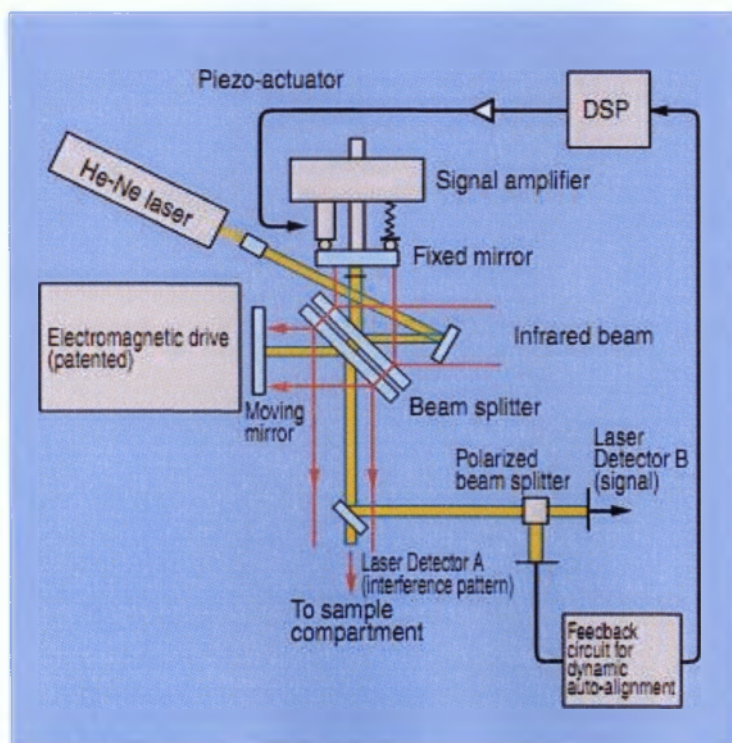
- Η δυναμική ευθυγράμμιση εξασφαλίζει τη βέλτιστη απόδοση
- Οδηγίες στην οθόνη για εύκολο χειρισμό
- Ο έλεγχος από φορητό υπολογιστή είναι διαθέσιμος

Η δυναμική ευθυγράμμιση εξασφαλίζει επαναληψιμότητα, διατηρώντας τη βέλτιστη ευθυγράμμιση

Εξαιρετικά ακριβής έλεγχος του κινούμενου καθρέφτη απαιτείται για τη σταθεροποίηση του διαγράμματος (interferogram) του οργάνου FTIR. Το FTIR-8400S περιλαμβάνει το πατενταρισμένο σύστημα FJS - πολύ ομαλή και ακριβής κίνηση της μονάδας καθρέφτη - και το δυναμικό σύστημα ευθυγράμμισης για τη βελτιστοποίηση και τη σταθεροποίηση της μονάδας συμβολομέτρου. Το FTIR-8400S απαιτεί μόνο ένα σύντομο διάστημα σταθεροποίησης και είναι πολύ ασφαλές.

Δυναμική Ευθυγράμμιση (Πατενταρισμένο)

Αυτό το σύστημα παρακολουθεί την κατάσταση συμβολομέτρου των He-Ne λέιζερ και τη συγκρίνει με εκείνη των βελτιστοποιημένων συνθηκών. Τυχόν διαφορές εντοπίζονται από το σύστημα DSP και διορθώνονται με αυτόματη ευθυγράμμιση των πιεζοηλεκτρικών ενεργοποιητών στο σταθερό καθρέφτη.



Πολυχρηστικότητα 1

[Διασύνδεση με μια μεγάλη ποικιλία από αξεσουάρ δειγματοληψίας. Μικροσκόπηση και επιλογές αυτοματισμού είναι διαθέσιμες.]

Το ευέλικτο FTIR-8400S συνδυάζεται με τον αυτοματισμό και τις επιλογές μικροσκόπησης, καθώς και με μια ευρεία ποικιλία της Shimadzu και άλλων αξεσουάρ που διατίθενται στο εμπόριο, για να φιλοξενήσουν άνετα μια μυριάδα των τύπων δειγμάτων.

9.2.5 Το σύστημα μικροσκόπησης FTIR που χαρακτηρίζει το Shimadzu AIM-8800

Με το πλήρως αυτοματοποιημένο σύστημα μικροσκόπησης FTIR, μπορεί να εκτελεστεί υψηλής ακρίβειας ανάλυση των μικροδειγμάτων, τόσο μικρών όσο 10μm γρήγορα και εύκολα. Είναι εξοπλισμένο με υψηλής ευαισθησίας ανιχνευτή MCT. Τα βασικά χαρακτηριστικά περιλαμβάνουν αυτόματο διάφραγμα, αυτόματη εστίαση, αυτόματη κίνηση σταδίου XYZ και αυτόματο κεντράρισμα, καθώς και τους τρόπους μετάδοσης και ανάκλασης, όπως και τη βίντεοκάμερα. Πληρούν όλες τις προϋποθέσεις της δειγματοληψίας σας με βολικές επιλογές όπως η επισκόπηση των στόχων υπό γωνία, διάφορους στόχους ATR και το λογισμικό χαρτογράφησης.

9.2.6 Καθολική δειγματοληψία με ένα διαμάντι ATR

Υπέρυθρο φάσμα της υδροχλωρικής diphenhydramin (δείγμα σκόνης) που μετράται με DuraSampIR2A (ATR-διόρθωση φάσματος)



Το DuraSampIR2A έχει δύο τύπους αδαμάντινων πρισμάτων, ένα αδαμάντινο πρίσμα υποστηρίζεται από ZnSe φακό και ένα αδαμάντινο πρίσμα υποστηρίζεται από

φακό KRS-5. Ο τύπος ZnSe Μπορεί να μετρήσει περίπου 600 εκατοστά⁻¹. Από την άλλη πλευρά, ο τύπος KRS-5 μπορεί να μετρήσει μέχρι περίπου 400⁻¹. Το φάσμα υπέρυθρου της υδροχλωρικής διφαινυδραμίνης μετράται με το αδαμάντινο πρίσμα που υποστηρίζεται από ένα φακό KRS-5. Ο τύπος KRS-5 μπορεί να δώσει το υπέρυθρο φάσμα, χωρίς θόρυβο έως 400 εκατοστά⁻¹. Πλαστικά, λάστιχα, αρχεία και υγρά δείγματα μπορούν να μετρηθούν με το DuraSamplIR2A.

Πολυχρηστικότητα 2

Για υγρά δείγματα

Για τη μέτρηση υγρών δειγμάτων, κινητά ή σφραγισμένα υγρά κύτταρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Επιπλέον, τα ATR (Εξασθενημένης Συνολικής Ανάκλασης) αξεσουάρ είναι επίσης βολικά. Για τη μέτρηση υγρών ATR, η προετοιμασία του δείγματος είναι τόσο απλή όσο η διανομή του υγρού πάνω από το πρίσμα του εξαρτήματος. Το πρόγραμμα διόρθωσης της ATR στο λογισμικό IRsolution μετατρέπει το μετρούμενο φάσμα ATR σε μια κανονική μέτρηση μετάδοσης με τη διόρθωση των διαφορών του βάθους διείσδυσης.

9.2.7 ATR-8200HA (P/N 208-97240-91)



Ένα υγρό δείγμα κατώτερης πλάκας και στερεά πρίσματα επίπεδης πλάκας είναι διαθέσιμα για να φιλοξενήσουν άνετα μια σειρά υγρών, στερεών και δειγμάτων ταινιών. Το πρίσμα ZnSe συμπεριλαμβάνεται στα περισσότερα εξαρτήματα. Τα Ge πρίσματα είναι διαθέσιμα για υψηλούς διαθλαστικούς δείκτες δειγμάτων, όπως το μαύρο καουτσούκ. Τόσο το πρίσμα ZnSe όσο και το πρίσμα Ge είναι ανθεκτικά στο νερό, έτσι ώστε ακόμη και υδατικά διαλύματα να μετρώνται εύκολα και βολικά.

MIRacle A ZnSe : P/N 208-97247-95

Ge : P/N 208-97247-96



Ενιαία αναπήδηση ATR με ένα πρίσμα διαμέτρου 2mm. Αυτό το εξάρτημα είναι κατάλληλο για στερεά υγρά,, σκόνες, ταινίες, καθώς και μια ποικιλία από άλλους τύπους δείγματος. Το πρίσμα ZnSe συμπεριλαμβάνεται. Το πρίσμα Ge είναι διαθέσιμο για υψηλά δείγματα διαθλαστικού δείκτη.

Για δείγματα σκόνης

Για τη μέτρηση δειγμάτων σκόνης, συμβατικές μέθοδοι ιζήματος KBr μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Η μέθοδος διάχυσης της ανάκλασης είναι επίσης εύκολη και απαιτεί λιγότερη προετοιμασία του δείγματος. Στη μέθοδο διάχυσης της ανάκλασης, το δείγμα αναμειγνύεται με KBr σκόνη και στη συνέχεια μετράται, δεν υπάρχει ανάγκη για τη λήψη ιζήματος. Τα ενιαία εξαρτήματα αναπήδησης ATR μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για δείγματα σκόνης σε ορισμένες περιπτώσεις.

9.2.8 DRS-8000A (P/N 206-62301-91)



Το δείγμα αναμιγνύεται με σκόνη KBr, τοποθετούνται σε ένα κύπελλο δείγματος και μετρώνται. Με την μετατροπή Kubelka-Munk στο λογισμικό IRsolution, η διάχυση ανάκλασης φασμάτων μπορεί να μετατραπεί σε φάσματα μετάδοσης για σκοπούς σύγκρισης.

Για αέρια

Διάφορα κελιά φυσικού αερίου είναι διαθέσιμα για τη μέτρηση δειγμάτων αερίου. Το μήκος της διαδρομής επιλέγεται ανάλογα με τη συγκέντρωση του αερίου. Διάφορα κελιά μήκους διαδρομής είναι διαθέσιμα και κυμαίνονται από 5cm έως 20m.

5cm κελί αερίου P/N202-32006-30(KRS-5 window)

10cm κελί αερίου P/N202-32007-30(KRS-5 window)

Για στερεά δείγματα, ταινίες, χυτές ρητίνες

Η μέθοδος μετάδοσης είναι αποτελεσματική για τα δείγματα ταινιών μέχρι 100 μm πάχους. Για ταινίες παχύτερες από 100μm, πολλαπλά στρώματα ταινιών και χυτές ρητίνες, συνιστάται το ATR (Εξασθενημένης Ολικής Ανάκλασης). Τα δείγματα συσφίγγονται για να διασφαλιστεί η επαφή. Με τη μέθοδο ATR, ένα φάσμα λαμβάνεται σε βάθος λίγων μm, εντός του δείγματος. Για τα δείγματα με υψηλούς δείκτες διάθλασης, είναι κατάλληλο το πρίσμα Ge. Για σκληρά δείγματα, το αδαμάντινο πρίσμα είναι προτιμότερο. Με τη διόρθωση ATR διαθέσιμη μέσα στο λογισμικό IRsolution, τα ATR φάσματα μετατρέπονται σε κανονικά φάσματα διαπερατότητας. Μια άλλη μέθοδος για αυτούς τους τύπους δείγματος, περιλαμβάνει το ξύσιμο της επιφάνειας του δείγματος και τη μέτρηση με ένα εξάρτημα διάχυσης της ανάκλασης.

9.2.9 SiC Sampler (P/N 200-66750)

Αυτό το εξάρτημα προετοιμασίας του δείγματος έχει SiC σμυριδόχαρτο που χρησιμοποιείται για να χαράξει το δείγμα του ενδιαφέροντος. Η σκόνη του δείγματος για το σμυριδόχαρτο άμεσα αναλύεται με εξαρτήματα εξαρτήματα διάχυσης της ανάκλασης.

Πολυχρηστικότητα 2

Για ταινίες επίστρωσης μετάλλων ή ρητίνες

Για επιστρώσεις, η ανάκλαση είναι μια επιλογή μεθόδου μέτρησης. Η επιλογή της κατοπτρικής ανάκλασης ή η αντανάκλαση μεθόδου απορρόφησης εξαρτάται από το πάχος του επιστρωμένου δείγματος.

9.2.10 SRM-8000A (P/N 206-62304-91)

Εξάρτημα Κατοπτρικής ανάκλασης με 10° αντανάκλαση. Τα δείγματα τοποθετούνται στην κορυφή του εξαρτήματος με την πλευρά μέτρησης προς τα κάτω. Ανάλυση των μη πάχους λεπτών υμενίων είναι δυνατή. Τα φάσματα κατοπτρικής ανακλαστικότητας μπορούν να μετατραπούν σε φάσματα διαπερατότητας με μετατροπή Kramers-Kronig του λογισμικού IRsolution.

9.2.11 RAS-8000A (P/N 206-62302-91)

Εξάρτημα αντανάκλασης φασματοσκοπικής μεθόδου απορρόφησης με αντανάκλαση 70° ή 75° υπό γωνία. Ανάλυση μη πάχους λεπτών υμενίων είναι δυνατή. Ο προαιρετικός πολωτής GPR-8000 επιτρέπει υψηλότερη ευαισθησία της μέτρησης. Όταν μια πολωμένη δέσμη φωτός προσπίπτει σε μεταλλικό υπόστρωμα, η φάση του φωτός αλλάζει. Σε κάθετη πόλωση, τα διανύσματα του πολωμένου φωτός είναι αντίθετα μεταξύ τους, και ως εκ τούτου δεν παράγονται στάσιμα κύματα. Σε παράλληλη πόλωση, τα διανύσματα του πολωμένου φωτός έρχονται στο σημείο να παράγουν στάσιμα κύματα, που ενισχύουν την ευαισθησία της μέτρησης.

Εξάρτημα για αυτοματοποιημένη ανάλυση

Διάφορα εξαρτήματα αυτοματισμού, είναι διαθέσιμα για να παράσχουν αποτελεσματική ανάλυση μεγάλου αριθμού δειγμάτων.

9.2.12 ASC-8000T (P/N 206-63900)

Το ASC-8000T είναι ένας αυτόματος μετατροπέας δείγματος για την εκτέλεση των μετρήσεων μετάδοσης έως και 18 δειγμάτων. Το εξάρτημα έχει σχεδιαστεί για διάμετρο 13 χιλιοστών KBr σφαιριδίων και προαιρετικών ή εξαρτημάτων κελιών

πλακών/ταινιών για Nujol που είναι επίσης διαθέσιμα. Το ASC-8000T μπορεί εύκολα να διαχειριστεί με το λογισμικό IRsolution.

9.2.13 DRS-8010ASC (P/N 206-62308)

Τα DRS-8010ASC είναι εξαρτήματα αυτόματης διάχυσης της ανάκλασης. Το DRS-8010ASC δέχεται μέχρι και 24 δείγματα. Το DRS-8010ASC μπορεί εύκολα να διαχειριστεί με το λογισμικό IRsolution.

Πολυχρηστικότητα 3

Χώρος αποτελεσματικού ελέγχου από φορητό υπολογιστή

Μία μοναδική επιλογή σχάρας φορητού υπολογιστή (σημείωση1) μειώνει τα αποτύπωμα του συστήματος σε μόλις 630 χιλιοστά (W) με 592 χιλιοστά (D), και το ύψος μόνο 530 χιλιοστά.

Εύκολη λειτουργία

Η απλότητα του λογισμικού το καθιστά ιδανικό για την καθημερινή εργασία στο εσωτερικό QA / QC, υπηρεσίες ή εκπαιδευτικά ιδρύματα, η κύρια διαδικασία είναι να λειτουργήσει κάποιο όριο αριθμού των λειτουργιών. Σε κάθε περίπτωση, οι διαδικασίες μπορούν να απλοποιηθούν με πρότυπα προγράμματα εύκολης σάρωσης. Όλες οι διαδικασίες, συμπεριλαμβανομένου του καθορισμού των παραμέτρων μέτρησης, την ανάλυση του δείγματος, επεξεργασία, αποθήκευση, εκτύπωση και τα αποτελέσματα εκτελούνται με ένα κλικ.

Το λογισμικό IRsolution είναι εξοπλισμένο με ένα εύκολο πρόγραμμα σάρωσης. Αυτό το πρόγραμμα μακροεντολών οδηγεί το χρήστη βήμα προς βήμα μέσα από τα σύνολο της ανάλυσης της μέτρησης του φάσματος, τη μέγιστη ανίχνευση, την εκτύπωση και αποθήκευση των δεδομένων που προκύπτουν. Στην οθόνη εμφανίζονται οδηγίες για το χειριστή και τον καθοδηγούν σε κάθε βήμα. Αυτό το χαρακτηριστικό επιτρέπει μείωση της καμπύλης εκμάθησης για τη λειτουργία του IRsolution FTIR-8400S.

Λογισμικό

IRsolution

Το λογισμικό IRsolution παρέχει έλεγχο με βάση τα 32bit Windows για το FTIR-8400S. Με το IRsolution, οι εργασίες για την ανάλυση FTIR μπορούν να εκτελεστούν εύκολα και γρήγορα χρησιμοποιώντας τις ειδικές οθόνες ανάλυσης.

- φάσμα μέτρησης
- Απεικόνιση δεδομένων και σύγκριση με άλλα φάσματα
- Επεξεργασία δεδομένων, ποσοτικοποίηση και φασματική αναζήτηση
- Παραγωγή αναφοράς

Καθώς εξελίσσεται η λειτουργία, το λογισμικό IRsolution προχωρά αυτόματα στη βέλτιστη λειτουργία. Προαιρετικό λογισμικό, όπως εξαρτήματα PLS ποσοτικοποίησης είναι διαθέσιμα για αυξημένη ευελιξία. Είναι δυνατή η γρήγορη πρόσβαση στις πολλές χρήσιμες λειτουργίες του IRsolution προσαρμόζοντας τη διεπαφή χρήστη του λογισμικού.

Μέτρηση και Παρακολούθηση κατάστασης

Στο μενού μέτρησης του IRsolution, όλα τα κουμπιά εκκίνησης μέτρησης και οι διάλογοι μπορούν να είναι παράμετροι ανάλυσης που ενσωματώνονται για εύκολο χειρισμό. Όλες οι παράμετροι μέτρησης είναι τοποθετημένες σε τέσσερις οθόνες διαλόγου που είναι εύκολα ορατές. Ένα κλικ λειτουργίας θα αρχίσει την ανάλυση. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης, ένα πραγματικό φάσμα χρόνου εμφανίζεται στην οθόνη. Οι ρυθμίσεις του υλικού εμφανίζονται στην οθόνη κατάστασης.

Προβολή λειτουργίας

Μετά από τα δεδομένα που αποκτήθηκαν, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί η λειτουργία προβολής για να γίνει ζουμ σε ορισμένες περιοχές ή να συγκριθεί με άλλα φάσματα.

Χειρισμός δεδομένων, ποσοτική και ραδιοφασματική αναζήτηση

Αφού η απόκτηση των δεδομένων έχει ολοκληρωθεί, είναι δυνατή η εξαγωγή διαφόρων συγκεκριμένων πληροφοριών από τα μετρούμενα φάσματα. Το λογισμικό IRsolution έχει πολλές λειτουργίες που κυμαίνονται από ανίχνευση Peak, φασματική αφαίρεση, μετατροπή Kubelka-Munk και ATR λειτουργίες διόρθωσης για προαιρετική αναζήτηση φάσματος και ποσοτικό προσδιορισμό. Τα αποτελέσματα της

επεξεργασίας των δεδομένων μπορούν να εισαχθούν στην Επεξεργασία Κειμένου και εφαρμογές λογισμικού σε φύλλα επεξεργασίας.

Ποσοτικοποίηση

Εκτός από τις πολλαπλών-σημείων μεθόδους καμπύλης βαθμονόμησης, το λογισμικό IRsolution προσφέρει MLR (Multi Γραμμική Παλινδρόμηση) και προαιρετική PLS (Μερικά Ελάχιστα Τετράγωνα) ανάλυση που είναι χρήσιμη για NIR μετρήσεις.

Αναζήτηση φάσματος

Το λογισμικό IRsolution επιτρέπει τη δημιουργία των βιβλιοθηκών χρήστη με αποκτηθέντα φάσματα, φασματική αναζήτηση και εμπορικές βιβλιοθήκες.

Παραγωγή Αναφοράς

Το λογισμικό IRsolution περιλαμβάνει ένα ισχυρό παραγωγό αναφοράς με προσαρμοσμένη διάταξη χαρακτηριστικών. Με τον παραγωγό αναφοράς, μπορούν να δημιουργηθούν επαναχρησιμοποιήσιμα πρότυπα εκτύπωσης, χρησιμοποιώντας όλα τα δεδομένα συμπεριλαμβανομένου του φάσματος, καμπύλης βαθμονόμησης, ποσοτικοποίησης των αποτελεσμάτων καθώς και να κάνετε επιλογή πινάκων αιχμής. Το πάχος και το χρώμα των γραμμών, μπορεί να ρυθμιστεί στο γράφημα καθώς και το μέγεθος της γραμματοσειράς. Σημειώσεις μπορούν να επισυναφθούν στο γράφημα για να σχολιαστούν τα αποτελέσματα. Η διάταξη εκτύπωσης μπορεί να αποθηκευτεί ως πρότυπο αρχείο για μελλοντική χρήση, διασφαλίζοντας την ακριβή επαναληπτική αναφορά.

Αξιοπιστία επικύρωσης

Αξιοπιστία 1

Το FTIR-8400S έχει πολλά χαρακτηριστικά με το υλικό και το λογισμικό που βελτιώνουν την αξιοπιστία. Οι συνθήκες μέτρησης του FTIR-8400S παρακολουθούνται συνεχώς και μπορούν να αναφερθούν σε οποιαδήποτε στιγμή. Το IRsolution είναι σε συμμόρφωση με τα GLP και FDA 21 CFR Part 11.

Πρόγραμμα Επικύρωσης και αναφοράς

Το FTIR-8400S έρχεται με ένα πρόγραμμα επικύρωσης που συμμορφώνεται με την ιαπωνική / Ευρωπαϊκή Φαρμακοποιία και ASTM (Αμερικανική Ένωση Δοκιμών

και Υλικών). Το πρόγραμμα επικύρωσης ελέγχει την απόδοση του FTIR-8400S χρησιμοποιώντας μια ταινία από πολυστυρένιο και δημιουργεί μια έκθεση με την ολοκλήρωση.

Προϊόντα δοκιμών για την ιαπωνική / Ευρωπαϊκή Φαρμακοποιία

- Σχήμα και ένταση του φάσματος ισχύος
- Μέτρηση του φάσματος ταινιών πολυστυρενίου
- Ανάλυση
- Ακρίβεια κυματάριθμου
- Αναπαραγωγιμότητα κυματάριθμου
- Αναπαραγωγιμότητα απορρόφησης

Προϊόντα δοκιμών για ASTM (ASTM1421 Επίπεδο Μηδέν)

- Δοκιμή Ενέργειας με το φάσμα ισχύος
- 100% δοκιμή της γραμμής T
- Δοκιμή Ταινίας Πολυστυρενίου

9.2.14 Συμμόρφωση με τα GLP/GMP και FDA 21 CFR Part 11

Πρόσφατα, η αξιοπιστία και η ασφάλεια του λογισμικού ελέγχου της πράξης και τα δεδομένα που συλλέγονται έχουν γίνει πιο σημαντικά. Οι κανονισμοί, όπως η FDA 21 CFR Part 11 στην φαρμακευτική αγορά και GLP / GMP στη βιομηχανία τροφίμων είναι παραδείγματα. Το FTIR-8400S με το IRsolution και το λογισμικό IRsolution Agent περιλαμβάνει τα παρακάτω χαρακτηριστικά και υποστηρίζει GLP / GMP, ISO-9000 σειρά και το FDA 21 CFR Part 11.

- Ασφάλεια και λειτουργία καταγραφής με το όνομα χρήστη / κωδικού πρόσβασης
- Περιορισμός των δικαιωμάτων των χρηστών με ομάδα χρηστών
- Διατήρηση ανεπεξέργαστων δεδομένων συμπεριλαμβανομένων και των interferograms και παρασκηνιακού φάσματος πριν το FFT.
- Ιστορικό αρχείο καταγραφής της επεξεργασίας των δεδομένων.
- Ηλεκτρονική υπογραφή

Τεκμηρίωση μηχανισμού και λογισμικού εγκατάστασης σύμφωνα με το IQ / Π.Ε. είναι διαθέσιμη.

Λογισμικό ασφαλείας με όνομα χρήστη και κωδικό πρόσβασης

Με την απαίτηση για ενός ονόματος χρήστη και κωδικού πρόσβασης κατά την εκκίνηση του λογισμικού IRsolution, η ασφάλεια μπορεί να ενισχυθεί με τον περιορισμό των λειτουργιών ή μεθόδους για τον συγκεκριμένο χρήστη σε μια ομάδα χρηστών. Ένας διαχειριστής μπορεί να περιορίσει τη λειτουργικότητα που είναι διαθέσιμη εντός του IRsolution σε κάθε συγκεκριμένο χρήστη και μπορεί να ελέγχει όλα τα δικαιώματα χρήστη. Οι πληροφορίες σύνδεσης καταγράφονται σε ένα ημερολόγιο-αρχείο με την ημερομηνία, ώρα και το όνομα χρήστη.

Διατήρηση δεδομένων, λειτουργία εισαγωγής, Ελεγκτικός μηχανισμός

Φάσματα που λαμβάνονται από το λογισμικό IRsolution αποθηκεύονται σε ένα αρχείο που περιλαμβάνει περιέκτη με παραμέτρους σάρωσης, το υπόβαθρο και το αρχικό συμβολογράφημα. Όταν γίνεται χειρισμός των δεδομένων, η επεξεργασία των δεδομένων προστίθεται στο αρχείο μαζί με την ημερομηνία και την ώρα της επεξεργασίας, το όνομα χρήστη και τον τρόπο χειρισμού. Τα πρωτότυπα δεδομένα διατηρούνται - δεν αντικαθίστανται. Όλες οι σχετικές πληροφορίες οργάνου, συμπεριλαμβανομένης της ισχύος για την ημερομηνία / ώρα, το όνομα χρήστη, τα αποτελέσματα της προετοιμασίας οργάνου, την ημερομηνία / ώρα της μέτρησης, και τα επισυναπτόμενα εξαρτήματα καταγράφονται ως διαδρομή διαχειριστικού ελέγχου. Αυτό το αρχείο μπορεί να εμφανίζεται και να έχει προστασία εγγραφής από το λογισμικό IRsolution για την ασφάλεια. Η ηλεκτρονική υπογραφή υποστηρίζεται επίσης για την FDA 21 CFR Part 11.(σημ.2)

Σημ.1) Το λογισμικό IRsolution Agent χρειάζεται να συμμορφωθεί πλήρως με τον κανονισμό FDA 21 CFR Part 11.

Σημ.2) Η ηλεκτρονική υπογραφή πρέπει να γίνει με το λογισμικό Agent IRsolution για την FDA 21 CFR Part 11.

Αξιοπιστία 2

Το συμβολόμετρο είναι ένα από τα πιο σημαντικά μέρη του FTIR. Για την ακριβή συλλογή δεδομένων, το συμβολόμετρο θα πρέπει να σκανάρει με μεγάλη ακρίβεια. Το FTIR-8400S περιλαμβάνει το πατενταρισμένο σύστημα FJS το οποίο σαρώνει την κίνηση καθρέφτη με ένα ομαλό και σταθερό μηχανισμό. Η βελτιστοποίηση και σταθεροποίηση του FTIR-8400S συμβολομέτρου με το σύστημα Δυναμικής ευθυγράμμισης εξασφαλίζει συνεπή και επαναλαμβανόμενα αποτελέσματα.

Δεδομένου ότι ο διαχωριστής δέσμης μέσα στο συμβολόμετρο είναι ευαίσθητος στην υγρασία, το οπτικό σύστημα του FTIR-8400S είναι σφραγισμένο και αφυδατωμένο.

Προστασία Συμβολόμετρο και διόρθωση Ατμόσφαιρας

Το συμβολόμετρο είναι ένα από τα πιο σημαντικά μέρη του FTIR.

Το FTIR-8400S έχει 3 λειτουργίες για τη σταθεροποίηση του συμβολόμετρο και για την προστασία του διαχωριστή δέσμης.

1. Σφραγισμένο οπτικό σύστημα για τη δημιουργία κλειστού περιβάλλοντος
2. Επίστρωση αφυγραντών διαχωριστή δέσμης για να προσφέρουν επιπλέον προστασία
3. Αφυδατωμένο συμβολόμετρο για απομάκρυνση της υγρασίας από ξηραντικά

Η λειτουργία Διόρθωσης Ατμόσφαιρας εύκολα αποζημιώνει για τις επιρροές των υδρατμών και διοξειδίου του άνθρακα στα δεδομένα σας. Υπάρχει δυνατότητα να δημιουργηθούν εύκολα όμορφα φάσματα με το FTIR-8400S, ακόμη και αν στο δείγμα έχει κορυφές που επικαλύπτονται με υδρατμούς περίπου 2100-1300 εκατοστά-1 ή 4000-3100 εκατοστά-1.

Προαιρετικό Λογισμικό

Ευρεία ποικιλία του προαιρετικού λογισμικού για να ενισχύσετε τις δυνατότητες IRsolution

Ισχυρό λογισμικό βασισμένο σε 32-bit Windows - IRsolution - έχει διάφορες προαιρετικές ενότητες λογισμικού για να ενισχύσει τις επιδόσεις του:

- IRsolution Agent
- Λογισμικό χαρτογράφησης - AIM-MAP (για το AIM-8800 μικροσκόπιο)
- PLS λογισμικό ποσοτικοποίησης
- Λογισμικό μέγιστης καμπύλης διαχωρισμού
- πρόγραμμα PharmaReport σημ.)
- Macro Πλατφόρμα

Το IRsolution περιλαμβάνει μια ευρεία επιλογή εργασιών χειρισμού των δεδομένων τα οποία περιλαμβάνουν: φασματική αφαίρεση και μετατροπή Kubelka-Munk. Επιπλέον, περιέχει ποικιλία εργασιών ποσοτικοποίησης - πολλαπλών σημείων ,μέθοδο πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης (MLR) καθώς και φασματικές λειτουργίες αναζήτησης. Το προαιρετικό λογισμικό του IRsolution επεκτείνει τις

δυνατότητες εφαρμογής του IRPrestige-21. Για να χρησιμοποιήσετε το πρόγραμμα PharmaReport, η πλατφόρμα μακροεντολών που απαιτείται διατίθεται χωριστά.

9.2.15 IRsolution Agent (P/N 206-21600-92)

Το λογισμικό IRsolution Agent είναι μία πρόσθετη μονάδα λογισμικού για το IRsolution που πληροί τους FDA 21 CFR Part 11 κανονισμούς για τη διαχείριση δεδομένων που συγκεντρώθηκαν. Το λογισμικό IRsolution αποτελείται από μια συνάρτηση βάσης δεδομένων και μια λειτουργία εγγραφής δεδομένων από το IRsolution στο IRsolution Agent, καθώς και δυνατότητες ηλεκτρονικών υπογραφών.

9.2.16 Πρόγραμμα χαρτογράφησης AIM-MAP (P/N 206-72332-91)

Το λογισμικό χαρτογράφησης - AIM-MAP - συλλαμβάνει οπτικές εικόνες από το AIM-8800 μικροσκόπιο και δημιουργεί μια μεγάλη σύνθετη οπτική εικόνα του δείγματος σας. Οι συνθήκες χαρτογράφησης, όπως η χαρτογράφηση περιοχής, τα χρονικά διαστήματα σάρωσης, η θέση και το ιστορικό έχουν αποτυπωθεί στην σύνθετη εικόνα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί το AIM-8800 μικροσκόπιο και AIM-MAP μέσα από ένα απλό σημείο και εργασίες με ένα κλικ. Το AIM-MAP διαθέτει 3 είδη τρόπων χαρτογράφησης - χαρτογράφηση περιοχής, χαρτογράφηση γραμμική και τυχαία χαρτογράφηση. Όχι μόνο μπορούν να γίνουν παραδοσιακές μετρήσεις μετάδοσης / ανάκλασης, αλλά και μικρο-ATR χαρτογράφηση με ένα προαιρετικό ATR στόχο είναι διαθέσιμα. Η χαρτογράφηση IRsolution έχει διάφορες λειτουργίες χειρισμού δεδομένων, όπως εξόρυξη ενός ευρέος φάσματος από την χαρτογράφηση των δεδομένων ή επανεπεξεργασία λειτουργικής ομάδας χαρτογράφησης. Η χαρτογράφηση των δεδομένων μπορεί να καταδειχθεί ως 3D μάτι ενός πουλιού, μετρητής επιφάνειας ή φασματική λειτουργία επικάλυψης.

9.2.17 PLS Λογισμικό ποσοτικοποίησης (P/N 206-72331-91)

Το λογισμικό PLS (Μερικό Ελαχίστων Τετραγώνων) ποσοτικού προσδιορισμού είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη χημειομετρική μέθοδος όπως η μέθοδος Πολλαπλής Γραμμικής Παλινδρόμησης (MLR) για τον ποσοτικό προσδιορισμό των πολλαπλών στοιχείων. Το IRsolution έχει PLS I και II μεθόδους για τον ποσοτικό προσδιορισμό. Το IRsolution αναλύει PLS καμπύλες βαθμονόμησης, με τον υπολογισμό της "Επιρροής", "Υπολειμμάτων", "σκορ", "φορτίσεις", "Τύπο Αξιών", κλπ.

9.2.18 Λογισμικό Μέγιστης Καμπύλης Διαχωρισμού (P/N 206-72333-91)

Συνήθως, ένα συγκρότημα υπερύθρων μπορεί να αποτελείται από πολλές κορυφές επικάλυψης. Το λογισμικό Μέγιστης Καμπύλης διαχωρισμού χωρίζει τις IR ζώνες σε επιμέρους στοιχεία κορυφών. Αυτό το λογισμικό είναι καλό για πολλές εφαρμογές, όπως η ανάλυση της κορυφής με επιρροές δεσμού υδρογόνου, και η ανάλυση των κρυφών αιχμών που επικαλύπτονται από άλλες κορυφές. Το λογισμικό Μέγιστης Καμπύλης διαχωρισμού χωρίζει τη ζώνη με τις κατάλληλες καμπύλες από 6 τύπους καμπύλης, όπως Gaussian, Lorentian, Gaussian + Lorentian. Τα στοιχεία των αιχμών και η συνθετική κορυφή εμφανίζονται ώστε να αξιολογήσουν τον διαχωρισμό.

9.2.19 Πρόγραμμα PharmaReport (P/N 206-72365-91)

Αυτό το προαιρετικό πρόγραμμα συγκρίνει το μετρούμενο φάσμα των δειγμάτων με τα φάσματα των δειγμάτων αναφοράς που έχουν προηγουμένως μετρηθεί και καταχωρηθεί για τη δημιουργία αναφορών επιτυχίας / αποτυχίας με βάση τη δοκιμή ταυτοποίησης στις φαρμακοποιίες. Το πρόγραμμα διεξάγει τους ακόλουθους υπολογισμούς και τις συγκρίσεις:

- Υπολογίζει τη διαφορά στους κυματαριθμούς κορυφής του δείγματος υπό έλεγχο και την αναφορά που είχε προηγουμένως συνταχθεί.
- Υπολογίζει την αναλογία έντασης κορυφής σε διάφορες κορυφές αξιολόγησης που ορίζονται για τη σύγκριση μεταξύ του δείγματος και της αναφοράς.
- Το αποτέλεσμα αξιολογείται ως «επιτυχία», αν τόσο η διαφορά κυματάριθμου όσο και η μέγιστη αναλογία πτώσης έντασης είναι εντός των επιτρεπτών ορίων.

Εκτός από τις παραπάνω λειτουργίες, είναι επίσης δυνατό να ανιχνευθούν και να εκτυπωθούν οι κορυφές που έχουν προηγουμένως οριστεί, καθώς και να εκτυπώσετε τα φάσματα του μετρούμενου δείγματος και αναφοράς πλάι-πλάι.

9.2.20 Πλατφόρμα Macro (P/N 206-72330-91)

Η πλατφόρμα Macro είναι μία μονάδα για την εκτέλεση μακροεντολών προγραμμάτων που προβλέπονται από τη Shimadzu με το λογισμικό IRsolution. Παρακαλούμε επικοινωνήστε με εκπροσώπους της Shimadzu όταν χρειάζεστε ένα αυτόματο σύστημα μέτρησης με σύστημα αυτόματης αλλαγής δείγματος ή για να

κάνετε την καθημερινή λειτουργία του με επαναλαμβανόμενες συγκεκριμένες λειτουργίες.

Specifications

Συμβολόμετρο	Τύπου Michelson με 30 ⁰ γωνία πρόσπτωσης, δυναμική ευθυγράμμιση, σφραγισμένο και αφυδατωμένο
Οπτικό σύστημα	Ενιαία οπτική δέσμη
Διαχωριστής Δέσμης	πλάκα KBr με λεπτό υμένιο Γερμανίου
Πηγή φωτός	Υψηλής φωτεινότητας κεραμικό
Ανιχνευτής	Ανιχνευτής ελεγχόμενης θερμοκρασίας υψηλής ευαισθησίας (DLATGS ανιχνευτής)
S/N αναλογία	Μεγαλύτερη από 20.000:1 (KRS-5 window, 4εκ., 1 λεπτό, 2200 εκ ⁻¹ , P-P)
Εύρος κυματάρθμων	7800 εκ ⁻¹ – 350 εκ ⁻¹
Ανάλυση	0.85, 1, 2, 4, 8, 16εκ ⁻¹
Ταχύτητα καθρέφτη	3 βήματα; 2.8, 5, 9 mm/sec
Δεδομένα δειγματοληψίας	He-Ne λέιζερ
Θάλαμος δειγμάτων	W200mm x D230mm x H170mm
Λειτουργίες επεξεργασίας δεδομένων	Αριθμητική πράξη μεταξύ του φάσματος και της σταθεράς, αριθμητική πράξη μεταξύ των φασμάτων, φασματική αφαίρεση, Μέγιστη ανίχνευση, Εξομάλυνση, Παράγωγα, Διόρθωση της γραμμής βάσεως, διόρθωση των δεδομένων, Ομαλοποίηση, μετατροπή Kubelka-Munk, ανάλυση Kramers-Kronig, ATR διόρθωση
Προαιρετικά προγράμματα	IRsolution agent, PLS ποσοτικοποίηση, προσαρμογέας καμπύλης, Χαρτογράφηση, Macro πλατφόρμα, PharmaReport πρόγραμμα
Προγράμματα επικύρωσης	Συμμόρφωση σε ιαπωνική / Ευρωπαϊκή φαρμακοποιία και ASTM
GLP/GMP	Λειτουργία καταγραφής, προστασία λογισμικού με το όνομα

	χρήστη / κωδικό πρόσβασης, διαχείριση του επίπεδου χρήστη
FDA 21 CFR Part 11 ¹	Ηλεκτρονική υπογραφή, Καταγραφή δεδομένων ιστορικού χειρισμού, Εξοικονόμηση μετρημένου φάσματος συμβολογράφημα / φόντο / χειρισμό φασμάτων
Περιβαλλοντικές συνθήκες	15-30 ⁰ C λιγότερο από 70%
Απαιτήση ισχύος	AC100/120/220/230/240V 50/60Hz 160VA ²

¹ Το λογισμικό IRsolution Agent χρειάζεται να συμμορφωθεί πλήρως με το FDA 21 CFR Part 11.

² Το PC απαιτεί επιπλέον ισχύ

Τύπος	Επιτραπέζιος υπολογιστής (απαιτείται διεπαφή SCSI για τον επιτραπέζιο υπολογιστή.) Φορητός υπολογιστής (απαιτείται διεπαφή SCSI για φορητό υπολογιστή.)
Λειτουργικό σύστημα	Microsoft Windows 2000 ³
CPU	Celeron 766MHz ή Duron 850MHz ή Pentium II 850MHz και μεταγενέστερο
Video	1024 x 768 pixels/256 color ή ανώτερο
RAM	128 MB και περισσότερο
HDD	30 MB και περισσότερος ελεύθερος χώρος

³ Τα Windows είναι εμπορικό σήμα της Microsoft Corporation

⁴ Οι Celeron και Pentium είναι εμπορικά σήματα της Intel Corporation, η Duron είναι εμπορικό σήμα της Advanced Micro Devices, Inc.

Διαστάσεις

Με έτος Ίδρυσης το 1875, η Shimadzu Corporation, είναι ηγέτης στην ανάπτυξη των προηγμένων τεχνολογιών, έχει μια διακεκριμένη ιστορία της καινοτομίας που χτίστηκε πάνω στα θεμέλια της συμβολής της στην κοινωνία μέσω της επιστήμης και της τεχνολογίας. Διατηρούμε ένα παγκόσμιο δίκτυο πωλήσεων, εξυπηρέτησης, τεχνικής υποστήριξης και κέντρων εφαρμογών σε έξι ηπείρους, που έχουν

δημιουργήσει μακροπρόθεσμες σχέσεις με μια σειρά από άρτια εκπαιδευμένους διανομείς που βρίσκονται σε πάνω από 100 χώρες.

9.2.21 Εισαγωγή στο μετασχηματισμό υπέρυθρης Φασματομετρίας Fourier

FT-IR σημαίνει μετασχηματισμός υπέρυθρης Φασματομετρίας Fourier, που είναι η προτιμώμενη μέθοδος υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Στην υπέρυθρη φασματοσκοπία, η IR ακτινοβολία περνά μέσα από ένα δείγμα. Μερικές από τις υπέρυθρες ακτινοβολίες απορροφώνται από το δείγμα και ορισμένες από αυτές διέρχονται μέσα από αυτό(μεταδίδονται). Το αποτέλεσμα αντιπροσωπεύει το φάσμα της μοριακής απορρόφησης και μεταφοράς, δημιουργώντας ένα μοριακό αποτύπωμα του δείγματος. Όπως και το δακτυλικό αποτύπωμα, δεν υπάρχουν δύο μοναδικές μοριακές δομές που να παράγουν το ίδιο υπέρυθρο φάσμα. Το γεγονός αυτό καθιστά την υπέρυθρη φασματοσκοπία χρήσιμη για πολλούς τύπους ανάλυσης.

Επομένως, ποιες πληροφορίες μπορεί το FT-IR να παρέχει;

- Μπορεί να αναγνωρίσει άγνωστα υλικά
- Μπορεί να καθορίσει την ποιότητα ή τη συνοχή του δείγματος
- Μπορεί να καθορίσει το ποσό των συστατικών σε ένα μείγμα

Το φυλλάδιο αυτό είναι μια εισαγωγή στις έννοιες πίσω από τη FT-IR φασματοσκοπία. Καλύπτει τόσο την βασική θεωρία της FT-IR και πώς λειτουργεί, καθώς και κάποια συζήτηση των πρακτικών πτυχών της FT-IR χρήσης. Ελπίζουμε ότι σας δίνει μια καλή κατανόηση της σημασίας και της χρησιμότητας αυτής της ισχυρής τεχνικής.

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία υπήρξε κινητήριος δύναμη για την τεχνική ανάλυση των υλικών στο εργαστήριο για πάνω από εβδομήντα χρόνια. Ένα υπέρυθρο φάσμα αντιπροσωπεύει ένα δακτυλικό αποτύπωμα ενός δείγματος με κορυφές απορρόφησης που αντιστοιχούν στις συχνότητες των δονήσεων μεταξύ των δεσμών των ατόμων που απαρτίζουν το υλικό. Επειδή κάθε άλλο υλικό είναι ένας μοναδικός συνδυασμός των ατόμων, δεν υπάρχουν δύο ενώσεις που να παράγουν ακριβώς το ίδιο υπέρυθρο φάσμα. Ως εκ τούτου, η υπέρυθρη φασματοσκοπία μπορεί να οδηγήσει σε μια θετική **αναγνώριση** (ποιοτική ανάλυση) του κάθε διαφορετικού είδους του υλικού. Επιπλέον, το μέγεθος των κορυφών του φάσματος είναι μια άμεση ένδειξη του **ποσού** του παρόντος υλικού. Με τους σύγχρονους αλγόριθμους λογισμικού, η υπέρυθρη είναι ένα εξαιρετικό εργαλείο για την ποσοτική ανάλυση.

Τα αρχικά υπέρυθρα μέσα ήταν του τύπου **διασποράς**. Τα όργανα αυτά διαχωρίζονται σε επιμέρους συχνότητες της ενέργειας που εκπέμπεται από την υπέρυθη πηγή. Αυτό επιτεύχθηκε με τη χρήση ενός πρίσματος ή το πλέγμα. Ένα υπέρυθρο πρίσμα λειτουργεί ακριβώς το ίδιο με ένα ορατό πρίσμα που διαχωρίζει το ορατό φως σε χρώματα (συχνότητες). Το πλέγμα είναι ένα πιο σύγχρονο μέσο διασποράς στοιχείου που διαχωρίζει καλύτερα τις συχνότητες της υπέρυθρης ενέργειας. Ο ανιχνευτής μετρά την ποσότητα ενέργειας σε κάθε συχνότητα, η οποία έχει περάσει μέσα από το δείγμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα **φάσμα** που είναι ένα πεδίο έντασης εναντίον συχνότητας. Ο *μετασχηματισμός υπέρυθρης Φασματομετρίας Fourier* είναι προτιμότερος ως μέσο διασποράς ή φίλτρο μεθόδων υπέρυθρης φασματικής ανάλυσης για διάφορους λόγους:

- Είναι μια μη καταστρεπτική τεχνική
- Παρέχει μια ακριβή μέθοδο μέτρησης που δεν απαιτεί καμία εξωτερική βαθμονόμηση
- Μπορεί να αυξήσει την ταχύτητα, τη συλλογή μιας σάρωσης κάθε δευτερόλεπτο
- Μπορεί να αυξήσει την ευαισθησία - ενός δευτερολέπτου τομογραφίες μπορεί να συν-αθροίζονται σε αναλογία από τυχαίο θόρυβο
- Έχει μεγαλύτερη οπτική απόδοση
- Είναι μηχανικά απλή με ένα μόνο κινούμενο μέρος

Ο μετασχηματισμός υπέρυθρης Φασματομετρίας Fourier αναπτύχθηκε με σκοπό να ξεπεραστούν οι περιορισμοί που αντιμετωπίζουν τα μέσα διασποράς. Η κυριότερη δυσκολία ήταν η αργή διαδικασία σάρωσης. Μια μέθοδος για τη μέτρηση όλων των υπέρυθρων συχνοτήτων ταυτόχρονα, παρά μεμονωμένα, ήταν απαραίτητη. Μια λύση που αναπτύχθηκε απαιτούσε μια πολύ απλή οπτική συσκευή που ονομάζεται **συμβολόμετρο**. Το συμβολόμετρο παράγει ένα μοναδικό τύπο του σήματος που έχει όλες τις υπέρυθρες συχνότητες που "κωδικοποιούνται" σε αυτό. Το σήμα μπορεί να μετρηθεί πολύ γρήγορα, συνήθως της τάξης του ενός **δευτερολέπτου**. Έτσι, το στοιχείο του χρόνου ανά δείγμα μειώνεται σε ένα θέμα λίγων δευτερολέπτων και όχι αρκετά λεπτά.

Τα περισσότερα συμβολόμετρα χρησιμοποιούν ένα **διαχωριστή δέσμης** που λαμβάνει την εισερχόμενη υπέρυθη ακτίνα και τη διαιρεί σε δύο οπτικές ακτίνες. Μια δέσμη ανακλάται από ένα επίπεδο κάτοπτρο που είναι σταθερό στη θέση του. Η άλλη δέσμη ανακλάται από ένα επίπεδο κάτοπτρο που είναι σε ένα μηχανισμό που επιτρέπει το εν λόγω κάτοπτρο να κινηθεί σε πολύ μικρή απόσταση (συνήθως μερικά

χιλιοστά) μακριά από το διαχωριστή δέσμης. Οι δύο δέσμες ανακλώνται στους αντίστοιχους καθρέφτες τους και ανασυνδυάζονται όταν συναντηθούν πάλι στο διαχωριστή δέσμης. Επειδή η διαδρομή που μπορεί να ταξιδέψει η δέσμη είναι ένα σταθερό μήκος και το άλλο αλλάζει συνεχώς όσο ο καθρέφτης κινείται, το σήμα που βγαίνει από το συμβολόμετρο είναι το αποτέλεσμα αυτών των δύο δεσμών που "παρεμβαίνουν" η μία με την άλλη. Το σήμα που προκύπτει ονομάζεται συμβολογράφημα και έχει τη μοναδική ιδιότητα ότι κάθε σημείο δεδομένων (μια λειτουργία της κινούμενης θέσης καθρέφτη) που συνοδεύει το σήμα έχει πληροφορίες για κάθε υπέρυθη συχνότητα που προέρχεται από την πηγή. Αυτό σημαίνει ότι το συμβολογράφημα μετριέται, όλες οι συχνότητες μετρούνται **ταυτόχρονα**. Έτσι, η χρήση του συμβολόμετρου οδηγεί σε εξαιρετικά γρήγορες μετρήσεις.

Επειδή ο αναλυτής απαιτεί ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων (μία επιφάνεια της έντασης σε κάθε συχνότητα), προκειμένου να προβεί σε αναγνώριση, το μετρούμενο σήμα του συμβολογραφήματος δε μπορεί να ερμηνευθεί άμεσα. Ένα μέσο «αποκωδικοποίησης» των επιμέρους συχνοτήτων απαιτείται. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω μιας γνωστής μαθηματικής τεχνικής που ονομάζεται μετασχηματισμός Fourier. Αυτή η μετατροπή γίνεται από τον υπολογιστή που παρουσιάζει έπειτα στο χρήστη τις επιθυμητές φασματικές πληροφορίες για την ανάλυση.

Η κανονική οργανική διαδικασία έχει ως εξής:

1. Η πηγή: Η υπέρυθη ενέργεια εκπέμπεται από ένα λαμπερό μαύρο σώμα πηγής. Αυτή η δέσμη περνά μέσα από ένα άνοιγμα το οποίο ελέγχει την ποσότητα της ενέργειας που παρουσιάζεται στο δείγμα (και, τελικά, στον ανιχνευτή).

2. Το Συμβολόμετρο: Η δέσμη εισέρχεται στο συμβολόμετρο, όπου η "φασματική κωδικοποίηση" λαμβάνει χώρα. Το προκύπτον σήμα που εξάγει το συμβολογράφημα, βγαίνει στη συνέχεια από το συμβολόμετρο.

3. Το δείγμα: Η δέσμη εισέρχεται στο θάλαμο δείγματος, όπου μεταδίδεται ή αντανακλάται στην επιφάνεια του δείγματος, ανάλογα με το είδος της ανάλυσης που ολοκληρώνει. Εκεί είναι όπου απορροφώνται συγκεκριμένες συχνότητες της ενέργειας, οι οποίες αποτελούν μοναδικά χαρακτηριστικά του δείγματος.

4. Ο ανιχνευτής: Η δέσμη περνά τελικά έως τον ανιχνευτή για την τελική μέτρηση. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι ειδικά σχεδιασμένοι για να μετρούν το ειδικό σήμα του συμβολογραφήματος.

5. Ο υπολογιστής: Το μετρούμενο σήμα ψηφιοποιείται και αποστέλλεται στον υπολογιστή όπου ο μετασχηματισμός Fourier λαμβάνει χώρα. Το τελικό υπέρυθρο φάσμα εν συνεχεία παρουσιάζεται στο χρήστη για την ερμηνεία και τον περαιτέρω χειρισμό.

Επειδή πρέπει να υπάρχει μια σχετική κλίμακα για την ένταση απορρόφησης, ένα φάσμα υποβάθρου πρέπει επίσης να μετρηθεί. Αυτή είναι συνήθως μια μέτρηση χωρίς δείγμα της δέσμης. Αυτό μπορεί να συγκριθεί με τη μέτρηση του δείγματος της δέσμης για τον προσδιορισμό της "ποσοστιαίας μετάδοσης." Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την τεχνική σε ένα φάσμα που όλα τα χαρακτηριστικά του ρόλου έχουν αφαιρεθεί. Έτσι, όλα τα φασματικά χαρακτηριστικά που υπάρχουν είναι αυστηρά λόγω του δείγματος. Μία μόνο παρασκευαστική μέτρηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πολλές μετρήσεις δείγματος, διότι αυτό είναι το χαρακτηριστικό φάσμα του **οργάνου**.

Μια απλή διάταξη Φασματομέτρου

Πλεονεκτήματα του FT-IR

Μερικά από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του FT-IR για την τεχνική διασποράς περιλαμβάνουν:

- **Ταχύτητα:** Επειδή όλες οι συχνότητες μετριοούνται ταυτόχρονα, οι περισσότερες μετρήσεις από το FT-IR γίνονται σε λίγα δευτερόλεπτα αντί για μερικά λεπτά. Αυτό μερικές φορές αναφέρεται ως **πλεονέκτημα Fellgett**.
- **Ευαισθητότητα:** Η ευαισθησία έχει βελτιωθεί σημαντικά με FT-IR για πολλούς λόγους. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι πολύ πιο ευαίσθητοι, η οπτική απόδοση είναι πολύ υψηλότερη (αναφέρεται ως **πλεονέκτημα Jacquinot**) η οποία οδηγεί σε πολύ χαμηλά επίπεδα θορύβου, καθώς και ταχέων σαρώσεων που επιτρέπουν τη συνεργασία προσθήκης αρκετών σαρώσεων, ώστε να μειωθεί η τυχαία μέτρηση θορύβου σε οποιοδήποτε επιθυμητό επίπεδο (που αναφέρεται ως **σήμα μέσου όρου**).
- **Μηχανική Απλότητα:** Η κίνηση του καθρέφτη στο συμβολόμετρο είναι το μόνο μέρος που κινείται συνεχώς στο όργανο. Έτσι, υπάρχει πολύ μικρή πιθανότητα μηχανικής βλάβης.
- **Εσωτερικά Βαθμονομημένες:** Τα όργανα αυτά χρησιμοποιούν ένα λέιζερ HeNe ως εσωτερικό πρότυπο βαθμονόμησης μήκους κύματος (που αναφέρεται ως **πλεονέκτημα Connes**). Τα όργανα αυτά είναι αυτο-βαθμονομούμενα και ποτέ δεν πρέπει να βαθμονομούνται από τον χρήστη.

Τα πλεονεκτήματα αυτά, μαζί με διάφορα άλλα, κάνουν τις μετρήσεις που έγιναν από το FT-IR εξαιρετικά ακριβείς και αναπαραγώγιμες. Έτσι, αποτελεί μια πολύ αξιόπιστη τεχνική για την θετική ταυτοποίηση σχεδόν κάθε δείγματος. Τα οφέλη της ευαισθησίας καθιστούν δυνατή την αναγνώριση ακόμη και του μικρότερου των ρύπων. Αυτό καθιστά το FT-IR ένα ανεκτίμητο εργαλείο για τον έλεγχο της ποιότητας ή των αιτήσεων διασφάλισης ποιότητας, είτε είναι από παρτίδα σε παρτίδα σύγκριση με τα πρότυπα ποιότητας ή ανάλυση μιας άγνωστης ρύπων. Επιπλέον, η ευαισθησία και η ακρίβεια των FT-IR ανιχνευτών, μαζί με μια μεγάλη ποικιλία από αλγόριθμους του λογισμικού, έχουν αυξήσει δραματικά την πρακτική χρήση των υπέρυθρων για την ποσοτική ανάλυση. Οι ποσοτικές μέθοδοι μπορούν να αναπτυχθούν και να βαθμονομηθούν εύκολα και μπορούν να ενσωματωθούν σε απλές διαδικασίες ρουτίνας για την ανάλυση. Συνεπώς, η τεχνική μετασχηματισμού υπέρυθρων Fourier (FT-IR) έχει επιφέρει σημαντικά πρακτικά πλεονεκτήματα στην υπέρυθρη φασματοσκοπία. Κατέστησε δυνατή την ανάπτυξη πολλών νέων τεχνικών δειγματοληψίας που αποσκοπούν στην αντιμετώπιση των προβλημάτων που ήταν αδύνατη από την παλαιότερη τεχνολογία. Έχει καταστήσει την χρήση της ανάλυσης υπέρυθρων σχεδόν απεριόριστη.

9.2.22 Εφαρμογή ενός φορητού αισθητήρα υπέρυθρων για την παρακολούθηση σταθερότητας οξείδωσης του λαδιού

Αυτή η μελέτη αξιολόγησε τις δυνατότητες του φορητού φασματογράφου υπέρυθρων (MIR) σε συνδυασμό με την πολυπαραγοντική ανάλυση για τον χαρακτηρισμό ελαίων, την παρακολούθηση χημικών διεργασιών που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της οξείδωσης, και τον προσδιορισμό σύνθεσης των λιπαρών οξέων. Τα φυτικά έλαια (καλαμπόκι, φιστίκια, ηλιόσποροι, καρδαμέλαιο, βαμβακέλαιο, κραμβέλαιο και) ήταν αποθηκευμένα στους 65 C για 30 ημέρες για να επιταχυνθούν οι αντιδράσεις οξείδωσης. Τα κλάσματα συντάχθηκαν σε διαστήματα 5 ημερών και αναλύθηκαν από επιτραπέζια και φορητά μέσα χειρός υπέρυθρων (4,000-700 cm⁻¹) και των μεθόδων αναφοράς (IUPAC 2301 [1], 2302 [1]; AOCS Cd 8-58 [2]; και Shipe 1979 [3]). Για το PLSR και την απαλή ανεξάρτητη μοντελοποίηση της αναλογίας κατηγορίας (Simca) αναπτύχθηκαν μοντέλα για την ταξινόμηση του πετρελαίου και την εκτίμηση των παραμέτρων ευστάθειας. Τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν από φάσματα MIR ελήφθησαν με ένα φασματόμετρο επιτραπέζια εξοπλισμένο με μια συσκευή τύπου

ATR τριπλής αναπήδησης οδήγησε σε ανώτερες επιδόσεις για την ταξινόμηση των ελαίων, σε σύγκριση με εκείνα που ελήφθησαν από τα φορητά μέσα φασμάτων (μονής αναπήδησης ATR). Τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν από δοκιμασίες αναφοράς και φάσματα χειρός έδειξαν τα σφάλματα πρόβλεψης (SECV) από 1 meq / kg για την τιμή υπεροξειδίου του, 0,09% για την τιμή οξέος 2% και για τον προσδιορισμό των ακόρεστων λιπαρών οξέων σε διάφορα έλαια. Οι φασματικές περιοχές * 3,012-2,850 εκατοστά-1 (Γ-Υ εκτεινόμενες ζώνες / στοιχεία λιπαρών οξέων), * 1.740 εκατοστά-1 (C = O επιμήκυνση των εστέρων), και * 1.114 εκατοστά-1 (Γ-O-επιμήκυνση) διαπιστώθηκε ότι είναι σημαντικά για την πρόβλεψη. Τα φορητά όργανα FTIR σε συνδυασμό με την πολυπαραγοντική ανάλυση υπόσχονται τον προσδιορισμό των παραμέτρων της ποιότητας του πετρελαίου.

Η φορητότητα και η ευκολία στη χρήση κάνει τη φορητή συσκευή μια μεγάλη εναλλακτική λύση στις παραδοσιακές μεθόδους.

9.3 Πειραματικό μέρος

9.3.1 Συλλογή δειγμάτων

Για τη μελέτη της νοθείας του extra-παρθένου ελαιολάδου με φυτικά έλαια, έγινε συλλογή edώδιμων ελαίων από τοπικά σούπερ-μάρκετ. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν 2 τύποι ελαιολάδου: extra-παρθένο ελαιόλαδο και πυρηνέλαιο. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις τύποι φυτικών ελαίων: ηλιέλαιο, σογιέλαιο, σησαμέλαιο και καλαμποκέλαιο.

9.3.1.1 Συλλογή δειγμάτων στο εργαστήριο

Για τη παραλαβή δειγμάτων στο εργαστήριο της νοθείας του extra-παρθένου ελαιολάδου με φυτικά έλαια, έγινε επίσης συλλογή edώδιμων ελαίων από σούπερ-μάρκετ. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν: extra-παρθένο ελαιόλαδο μάρκας Altis, extra-παρθένο ελαιόλαδο μάρκας Minerva και τέλος χρησιμοποιήθηκαν δυο τύποι φυτικών ελαίων: ηλιέλαια Altis και Μινέρβα, σογιέλαιο Σογιόλα.

9.3.2 Πειράματα νοθείας ελαιολάδου

Για τις μελέτες νοθείας, παρασκευάστηκαν μίγματα του extra-παρθένου ελαιολάδου με διάφορους τύπους φυτικών ελαίων σε τελικό όγκο 10 ml. Το ποσοστό της νοθείας του extra-παρθένου ελαιολάδου κυμαινόταν από 2-90% v/v.

9.3.2.1 Πειράματα νοθείας ελαιολάδου στο εργαστήριο

Για τις μελέτες νοθείας, παρασκευάστηκαν μίγματα των extra-παρθένων ελαιολάδων με τους τύπους φυτικών ελαίων σε τελικό όγκο 100 ml. Το ποσοστό της νοθείας του extra-παρθένου ελαιολάδου κυμαινόταν από 0-100% v/v. Τα δείγματα πιο συγκεκριμένα παρασκευάστηκαν με αναλογίες 100% ελαιόλαδο, 95% – 5%, 90% – 10%, 85% – 15%, 80% – 20%, 75% – 25%, 50% – 50%, 25% – 75% ελαιόλαδο – φυτικό έλαιο αντίστοιχα και τελικά 100% αποκλειστικά από το φυτικό έλαιο. Για την παρασκευή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν: Ογκομετρικοί κύλινδροι των 100ml, κωνικές φιάλες, ογκομετρικές φιάλες των 100 ml, σιφώνια (πιπέτες), αναλυτικός ζυγός (ακριβείας) .

9.3.3 Λήψη φασμάτων FT-IR

Για τη λήψη των φασμάτων FT-IR χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο Perkin-Elmer RXI FT-IR εφοδιασμένο με ανιχνευτή από δευτεριωμένη θειική τριγλυκερίνη (DTGS). Τα φάσματα είχαν ανάλυση (resolution) 4 cm^{-1} σε σύνολο 64 σαρώσεων (scans). Μια μικρή ποσότητα δείγματος τοποθετήθηκε με τη χρήση πιπέτας Pasteur ανάμεσα σε δύο δισκία KBr, δημιουργώντας ένα λεπτό φιλμ. Για κάθε δείγμα η λήψη του αντίστοιχου φάσματος υπερύθρου έγινε εις διπλούν. Η περιοχή του υπερύθρου φάσματος που μελετήθηκαν τα δείγματα ήταν από 4000 έως 400 cm^{-1} .

9.3.3.1 Λήψη φασμάτων FT-IR στο εργαστήριο

Για τη λήψη των φασμάτων FT-IR χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο της Shimadzu το FTIR 8400S μαζί με το εξάρτημα ATR-8200HA, κατάλληλο για να πάρουμε το φάσμα υγρών δειγμάτων. Πριν από τη λήψη των φασμάτων από τα δείγματα, πήραμε το φάσμα του υποβάθρου (background), δηλαδή των συστατικών του περιβάλλοντος αέρα (υγρασίας και διοξειδίου του άνθρακα). Αυτό το φάσμα δεν συμπεριλήφθηκε στο κυρίως φάσμα.

Στο λογισμικό του οργάνου, έγιναν οι ρυθμίσεις πριν τη λήψη των φασμάτων: ρυθμίζεται η λήψη να γίνει σε μορφή απορόφησης (absorbance), η διακριτική ικανότητα (resolution) 4 cm^{-1} , το εύρος κυματαριθμών σάρωσης από $999,9$ έως $848,7\text{ cm}^{-1}$ και τέλος, ρυθμίσαμε να ληφθούν 6 κύκλοι σάρωσης. Τα φάσματα είχαν ανάλυση (resolution) 4 cm^{-1} σε σύνολο 100 σαρώσεων (scans).

Μια μικρή ποσότητα (1-2 σταγόνες) δείγματος τοποθετήθηκε με τη χρήση πιπέτας Pasteur μέσα στο ATR-8200HA, πάνω στο ένα πλακίδιο ορυκτού NaCl το οποίο συμπιέζεται με ένα άλλο ώστε να δημιουργηθεί ένα λεπτό φιλμ του υγρού μεταξύ τους. Για τον καθαρισμό του χρησιμοποιήθηκε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος, σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή, μετά από κάθε τοποθέτηση δείγματος.

Μετά από κάθε αλλαγή κατηγορίας παίρναμε το φάσμα πολυστυρενίου για βαθμονόμηση του μηχανήματος και για να επιβεβαιώσουμε την σωστή λειτουργία των τμημάτων του.

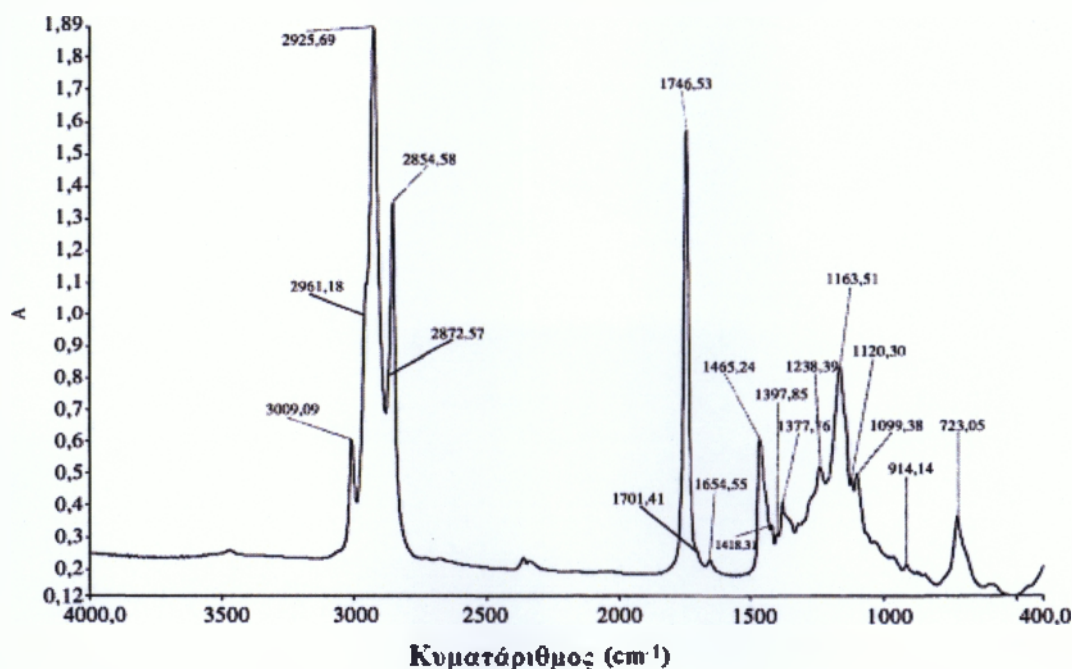
9.4 Αποτελέσματα και συζήτηση

9.4.1 Αποτίμηση του φάσματος FT-IR

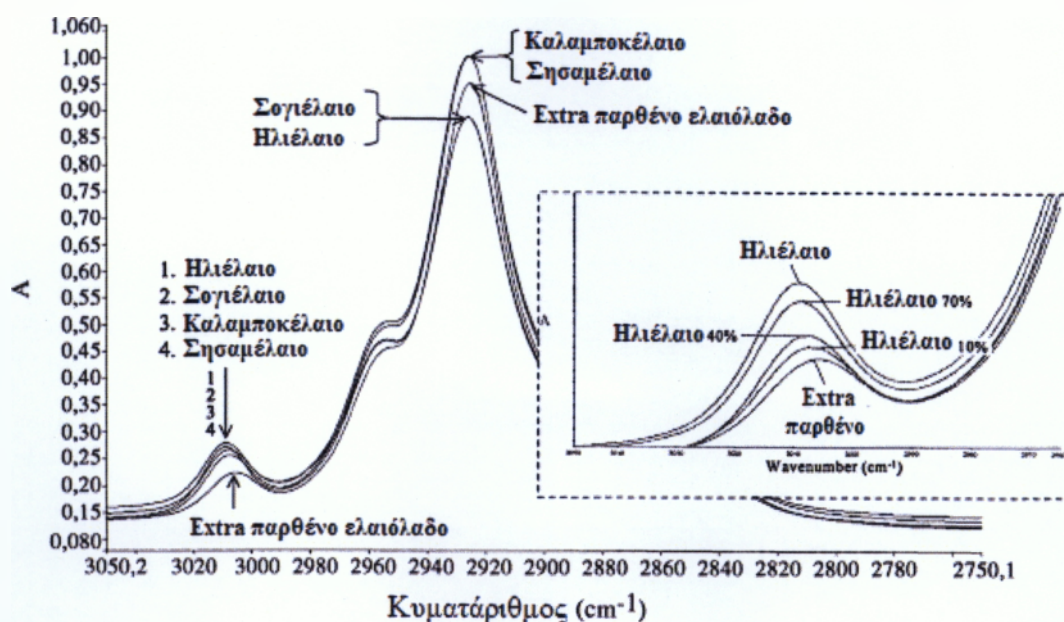
Στην εικόνα 28 φαίνεται ένα παράδειγμα φάσματος FT-IR από καλαμποκέλαιο. Στον πίνακα 12 δίνεται η αναλυτική αποτίμηση του φάσματος αυτού.

9.4.2 Προσδιορισμός της νοθείας

Τα φάσματα FT-IR των διαφόρων μιγμάτων ελαίων δείχνουν ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές στη συχνότητα δόνησης των 3006 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-H του *cis*-διπλού δεσμού ($=\text{CH}$). Η σύσταση του ελαίου καθορίζει την ακριβή θέση της κορυφής και παρουσιάζει μετατοπίσεις όταν η αναλογία των λιπαρών οξέων αλλάζει. Στα δείγματα που εξετάστηκαν η συχνότητα κυμαινόταν από 3009 έως 3006 cm^{-1} . Για παράδειγμα, όπως φαίνεται στην εικόνα 26,



Εικόνα 26. Φάσμα FT-IR σε δείγμα καλαμποκελαίου σε θερμοκρασία δωματίου ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Tegou et al., 2006)



Εικόνα 27. Φάσμα FT-IR του extra-παρθένου ελαιολάδου και των φυτικών ελαίων στα 3050-2750 cm^{-1} . Στο ένθετο φάσμα το extra-παρθένο ελαιόλαδο έχει νοθευθεί με ηλιέλαιο σε διάφορες αναλογίες (Tegou et al., 2006).

Πίνακας 12. Αποτίμηση του φάσματος FT-IR του καλαμποκελαίου (Εικόνα 33) (Tegou et al., 2006)

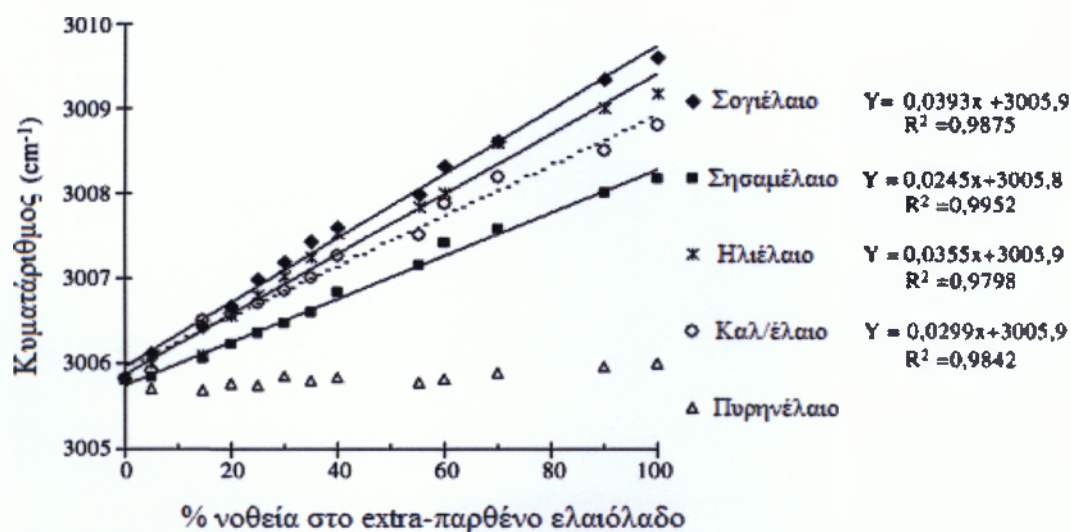
Κυματάριθος (cm^{-1})	Είδος δόνησης
3009	Δόνηση τάσης του δεσμού C-H του <i>cis</i> -διπλού δεσμού (=CH)
2925, 2854	Συμμετρική και ασύμμετρη δόνηση τάσης των αλειφατικών μεθυλενομάδων, $-\text{CH}_2$.
2962, 2872	Συμμετρική και ασύμμετρη δόνηση τάσης των αλειφατικών μεθυλομάδων, $-\text{CH}_3$.
1746	Δόνηση τάσης του διπλού δεσμού C=O των καρβονυλικών εστέρων των τριγλυκεριδίων
1700	Δόνηση τάσης του διπλού δεσμού C=O των ελεύθερων

λιπαρών οξέων

1654	Δόνηση τάσης του διπλού δεσμού C=C των <i>cis</i> -ολεφινών
1465	Δονήσεις κάμψης των μεθυλενομάδων, -CH ₂ , και μεθυλομάδων, -CH ₃ .
1418	Δονήσεις των δεσμών C-H των <i>cis</i> -διϋποκατεστημένων ολεφινών
1397	Δονήσεις κάμψης στο επίπεδο των δεσμών C-H των <i>cis</i> -διϋποκατεστημένων ολεφινών
1377	Δονήσεις κάμψης των μεθυλενομάδων, -CH ₂ .
1238, 1163	Δονήσεις τάσης των δεσμών C-O των εστερικών ομάδων
723	Εκτός επιπέδου δονήσεις κάμψης του δεσμού C-H των <i>cis</i> -διϋποκατεστημένων ολεφινών

το ηλιέλαιο, το σογιέλαιο, το καλαμποκέλαιο και το σησαμέλαιο παρουσιάζουν μέγιστο απορρόφησης περίπου στα 3009 cm⁻¹ συγκριτικά με το extra-παρθένο ελαιόλαδο, το οποίο παρουσιάζει μέγιστο απορρόφησης περίπου στα 3006 cm⁻¹. Το γεγονός αυτό σχετίζεται άμεσα με τη σύσταση των φυτικών ελαίων, τα οποία περιέχουν σε μεγαλύτερη αναλογία λινολενικές ή λινολεϊκές άκυλο-ομάδες σε σχέση με το extra-παρθένο ελαιόλαδο που συνίσταται σε μεγαλύτερη αναλογία από ελαϊκές άκυλο-ομάδες.

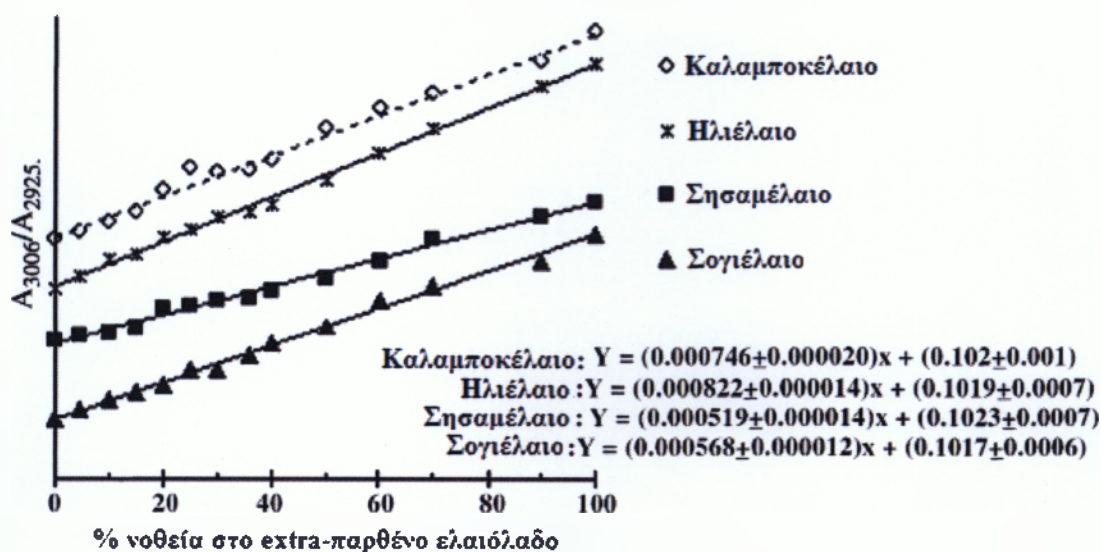
Επιπρόσθετα, όπως φαίνεται στην ένθετη εικόνα της εικόνας 27, όσο αυξάνεται σταδιακά η αναλογία του ηλιελαίου ως προς το extra-παρθένο ελαιόλαδο η κορυφή στα 3006 cm⁻¹ μετατοπίζεται προς τα 3009 cm⁻¹. Με βάση αυτή την παρατήρηση, έγινε μια προσπάθεια να ποσοτικοποιηθεί η αναλογία του προστιθέμενου φυτικού ελαίου σύμφωνα με την παρατηρούμενη μετατόπιση της κορυφής στα 3006 cm⁻¹. Η εικόνα 28 δείχνει ότι υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ της παρατηρούμενης μετατόπισης στο φάσμα FT-IR και της αναλογίας του προστιθέμενου φυτικού ελαίου.



Εικόνα 28. Η μετατόπιση της κορυφής στα 3006 cm^{-1} συναρτίζει της νοθείας του extra-παρθένου ελαιολάδου με φυτικά έλαια και πυρηνέλαιο (Tegou et al., 2006)

Σε μια προσπάθεια να ποσοτικοποιηθεί ακόμα περισσότερο η νοθεία του extra-παρθένου ελαιολάδου, χρησιμοποιήθηκαν οι μέγιστες απορροφήσεις στα 3006 cm^{-1} και 2925 cm^{-1} . Η κορυφή στα 2925 cm^{-1} αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση της αλειφατικής μεθυλενομάδας, $-\text{CH}_2$. Το υπολογισθέν πηλίκο των δύο απορροφήσεων δείχνει το ποσοστό των δεσμών C-H που συνδέονται με *cis*-διπλούς δεσμούς ($=\text{CH}$) στο έλαιο. Το μέγεθος της απορρόφησης για την κορυφή στα 3006 cm^{-1} στο extra-παρθένο ελαιόλαδο είναι σαφώς μικρότερο από τις αντίστοιχες τιμές των φυτικών ελαίων. Η τιμή αυτή μεταβάλλεται ανάλογα με το βαθμό της νοθείας. Όταν το ποσοστό του προστιθέμενου φυτικού ελαίου αυξάνει, η τιμή της απορρόφησης αυξάνει για τη συγκεκριμένη κορυφή, προσεγγίζοντας την τιμή απορρόφησης του φυτικού ελαίου, όταν η νοθεία είναι υπερβολικά υψηλή. Η κορυφή στα 2925 cm^{-1} παρουσιάζει μικρές διακυμάνσεις χωρίς να δείχνει κάτι συγκεκριμένο, όπως η κορυφή στα 3006 cm^{-1} . Στην εικόνα 29 είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον να επισημάνουμε τη συσχέτιση μεταξύ του λόγου των τιμών των απορροφήσεων στα 3006 και 2925 cm^{-1} και του ποσοστού της νοθείας, η οποία είναι γραμμική (συντελεστής γραμμικότητας περίπου 0.991). Η χαμηλότερη τιμή για το συντελεστή γραμμικότητας παρατηρήθηκε για τη νοθεία με σησαμέλαιο και καλαμποκέλαιο (0.991) ενώ η αντίστοιχη υψηλότερη τιμή παρατηρήθηκε για τη νοθεία με ηλιέλαιο και σογιέλαιο (0.996). Επιπρόσθετα, το όριο ανίχνευσης για τη νοθεία του ελαιολάδου είναι 9% για το καλαμποκέλαιο και το σησαμέλαιο ενώ για το ηλιέλαιο και το σογιέλαιο είναι

χαμηλότερο (6%). Η διαφορά στα όρια ανίχνευσης μπορεί να ερμηνευτεί εύκολα αν λάβουμε υπόψη τη διαφορά στη σύσταση των φυτικών ελαίων σε ελαϊκό οξύ. Το ηλιέλαιο και το σογιέλαιο εμφανίζουν τα χαμηλότερα ποσοστά σε ελαϊκό οξύ, ακολουθούμενα από το καλαμποκέλαιο, το σησαμέλαιο και τελικά το extra-παρθένο ελαιόλαδο.



Εικόνα 29. Συσχέτιση του ποσοστού της νοθείας στο extra-παρθένο ελαιόλαδο με φυτικά έλαια με τη χρήση του λόγου των απορροφήσεων A_{3006}/A_{2925} (Tegou et al., 2006).

Τέλος, έγινε και μία προσπάθεια να προσδιοριστεί η νοθεία του extra-παρθένου ελαιολάδου με πυρηνέλαιο. Όπως είναι εμφανές στην εικόνα 29, καμία μετατόπιση δεν παρατηρείται για την κορυφή στα 3006 cm^{-1} κατά την προσθήκη πυρηνελαίου στο δείγμα. Δυστυχώς, η μέθοδος ανάλυσης του ελαιολάδου που αναπτύχθηκε σύμφωνα με τα παραπάνω δεν είναι εφαρμόσιμη για τη νοθεία με πυρηνέλαιο λόγω της ομοιότητας που παρουσιάζει η σύστασή του με αυτή του extra-παρθένου ελαιολάδου (ομοιότητα στη σύσταση των ακυλο-ομάδων των τριγλυκεριδίων).

9.5 Συμπεράσματα

Συγκεκριμένες απορροφήσεις στο φάσμα υπερύθρου με μετασχηματισμούς Fourier (FT-IR) είναι δυνατό να φανούν ιδιαίτερα χρήσιμες στον προσδιορισμό της νοθείας του extra-παρθένου ελαιολάδου. Η δόνηση τάσης του δεσμού C-H του *cis*-διπλού δεσμού (=CH) στα 3009 cm^{-1} στις λιπαρές αλυσίδες των τριγλυκεριδίων μπορεί κάλλιστα να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της νοθείας του extra-παρθένου ελαιολάδου με φυτικά έλαια. Η παρούσα μελέτη υποδεικνύει ότι το όριο ανίχνευσης για τη νοθεία του ελαιολάδου με καλαμποκέλαιο ή σησαμέλαιο είναι 9% ενώ η αντίστοιχη τιμή για το ηλιέλαιο και το σογιέλαιο είναι 6%.

9.5.1 Αποτελέσματα και συζήτηση

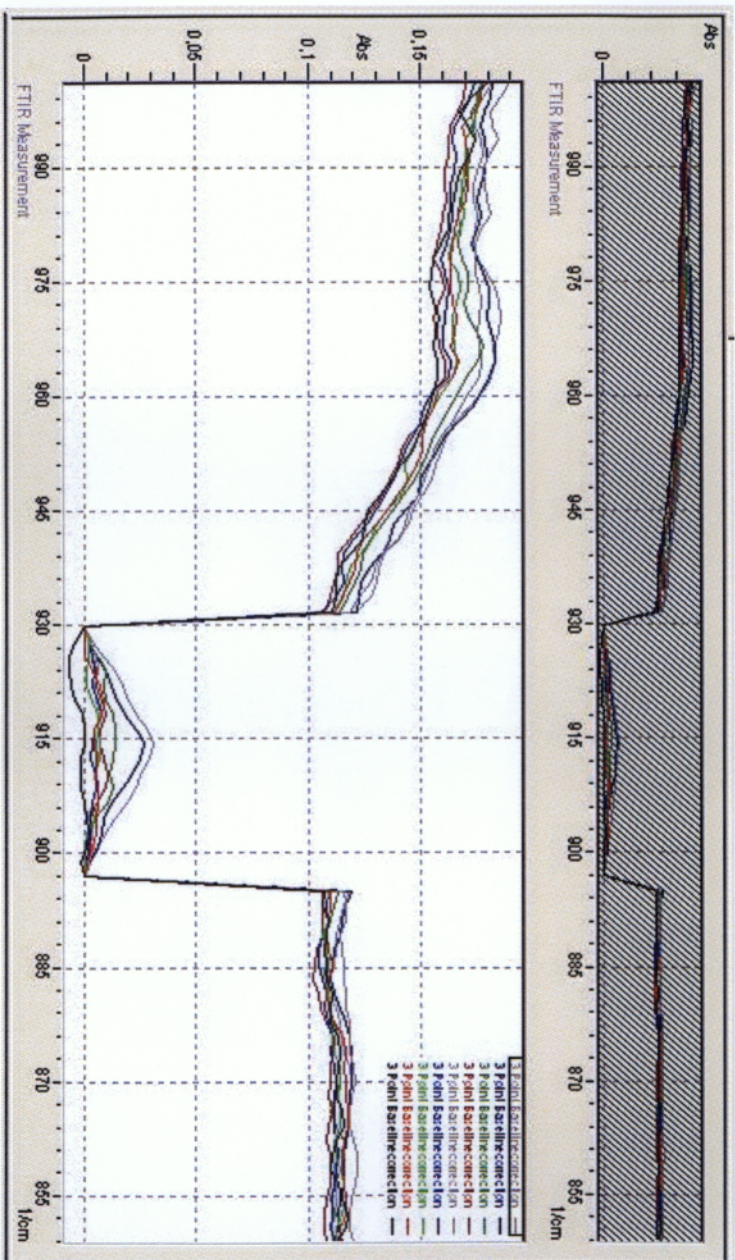
Στα δείγματα έχει γίνει ATR correction. Το ATR έχει σαν αποτέλεσμα το βάθος της διείσδυσης του φωτός που προσπίπτει στο δείγμα να είναι αναλογο του μήκους κύματος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η διαπερατότητα του δείγματος να γίνεται μικρότερη και η απορρόφηση μεγαλύτερη σε μεγάλα μήκη κύματος. Το ATR correction το διορθώνει με την χρήση εξίσωσης.

Επίσης έχει γίνει 3-point baseline correction (προσδιορίζει την ένταση σε τρία σημεία του φάσματος). Τα τρία αυτά σημεία, είναι η κορυφή $912,36\text{ cm}^{-1}$ όπου παρατηρείται παρόμοια απορρόφηση ανάλογα με το ποσοστό νοθείας και για τις ανάγκες του πειράματος το σημείο 930 cm^{-1} και 893 cm^{-1}

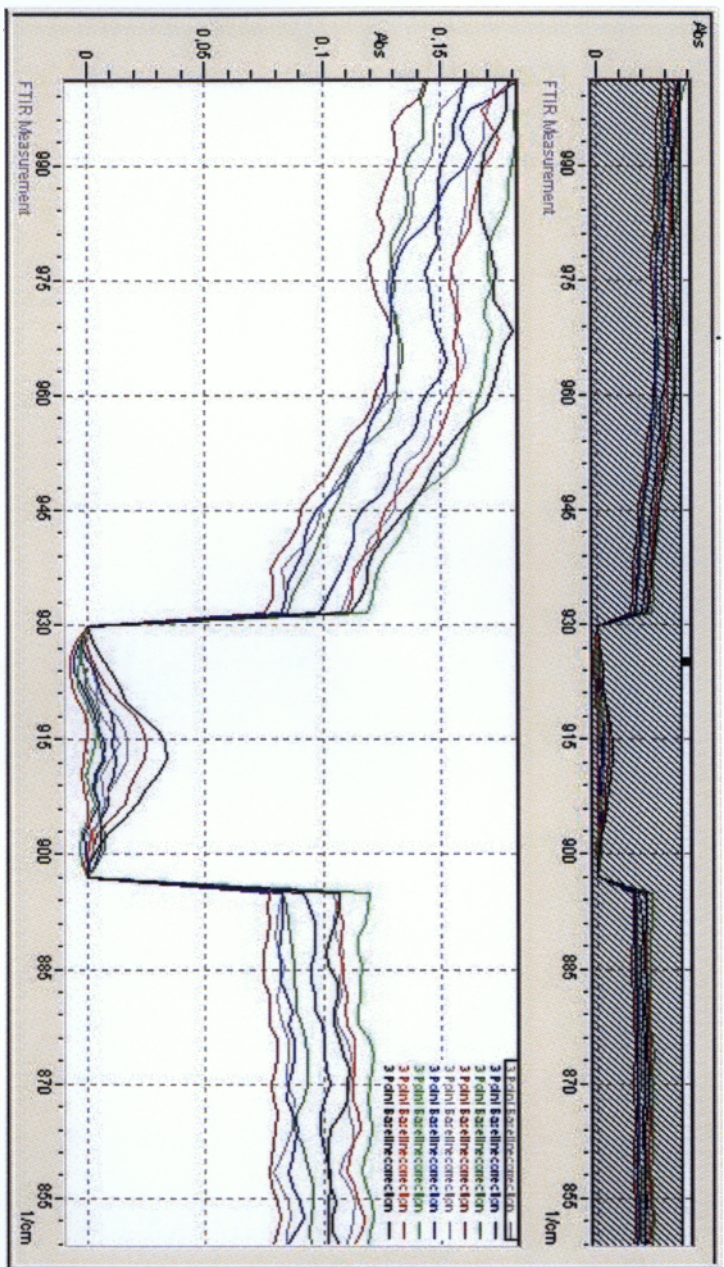
Οι παρακάτω εικόνες δείχνουν πως αποτυπώνεται το φάσμα στο λογισμικό της Shimadzu.

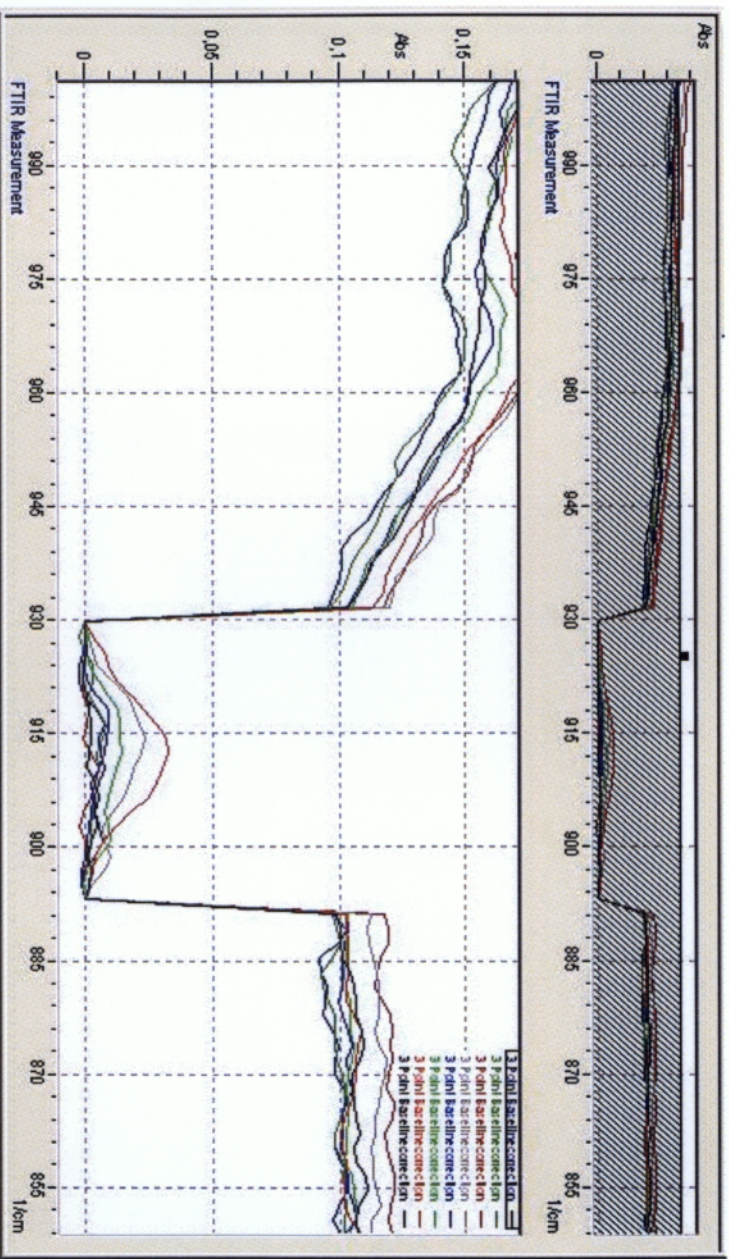
- 1) Αλτις ελαιόλαδο νοθευμένο με ηλιέλαιο/Αλτις
- 2) Αλτις ελαιόλαδο νοθευμένο με σογιέλαιο Σογιόλα
- 3) Μινέρβα ελειόλαδο νοθευμένο με ηλιέλαιο Μινέρβα

Εικόνα 1



Εικόνα 2





Εικόνα 3

10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Κυριτσάκης, Α. (2007) «Ελαιόλαδο συμβατικό και βιολογικό, Βρώσιμη ελιά – πάστα ελιάς», Τέταρτη Έκδοση, Αγροτικές Συνεταιριστικές Εκδόσεις, Θεσσαλονίκη
- Amelotti, G. and G. Morchio (1973). Sulla composizione sterolica dell'olio di oliva di pressione della provincia di Lumbria. Riv. Ital. Scienza Alim.;6:239
- Carola, C. (1975). By-products. In: M. Martinez (Ed.), *Olive Oil Technology* (pp. 77–87).
- Christakis, G., Forduce, M.K. and Kurtz, C.S. (1980). The biological aspects of olive oil in *Proceedings of the Third International Congress on the Biological Value of Olive Oil*. Chanea, Greece.
- Cortesi, N. (1993). La chromatographie liquide haute performance (HPLC) dans l'analyse de l'huile. *Olivae* 45, 40–42.
- Fedeli E, Jacini G. (1971). Lipid composition of vegetable oils. *Adv Lipid Res*;9:335-82
- Fedeli, E. (1977). Lipids of olives. *Prog. Chem. Fats and Other lipids*. 15, 57–74.
- Filho, A. B., L. G. Leite, A. Raga, and M. E. Sato. (1993). Enhanced activity of *Beauveria bassiana* (Bals.) Vuill. associated with mineral oil against *Cosmopolites sordidus* (Germar) adults. *Ann. Entomol. Brasil* 24
- Frezzotti, G. and Manni, M. (1956). Olive oil processing in rural mills. FAO, Rome. Agricultural development paper No 58
- Gracian Tous, J. (1968). The Chemistry Analysis of Olive Oil in Analysis AND Characterization of Oils, Fats and Fat Products, edited by H.P.Boekenoogen, Interscience Publishers, London, pp. 315-606
- IOOC, Document No 6, Madrid, Spain, 1984
- Kiritsakis, A and Dugan, L.R. (1985). Studies on the photooxidation of olive-oil. *J.Am. Oil Chem. Soc.*; 62:892
- Kiritsakis, A and Markakis, P. (1984). Effect of olive collection regimen on olive oil quality. *J.Sci.Food Agric*; 35:677
- Kiritsakis, A, G.D.Nanos, Z.Polymeropoulos, Thomai, E.M.Sfakiotakis (1998). Effect of fruit storage conditions on olive oil quality. *J.Am. Oil.Chem.Soc.* 75; 721-724

- McGill, A.S., Moffat, C.F., Mackie, P.R. and Cruickshank, P. 1993. The composition and concentration of *n*-alkanes in retail samples of edible oils. *J. Sci. Food Agric.*, 61, 357-362.
- Mendoza Alba, J. (1975). Milling-Malaxation. In olive oil technology. Moreno Martinez, J.M. Editor. PAO, Rome
- N. Vlachos, Y. Skopelitis, M. Psaroudaki, V. Konstantinidou, A. Chatzilazarou, E. Tegou, *Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils*, *Analytica Chimica Acta*, 573–574, (2006), 459–465.
- Ozdemir, D. and Ozturk, B., *Near Infrared Spectroscopic Determination of Olive Oil Adulteration with Sunflower and Corn Oil*, *Journal of Food and Drug Analysis*, Vol. 15, No. 1, 2007, Pages 40-47.
- Phillips, R.d., Chhinnan, M.S., and Kennedy, M.B. 1984. Effect of feedmoisture and barrel temperature on physical properties of extruded cowpea meal. *J. Food Sci.* 49: 916.
- Psyllakis, N. (1980). Method of study of biological factors in olive production. *Olea*, 6, 7–34.
- Ranalli, A. & Angerosa, F. (1996). Integral centrifuges for olive oil extraction. The qualitative characteristics of products. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74, 1105–1113.
- Safwan M. Obeidat, Mai, S. Khanfar and Wasfy M. Obeidat, *Classification of Edible Oils and Uncovering Adulteration of Virgin Olive Oil Using FTIR with the Aid of Chemometrics*, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2009, 3(3): 2048-2053.
- Suarez, Martinez, J.M. (1975). Preliminary operations. In olive oil Technology. Moreno Martinez, J.M. Editor, FAO, Rome
- Synouri, S., E. Frangiscos, E. Christopoulou, M. Lazaraki. (1995). Influence of certain factors on the composition of olive-pomace oil. *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse LXXII*; 483-491
- Vincent Baeten, Ramón Aparicio, *Edible oils and fats authentication by Fourier transform Raman spectrometry*, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 2000, 4 (4), 196–203.
- Αλυγιζάκης, Ε. (1982) «Επεξεργασία και κονσερβοποίηση της επιτραπέζιας ελιάς», Εκδόσεις Ν. Μαυρομάτης και ΣΙΑ ΕΠΕ, Αθήνα, 1982.

- Κουτσαντάκης, Α, Ψυλλάκης, Ν., Κυριτσάκης, Α, Μικρός, Λ. και Βάμβουκας, Δ. (1979). Συγκριτικές δοκιμές ελαιουργικών συγκροτημάτων. Έκθεση αποτελεσμάτων περιόδου 1978-79. Έκδοση Ι.Υ.Ε. Χανίων
- Κυριτσάκης, Α (1993). Το Ελαιόλαδο. Αγροτικές Συνεταιριστικές Εκδόσεις, Θεσσαλονίκη
- Κυριτσάκης, Α. και Μαρκάκης, Π. (1978). «Η επιτραπέζια ελιά και η επεξεργασία της», Νέα Αγροτική Επιθεώρηση, 10:348.
- Μικρός, Λ. (1981). Εποχή συλλογής ελαιοκάρπου. Ενημερωτικό Εγχειρίδιο. Έκδοση Ι.Υ.Ε.
- Μπαλατσούρας, Γ. (1995). Σύγχρονη Ελαιοκομία, Τόμος Πρώτος, Το Ελαιόδενδρο. Εκδόσεις Πελεκάνος, Σόλωνος 116-106, Αθήναι, Ελλάς