

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**<<ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ
ΤΥΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ>>**



**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ
ΠΥΡΓΟΥ ΕΛΕΝΗ
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΖΑΚΥΝΘΙΝΟΣ**

ΚΑΛΑΜΑΤΑ 2016

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Ο καρπός της ελιάς	6
1.1 Το ελαιόδεντρο.....	6
1.2 Ο κύκλος ζωής του ελαιόδεντρου και ο καρπός του.....	7
1.3 Συστατικά του καρπού που μεταφέρονται στο ελαιόλαδο.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Το ελαιόλαδο	9
2.1 Σύσταση και χαρακτηριστικά ελαιόλαδου.....	9
2.1.1 Λιπαρά οξέα και τριγλυκερίδια.....	9
2.1.2 Υδρογονάνθρακες.....	10
2.1.3 Χρωστικές.....	10
2.1.4 Στερόλες.....	11
2.1.5 Φαινολικές ενώσεις.....	11
2.1.5.1 Λιπόφιλες ενώσεις.....	11
2.1.5.2 Υδροφιλες φαινολικές ενώσεις.....	11
2.1.6 Μη γλυκεριδική εστέρες.....	12
2.1.7 Κήροι.....	12
2.1.8 Τριτερπενικές αλκοόλες.....	12
2.1.9 Αλειφατικές αλκοόλες.....	13
2.1.10 Πτητικές και αρωματικές ενώσεις.....	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Κατηγορίες ελαιόλαδου	14
3.1 Παρθένα ελαιόλαδα.....	14
3.1.1 Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο.....	14
3.1.2 Παρθένο ελαιόλαδο.....	14
3.2 Ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξευγενισμένα και παρθένα ελαιόλαδα.....	15
3.3 Πυρηγέλαιο.....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Συσκευασία και τυποποίηση	16
4.1 Συσκευασία ελαιόλαδου.....	16
4.1.2 Επισήμανση ελαιόλαδου.....	17
4.2 Τυποποίηση ελαιόλαδου.....	20
4.2.1 Διασφάλιση της ποιότητας του ελαιόλαδου μέσω της τυποποίησης.....	20
4.3 Εθνική και Κοινοτική Νομοθεσία ελαιόλαδου.....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Ποιοτικά χαρακτηριστικά ελαιόλαδου	22
5.1 Οξύτητα ελαιόλαδου.....	22
5.2 Υπεροξειδία.....	23
5.3 Συντελεστές απόσβεσης (K_{232} και K_{270}).....	24
5.4 Χλωροφύλλες.....	25
5.5 Φαινόλες.....	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. Υλικά και Μέθοδοι	27
6.1 Προσδιορισμός των ελεύθερων λιπαρών οξέων.....	27

6.2 Προσδιορισμός του αριθμού υπεροξειδίων.....	28
6.3 Φασματοφωτομετρική ανάλυση στο υπεριώδες.....	30
6.4 Χρωματομετρικός προσδιορισμός των ολικών φαινολικών στο ελαίολαδο με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu.....	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. Μεταβολές ποιοτικών παραμέτρων.....	34
7.1 Οξύτητα.....	34
7.2 Αριθμός υπεροξειδίων.....	35
7.3 Συντελεστές απόσβεσης.....	37
7.4 Συγκέντρωση ολικών φαινολών.....	38
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	41
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	42

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το ελαιόλαδο από την αρχαιότητα αποτελούσε αναπόσπαστο στοιχείο των διατροφικών, θρησκευτικών, αθλητικών και λοιπών συνηθειών του λαού μας. Αποτελεί τη βάση της Μεσογειακής διατροφής, η οποία είναι παγκοσμίως γνωστή όχι μόνο για την εξαιρετική γεύση και ποιότητα της, αλλά και για τα πολυάριθμα οφέλη τους στην υγεία του ανθρώπου.

Λόγω της όψης του, το ελαιόλαδο ονομάστηκε από τον Όμηρο <<υγρό χρυσάφι>> και όχι άδικα καθώς πλέον είναι και επιστημονικά αποδεδειγμένο το ευεργετικό αποτέλεσμα της κατανάλωσής του στην ανθρώπινη υγεία. Η πλούσια σύνθεσή του σε αντιοξειδωτικά συστατικά το καθιστά ως το ανώτερης ποιότητας φυτικό έλαιο, τόσο για νωπή κατανάλωση όσο και σαν βάση στο μαγείρεμα.

Σήμερα η γνώση για την αξία του ελαιόλαδου όλο και επεκτείνεται και όλο και περισσότερες έρευνες παγκόσμια αποδεικνύουν τις λειτουργικές του, προστατευτικές για τη λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού ιδιότητες. Είναι πλέον πλήρως εξακριβωμένο ότι το ελαιόλαδο ενισχύει την καλή υγεία στον άνθρωπο, ενώ μπορεί να λειτουργήσει και <<θεραπευτικά>> σε κάποιες χρόνιες ασθένειες που τον προσβάλλουν.

Το ελαιόλαδο αποτελεί πηγή λιπαρών ουσιών που είναι απαραίτητες για τον ανθρώπινο οργανισμό. Είναι απολύτως υγιεινό, γνωστό για τις θεραπευτικές και βιολογικές του ιδιότητες και αποτελεί το βασικό συστατικό της λεγόμενης Μεσογειακής δίαιτας-διατροφής. Για τους παραπάνω λόγους, αλλά και λόγω της βαθιάς έρευνας που έχει γίνει και εξακολουθεί να γίνεται πάνω στο ελαιόλαδο, έχει επιλεχθεί ως πρώτη ύλη για την εκπόνηση της πτυχιακής αυτής εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ελαιόλαδο (ή απλώς λάδι) ονομάζεται στα ελληνικά το λάδι που προέρχεται από τους καρπούς της ελιάς της Ευρωπαϊκής (*Olea europaea*) με μέσα αποκλειστικά μηχανικά και μεθόδους ή επεξεργασίες οπωσδήποτε φυσικές, σε θερμοκρασίες που να μην προκαλούν αλλοίωση του ελαίου.

Το ελαιόλαδο είναι το προϊόν (έλαιο), που προέρχεται από την έκθλιψη των ελαιόκαρπων και αποτελεί ένα από τα κυριότερα στοιχεία της μεσογειακής διατροφής. Επίσης διεθνώς, αποτελεί διατροφικό συστατικό με πολλές θετικές επιδράσεις στην υγεία του ανθρώπου. Στην Ελλάδα, το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου ελαιόλαδου πωλείται χύμα.

Η παρούσα πτυχιακή εργασία ασχολείται με τις μεταβολές των ποιοτικών χαρακτηριστικών του ελαιόλαδου, έπειτα από έξι μήνες αποθήκευσή του σε σκοτεινό μέρος. Οι ποιοτικοί παράμετροι που εξετάστηκαν είναι η ελεύθερη οξύτητα, ο αριθμός υπεροξειδίων, οι συντελεστές απόσβεσης K_{232} και K_{270} και η συγκέντρωση σε ολικά φαινολικά. Για την διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν δώδεκα δείγματα ελαιόλαδου του εμπορίου. Έπειτα από την αποθήκευση των έξι μηνών παρατηρήθηκαν μεταβολές σε κάθε μία παράμετρος.

Στα παρακάτω κεφάλαια δίνονται πληροφορίες για τις κατηγορίες ελαιόλαδου και την σύσταση του. Επίσης, γίνονται αναφορές στην συσκευασία, την τυποποίηση και την επισήμανση σύμφωνα με την νομοθεσία. Τέλος, διεξάγονται αναλυτικά οι πειραματικές μέθοδοι που ακολουθήθηκαν, καθώς και τα αποτελέσματα εκφράζοντάς τα σε γραφήματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Ο ΚΑΡΠΟΣ ΤΗΣ ΕΛΙΑΣ

1.1 Το ελαιόδεντρο

Το ελαιόδεντρο βοτανικά λέγεται *Olea europaea* και ανήκει στην οικογένεια Oleaceae (Ελαιοειδή). Υπεραιωνόβιο καρποφόρο δέντρο με μεγάλη χρηστική και καλλωπιστική αξία. Είναι δέντρο αιθαλές, έχει φύλλα αντίθετα, λογχοειδή, δερματώδη, σκουροπράσινα στην άνω επιφάνεια και αργυρόχροα στην κάτω. Ο καρπός ωριμάζει και συλλέγεται κατά τα τέλη του φθινοπώρου και αρχές ή μέσα του χειμώνα ανάλογα την ποικιλία.

Η καλλιέργεια του ελαιόδεντρου, η παραγωγή και η χρήση του ελαιόλαδου χρονολογούνται περίπου 7000 χρόνια πίσω. Στη Μινωική Κρήτη το 3000 π.Χ. υπάρχουν αποδείξεις για βιομηχανικής κλίμακας παραγωγή και εμπορία ελαιόλαδου (Gooch, 2005). Στη θρησκευτική του διάσταση το ελαιόλαδο αναφέρεται τόσο στην Παλαιά και Νέα Διαθήκη, στη Βίβλο, όσο και στο Κοράνι αποδεικνύοντας τη σημαντικότητα της θέσης του στη ζωή των λαών γύρω από τη Μεσόγειο (Rahele G. et al., 2012).

Η ελιά ως αυτοφυές δέντρο-αγριελιά πρωτοεμφανίστηκε στη Μεσόγειο εκεί δηλαδή όπου αναπτύχθηκαν μερικοί από τους αρχαιότερους πολιτισμούς. Πολύτιμο και αγαπημένο δέντρο των Ελλήνων και των άλλων μεσογειακών λαών, συνδεδεμένο με την αναγέννηση και το φως, εξακολουθεί μέχρι σήμερα να θεωρείται θείκό δώρο, σύμβολο ειρήνης, προστασίας και γονιμότητας. Η ελιά ευδοκιμεί σχεδόν αποκλειστικά στη λεκάνη της Μεσογείου και ο τρόπος καλλιέργειάς της αποτελεί βασικό παράγοντα διατήρησης του οικοσυστήματος. Ζει και προσφέρει καρπούς για αιώνες, καλλιεργείται σε κάθε έδαφος, αγαπά το μεσογειακό κλίμα, ζητά ελάχιστη περιποίηση και αξιοποιείται πλήρως ως καρπός, φύλλωμα και ξύλο.

Σήμερα η ελιά καλλιεργείται σε πέντε ηπείρους, με την Ελλάδα να κατέχει την τρίτη θέση σε παραγωγή βρώσιμης ελιάς και να αποτελεί την τρίτη μεγαλύτερη ελαιοπαραγωγό χώρα στον κόσμο. Στην Ελλάδα 150.000.000 περίπου ελαιόδεντρα, λειτουργούν 2.800 ελαιοτριβεία και 500.000 οικογένειες ζουν από την καλλιέργεια της ελιάς, αφού σε αρκετές -κυρίως άγονες- περιοχές το ελαιόλαδο αποτελεί το αποκλειστικό εισόδημα των κατοίκων. Οι κλιματολογικές και εδαφολογικές συνθήκες στην Ελλάδα είναι ιδανικές για την καλλιέργεια της ελιάς και γι' αυτό στη χώρα μας η απόδοση των καλλιεργειών ελιάς είναι περίπου 3 τόνοι καρπού ανά εκτάριο.

1.2 Ο κύκλος ζωής του ελαιόδεντρου και ο καρπός του

Η ιστορία του δέντρου της ελιάς και του καρπού της, είναι πολύ παλιά και άρρηκτα συνδεδεμένη με τους λαούς των περιοχών, όπου καλλιεργείται, τόσο από διατροφική πλευρά, όσο και από εμπορική και πολιτισμική. Στην καθημερινότητά μας αποκαλούμε το δέντρο και τον καρπό του με το ίδιο όνομα, ελιά. Η ελιά σε μικρή ηλικία έως 7 ετών δεν παράγει καρπούς, αλλά χρειάζεται την προσοχή των καλλιεργητών, γιατί σε αυτήν την ηλικία γίνεται το κέντρισμα. Σε ηλικία 7 έως 15 ετών αρχίζει να παράγει καρπούς και σε ηλικία 30-70 ετών, βρίσκεται σε πλήρη ανάπτυξη. Στην «τρίτη ηλικία» η ελιά φτάνει από 150-1.000 χρόνια ζωής. Υπάρχουν ελαιόδεντρα που έχουν καρπούς για λάδι και ελαιόδεντρα που ο καρπός τους είναι για φαγητό.

Ο καρπός της ελιάς είναι πράσινος και σαρκώδης και μετατρέπεται σε μαύρο-μωβ όταν είναι πλήρως ώριμος, με εξαίρεση κάποιες ποικιλίες που παραμένουν πράσινες ακόμη κι όταν ωριμάζουν και κάποιες που γίνονται χάλκινες. Όταν οι ελιές ωριμάζουν, βγαίνει και το λάδι. Από άποψη υγείας, οι μαύρες ελιές είναι ανώτερες από τις πράσινες ελιές, καθώς έχουν αυξημένη περιεκτικότητα σε ανόργανα άλατα (www.clickatlife.gr).

Αποτελείται από 70% νερό. Περιέχει ελευρωπαΐνη, η οποία παρουσιάζει φαρμακευτικές ιδιότητες αλλά σχεδόν εξαφανίζεται στον ώριμο καρπό και σάκχαρα, όπως είναι η γλυκόζη, η φρουκτόζη, η γαλακτόζη και η σακχαρόζη. Ακόμη, περιέχει πρωτεΐνες σε συγκέντρωση 1,5-3%, οι οποίες κατά την εξαγωγή του ελαιόλαδου σχηματίζουν γαλάκτωμα με τις λιπαρές ουσίες, το οποίο κάνει το προϊόν να μην είναι αρκετά διαυγές. Έχει ακόμα λιπαρές ουσίες σε συγκέντρωση 19-33%, όπως τριγλυκερίδια λιπαρών οξέων (ελαϊκό οξύ, παλμιτικό οξύ, λινολεϊκό οξύ) και βιταμίνες (C, A, B¹, B², και D).

Οι ποικιλίες των ελιών παγκόσμια είναι πάρα πολλές. Στη χώρα μας οι κυριότερες ποικιλίες είναι οι Θρούμπες Κρήτης (ποικιλόχρωμες ελιές, διαφόρων μεγεθών, που συλλέγονται ώριμες από το δέντρο), οι ελιές Καλαμών (μαύρες, μεγάλες, χοντρές και συνήθως μακρόστενες ελιές που συντηρούνται σε άλμη), οι Τσακιστές (μικρές πράσινες ελιές, που συντηρούνται σε άλμη), οι ελιές Αμφίσσης (μεγάλες μαύρες ελιές που συντηρούνται σε άλμη), οι Κρητικές (μικρές, μαύρες ελιές, που συντηρούνται σε άλμη). Η κάθε ποικιλία ελιάς δεν διαφέρει μόνο σε γεύση, αλλά και σε θερμίδες και θρεπτικά συστατικά και κυρίως στα περιεχόμενα αντιοξειδωτικά και στην δραστηριότητα τους. Οι ελιές διαχωρίζονται επίσης και ανάλογα με το μέγεθός τους σε μικρόκαρπες (λαδοελιές), μεσόκαρπες (Μυτιλινιά, Θρομπολιά, Μεγαρίτικη, κ.α.) και χονδρολιές ή αδρόκαρπες (όπως η κονσερβολιά Αμφίσσης, Αγρινίου και Βόλου ή ελιά Καλαμών και άλλες) (Φουτόρ Χ. & Παπαχρήστος Π., 2009).

1.3 Συστατικά του καρπού που μεταφέρονται στο ελαιόλαδο

Τα συστατικά αυτά είναι μη πολικά (λιποδιαλυτά), αλλά και περισσότερο πολικά. Η συγκέντρωσή τους στο ελαιόλαδο επηρεάζεται από την ποικιλία της ελιάς, τις κλιματολογικές συνθήκες, το βαθμό ωρίμανσης, τον τρόπο παραλαβής του ελαίου και άλλους παράγοντες. Λιποδιαλυτά συστατικά που υπάρχουν στην ελιά ή σχηματίζονται κατά την επεξεργασία της ελιάς είναι οι τριακυλογλυκερόλες, οι μονο- και διακυλογλυκερόλες, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, το σκουαλένιο, οι στερόλες, οι στερυλεστέρες, η α-τοκοφερόλη, οι λιποδιαλυτές χρωστικές και σχεδόν όλα τα πτητικά συστατικά (Ninfali P. et al., 2001).

Ενδιαφέρον όμως παρουσιάζουν και τα περισσότερα πολικά συστατικά όπως π.χ. οι πολικές φαινόλες και πρωτεΐνες καθώς και άλλα λιπόφιλα συστατικά, όπως τα φωσφολιπίδια. Τα συστατικά αυτά είναι είτε βιοενεργά και μπορούν να επηρεάσουν τη βιολογική αξία του ελαιόλαδου, είτε έχουν άλλες ιδιότητες, όπως αντιοξειδωτική δράση με αποτέλεσμα να συμβάλλουν στην οξειδωτική σταθερότητα του ελαιόλαδου, είτε είναι σε θέση να επηρεάσουν τη γεύση. Είναι φανερό ότι η ιδιαιτερότητα του ελαιόλαδου οφείλεται κυρίως στα ήσσονα συστατικά του σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στην περίπτωση όλων των εδώδιμων ελαίων που χρησιμοποιούνται αφού υποστούν εξευγενισμό. Κατά την επεξεργασία του ελαιόκαρπου στο ελαιουργείο, πραγματοποιείται διάλυση των κolloειδών ουσιών (πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών) οι οποίες είναι υδατοδιαλυτές και συνυπάρχουν με τις φαινολικές και αυτό συντελεί στη μερική διάλυση των φαινολικών ουσιών. Η διάλυση αυτή έχει ως συνέπεια ένα μεγάλο μέρος των φαινολικών ουσιών, οι οποίες υπάρχουν στη σάρκα του καρπού, να απομακρύνονται με τα απόνερα. Για το λόγο αυτό προσδιορίζονται στα απόνερα το σύνολο των απλών και πολύπλοκων φαινολικών ουσιών οι οποίες περιέχονται στον καρπό. Γι' αυτό έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες παραλαβής των πολυφαινολών από τα απόνερα (Crea R. et al, 2005)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

2.1 Σύσταση και χαρακτηριστικά ελαιόλαδου

Ελαιόλαδο είναι το έλαιο που λαμβάνεται από τους καρπούς του ελαιόδεντρου μετά από την πρώτη και δεύτερη συμπίεσή τους με τη μέθοδο της ψυχρής έκθλιψης (στην οποία δεν προστίθενται καθόλου χημικές ουσίες, ενώ χρησιμοποιείται μόνο μια μικρή ποσότητα θέρμανσης). Το ελαιόλαδο είναι προϊόν απολύτως φυσικό που μπορεί να καταναλωθεί μόλις ολοκληρωθεί η διαδικασία παραλαβής του. Αφομοιώνεται από τον οργανισμό κατά 98% ενώ αποδίδει τον ίδιο αριθμό θερμίδων με όλα τα άλλα φυτικά έλαια που είναι το 9,3 για κάθε γραμμάριο του.

Χαρακτηριστικό του ελαιόλαδου είναι ότι πέρα από την χρήση του ως τροφή, χρησιμοποιείται για φωτισμό (λύχνιοι), στην σύνθεση αρωμάτων (αρωματικά λάδια), ως συντηρητικό, στην περιποίηση του σώματος/καθαρισμό και στη βυρσοδεψία (τεχνική μετατροπής δερμάτων ζώων σε αδιάβροχο).

Το ελαιόλαδο περιέχεται κυρίως από το περικάρπιο της ελιάς και έχει δύο φάσεις: τη σαπωνοποιήσιμη και τη μη σαπωνοποιήσιμη. Η πρώτη αποτελείται κυρίως από ελεύθερα λιπαρά οξέα (κορεσμένα και ακόρεστα) και τα τριγλυκερίδια, ενώ αποτελεί περίπου το 85% του ελαιολάδου. Η τελευταία αποτελείται κυρίως από συστατικά όπως υδρογονάνθρακες (σκουαλένιο, τριτερπενικές αλκοόλες, στερόλες), τοκοφερόλες, φωσφολιπίδια, χρωστικές (χλωροφύλλη, α και β, καροτένια, ξανθοφύλλη, λυκοπένιο) και φαινολικές ενώσεις, ενώ αποτελεί το 1-2% της σύστασης του ελαιολάδου. Στο παρθένο ελαιόλαδο τα σαπωνοποιήσιμα συστατικά, κυμαίνονται από 0,5% έως 1,5% ενώ στο πυρηνέλαιο (που παραλαμβάνεται με διαλύτη) φτάνουν το 2,5%. Τα σημαντικότερα λιπαρά οξέα του ελαιολάδου είναι ακόρεστα, με το μονοακόρεστο ελαϊκό σε αναλογία έως και 83%, που το διαφοροποιεί από τα σπορέλαια που περιέχουν κυρίως πολυακόρεστα. Μάλιστα ενώ το ελαϊκό απαντά σε μεγάλο ποσοστό στο ελαιόλαδο, το λινελαϊκό απαντά στο ίδιο περίπου ποσοστό με αυτό του μητρικού γάλακτος, γεγονός στο οποίο αποδίδεται η μεγάλη αφομοίωση από τον ανθρώπινο οργανισμό.

2.1.1 Λιπαρά οξέα και τριγλυκερίδια

Τα λιπαρά οξέα του ελαιολάδου με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα είναι το ελαϊκό οξύ, ένα μονοακόρεστο λιπαρό οξύ, που έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στο ελαιόλαδο (56-83%), το παλμιτικό οξύ (7,5-20%), το παλμιτελαϊκό οξύ (0,3-3,5%), το στεατικό οξύ (0,5-5%), το λινελαϊκό οξύ (3,5-20%) και το λινολενικό οξύ (0-1,5%). Επίσης, υπάρχουν τα οξέα με ελάχιστη περιεκτικότητα τα οποία είναι το μυριστικό οξύ (0-0,1%), το αραχιδικό οξύ (<0,8%), το βεχεδικό οξύ (<0,2%), το λιγνοκερικό οξύ (<1%), το επταδεκανοϊκό οξύ (<0,5%) και το επταδεκεναικό οξύ (<0,6%) (Ramírez-Tortosa et al., 2006).

Η σύσταση των λιπαρών οξέων εξαρτάται από το στάδιο ωρίμανσης του καρπού της ελιάς. Το ελαϊκό οξύ είναι αυτό που σχηματίζεται πρώτο στον καρπό και φαίνεται να υπάρχει μία ισχυρή ανταγωνιστική σχέση ανάμεσα στο

ελαϊκό και το παλμιτικό οξύ και ανάμεσα στο παλμιτελαϊκό και το λινελαϊκό οξύ (Boskou et al., 2007).

Τα περισσότερα από τα λιπαρά οξέα απαντώνται στο ελαιόλαδο με τη μορφή τριγλυκεριδίων. Το τριγλυκερίδιο σχηματίζεται όταν ένα μόριο γλυκερόλης ενωθεί με τρία λιπαρά οξέα. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα μονογλυκερίδια και τα διγλυκερίδια βρίσκονται σε πολύ μικρά ποσοστά στο ελαιόλαδο συγκριτικά με τα τριγλυκερίδια (Ramírez-Tortosa et al., 2006).

2.1.2 Υδρογονάνθρακες

Οι υδρογονάνθρακες που συναντώνται στο ελαιόλαδο σε σημαντικές ποσότητες είναι το σκουαλένιο και το β-καροτένιο. Το σκουαλένιο είναι ο τελευταίος μεταβολιτής που προηγείται του σχηματισμού των δακτυλίων των στερολών. Η παρουσία του στο ελαιόλαδο θεωρείται σε μεγάλο ποσοστό υπεύθυνη για τις ωφέλιμες επιδράσεις του ελαιολάδου στην υγεία και συμμετέχει στην πρόληψη ορισμένων μορφών καρκίνου. Είναι το κύριο συστατικό του ασαπνωποπίητου μέρους του ελαιόλαδου και αποτελεί περισσότερο από το 90% του κλάσματος των υδρογονανθράκων.

Η συγκέντρωση του σκουαλενίου κυμαίνεται από 200-7500 mg/kg ελαιόλαδου και έχουν αναφερθεί και υψηλότερα επίπεδα συγκεντρώσεων, όπως 1200 mg/kg ελαιόλαδου. Η περιεκτικότητα σε σκουαλένιο εξαρτάται από την ποικιλία της ελιάς, την τεχνολογία εκχύλισης του ελαιόλαδου και μειώνεται δραματικά κατά την διαδικασία εξευγενισμού του ελαιόλαδου (Boskou 2007).

2.1.3 Χρωστικές

Η χημική ένωση που ευθύνεται σε μεγαλύτερο βαθμό για την πράσινη απόχρωση του ελαιόλαδου είναι η χλωροφύλλη. Οι χλωροφύλλες α και β καθώς και τα προϊόντα οξειδωσής τους, φαιοφυτίνες α και β αντίστοιχα, βρίσκονται στο ελαιόλαδο ως φυσικά συστατικά και η περιεκτικότητά τους εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες (Chichelli et Pertesana, 2004).

Ορισμένοι από τους παράγοντες που επηρεάζουν την περιεκτικότητα ελαιόλαδου σε χλωροφύλλη είναι η ποικιλία της ελιάς, ο βαθμός ωρίμανσης του ελαιόκαρπου, η μέθοδος εκχύλισης του ελαιόλαδου καθώς και άλλοι βιολογικοί και τεχνικοί παράγοντες. Στο παρθένο ελαιόλαδο που προέρχεται από ώριμες ελιές, τα επίπεδα της χλωροφύλλης κυμαίνονται από 1 έως 10 mg/kg (Ramírez-Tortosa et al., 2006).

Τα καροτενοειδή είναι μία άλλη κατηγορία χρωστικών του ελαιόλαδου, που ανήκουν στους υδρογονάνθρακες και στα οποία οφείλονται οι κίτρινες αποχρώσεις του ελαιόλαδου. Τα κύρια καροτενοειδή του ελαιόλαδου είναι το β-καροτένιο και το λυκοπένιο. Η περιεκτικότητά του ελαιόλαδου σε καροτενοειδή σχετίζεται με την παρουσία των χλωροφυλλών και επηρεάζεται από τους ίδιους παράγοντες. Στο κλάσμα των καροτενοειδών συμπεριλαμβάνονται οι ξανθοφύλλες (Boskou et al., 2007).

2.1.4 Στερόλες

Οι στερόλες είναι τετρακυκλικές ενώσεις που βιοσυντίθενται από το σκουαλένιο. Η περιεκτικότητα του ελαιόλαδου σε στερόλες κυμαίνεται από 1800 έως 4939 mg/kg. Η ποσότητα των στερολών στο ελαιόλαδο χρησιμοποιείται ως δείκτης της προέλευσης και της καθαριότητας του. Μειωμένο επίπεδο στερολών μπορεί να συσχετισθεί με αύξηση του αριθμού υπεροξειδίων κατά την αποθήκευση του ελαιόλαδου (Ramírez-Tortosa et al., 2006).

2.1.5 Φαινολικές ενώσεις

Οι φαινολικές ενώσεις είναι μια μεγάλη κατηγορία ενώσεων, που αποτελούν και τα κύρια αντιοξειδωτικά συστατικά του ελαιόλαδου και διακρίνονται σε λιπόφιλες και υδρόφιλες (Servili et al., 2009).

2.1.5.1 Λιπόφιλες ενώσεις

Τα σημαντικότερα λιπόφιλα φαινολικά του ελαιόλαδου είναι οι τοκοφερόλες και οι τοκοτριενόλες. Σε μεγαλύτερη αφθονία (90%) απαντάται η α-τοκοφερόλη (βιταμίνη Ε), η συγκέντρωση της οποίας κυμαίνεται από 12 έως 400 mg/kg (Ramírez-Tortosa et al., 2006).

Η συγκέντρωση της α-τοκοφερόλης παρουσιάζει έντονη διακύμανση ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του εδάφους καλλιέργειας της ελιάς (σύσταση, δομή, υφή, κλίση, έκθεση), τους κλιματικούς παράγοντες (θερμοκρασία, ετήσια βροχόπτωση) και τις αγρονομικές συνθήκες, όπως η περιοχή προέλευσης, η ποικιλία και το στάδιο ωρίμανσης του καρπού (Servili et al., 2009).

2.1.5.2 Υδρόφιλες φαινολικές ενώσεις (πολικά φαινολικά)

Το πολικό φαινολικό κλάσμα του ελαιόλαδου που ήταν για πολλά χρόνια γνωστό ως “πολυφαινόλες” (όρος που θεωρείται ξεπερασμένος και δε χρησιμοποιείται από την σύγχρονη βιβλιογραφία), είναι ένα πολύπλοκο μείγμα ενώσεων με διαφορετικές χημικές δομές, το οποίο ανακτάται με την εκχύλιση του ελαιόλαδου σε διάλυμα μεθανόλης-νερού. Αυτές οι χημικές ενώσεις βρίσκονται κατά αποκλειστικότητα στο ελαιόλαδο και δεν συναντώνται σε κανένα άλλο φυτικό έλαιο. Ταξινομούνται σε διαφορετικές κατηγορίες, οι οποίες αναφορικά είναι: τα φαινολικά οξέα, οι φαινολικές αλκοόλες, τα σεκοροϊδοειδή (βασικά πολικά φαινολικά του παρθένου ελαιόλαδου), οι λιγνάνες και οι φλαβόνες (Ramírez-Tortosa et al., 2006). Η συγκέντρωση των φαινολικών αλκοολών είναι χαμηλή στο φρέσκο ελαιόλαδο και αυξάνεται κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής του (Servili et al., 2002).

Οι φαινολικές ενώσεις του ελαιόλαδου παίζουν ρόλο φυσικού αντιοξειδωτικού με αποτέλεσμα, ένα ελαιόλαδο πλούσιο σε φαινολικά συστατικά, να έχει

μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Επίσης, βελτιώνονται τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, όπως η γεύση και το άρωμα του (Servili 2002).

Όταν λαμβάνονται μέσω του ελαιόλαδου από τον ανθρώπινο οργανισμό, τα οφέλη για την υγεία είναι πολλαπλά, καθώς εκτός των αντιοξειδωτικών και αντικαρκινικών ιδιοτήτων τους ενισχύουν την άμυνα του οργανισμού (Tripoli et al., 2005). Η περιεκτικότητα του ελαιόλαδου σε φαινολικές ενώσεις μειώνεται δραματικά με την διαδικασία του εξευγενισμού των λαδιών, γεγονός που καθιστά το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο το πλουσιότερο σε φαινολικά συστατικά (Ramírez-Tortosa et al., 2006).

2.1.6 Μη γλυκεριδική εστέρες

Τα περισσότερα από τα λιπαρά οξέα του ελαιόλαδου είναι εστεροποιημένα με γλυκερόλη. Ωστόσο, μικρές ποσότητες αυτών των λιπαρών οξέων εστεροποιούνται με διαφορετικές αλκοολικές ενώσεις, όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη και ορισμένες αλκοόλες μακράς αλυσίδας. Επίσης, τα λιπαρά οξέα σχηματίζουν εστέρες με στερόλες, όπως η β-σιτοστερόλη, η σιγμαστερόλη, η καμπαστερόλη και με τριτερπενικές αλκοόλες, όπως η τρι-κυκλο-αρτενόλη και η 24-μεθυλο-κυκλοαρτενόλη. Η συνολική περιεκτικότητα των μη γλυκεριδικών εστέρων στο ελαιόλαδο κυμαίνεται από 100-250 mg/kg (Ramírez-Tortosa et al., 2006).

2.1.7 Κηροί

Οι κηροί είναι εστέρες αλειφατικών αλκοολών μακράς αλυσίδας (C₂₇-C₃₂). Υπάρχουν κηροί που περιέχουν μέχρι και 58 άτομα άνθρακα, έτσι λόγω του υψηλού μοριακού τους βάρους παρουσιάζουν σημείο τήξης υψηλότερο από 70 °C. Οι κηροί βρίσκονται στο φλοιό της ελιάς και δρουν προστατευτικά, έναντι των εχθρών και των απωλειών εργασίας από τον καρπό. Βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα πυρηνέλαια και στα ελαιόλαδα λαμπάντε (Ramírez-Tortosa et al., 2006).

2.1.8 Τριτερπενικές αλκοόλες

Οι τριτερπενικές αλκοόλες του ελαιόλαδου είναι δύο δι-υδροξυ-τερπένια, η ερυθροδιόλη και η ουβαόλη. Η περιεκτικότητα των τριτερπενικών αλκοολών στο ελαιόλαδο κυμαίνεται από 350-1500 mg/kg. Η σύσταση και η συγκέντρωσή τους επηρεάζονται από την ποικιλία της ελιάς, το έτος συγκομιδής και την επεξεργασία του ελαιόκαρπου (Boskou et al., 2007).

2.1.9 Αλειφατικές αλκοόλες

Είναι ενώσεις που συντίθενται κυρίως από κορεσμένες αλκοόλες μακράς αλυσίδας (C18-C30). Η συνολική ποσότητα των ενώσεων αυτών στο ελαιόλαδο κυμαίνεται από 60-200 mg/kg (Ramírez-Tortosa et al., 2006).

2.1.10 Πτητικές και αρωματικές ενώσεις

Το κλάσμα των πτητικών ενώσεων των παρθένων ελαιόλαδων αποτελείται από 280 αναγνωρισμένες ενώσεις. Από αυτές οι 80 είναι υδρογονάνθρακες, οι 45 αλκοόλες, οι 44 αλδεύδες, οι 26 κετόνες, οι 13 οξέα, οι 55 εστέρες, οι 5 αιθέρες, οι 5 παράγωγα του φουρανίου, οι 5 παράγωγα του θεοφαινίου, η 1 πυρανόνη, η 1 θειόλη και η 1 πυραζίνη. Από αυτόν τον μεγάλο αριθμό ενώσεων, μόνο οι 67 βρέθηκαν σε υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων που φαίνεται να επηρεάζουν τις αρωματικές ιδιότητες του ελαιόλαδου. Περίπου οι 20 από το σύνολο των ενώσεων αυτών φαίνεται να είναι υπεύθυνες για τη χαρακτηριστική γεύση του ελαιόλαδου (Boskou et al., 2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

3.1 Παρθένα ελαιόλαδα

Έλαια λαμβανόμενα από τον ελαιόκαρπο μόνο με μηχανικές μεθόδους ή άλλες φυσικές επεξεργασίες με συνθήκες που δεν προκαλούν αλλοίωση του ελαίου, και τα οποία δεν έχουν υποστεί καμία άλλη επεξεργασία πλην της πλύσης, της μετάγγισης, της φυγοκέντρωσης και της διήθησης· εξαιρούνται τα έλαια που λαμβάνονται με διαλύτες, με βοηθητικές ύλες παραλαβής που έχουν χημική ή βιοχημική δράση, ή με μεθόδους επανεστεροποίησης ή πρόσμειξης με έλαια άλλης φύσης (ΕΦΕΤ, 2015).

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

3.1.1 Εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο

Αποτελεί την πιο φυσική κατηγορία ελαιόλαδου. Είναι ελαιόλαδο που έχει παραχθεί μόνο με φυσικές ή χημικές διαδικασίες. Έχει άρωμα φρεσκοκομμένου καρπού ελιάς και φρουτώδη γεύση. Παρθένο ελαιόλαδο του οποίου ο βαθμός οργανοληπτικής αξιολόγησης είναι ίσος ή ανώτερος του 6,5 και η οξύτητά του, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, δεν ξεπερνά το 0,8% ανά 100 g λιπαρής ύλης. Ο αριθμός υπεροξειδίων εκφρασμένος σε mEq O₂/kg ελαίου είναι μικρότερος ή ίσος του 20, η σταθερά K270 μικρότερη ή ίση με 0,22 και η σταθερά ΔΚ μικρότερη ή ίση με 0,01.

3.1.2 Παρθένο ελαιόλαδο

Ελαιόλαδο που έχει παραχθεί από τον ελαιόκαρπο αποκλειστικά με μηχανικές ή άλλες φυσικές μεθόδους υπό συνθήκες ιδίως θερμικές, οι οποίες δεν συνεπάγονται αλλοίωση του ελαίου και τα οποία δεν έχουν υποστεί άλλη επεξεργασία πλην της πλύσης, της καθίζησης, της φυγοκέντρωσης, της διήθησης, εξαιρουμένων των ελαίων που έχουν ληφθεί μετά από επεξεργασία με διαλύτη ή με μεθόδους επανεστεροποίησης και κάθε μίγματος με έλαια άλλης φύσης. Παρθένο ελαιόλαδο του οποίου ο βαθμός οργανοληπτικής αξιολόγησης είναι ίσος ή ανώτερος του 5,5 και η ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, είναι κατά μέγιστο 2,0 g ανά 100 g λιπαρής ύλης. Ο αριθμός υπεροξειδίων και η τιμή ΔΚ καθορίζονται όπως στο ελαιόλαδο της προηγούμενης κατηγορίας, ενώ η τιμή K270 ορίζεται στα 0,25.

3.2 Ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξευγενισμένα ελαιόλαδα και παρθένα ελαιόλαδα

Έλαιο που αποτελείται από ανάμιξη εξευγενισμένου ελαιόλαδου και παρθένων ελαιόλαδων, εκτός από το ελαιόλαδο λαμπάντε, του οποίου η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει το 1 g ανά 100 g και του οποίου τα άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή (ΕΦΕΤ, 2015).

3.3 Πυρηνέλαιο

Λάδι που προέρχεται από την ανάμιξη ραφιναρισμένου πυρηνελαίου και παρθένου ελαιόλαδου (με εξαίρεση την κατηγορία ελαιόλαδου λαμπάντε), του οποίου η οξύτητα δεν ξεπερνά το 1 g ανά 100 g λιπαρής ύλης. Ο αριθμός υπεροξειδίων εκφρασμένος σε mEq O₂/kg ελαίου είναι μικρότερος ή ίσος με 15, η σταθερά K₂₇₀ μικρότερη ή ίση με 2 και η σταθερά ΔK μικρότερη ή ίσης με 0,18. Η παραλαβή του λαδιού από τον πυρήνα της ελιάς και ο εξευγενισμός του, γίνεται κάτω από πολύ αυστηρές συνθήκες ελέγχου και έτσι διασφαλίζεται η άριστη ποιότητά του. Το πυρηνέλαιο, έχει απαλή, ήπια γεύση. Θεωρείται ιδανικό για τηγάνισμα γιατί αντέχει τις υψηλές θερμοκρασίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΚΑΙ ΤΥΠΟΠΟΙΗΣΗ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

4.1 Συσσκευασία ελαιόλαδου

Το ελαιόλαδο αποτελεί το δημοφιλέστερο διατροφικό συστατικό των Ελλήνων καταναλωτών. Η θρεπτική/διατροφική αξία του ελαιόλαδου είναι μεγάλη αλλά η οικονομική του αξία είναι μειωμένη λόγω της πώλησης του σε χύμα μορφή. Η τυποποίηση του ελαιόλαδου μπορεί να συμβάλει σημαντικά στη μείωση αυτού του προβλήματος. Παράλληλα, η τιμή και η κατανάλωση του ελαιόλαδου, εξαρτώνται άμεσα και από τη συσκευασία του. Οι βέλτιστες πρακτικές συσκευασίας και τυποποίησης ελαιόλαδου πρέπει επίσης να είναι απόλυτα συμμορφωμένες με την νομοθεσία.

Σύμφωνα με το άρθρο 2 του Καν. (Ε.Ε.) αριθμού 29/2012 τα έλαια μπορούν να παρουσιάζονται στον καταναλωτή προσυσκευασμένα σε συσκευασίες μέχρι και πέντε (5) λίτρων. Οι συσκευασίες αυτές είναι εφοδιασμένες με σύστημα ανοίγματος που καταστρέφεται μετά την πρώτη χρήση του. Ωστόσο σε βιομηχανικό ή βιοτεχνικό επίπεδο θα μπορούν να χρησιμοποιούνται και συσκευασίες μεγαλύτερες των πέντε λίτρων. Το ελαιόλαδο που προορίζεται την κατανάλωση σε εστιατόρια, νοσοκομεία, καντίνες ή άλλες παρόμοιες εγκαταστάσεις, εκτός από την συσκευασία των πέντε λίτρων, μπορεί να διακινείται, για το σκοπό αυτό, και σε συσκευασίες των 10, 20, 25 και 50L.

Η συσκευασία του ελαιόλαδου είναι μια ιδιαίτερα σημαντική διεργασία για την διατηρησιμότητα του προϊόντος. Οι βασικές ενδείξεις που πρέπει να βρίσκονται στην συσκευασία του προϊόντος είναι η ημερομηνία λήξης καθώς και τα στοιχεία του τυποποιητή. Η ημερομηνία λήξης του προϊόντος, κυμαίνεται μεταξύ 12 και 18 μηνών. Στο διάστημα αυτό η συσκευασία του προϊόντος θα πρέπει να διατηρεί, στις συνθήκες που ορίζονται, τα συστατικά του ελαιόλαδου αναλλοίωτα. Το τυποποιημένο ελαιόλαδο τοποθετείται σε συσκευασίες είτε γυάλινες, είτε πλαστικές (PET), είτε λευκοσιδήρου (Μελέτη ένταξης του ελαιόλαδου στο χρηματιστήριο εμπορευμάτων, Νοέμβριος 2013). Επιπρόσθετα οι συσκευασίες θα πρέπει να διαθέτουν πώμα ασφαλείας για την αποφυγή νοθείας. Το Κέντρο Εξαγωγικών Ερευνών και Μελετών μας παρέχει στοιχεία για τις επιτρεπόμενες συσκευασίες, το υλικό τους και την περιεχόμενη ποσότητα ελαιόλαδου.

Τα μέσα που χρησιμοποιούνται για την συσκευασία και την εμφιάλωση του ελαιόλαδου συμβάλλουν στη διατήρησή του μέχρι την κατανάλωση. Επισημαίνεται ότι θα πρέπει να καταργηθεί η συσκευασία σε πλαστικά μέσα. Και αυτό γιατί κάποια από τα συστατικά του πλαστικού μπορεί να περάσουν στο ελαιόλαδο και κάποια από τα καλά αρωματικά συστατικά του ελαιόλαδου μπορεί να απορροφηθούν από το πλαστικό. Ακόμη, σε κάποιες περιπτώσεις είναι δυνατό να περάσει αέρας μέσα από τα τοιχώματα της συσκευασίας και να προκαλέσει οξειδωση του ελαιόλαδου. Αντί για την πλαστική συσκευασία θα πρέπει να χρησιμοποιούμε το σκοτεινό γυαλί το οποίο είναι αδρανές υλικό και εμποδίζει να περάσει το φως που αποτελεί ένα από τους βασικότερους παράγοντες αλλοίωσης του ελαιόλαδου.

ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

Περιγραφή συσκευασίας	Υλικό κατασκευής	Περιεχόμενη ποσότητα ελαιόλαδου
Μπουκάλι με τετράγωνο σχήμα	Γυαλί	0,25 Lt
		0,50 Lt
		0,75 Lt
		1,00 Lt
Μπουκάλι με στρόγγυλο σχήμα	Γυαλί	0,25 Lt
		0,50 Lt
		0,75 Lt
		1,00 Lt
Μπουκάλι με τετράγωνο σχήμα	PET	0,25 Lt
		0,50 Lt
		0,75 Lt
		1,00 Lt
		2,00 Lt
Τενεκές	Λευκοσίδηρος	5,00 Lt

Πηγή:ΚΕΕΜ

4.1.2 Επισήμανση ελαιόλαδου

Υποχρεωτικές ενδείξεις:

Στις συσκευασίες των ελαίων που διακινούνται στο στάδιο του λιανικού εμπορίου αναγράφονται υποχρεωτικά οι παρακάτω ενδείξεις:

1. Ονομασία πώλησης του προϊόντος

- Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο
- Παρθένο ελαιόλαδο
- Ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξευγενισμένα ελαιόλαδα και παρθένα ελαιόλαδα
- Πυρηνέλαιο

Οι παραπάνω ονομασίες δεν είναι δυνατό να αντικαθιστούν με οποιοδήποτε εμπορικό ή βιομηχανικό σήμα ή με οποιαδήποτε εμπορική ονομασία και αναγράφονται στην ετικέτα της συσκευασίας με γραφικούς χαρακτήρες της αυτής γραμματοσειράς και ίδιου μεγέθους και χρώματος μεταξύ τους. Απαγορεύεται μόνο η αναγραφή της λέξης ελαιόλαδο ως ονομασία πώλησης.

2. Πληροφορίες για την κατηγορία του ελαιόλαδου ή του πυρηνελαίου:

- Για το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο: <<Ελαιόλαδο ανωτέρας κατηγορίας που παράγεται απευθείας από ελιές και μόνο με μηχανικές μεθόδους>>.
- Για το παρθένο ελαιόλαδο: <<Ελαιόλαδο που παράγεται από ελιές και μόνο με μηχανικές μεθόδους>>.
- Για το ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξευγενισμένα ελαιόλαδα και παρθένα ελαιόλαδα: <<Ελαιο που περιέχει αποκλειστικά ελαιόλαδα

που έχουν υποστεί επεξεργασία εξευγενισμού και έλαια που έχουν παραχθεί απευθείας από ελιές>>.

- Για το πυρηνέλαιο: <<Έλαιο που περιέχει αποκλειστικά έλαια που προέρχονται από επεξεργασία του προϊόντος που ελήφθη μετά την εξαγωγή του ελαιόλαδου και έλαια που ελήφθησαν απευθείας από τις ελιές>> ή <<Έλαιο που περιέχει αποκλειστικά έλαια που προέρχονται πυρήνων ελιάς και ελαίων που παράγονται απευθείας από ελιές>>.

Οι ανωτέρω πληροφορίες για την κατηγορία του ελαιόλαδου ή του πυρηνέλαιου, αναγράφονται με χαρακτήρες της αυτής γραμματοσειράς και ίδιου μεγέθους και χρώματος μεταξύ τους, αλλά όχι υποχρεωτικά πλησίον της ονομασίας πώλησης του προϊόντος. Το μέγεθος των γραφικών χαρακτήρων δεν πρέπει αν είναι μικρότερο του 50% σε σχέση με το μέγεθος της γραμματοσειράς της ονομασίας πώλησης.

3. Ο προσδιορισμός της καταγωγής:

Ως <<προσδιορισμός της καταγωγής>> θεωρείται η ένδειξη ενός γεωγραφικού ονόματος επί της συσκευασίας ή επί της ετικέτας που συνδέεται με αυτό. Η ένδειξη αυτή αναγράφεται μόνο για το <<εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο>> και το <<παρθένο ελαιόλαδο>>.

Ειδικότερα:

- Για παρθένα ελαιόλαδα καταγωγής κράτους-μέλους ή τρίτης χώρας αναγράφεται στη σήμανση το κράτος-μέλος, ή η Ευρωπαϊκή Κοινότητα ή η Τρίτη χώρα.
- Για δείγματα παρθένων ελαιόλαδων καταγωγής από περισσότερα του ενός κράτη-μέλη αναγράφεται: <<μείγμα ελαιόλαδων εκτός Ευρωπαϊκής Κοινότητας>> ή αναφορά στην καταγωγή εκτός Ευρωπαϊκής Κοινότητας.
- Για μείγματα παρθένων ελαιόλαδων καταγωγής από περισσότερα κράτη-μέλη ή τρίτες χώρες αναγράφεται: <<μείγμα ελαιόλαδων Ευρωπαϊκής Κοινότητας και μη >> ή αναφορά στην καταγωγή Ευρωπαϊκής Κοινότητας και μη.

Ο προσδιορισμός της καταγωγής είναι δυνατός σε περιφερειακό επίπεδο, μόνο για τα παρθένα ελαιόλαδα τα οποία απολαμβάνουν προστατευόμενη ονομασία προέλευσης ή προστατευόμενη γεωγραφική ένδειξη σύμφωνα με τον Καν.(Ε.Ε.) 1151/2012 του Συμβουλίου, και με τις διατάξεις των προδιαγραφών των εν λόγω προϊόντων. Μόνο στην περίπτωση που οι ελιές συγκομίστηκαν σε κράτος-μέλος ή Τρίτη χώρα διαφορετικά από αυτά στα οποία βρίσκεται το ελαιοτριβείο στο οποίο το έλαιο εξήχθη από τις ελιές αυτές, η περιγραφή της καταγωγής περιλαμβάνει την ακόλουθη ένδειξη: <<(εξαιρετικό) παρθένο ελαιόλαδο που παρήχθη στην (αναφορά της Κοινότητας ή του συγκεκριμένου κράτους-μέλους) από ελιές που συγκομίστηκαν στην (αναφορά της Κοινότητας ή του συγκεκριμένου κράτους μέλους ή της χώρας)>>. Επισημαίνεται ότι και στα βιολογικά <<εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα>> και <<παρθένα ελαιόλαδα>> που γίνεται προσδιορισμός της καταγωγής ισχύουν οι διατάξεις του Καν. (Ε.Ε.) αριθμ. 29/2012. Για τις κατηγορίες <<ελαιόλαδο-αποτελούμενο από εξευγενισμένα ελαιόλαδα και παρθένα ελαιόλαδα>> και <<πυρηνέλαιο>> ο προσδιορισμός της καταγωγής δεν αναγράφεται στη σήμανση.

4. Η καθαρή ποσότητα του περιεχόμενου ελαιόλαδου ή πυρηνέλαιου εκφρασμένη σε μονάδες όγκου π.χ. καθαρή ποσότητα 5lt.

5. Το όνομα ή η εμπορική επωνυμία και η διεύθυνση του υπευθύνου επιχείρησης τροφίμων σύμφωνα με το άρθρο 8 του Καν. (Ε.Ε.) αριθμ. 1169/2011.

6. Η ημερομηνία ελάχιστης διατηρησιμότητας του προϊόντος. Δεδομένου ότι η διατηρησιμότητα του ελαιόλαδου είναι μεγαλύτερη από 3 μήνες, αλλά συνήθως όχι μεγαλύτερη από 18 μήνες, επιβάλλεται η αναγραφή του μήνα και του έτους λήξης της προθεσμίας κατανάλωσης του, ως <<ανάλωση κατά προτίμηση πριν από το τέλος...>>.

7. Ο αριθμός παρτίδας:

Η ένδειξη παρτίδας είναι προαιρετική στην περίπτωση που η ημερομηνία ελάχιστης διατηρησιμότητας συμπεριλαμβάνει ένδειξη σαφή και κατά σειρά της ημέρας, του μήνα και του έτους. Ωστόσο, σε κάθε περίπτωση θα πρέπει να διασφαλίζεται η ιχνηλασιμότητα των προϊόντων.

8. Οι συνθήκες διατήρησης των ελαίων μακριά από το φως και τη θερμότητα.

9. Ο αλφαριθμητικός κωδικός έγκρισης:

Όλες οι επιχειρήσεις τυποποίησης και συσκευασίας παρθένων ελαιόλαδων, ελαιόλαδων και πυρηνέλαιων υποχρεούνται να εγκρίνονται και να εφοδιάζονται με αλφαριθμητικό αριθμό αναγνώρισης από το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων (Τμήμα Ελαίας της Διεύθυνσης Π.Α.Π. Δενδροκηπευτικής). Η ένδειξη αυτή θα πρέπει να αναγράφεται υποχρεωτικά μαζί με την αναγραφή της καταγωγής στις περιπτώσεις των έξτρα παρθένων και παρθένων ελαιόλαδων.

Οι παραπάνω ενδείξεις αναγράφονται επί της συσκευασίας με χαρακτήρες ευανάγνωστους, ανεξίτηλους και ευδιάκριτους σε σχέση με το μέγεθος της ετικέτας, ώστε να ξεχωρίζουν από το υπόβαθρο στο οποίο είναι τυπωμένες και να διακρίνονται σαφώς από το σύνολο.

4.2 Τυποποίηση ελαιόλαδου

«Τυποποίηση είναι η διαδικασία με την οποία καθιερώνονται προδιαγραφές, δηλαδή κανονισμοί, οι οποίοι θέτουν τους απαραίτητους κανόνες για την παραγωγή, τη σύνθεση και τις ιδιότητες που πρέπει να έχει ένα προϊόν». Ουσιαστικά, πρόκειται για την προετοιμασία του ελαιόλαδου που γίνεται ανάλογα με την κατηγορία του για να θεωρηθεί έτοιμο προς κατανάλωση και συμμορφωμένο με τα υπάρχοντα εθνικά και κοινοτικά νομοθετικά πρότυπα.

Ένας ορισμός της τυποποίησης του ελαιόλαδου είναι ο εξής: «Τυποποίηση ελαιόλαδου ορίζεται η διαδικασία μεταφοράς του ελαιόλαδου από τις δεξαμενές παραγωγής στις διάφορες συσκευασίες τελικού προϊόντος καθώς και η τοποθέτηση τους σε αντίστοιχες μονάδες εμπορίου και διακίνησης (π.χ. χαρτοκιβώτια)».

Η κατηγοριοποίηση του ελαιόλαδου αποτελεί μία από τις πλέον σημαντικές διαδικασίες κατά την παραγωγή και εμπορία του προϊόντος. Για το λόγο αυτό λειτουργεί βάση ενός αυστηρού θεσμικού πλαισίου που καθορίζει ασφικτικά τις προδιαγραφές, την παραγωγή, τη διακίνηση, την αποθήκευση, την διασφάλιση της ποιότητας, τον ανταγωνισμό, την τιμολογιακή πολιτική, τις εξαγωγές σε τρίτες χώρες, τις εισαγωγές από αυτές και τις συνθήκες αγοράς γενικότερα (Μελέτη ένταξης του ελαιόλαδου στο χρηματιστήριο εμπορευμάτων, Νοέμβριος 2013).

4.2.1 Διασφάλιση της ποιότητας του ελαιόλαδου μέσω της τυποποίησης

Η διασφάλιση της ποιότητας σχετίζεται με τις δραστηριότητες εκείνες οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε ένα οργανωμένο σύστημα ποιότητας και στοχεύουν στην ικανοποίηση της απαίτησης για παροχή ασφαλών τροφίμων από τις επιχειρήσεις τροφίμων (Γενική Γραμματεία Εμπορίου/ Γ.Γ.Ε., 2006). Η ποιότητα και η γνησιότητα του ελαιόλαδου, μπορεί να εξασφαλισθεί μέσω της τυποποίησης η οποία διέπεται από σύνθετες διαδικασίες που ορίζονται μέσα από αυστηρά θεσμικά πλαίσια. Η αγορά τυποποιημένου ελαιόλαδου πρέπει να παροτρύνεται όχι μόνο για την διασφάλιση της ποιότητας του προϊόντος που αγοράζει το καταναλωτικό κοινό, αλλά και για αποφυγή των οικονομικών προβλημάτων που διέπονται μέσω της πώλησης μη-τυποποιημένου ελαιόλαδου (Βίγκλας, 2007).

Σύμφωνα με στοιχεία που συλλέχθηκαν το 2007, η συμμετοχή του τυποποιημένου ελαιόλαδου που διακινείται στην Ελληνική αγορά είναι πολύ μικρή. Έτσι, μόνο το 16% του παραγόμενου ελαιόλαδου πωλείται τυποποιημένο με επώνυμες συσκευασίες, ενώ πολύ μεγαλύτερες ποσότητες πωλούνται χύμα είτε στην Ελλάδα είτε σε άλλες χώρες (Βίγκλας, 2007).

Επίσης, η τυποποίηση ελαιόλαδου εξασφαλίζει στο καταναλωτικό κοινό ότι:

- Το ελαιοτριβείο στο οποίο γίνεται η παραγωγή του ελαιόλαδου λειτουργεί σύμφωνα με τους Διεθνείς Κανονισμούς Υγιεινής.
- Η μεταφορά και η τυποποίηση γίνεται κάτω από αυστηρές διαδικασίες που γίνονται προς όφελος της εξασφάλισης του καταναλωτή για την ποιότητα του ελαιόλαδου.

- Οι πληροφορίες που αναγράφονται στην ετικέτα του τυποποιημένου ελαιόλαδου ανταποκρίνονται στα χαρακτηριστικά αυτού.
- Ελαχιστοποιείται η πιθανότητα νοθείας κατά την πάροδο του χρόνου.
- Ελαχιστοποιείται η πιθανότητα ετερογένειας των ποιοτικών χαρακτηριστικών του κατά την πάροδο του χρόνου (ΚΕΤΑ, 2005)

Ο αρμόδιος φορέας για τη τυποποίηση στην Ελλάδα είναι ο Ελληνικός Οργανισμός Τυποποίησης (ΕΛΟΤ), ο οποίος επεξεργάζεται τα σχετικά θέματα και σε εθνικό και σε διεθνές επίπεδο (Ζιώβα, 2008). Κατά τη διαδικασία τυποποίησης του ελαιόλαδου, το ελαιόλαδο δεν υφίσταται καμία χημική επεξεργασία. Αφού γίνει η επιλογή του ελαιόλαδου αυτό μεταφέρεται στα τυποποιητήρια όπου αποθηκεύεται και υφίσταται διάφορους ποιοτικούς ελέγχους, προτού συσκευαστεί (ΚΕΤΑ, 2005).

4.3 Εθνική και Κοινοτική Νομοθεσία ελαιόλαδου

Η διαμόρφωση του θεσμικού πλαισίου της αγοράς ελαιόλαδου στηρίζεται στις αποφάσεις της Ε.Ε. για την Κοινή Αγροτική Πολιτική (Κ.Α.Π.), την προστασία των καταναλωτών, την προστασία της υγείας του πληθυσμού και την ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας της Ευρωπαϊκής γεωργίας (η ελληνική νομοθεσία εναρμονίζεται σχεδόν άμεσα με τις οδηγίες της Ε.Ε.) (Μελέτη ένταξης του ελαιολάδου στο χρηματιστήριο εμπορευμάτων, Νοέμβριος 2013).

- Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 61/2011 της Επιτροπής της 24-1-2011: για την τροποποίηση του κανονισμού(ΕΟΚ) αριθ. 2568/91 σχετικά με τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών των ελαιολάδων και των πυρηνελαίων καθώς και με τις μεθόδους προσδιορισμού.

- Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 445/2007 του Συμβουλίου, της 23ης Απριλίου 2007 , για ορισμένες λεπτομέρειες εφαρμογής του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 2991/94 του Συμβουλίου για τον καθορισμό των κανόνων για λιπαρές ουσίες για επάλειψη και του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 1898/87 του Συμβουλίου σχετικά με την προστασία της ονομασίας του ελαίου και των ελαιοκομικών προϊόντων κατά τη διάθεσή τους στο εμπόριο.(ΕΕ L 106 της 24.4.2007)

- Κανονισμός (ΕΕ) αριθ.29/2012 αντικαθιστά τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1019/2002 και θεσπίζει τις προδιαγραφές εμπορίας του ελαιολάδου σε επίπεδο λιανικού εμπορίου. Πλέον, η πώληση ελαιολάδου στον τελικό καταναλωτή πρέπει να γίνεται σε συσκευασίες μέγιστης χωρητικότητας πέντε λίτρων. Ενσωματώνει όλες τις αναθεωρήσεις που έγιναν κατά καιρούς.

- Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 182/2009 είναι πλέον υποχρεωτική η αναγραφή της χώρας προέλευσης για το παρθένο και εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο. Επίσης γίνεται ειδική αναφορά για μίξη ελαιολάδων (Μελέτη ένταξης του ελαιολάδου στο χρηματιστήριο εμπορευμάτων, Νοέμβριος 2013).

- Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 510/2006 του Συμβουλίου της 20ής Μαρτίου 2006 για την προστασία των γεωγραφικών ενδείξεων και των ονομασιών προέλευσης των γεωργικών προϊόντων και των τροφίμων (Μελέτη ένταξης του ελαιολάδου στο χρηματιστήριο εμπορευμάτων, Νοέμβριος 2013).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

5.1 Οξύτητα ελαιόλαδου

Η ελεύθερη οξύτητα είναι η βασικότερη παράμετρος που χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της ποιότητας του ελαιόλαδου, δεδομένου ότι αντιπροσωπεύει την έκταση των υδρολυτικών δραστηριοτήτων. Ο προσδιορισμός της οξύτητας γίνεται με τιτλοδότηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων των ελαίων, κατόπιν αραίωσής τους με κατάλληλο μείγμα διαλυτών. Ο τρόπος συγκομιδής, αποθήκευσης και έκθλιψης μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό την τελική οξύτητα του ελαιόλαδου.

Τα έλαια που λαμβάνονται από υγιείς καρπούς και επεξεργάζονται αμέσως μετά τη συγκομιδή, παρουσιάζουν πολύ χαμηλές τιμές ελεύθερης οξύτητας, ανεξάρτητα από την ποικιλία. Σε περίπτωση που οι καρποί της ελιάς έχουν δεχθεί επίθεση από δάκο (*Bactocera olea*), ή υποβάλλονται σε παρατεταμένη αποθήκευση πριν την επεξεργασία τους, ενεργοποιούνται τα υδρολυτικά ένζυμα με αποτέλεσμα την αύξηση της ελεύθερης οξύτητας. Επίσης, η πιθανή εισβολή μικροοργανισμών (μούχλα) στους καρπούς, προκαλεί αξιοσημείωτη αύξηση της ελεύθερης οξύτητας. Επίσης, λόγω της δράσης των λιπολυτικών ενζύμων (λιπάσες) των μικροοργανισμών (Boskou et al., 2007). Η ελεύθερη οξύτητα εκφράζεται σε γραμμάρια ελαϊκού οξέος ανά 100 γραμμάρια λιπαρής ύλης (Mariotti et al., 2001).

Παράγοντες που επηρεάζουν την ελεύθερη οξύτητα

Η εφαρμογή καλής βιομηχανικής πρακτικής κατά την διάρκεια παραγωγής του ελαιόλαδου έχει σαν αποτέλεσμα την παραλαβή ελαιόλαδου με χαμηλή οξύτητα. Υψηλότερη οξύτητα αποκτούν τα ελαιόλαδα όταν ο ελαιόκαρπος έχει αποθηκευτεί για παρατεταμένο χρονικό διάστημα. Στην περίπτωση αυτή διευκολύνεται η ανάπτυξη ικανού αριθμού μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα την αύξηση της υδρόλυσης των γλυκεριδίων και την παραγωγή ελεύθερων λιπαρών οξέων, ενώ παράλληλα, σε μικρότερο ποσοστό, παράγονται λιπαρά οξέα μικρές αλύσειας (οξικό, προπιονικό, βουτυρικό, ισοβουτυρικό κ.ά.) τα οποία μαζί με άλλες δυσάρεστες στην οσμή ουσίες αποδίδουν στο έλαιο χαρακτηριστική οσμή που είναι γνωστή και ως ατροχάδο. Η υδρόλυση των τριγλυκεριδίων, αποτέλεσμα της οποίας είναι η αύξηση της οξύτητας του ελαιόλαδου, μπορεί να επηρεαστεί από πολλούς παράγοντες μεταξύ των οποίων είναι ο βαθμός ωρίμανσης, η υγρασία, η θερμοκρασία, τα ένζυμα και οι μικροοργανισμοί. Η επαφή των τριγλυκεριδίων με το νερό έχει σαν συνέπεια την υδρόλυση. Συνεπώς, η επίδραση υψηλής υγρασίας δημιουργεί προβλήματα τόσο άμεσα καθώς προάγει τη διαδικασία της υδρόλυσης όσο και έμμεσα υποβοηθώντας τη δράση των λιπολυτικών ενζύμων και μικροοργανισμών. Η λιπάση δρα λιπολυτικά στον καρπό της ελιάς, ειδικότερα στις κυψελίδες που έχουν καταστραφεί. Επιπλέον, η λιπολυτική της δράση αυξάνεται σημαντικά σε θερμοκρασίες μεταξύ 35 και 40 °C, ενώ μειώνεται με την πτώση της θερμοκρασίας. Η υδρόλυση λαμβάνει χώρα κατά κύριο λόγο πριν την εξαγωγή του ελαιόλαδου. Συνεπώς, η οξύτητα εξαιτίας αυτής μεταβάλλεται πολύ λίγο μετά την εξαγωγή του από τον ελαιόκαρπο (ΕΦΕΤ, 2015).

5.2 Αριθμός υπεροξειδίων

Τα υπεροξειδία είναι χημικές ενώσεις που δημιουργούνται από την επίδραση του οξυγόνου στο ελαιόλαδο. Ο αριθμός των υπεροξειδίων οφείλεται στα υδροϋπεροξειδία, τα οποία είναι προϊόντα του πρωτογενούς σταδίου οξειδωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων των τριγλυκεριδίων. Η οξειδωση μπορεί να είναι ενζυματική ή χημική. Η ενζυματική οξειδωση οφείλεται στην δράση των λιποξειδασών, ενζύμων που υπάρχουν στον ελαιόκαρπο. Όταν το ελαιόλαδο διαχωρίζεται από τα απόνερα στο ελαιοτριβείο, αυτά τα ένζυμα που είναι υδατοδιαλυτές πρωτεΐνες απομακρύνονται με τα απόνερα. Με αυτό τον τρόπο το ελαιόλαδο παύει να υπόκειται στην δράση των ενζύμων. Η χημική οξειδωση γίνεται κατά την διάρκεια της συντήρησης του ελαιολάδου μέσω ενός μηχανισμού σχηματισμού ελεύθερων ριζών (ΕΦΕΤ, 2015).

Η αξιολόγηση του βαθμού οξειδωσης του ελαιόλαδου βασίζεται σε προσδιορισμούς τόσο των πρωτογενών προϊόντων όσο και των δευτερογενών προϊόντων οξειδωσης. Το πρωτογενές στάδιο της οξειδωσης είναι ο σχηματισμός υδροϋπεροξειδίων από πολυακόρεστα λιπαρά οξέα μέσω ενός μηχανισμού ελεύθερων λιπαρών ριζών. Η ανάλυση πραγματοποιείται με μία ιωδομετρική διαδικασία, η οποία περιλαμβάνει τη διάλυση του ελαίου σε ένα μείγμα οξικού οξέος-χλωροφορμίου και προσθήκη κορεσμένου διαλύματος ιωδιούχου καλίου. Το απελευθερωμένο ιώδιο τιτλοδοτείται με διάλυμα θειοθειικού νατρίου. Ο αριθμός των υπεροξειδίων εκφράζεται με χιλιοστοϊσοδύναμα ενεργού οξυγόνου ανά κιλό ελαιόλαδου (mEq O₂/kg) και επιδιώκεται να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερος ή ίσος με το μηδέν.

Ο αριθμός υπεροξειδίων είναι μία παράμετρος η οποία αυξάνει ανάλογα με τις συνθήκες αποθήκευσης και συντήρησης του ελαιόλαδου (ύπαρξη οξυγόνου, φως, θερμοκρασία και χρόνος συντήρησης). Μετά την επίτευξη μιας μέγιστης τιμής, ο αριθμός υπεροξειδίων μειώνεται, λόγω σχηματισμού δευτερογενών προϊόντων τάγγισης (Boskou et al., 2007).

Ο αριθμός υπεροξειδίων προσδιορίζει τον βαθμό οξειδωσης του ελαιόλαδου σε πρωταρχικό στάδιο. Τα υπεροξειδία είναι χημικές ενώσεις που δημιουργούνται από την αντίδραση κυρίως του οξυγόνου με το ελαιόλαδο. Όσο χαμηλότερος είναι ο αριθμός υπεροξειδίων τόσο καλύτερη είναι η ποιότητα. Για ένα άριστο - καλοδιατηρημένο και φρέσκο ελαιόλαδο ο αριθμός υπεροξειδίων δεν πρέπει να υπερβαίνει σε αρχικό στάδιο το 10, με μέγιστο επιτρεπόμενο για το έξτρα παρθένο το 20 (ο αριθμός εκφράζει χιλιοϊσοδύναμα O₂ ανά κιλό λαδιού). Ο αριθμός υπεροξειδίων αυξάνεται και άρα το λάδι υποβαθμίζεται επικίνδυνα (η αλλοίωση της γεύσης είναι εμφανέστατη), όταν το προϊόν βρίσκεται σε επαφή με τον αέρα (οξυγόνο). Αυτός είναι ο βασικός λόγος για τον οποίο το ελαιόλαδο πρέπει να συσκευάζεται και να συντηρείται σε μικρές συσκευασίες. Πρακτικά θα λέγαμε ότι το περιεχόμενο μιας συσκευασίας ελαιόλαδου (π.χ. ενός ή τριών λίτρων) θα πρέπει να καταναλώνεται το πολύ σε 20 ημέρες από την ημέρα που ανοίγεται η συσκευασία.

5.3 Συντελεστές απόσβεσης (K_{232} και K_{270})

Οι συντελεστές απόσβεσης K_{232} και K_{270} εκφράζουν την απορρόφηση σε υπεριώδες φως και την κατάσταση οξειδωσης του ελαιόλαδου.

Η απορρόφηση στα 232nm οφείλεται στην παρουσία των συζυγών διενίων, που σχηματίζονται σε μία ενδιάμεση κατάσταση οξειδωσης και στα υδροϋπεροξειδία του αρχικού σταδίου οξειδωσης του ελαιόλαδου. Ο συντελεστής K_{232} αποτελεί δείκτη αποθήκευσης του ελαιόλαδου υπό ακατάλληλες συνθήκες. Στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο ο δείκτης K_{232} κυμαίνεται από 1,5 μέχρι 2,5. Στο ελαιόλαδο δεν ορίζονται συγκεκριμένες τιμές (Boskou et al., 2007).

Η απορρόφηση στα 270nm οφείλεται στην παρουσία συζυγών τριενίων, που παράγονται κατόπιν βιομηχανικής επεξεργασίας του ελαιόλαδου, καθώς και στην παρουσία καρβονυλικών ομάδων (κετόνες και αλδεΐδες). Η τιμή του K_{270} εξαρτάται από το πόσο φρέσκο είναι το ελαιόλαδο. Παλαιά ελαιόλαδα ή μείγματα με παλαιά ελαιόλαδα έχουν υψηλό K_{270} . Για τον λόγο αυτό ο συντελεστής K_{270} χρησιμοποιείται και ως δείκτης νοθείας του ελαιόλαδου. Επιπροσθέτως, η φασματοσκοπική τεχνική μας δίνει χρήσιμες πληροφορίες για τον έλεγχο της ποιότητας του ελαιόλαδου που μας ενδιαφέρει (Casale M. et al., 2012).

Η απορρόφηση στα 270nm και ο δείκτης ΔΚ, εκτός από κριτήρια ποιότητας μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως κριτήρια γνησιότητας.

Παράγοντες που επηρεάζουν την απορρόφηση στο υπεριώδες, σαν κριτήριο ποιότητας

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

5.4 Χλωροφύλλες

Οι χλωροφύλλες α και β και οι φαιοφυτίνες α και β είναι υπεύθυνες για το χρώμα. Η περιεκτικότητά τους στο φυσικό ελαιόλαδο ποικίλει μεταξύ 1 και 20 ppm. Η φαιοφυτίνη α κυριαρχεί και η συγκέντρωσή της φτάνει το 70-80% των ολικών χρωστικών. Αν τα λάδια έχουν παραχθεί από μαύρες ελιές η φαιοφυτίνη α είναι πρακτικά η μόνη χρωστική από αυτήν την κατηγορία που θα υπάρχει. Η χλωροφύλλη β διαφέρει ως προς την α στο ότι έχει αλδεϋδική ομάδα (CHO) αντί μεθύλιο (CH_3) στο τρίτο άτομο άνθρακα.

Η περιεκτικότητα σε χλωροφύλλες εξαρτάται ως ένα βαθμό από τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του λαδιού. Η απευθείας φυγοκέντρηση παράγει λάδια τα οποία είναι 20-40% πλουσιότερα σε χλωροφύλλες συγκριτικά με αυτά από πίεση. Το στάδιο ωριμότητας είναι επίσης σημαντικό για την συγκέντρωση της χλωροφύλλης στο λάδι. Στα πρώτα στάδια συλλογής της ελιάς, οι χλωροφύλλες κυριαρχούν. Στο τέλος της περιόδου συλλογής (Ιανουάριος, Φεβρουάριος), η συγκέντρωσή τους μειώνεται σε λίγα

ρη και οι ξανθοφύλλες. Παρ' ότι επίσης μειώνονται, γίνονται τα κύρια συστατικά των χρωστικών του ελαιόλαδου. Η βιομηχανική διαδικασία εξαγωγής έχει μια επιπλέον επίδραση στις χρωστικές. Οι δύο τύποι καταστρέφονται μερικώς, αλλά η αποδόμιση των χλωροφυλλών είναι μεγαλύτερη από ότι των καροτενοειδών.

Το χρώμα του ελαιόλαδου είναι πράσινο στην αρχή της περιόδου της συγκομιδής, που ο ελαιόκαρπος είναι ακόμη άγουρος και επικρατούν οι χλωροφύλλες και οι φαιοφυτίνες (η χλωροφύλλη α μπορεί να είναι παρόν σε ένα παρθένο ελαιόλαδο αμέσως μετά από την παραγωγή του, αλλά αυτή γρήγορα μετατρέπεται σε φαιοφυτίνη α που είναι η κύρια χρωστική ουσία). Με την πάροδο της ωρίμανσης, του ελαιόκαρπου, το ελαιόλαδο παίρνει κίτρινο χρυσαφί χρωματισμό επειδή υπάρχουν περισσότερες καροτίνες. Τέλος, ο υπερώριμος ελαιόκαρπος δίνει ελαιόλαδο με έντονα σκοτεινό χρώμα. Το χρώμα όμως του ελαιόλαδου επηρεάζεται και από το σύστημα επεξεργασίας το οποίο χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του. Σημασία επίσης έχει και το υλικό από το οποίο έχουν κατασκευαστεί τα μηχανήματα με τα οποία έρχεται σε επαφή ο πολτός κατά την μάλαξη. Έχει παρατηρηθεί ότι τα ελαιόλαδα τα οποία ήρθαν σε επαφή με μεταλλικό μαλακτήρα είχαν υψηλότερο περιεχόμενο σε χλωροφύλλη και καροτενοειδή το οποίο έχει ως αποτέλεσμα εντονότερο πράσινο χρώμα σε αντίθεση με αυτά που είχαν έρθει σε επαφή με πέτρινους μαλακτήρες. Τέλος, η διαδικασία του ραφινάρισματος δίνει στα ελαιόλαδα το λαμπερό χρώμα.

Το χρώμα του ελαιόλαδου αποτελεί χαρακτηριστικό δείκτη ποιότητας. Διαφέρει συνήθως από ελαιόλαδο σε ελαιόλαδο και πολλές φορές επηρεάζει τις προτιμήσεις του καταναλωτικού κοινού. Το είδος και η ποσότητα των φυσικών χρωστικών ουσιών (χλωροφύλλες, φαιοφυτίνες, ξανθοφύλλες, καροτίνες κλπ.) οι οποίες επικρατούν στον ελαιόκαρπο, στο στάδιο της συγκομιδής, καθορίζει βασικά το χρώμα του ελαιόλαδου το οποίο παραλαμβάνεται τελικά.

Το πράσινο χρώμα θεωρείται ποιοτικό χαρακτηριστικό για το ελαιόλαδο και, παρότι δεν έχει θερμιδική αξία, επιζητείται από το καταναλωτικό κοινό. Η ίδια όμως χλωροφύλλη προάγει το τάγγισμα, αν το ελαιόλαδο εκτεθεί στο ηλιακό φως. Σε πολλά παρθένα ελαιόλαδα και κυρίως στο πυρηνέλαιο, η χλωροφύλλη χάνει εύκολα το μαγνήσιο, κυρίως υπό την επίδραση της οξύτητας και μετατρέπεται σε φαιοφυτίνη (Γ. Μπαλατσούρας, 1997).

5.5 Φαινόλες

Οι πολυφαινόλες είναι φυτικές ουσίες που βρίσκονται κάτω από την φλούδα του φυτού και συμβάλλουν στην άμυνά του στις μολύνσεις από παθογόνους παράγοντες. Παράλληλα, προστατεύουν το φυτό από το στρες και την υπεριώδη ακτινοβολία. Είναι έγχρωμες ουσίες που δίνουν το χαρακτηριστικό χρώμα σε διάφορα λαχανικά και φρούτα. Η <<πικρίλα>> που χαρακτηρίζει τα πολύ καλά ελαιόλαδα οφείλεται στις πολυφαινόλες. Το κύριο πολυφαινολικό συστατικό της ελιάς είναι η ελαιοευρωπεΐνη, η οποία βρίσκεται στα φύλλα της ελιάς και στον ελαιόκαρπο. Η περιεκτικότητας σε ελαιοευρωπαΐνη είναι μεγαλύτερη τους ανώριμους ελαιόκαρπους και στην ουσία αυτή οφείλεται κυρίως η έντονα πικρή γεύση τους.

Ανάλογα με το βιολογικό κύκλο της ελιάς και το σύστημα παραλαβής του ελαιόκαρπου, η περιεκτικότητα του ελαιόλαδου σε πολυφαινόλες μεταβάλλεται. Η περιεκτικότητα εξαρτάται από την ποικιλία των ελιών και την ωριμότητα των ελαιόκαρπων, αφού η περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες στις ώριμες ελιές είναι σχεδόν η μισή απ' ό, τι στις άγουρες ελιές.

Το σύστημα παραλαβής του ελαιόλαδου παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην ποιότητά του. Το σύστημα πίεσης εγγυάται ελαιόλαδο με υψηλή περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες, ενώ το σύστημα φυγοκέντρισης της πάστας ολόκληρων των καρπών ελιάς δίνει ελαιόλαδο με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες. Η θερμοκρασία, ο χρόνος μάλαξης και η λεπτότητα της άλεσης του ελαιόκαρπου επιδρούν σημαντικά στην ποιότητα και την περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Δείγματα ελαιολάδων

Τα δείγματα ελαιόλαδου που χρησιμοποιήθηκαν για τις πειραματικές μεθόδους ήταν από 12 διαφορετικά ελαιόλαδα εμπορίου εξαιρετικών παρθένων ελαιολάδων, παρθένων ελαιολάδων και ελαιολάδων.

Αποθήκευση ελαιολάδων

Όλα τα δείγματα αποθηκεύτηκαν σε σκοτεινό μέρος σε πλαστικά και γυάλινα μπουκάλια για το διάστημα των 6 μηνών.

6.1 Προσδιορισμός των ελεύθερων λιπαρών οξέων

Αντικείμενο της μεθόδου

Ο προσδιορισμός ελεύθερων λιπαρών οξέων σε ελαιόλαδα. Η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα εκφράζεται ως οξύτητα υπολογισθείσα με συμβατικό τρόπο.

Αρχή της μεθόδου

Διαλύεται το δείγμα σε μείγμα διαλυτών και τα περιεχόμενα ελεύθερα λιπαρά οξέα ογκομετρούνται χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου.

Όργανα

- Αναλυτικός ζυγός
- Κωνικές φιάλες των 250ml
- Προχοΐδα των 10ml, βαθμονομημένη ανά 0,05ml
- Ογκομετρικούς κυλίνδρους των 100ml
- Πλαστικές πιπέτες Pasteur

Αντιδραστήρια

- Μείγμα διαιθυλαιθέρα / αιθανόλης 95% [με αναλογία 1:1 v/v]
- Πρότυπο υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, κανονικότητας 0,1 mol / L
- Δείκτης φαινολοφθαλεΐνη

Διαδικασία

Ζυγίζονται 10gr ελαιόλαδου σε κωνική φιάλη των 250ml με ακρίβεια 0,001gr. Προστίθενται 50ml του μείγματος διαλυτών διαιθυλαιθέρα / αιθανόλη 95% με αναλογία 1:1 v/v και κατόπιν προσθήκης δύο ή τριών σταγόνων

φαινολοφθαλεΐνης ακολουθεί ογκομέτρηση με διάλυμα καυστικού νατρίου γνωστής μοριακότητας 0,1M, μέχρι να εμφανιστεί το ρόδινο χρώμα στο διάλυμα.

Έκφραση της οξύτητας επί τοις % συγκέντρωσης ελαϊκού οξέος

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

$$V * c * M / 1000 * 100 / m = (V * c * M) / (10 * m)$$

Όπου:

V: είναι ο όγκος σε mL, του τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του καλίου που έχει χρησιμοποιηθεί.

c: είναι η ακριβής συγκέντρωση, σε moles/L, του τιτλοδοτημένου διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου που έχει χρησιμοποιηθεί.

M: είναι το γραμμομοριακό βάρος σε γραμμάρια ανά mole, του οξέος που χρησιμοποιήθηκε για την έκφραση του αποτελέσματος (=282).

m: είναι το βάρος σε γραμμάρια, του δείγματος δοκιμής.

Η οξύτητα εκφράζεται σε g ελαϊκού οξέος/100 g λιπαρής ύλης (KAN. Αριθ. 2568/91, 2008).

6.2 Προσδιορισμός του αριθμού υπεροξειδίων

Αντικείμενο της μεθόδου

Η προδιαγραφή αυτή περιγράφει μια μέθοδο προσδιορισμού του αριθμού των υπεροξειδίων ελαίων και λιπών.

Αρχή της μεθόδου

Ο αριθμός υπεροξειδίων εκφράζει την ποσότητα των συστατικών του δείγματος (εκφρασμένη σε χιλιοστοϊστοδύναμα (mEq) ενεργού οξυγόνου ανά kg) που οξειδώνουν το ιωδιούχο κάλιο κάτω από τις περιγραφόμενες συνθήκες ανάλυσης. Το ληφθέν δείγμα διαλύεται σε μείγμα οξικού οξέος και χλωροφόρμιου και προστίθεται διάλυμα ιωδιούχου καλίου. Ογκομέτρηση του απελευθερωμένου ιωδίου με πρότυπο διάλυμα θειοθειικού νατρίου (Επίσημη Εφημερίδα της Ε.Ε., Παράρτημα III, 022.001 σελ. 31-32, 2008).

Όργανα

- Εσφυρισμένες φιάλες με πώματα, χωρητικότητας περίπου 250 mL.
- Προχοΐδα των 50 mL, βαθμολογημένη ανά 0,1 mL.
- Ογκομετρικοί κύλινδροι των 50 mL.
- Πλαστικές πιπέτες Pasteur για την ζύγιση του δείγματος.
- Μηχανική πιπέτα 100-1000 μ L.
- Αναλυτικός ζυγός.

Αντιδραστήρια

- Χλωροφόρμιο αναλυτικής καθαρότητας 3:2.
- Κρυσταλλικό οξικό οξύ (Glacial).
- Κεκορεσμένο υδατικό διάλυμα ιωδιούχου καλίου (150g / lit).
- Πρότυπο διάλυμα θειοθειικού νατρίου 1N.
- Υδατικό διάλυμα αμύλου 1% w/v, πρόσφατα παρασκευασμένο από φυσικό διαλυτό άμυλο.
- Απεσταγμένο νερό.

Διαδικασία

Ζυγίζονται με ακρίβεια 0,5 g δείγματος ελαιόλαδου σε εσφυρισμένη φιάλη των 250 mL με ακρίβεια 0,001 g. Προστίθενται 30 mL διαλύματος οξικού οξέος – χλωροφορμίου και κατ' όπιν ανάδευσης προστίθεται 0,5 mL διαλύματος ιωδιούχου καλίου. Οι φιάλες πωματίζονται και αφήνονται στο σκοτάδι για 5 λεπτά. Μετά την απομάκρυνση προστίθενται 75 mL απεσταγμένο νερό και 0,5 mL δείκτη διαλύματος αμύλου. Το απελευθερούμενο ιώδιο ογκομετρείται με το διάλυμα του θειοθειικού νατρίου 1N με ζωηρή ανάδευση. Προς το τέλος της τιτλοδότησης J_2 το θειοθειικό νάτριο θα πρέπει να πέφτει σταγόνα - σταγόνα για να μην περάσουμε το τελικό σημείο (end point) το οποίο συμπίπτει με την εξαφάνιση του μπλε χρώματος.

Έκφραση του αριθμού υπεροξειδίων

Ο αριθμός των υπεροξειδίων (AY) εκφράζεται σε χιλιοστοϊσοδύναμα (mEq) οξυγόνου ανά κιλό λάδι και υπολογίζεται με τη βοήθεια του παρακάτω τύπου:

$$AY = (V * T * 1000) / m$$

Όπου:

- V: είναι ο αριθμός των mL του θειοθειικού νατρίου που χρησιμοποιήθηκε για την ογκομέτρηση του δείγματος.

- T: είναι η ακριβής κανονικότητα του διαλύματος του θειοθειικού νατρίου που χρησιμοποιείται.
- m: είναι το βάρος του δείγματος σε g.

6.3 Φασματοφωτομετρική ανάλυση στο υπεριώδες

Αντικείμενο της μεθόδου

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τη διαδικασία της εκτέλεσης φασματοφωτομετρικής εκτέλεσης λιπών στο υπεριώδες.

Αρχή της μεθόδου

Η φασματοφωτομετρική εξέταση στο υπεριώδες μπορεί να δώσει πληροφορίες ως προς την ποιότητα ενός λίπους, την κατάσταση συντήρησής του και τις μεταβολές που έχουν επέλθει οφειλόμενες σε τεχνολογικές διαδικασίες.

Η απορρόφηση στα μήκη κύματος που καθορίζονται στη μέθοδο οφείλεται στη παρουσία συζυγιακών συστημάτων διενίων και τριενίων. Οι απορροφήσεις αυτές εκφράζονται ως ειδικές αποσβέσεις $E_{1\text{cm}} 1\%$ (η απόσβεση διαλύματος 1% του λίπους στον ορισμένο διαλύτη, σε πάχος 1cm) συμβατικά παριστώμενες με K (που ονομάζεται επίσης συντελεστής αποσβέσεως).

Το υπό εξέταση λίπος διαλύεται στον απαιτούμενο διαλύτη και μετά προσδιορίζεται η απόσβεση του διαλύματος στα καθοριζόμενα μήκη κύματος αναφορικά προς καθαρό διαλύτη. Οι ειδικές αποσβέσεις υπολογίζονται από τις φασματοφωτομετρικές αναγνώσεις (Επίσημη Εφημερίδα της Ε.Ε., Παράρτημα ΙΧ, L 90/55, 2013).

Όργανα

- Φασματοφωτόμετρο UV/Vis.
- Ορθογώνιες κυψελίδες χαλαζία με καλλύματα, οπτικού μήκους 1 cm.
- Ογκομετρικές φιάλες των 100 mL.

Αντιδραστήρια

- Καθαρό φασματοφωτομετρικό ισοοκτάνιο ή κυκλοεξάνιο.

Διαδικασία

Ζυγίζονται με ακρίβεια 1 g δείγματος ελαιολάδου σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL, ο όγκος συμπληρώνεται έως τη χαραγή με το ισοοκτάνιο και ομογενοποιείται. Το διάλυμα που προκύπτει πρέπει να είναι εντελώς διαυγές.

Αν υπάρχει αδιαφάνεια ή θολότητα διηθείται γρήγορα μέσω διηθητικού χαρτιού. Γεμίζεται μια κυψελίδα με το αποκτηθέν διάλυμα και μετρώνται οι απορροφήσεις στα μήκη κύματος 232, 262, 268, 270 και 274 nm χρησιμοποιώντας καθαρό διαλύτη. Οι καταγραφόμενες τιμές απόσβεσης πρέπει να βρίσκονται μέσα στην περιοχή 0,1-0,8. Εάν όχι, οι μετρήσεις πρέπει να επαναληφθούν, χρησιμοποιώντας, κατά περίπτωση, πυκνότερα ή αραιότερα διαλύματα.

Έκφραση της μέτρησης ΔΚ

Η φασματοφωτομετρική ανάλυση ελαιόλαδου σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο των κανονισμών της ΕΟΚ καθορίζει τον προσδιορισμό της ειδικής απόσβεσης σε διάλυμα ισοοκτανίου σε μήκη κύματος 232 και 268nm και τον προσδιορισμό ΔΚ, ο οποίος αποδίδεται ως:

$$\Delta K = K_m - (K_{m-4} + K_{m+4}) / 2$$

όπου K_m είναι η ειδική απόσβεση σε μήκος κύματος m , το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης γύρω από τα 268nm.

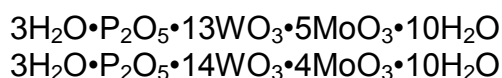
6.4 Χρωματομετρικός προσδιορισμός των ολικών φαινολικών στο ελαιόλαδο με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu.

Αντικείμενο της μεθόδου

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον ποσοτικό προσδιορισμό του συνόλου των φαινολικών ενώσεων που υπάρχουν στο ελαιόλαδο και διαλύονται σε διάλυμα μεθανόλης/νερού και την αντίδρασή τους με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu.

Αρχή της μεθόδου

Τα ολικά φαινολικά συστατικά προσδιορίζονται με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), με τη μέθοδο Folin-Ciocalteu και μέτρηση της απορρόφησης στα 725nm. Η μέθοδος βασίζεται στην αναγωγή (οξειδωση φαινολικών συστατικών δείγματος) διαλύματος φωσφορομολυβδενικού και φωσφοροβολφραμικού οξέος (Folin-Ciocalteu reagent) με τις ακόλουθες δομές:



σε φωσφομολυβδενικό / φωσφοροβολφραμικό-φαινολικό σύμπλοκο, μπλε χρώματος και σε αλκαλικό περιβάλλον.

Όργανα

- Φασματοφωτόμετρο ορατής δέσμης, ρυθμισμένο στα 725nm

- Πλαστικές κυψελίδες
- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων
- Κυκλοαναμίκτης (Vortex)
- Ογκομετρικές φιάλες
- Δοκιμαστικοί σωλήνες με πώμα και στατό
- Πιπέτες
- Σιφώνια του 1 και των 10 mL
- Φυγόκεντρος

Αντιδραστήρια

- Αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu
- Πρότυπα διαλύματα Γαλλικού οξέος
- Μεθανόλη και εξάνιο αναλυτικής καθαρότητας
- Υδατικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου
- Απεσταγμένο νερό
- Δείγματα ελαιόλαδου

Διαδικασία

Κατασκευή πρότυπης καμπύλης αναφοράς γαλλικού οξέος:

- Σε τέσσερις αριθμημένους δοκιμαστικούς σωλήνες προσθέτουμε από 1mL του γαλλικού οξέος (σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα γαλλικό οξύ διαφορετικής συγκέντρωσης), 5mL αντιδραστηρίου Folin και μετά από 5 min 1mL διαλύματος Na_2CO_3 . Τα διαλύματα αναδεύονται σε Vortex και αφήνονται στο σκοτάδι για 30 min.
- Παρασκευάζεται <<τυφλό>> διάλυμα το οποίο αποτελείται από 1mL απιονισμένο νερό, 5 mL αντιδραστήριο Folin και 1 mL διαλύματος Na_2CO_3 .
- Ορίζουμε το μήκος κύματος στο φασματοφωτόμετρο στα 725nm, μηδενίζουμε με το <<τυφλό>> μας διάλυμα και φωτομετρούμε τα 4 πρότυπα ξεκινώντας από το αραιότερο διάλυμα, και κατασκευάζουμε πρότυπη καμπύλη αναφοράς του Γαλλικού οξέος.

Απομόνωση πολυφαινολών από τα δείγματα ελαιόλαδου:

- Ζυγίζονται με ακρίβεια 4 δεκαδικών ψηφίων τα 12 δείγματα ελαιόλαδου του 1 g έκαστο.
- Στο δοκιμαστικό σωλήνα προστίθονται 0,666mL μίγματος μεθανόλης:νερού 80:20.
- Προστίθενται 1 mL εξάνιο.
- Το μίγμα ελαίου / διαλύτη αναδεύεται καλά σε Vortex και κατόπιν τοποθετείται στη φυγόκεντρο στις 4000 στροφές το λεπτό (rpm) και 15 min.
- Η οργανική ύλη παραλαμβάνεται με σιφώνιο.
- Τα στάδια 2-4 επαναλαμβάνονται άλλες δύο φορές με προσθήκη στο δοκιμαστικό σωλήνα με το έλαιο εκ νέου διαλύτη (μεθανόλη:νερό και εξάνιο) για ποσοτική παραλαβή. Έγιναν δηλαδή συνολικά 3 εκχυλίσεις.

- Κάθε φορά η οργανική ύλη συλλέγεται και προστίθεται στο σιφώνιο με την προηγούμενη.
- Η συγκεκριμένη διαδικασία λαμβάνει χώρα και για τα συνολικά 12 δείγματα που έχουν ληφθεί.
 - Η οργανική ύλη που συλλέχθηκε αφήνεται στο σκοτάδι για περίπου 24 ώρες.

Ποσοτικός προσδιορισμός των πολυφαινολών:

- Σε δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πώμα προστίθενται 5 mL απιονισμένο νερό, 1 mL του εκχυλίσματος, 5 mL του αντιδραστηρίου Folin και μετά από 3 min προστίθεται 1 mL διαλύματος Na_2CO_3 .
- Το μίγμα ανακινείται καλά σε Vortex και αφήνεται στο σκοτάδι για 1 ώρα.
- Παρασκευάζεται <<τυφλό>> διάλυμα το οποίο αποτελείται από 6 mL απιονισμένο νερό, 5 mL του αντιδραστηρίου Folin και 1 mL διαλύματος Na_2CO_3 (στη θέση του δείγματος βάλαμε απιονισμένο νερό).
- Στη συνέχεια, μηδενίζουμε το φασματοφωτόμετρο με το <<τυφλό>> διάλυμα και το προϊόν της αντίδρασης φωτομετρείται στα 725 nm.

Έκφραση αποτελεσμάτων

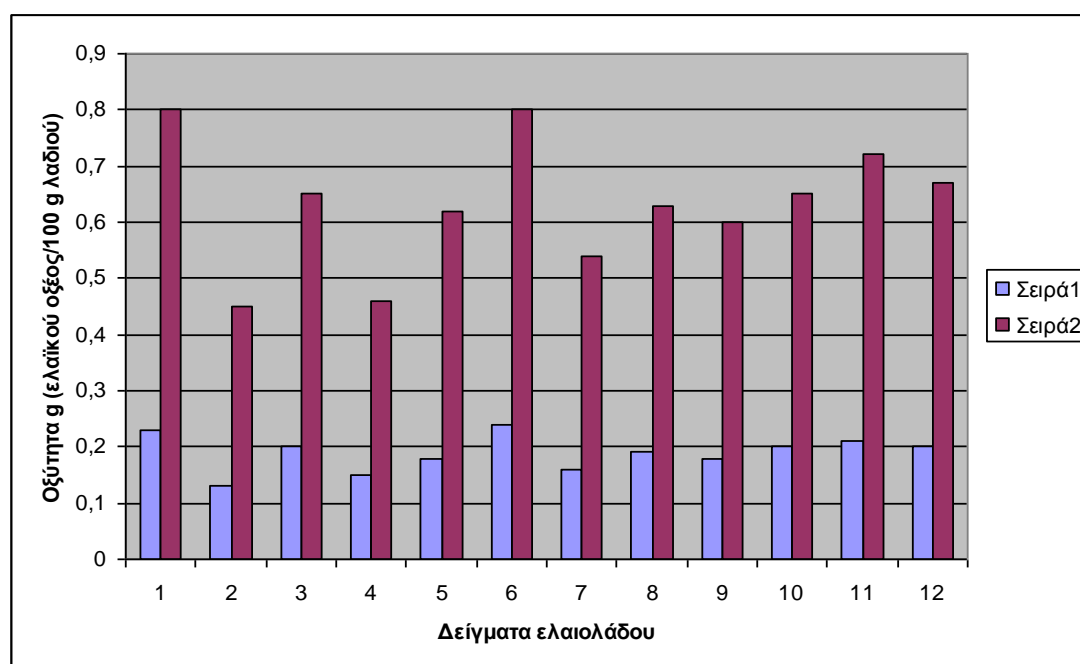
Η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών του δείγματος υπολογίζεται ως εξής:

- Χρησιμοποιώντας των πρότυπη καμπύλη του γαλλικού οξέος υπολογίζεται η συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών στο εκχύλισμα του ελαιόλαδου.
- Το τελικό αποτέλεσμα εκφράζεται σε mg γαλλικού οξέος / kg ελαιόλαδου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΠΟΙΟΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

7.1 Οξύτητα

Οι μεταβολές της οξύτητας κατά τη διάρκεια αποθήκευσης των δειγμάτων φαίνονται στο Σχήμα 7.1. όπου παρατηρούμε την αύξηση της οξύτητας έπειτα από έξι μήνες αποθήκευσης ελαιόλαδων σε σκοτεινό μέρος. Η τιμή της οξύτητας, ως δείκτης της συγκέντρωσης του ελαιόλαδου σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, εκτός από κριτήριο ποιοτικό είναι και κριτήριο εκτίμησης του βαθμού εξευγενισμού του ελαιόλαδου (Zhang et al., 2015). Η αύξηση της ελεύθερης οξύτητας πιθανώς οφείλεται στη δράση του λιπολυτικού ενζύμου λιπάση, που δρα λιπολυτικά στα τριγλυκερίδια με αποτέλεσμα την παραγωγή ελεύθερων λιπαρών οξέων τα οποία είναι υπεύθυνα για την ελεύθερη οξύτητα, καθώς και για την παραγωγή διγλυκεριδίων και μονογλυκεριδίων. Επίσης η ελεύθερη οξύτητα μπορεί να αυξηθεί λόγω της χημικής υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων κατά τη διάρκεια της θέρμανσης (Santos et al., 2013).



Σχήμα 7.1: Μεταβολές στην οξύτητα ελαιόλαδων τον πρώτο μήνα (Σειρά 1) κι έπειτα από έξι μήνες (Σειρά 2) αποθήκευσής τους.

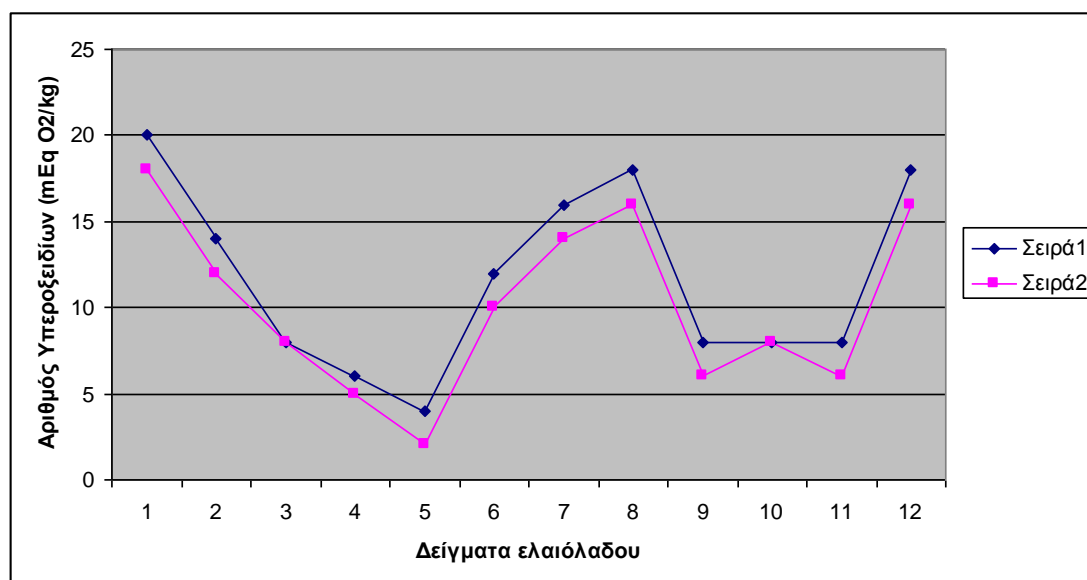
Στον παρακάτω πίνακα γίνεται αναλυτικά η παρουσίαση των αποτελεσμάτων της οξύτητας στα ελαιόλαδα που εξετάστηκαν τον πρώτο και τον έκτο μήνα.

Δείγματα ελαιόλαδου	Οξύτητα (%) 1 ^{ος} μήνας	Οξύτητα (%) 6 ^{ος} μήνας
1.	0,23	0,80
2.	0,13	0,45
3.	0,20	0,65
4.	0,15	0,46
5.	0,18	0,62
6.	0,24	0,80
7.	0,16	0,54
8.	0,19	0,63
9.	0,18	0,60
10.	0,20	0,65
11.	0,21	0,72
12.	0,20	0,67

Πίνακας 7.1: Αποτελέσματα της οξύτητας των δειγμάτων ελαιόλαδων εκφρασμένη επί τοις εκατό (%).

7.2 Αριθμός υπεροξειδίων

Ο αριθμός υπεροξειδίων φαίνεται από το σχήμα 7.2, όπου υπάρχει μία μικρή μείωση από τον πρώτο μήνα μέχρι τον έκτο. Επίσης διαπιστώνεται σε κάποια δείγματα ότι ο αριθμός υπεροξειδίων έμεινε αμετάβλητος. Αποτελεί μία παράμετρο που επηρεάζεται από τον χρόνο αποθήκευσης των ελαιόλαδων.



Σχήμα 7.2: Μεταβολές στον αριθμό υπεροξειδίων στα δείγματα ελαιόλαδου τον πρώτο μήνα (Σειρά 1) και τον έκτο (Σειρά 2).

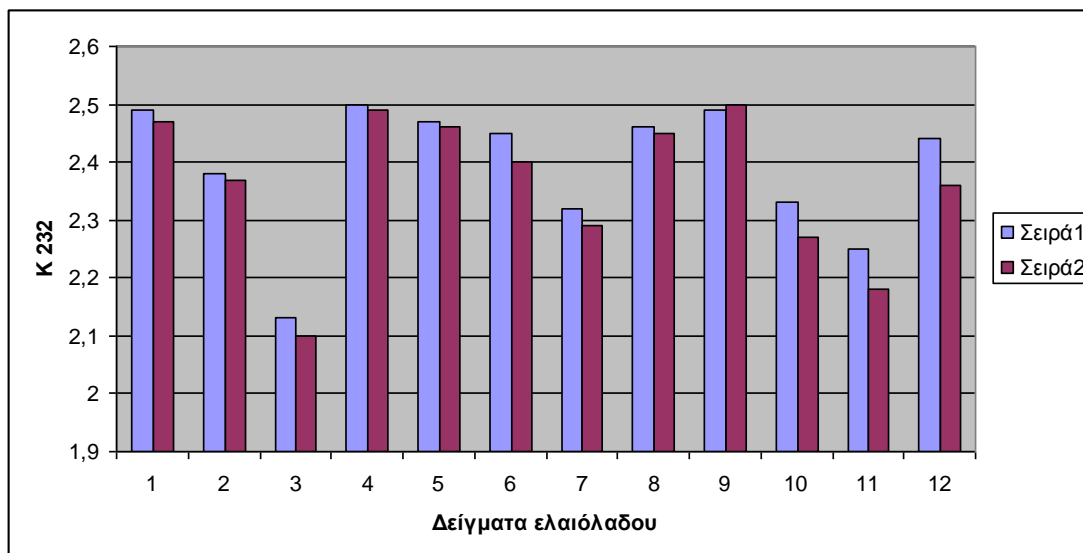
Αναλυτικά οι αριθμοί υπεροξειδίων εκφρασμένοι σε mEq O₂/kg παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Δείγματα ελαιόλαδου	Αρ. Υπεροξειδίων mEq O ₂ /kg 1 ^{ος} μήνας	Αρ. Υπεροξειδίων mEq O ₂ /kg 6 ^{ος} μήνας
1.	20	18
2.	14	12
3.	8	8
4.	6	5
5.	4	2
6.	12	10
7.	16	14
8.	18	16
9.	8	6
10.	8	8
11.	8	6
12.	18	16

Πίνακας 7.2: Αναλυτικά οι αριθμοί υπεροξειδίων του κάθε δείγματος ελαιόλαδου εκφρασμένοι σε mEq O₂/kg.

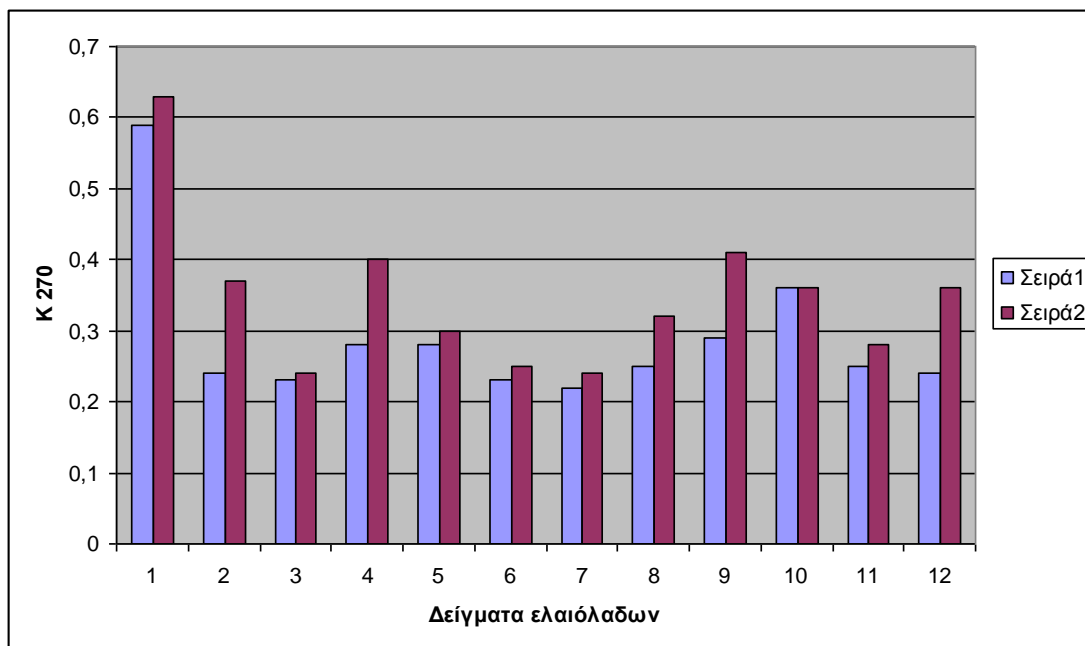
7.3 Συντελεστές απόσβεσης

Ο συντελεστής K232 παρέμεινε σχετικά αμετάβλητος και σε ορισμένα ελαιόλαδα εμφανίζεται ελάχιστα μειωμένος, χωρίς ωστόσο μετά από 6 μήνες αποθήκευσής τους να ξεπεράσει το 2,50 που είναι και το ανώτατο επιτρεπτό όριο για την κατανάλωση του, όπως παρατηρούμε και στο Σχήμα 7.3.



Σχήμα 7.3: Μεταβολές στον συντελεστή απόσβεσης K232 σε δείγματα ελαιόλαδου που αποθηκεύτηκαν και εξετάστηκαν τον πρώτο μήνα (Σειρά 1) και ύστερα από έξι μήνες (Σειρά 2).

Η τιμή του K270 διατηρήθηκε σχεδόν σταθερή παρουσιάζοντας σε κάποια ελαιόλαδα μία μικρή αύξηση κατά τη διάρκεια αποθήκευσης των ελαιόλαδων για την διάρκεια των έξι μηνών, όπως φαίνεται και στο σχήμα 7.4.

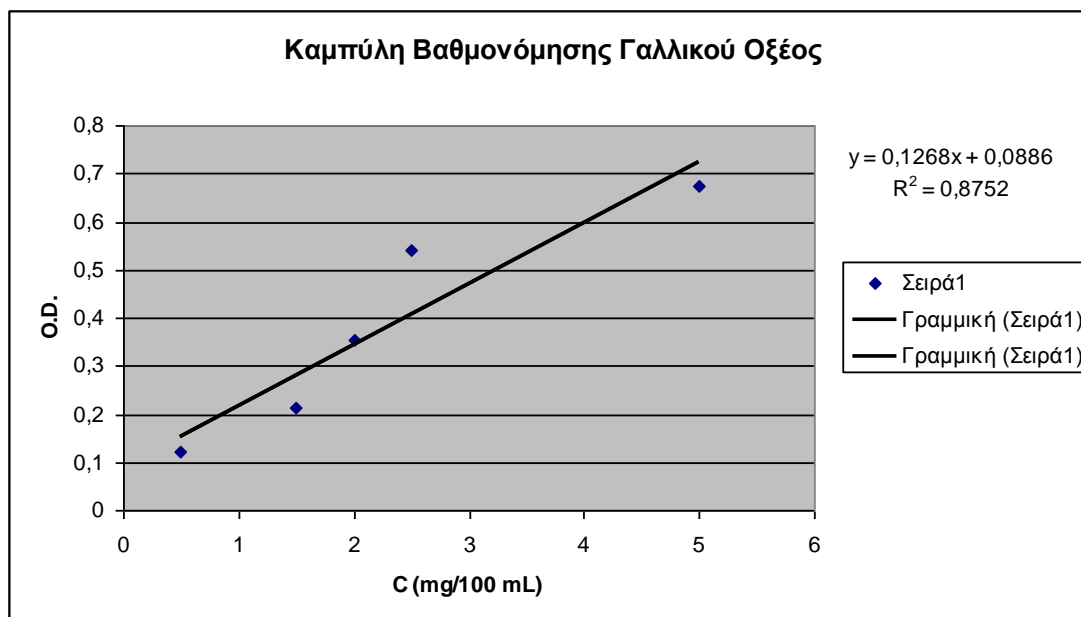


Σχήμα 7.4: Μεταβολές στον συντελεστή απόσβεσης K270 στα ελαιόλαδα τον πρώτο μήνα (Σειρά 1) και τον έκτο μήνα (Σειρά 2) αποθήκευσής τους.

7.4 Συγκέντρωση ολικών φαινολών

Η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων του ελαιόλαδου είναι η ενδεικτική της ποιότητάς του, για τον λόγο αυτό όπως είναι αναμενόμενο παρατηρείται η διαφορά ανάμεσα στις αρχικές συγκεντρώσεις των φαινολικών (Servili M., 2002). Στα δείγματα παρατηρήθηκε ελάχιστη μείωση των συγκεντρώσεων των ολικών φαινολικών τους, όπως φαίνεται και στο Σχήμα.

Οι μετρήσεις που λάβαμε από τα πρότυπα διαλύματα γαλλικού οξέος παρουσιάζονται στην καμπύλη αναφοράς που προκύπτει στο παρακάτω Γράφημα.



Γράφημα 1. Καμπύλη Βαθμονόμησης Γαλλικού Οξέος

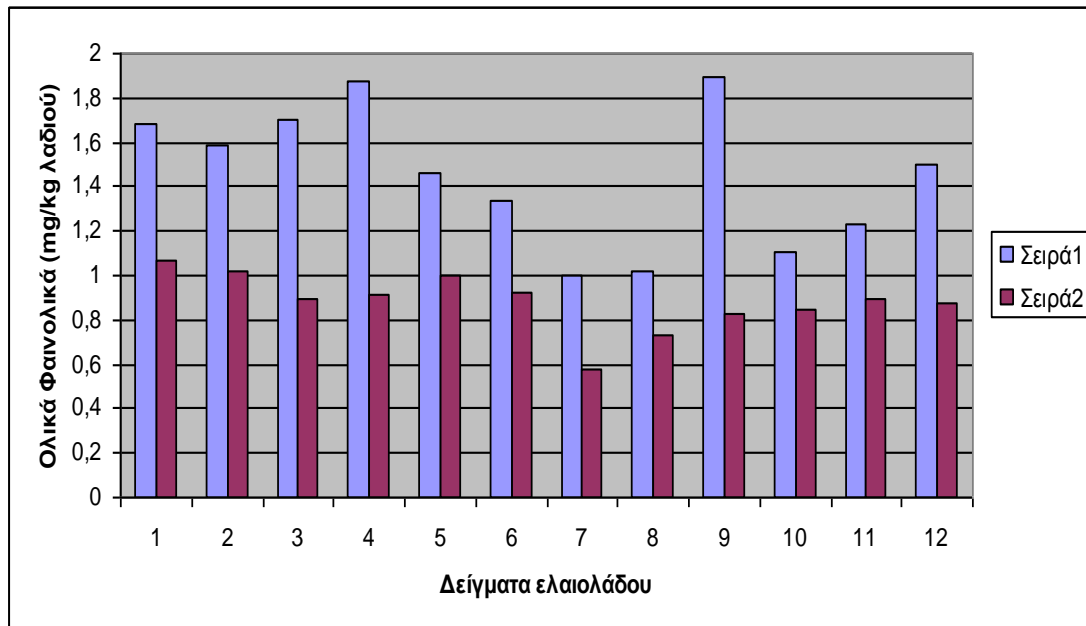
Η εξίσωση που προκύπτει είναι η $y=0,1268x + 0,0886$, όπου η y η Οπτική Απορρόφηση (O.D.) και η x η συγκέντρωση του οξέος σε mg/100 mL. Ο συντελεστής γραμμικότητας R^2 είναι ίσος με 0,8752.

Αντικαθιστώντας στην παραπάνω εξίσωση βαθμονόμησης τις τιμές απορρόφησης του κάθε δείγματος και λύνοντας ως προς x (συγκέντρωση), βρίσκουμε την συγκέντρωση των ολικών πολυφαινολών για κάθε δείγμα. Στη συνέχεια μετατρέπουμε τη συγκέντρωση των ολικών πολυφαινολών του κάθε ελαιόλαδου σε έκφραση mg Γαλλικού οξέος / kg ελαίου, με βάση τον τύπο $5 * C / K * w$, όπου C η συγκέντρωση των πολυφαινολών, K τα mL κλάσματος του διαλύματος και w το βάρος του δείγματος. Το αποτέλεσμα της μετατροπής για κάθε ελαιόλαδο παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Δείγματα ελαιόλαδου	Συγκέντρωση φαινολών (mg Γαλ. Οξέος/kg ελαίου) 1 ^{ος} μήνας	Συγκέντρωση φαινολών (mg Γαλ. Οξέος/kg ελαίου) 6 ^{ος} μήνας
1.	1,679	1,069
2.	1,588	1,019
3.	1,705	0,898
4.	1,873	0,910
5.	1,462	1,002
6.	1,339	0,923
7.	0,997	0,581

8.	1,023	0,735
9.	1,891	0,827
10.	1,104	0,848
11.	1,226	0,898
12.	1,501	0,877

Πίνακας Συγκέντρωση ολικών φαινολών στα δείγματα ελαιόλαδου τον πρώτο και έκτο μήνα εκφρασμένη σε mg Γαλλικού οξέος/kg ελαίου.



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων που έγιναν με αναλυτικές χημικές μεθόδους και επεξεργάστηκαν στα στατιστικά προγράμματα Microsoft Excel, μπορούν να συνοψισθούν στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Οι μεταβολές που μελετήθηκαν στα δείγματα του ελαιόλαδου παρουσιάζουν γραμμική αύξηση για τις περισσότερες παραμέτρους και για ορισμένες γραμμική μείωση.
- Οι μεταβολές στην οξύτητα παρουσιάζουν ελάχιστη αύξηση στις πειραματικές μετρήσεις.
- Ελαιόλαδα με οξύτητα μεγαλύτερη από 2,0% θεωρούνται βιομηχανικά και υποβάλλονται σε χημικές επεξεργασίες, δηλαδή ραφινάρονται για να εξουδετερωθεί η οξύτητα και να απομακρυνθούν οι δυσάρεστες οσμές.
- Ο αριθμός υπεροξειδίων μειώθηκε ελάχιστα έως και παρέμεινε αμετάβλητος.
- Όσο χαμηλότερος είναι ο αριθμός υπεροξειδίων τόσο καλύτερη είναι η ποιότητα. Για ένα άριστο και φρέσκο ελαιόλαδο ο αριθμός υπεροξειδίων δεν πρέπει να υπερβαίνει το 10.
- Τα υπεροξειδία όταν διασπαστούν προκαλούν τις σοβαρότερες οργανοληπτικές αλλοιώσεις στο ελαιόλαδο.
- Ο δείκτης K_{232} αποτελεί δείκτη αποθήκευσης του ελαιόλαδου υπό ακατάλληλες συνθήκες, στον οποίο παρατηρήθηκε μία μικρή μείωση, χωρίς να ξεπεράσει το 2,50 που είναι το ανώτατο επιτρεπτό όριο κατανάλωσής του.
- Ο δείκτης K_{270} εξαρτάται από το πόσο φρέσκο είναι το ελαιόλαδο και χρησιμοποιείται ως δείκτης νοθείας. Οι μεταβολές που παρατηρήθηκαν είναι η ελάχιστες αυξήσεις σε κάποια δείγματα ελαιόλαδου έως και η σταθερότητα.
- Ένα ελαιόλαδο με υψηλή περιεκτικότητα σε φαινόλες έχει υψηλό βαθμό προστασίας και άρα αντοχής στο χρόνο.
- Οι μεταβολές που παρατηρήθηκαν στις φαινόλες είναι ελάχιστες μειώσεις στα δείγματα ελαιόλαδων.
- Όλα σχεδόν τα λάδια που κυκλοφορούν στην παγκόσμια αγορά έχουν υποστεί απαραίτητα χημική επεξεργασία για να γίνουν κατάλληλα για κατανάλωση και να αποκτήσουν την εικόνα που χρειάζεται, πριν φθάσουν στα ράφια των καταστημάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Boskou D. et al., 2007, Olive oil Composition, In: Boskou D., Olive oil Chemistry and Technology, Second Edition, AOCS Press Champaign, Illinois. pp 41-72.

Boskou D. et al., 2007, Polar Phenolic Compounds, In: Boskou D., Olive oil Chemistry and Technology, Second Edition, AOCS Press Champaign, Illinois. pp. 73-92.

Boskou D., 2007, Characteristics of the Olive Tree and Olive Fruit, In: Boskou D., Olive oil Chemistry and Technology, Second Edition, AOCS Press Champaign Illinois. pp 13-17.

Barjol J-L, 2003. Introduction, In: Aparicio R. and Harwood J., Handbook of Olive oil, Second Edition, Springer New York. Heidelberg Dordrecht London. pp 1-15.

Casale M. et al. Charecterisation of PDO olive oil Chianti Classico by non-selective (UV-visible, NIR and MIR spectroscopy) and selective (fatty acid composition) analytical techniques, Elsevier Analytica Chimica Acta, Volume 712. pp. 56-63.

Chatzilazarou A., Zoidis E. & Tsaknis J., 2005. Physicochemical Changes of Olive Oil and Selected Vegetables Oils During Frying. Journal of Food Lipids, 13 (2006). pp. 27-35.

Chichelli A. & Pertesana G.P., 2004. High-performance liquid chromatographic analysis of chlorophylls, pheophytins and carotenoids in virgin olive oils: Chemometric approach to variety classification Journal of Chromatography A., 1046 (1-2). pp 141-146.

Crea R., HIDROX, Proprietary hydroxytyrosol, Greagri. Inc., Hayward, USA. www.creagri.com/hidroX/5, accessed 1/10/2005.

Gooch. Ten plus one things you may not know about olive. Epikouria Magazine, 2005, Fall-Spring 2005.

Lerma-Garcia, M.J., 2012, Introduction, In: Lerma Garcia M.J., Characterization and Authentication of Olive and Other Vegetable Oils New Analytical Methods, Springer Heidelberg New York Dordrecht London. pp 1-38.

Ninfali P., Alnigi G., Bacchiocca M. & Magnani, M. Antioxidant capacity of extra virgin olive oils. Journal of American oil Chemists Society, 2001, 78, 243-247.

Ramírez-Tortosa M.C., Granados S. & Quiles J.L., 2006, Chemical Composition, Types & Characteristics of Olive oil, In: Quiles J.L., Ramírez-

Tortosa M.C. & Yaqoop P., Olive oil and Health, CAB International 2006, pp. 45-62.

Rahele G., et al., Valuable Nutrients and Fuctional Bioactives in Different Parts of Olive (*Olea europea L.*) – A Review. *Int: J. Mol Sci.* 2012, 13, pp. 3291-3340.

Santos C.S.P. et al., 2013. Effect of cooking on olive oil quality attributes. *Food Research International* 54 (2), pp. 2016-2024. Available at: <http://linkinhub.elsevier.com/retrieve/pii/S0963996913002421>.

Servili M. et al., 2009, Phenolic compounds in olive oil: antioxidant, health and organoleptic activities according to their chemical structure. *Inflammopharmacology*, 17 (2), pp. 76-84. Available at: <http://www.ncbi.nlm.gov/pubmed/19234678>.

Servili M., Montedoro G., 2002, Contribution of phenolic compounds to virgin olive oil quality. *European journal of Lipid Science and Technology*, 104, pp. 602-613.

Sahin S., Samnu, S.G., 2006, Electromagnetic Properties, In: Sahin S., Samnu S.G., *Physical Properties of Food's* Heldman D.R., ed., 2006, Springer Science & Business Media, LLC, pp. 157-173.

Tripoli E. et al., 2005. The phenolic compounds of olive oil: structure, biological activity and beneficial effects on human health. *Nutrition research reviews*, 18 (1), pp.98-112. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19079898>.

Zhang W. et al., 2015. A unique quantitative method of acid value of edible oils and studying the impact of heating on edible oils by UV-Vis spectrometry. *Food Chemistry*, 185, pp. 326-332.

Βίγλας Π., 2007. Το ελαιόλαδο. Μια εκπαιδευτική προσέγγιση Υπουργείο Εθνικής Παιδείας και Θρησκευμάτων. Κέντρο Περιβαλλοντικής Εκπαίδευσης Μακρυνίτσας Πηλίου Εκδοτική Παραγωγή Επτάλοφος.

Γενική Γραμματεία Εμπορίου/Γ.Γ.Ε., 2006. Βασικές έννοιες. Ποιοτικές κατηγορίες ελαιόλαδου. <http://www.gge.gr/up/files/elaiolemporonpdf>

Επίσημη εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, Παράρτημα II, 022.001, σελ. 29-30, 2008.

Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, Παράρτημα III, 022-001, σελ. 31-32, 2008.

ΕΦΕΤ, 2012. Κανόνες

ΕΦΕΤ, 2015. «Κανόνες εμπορίας και επισήμανσης ελαιόλαδου».

Ζιώβα Σ., 2008. Δημιουργία και διαχείριση συστήματος HACCP ελαιόλαδου. Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Τμήμα Επιστήμης Διαιτολογίας - Διατροφής.

Καπετανάκης Ε., 2007. Παραδοτέο Έργο του Καν. 2080/2005 της ΕΑΣ Ρεθύμνου. «Δράσης Δημιουργία και διαχείριση συστήματος ιχνηλασιμότητας των προϊόντων από τον ελαιοκαλλιεργητή έως την συσκευασία-σήμανση». Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης.

Κυριτσάκης Α., 2007. Ελαιόλαδο Συμβατικό και Βιολογικό Βρώσιμη Ελιά-Πάστα ελιάς.

Κώδικας Τροφίμων και Ποτών, 1995. ΦΕΚ 661/Β/26.7.95. Απόφαση ΑΧΣ 172/95. Άρθρο 71: Ελαιόλαδο-Τροποποίηση του άρθρου, 71, 72 και 76 του Κώδικα Τροφίμων.