



ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Εφαρμογές Φασματοσκοπίας Υπερύθρου στον έλεγχο του Ελαιολάδου



ΚΟΡΑΤΖΟΠΟΥΛΟΣ ΔΗΜΟΣΘΕΝΗΣ

A.M. 2010264

Υπεύθυνος Καθηγητής: **ΚΑΠΟΛΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ**

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: Ελαιόλαδο	9
1.1 Ιστορική Αναδρομή της Ελιάς	9
1.1.1 Προέλευση του ελαιοδέντρου	9
1.1.2 Παράδοση και ελαιόλαδο	11
1.2 Κατηγορίες Ελαιολάδου	12
1.2.1 Παρθένο ελαιόλαδο	12
1.2.2 Ραφιναρισμένο (εξευγενισμένο) ελαιόλαδο	14
1.2.3 Παρθένο Vs Ραφιναρισμένο ελαιόλαδο	14
1.2.4 Πυρηνέλαιο	15
1.2.5 Βιολογικό ελαιόλαδο.....	16
1.3 Ποικιλίες Ελιάς.....	17
1.3.1 Κονσερβοελιά	17
1.3.2 Καλαμών	18
1.3.3 Χαλκιδικής.....	18
1.3.4 Θρουμποελιά	18
1.4 Περιγραφή Ελαιοκάρπου	19
1.4.1 Ανάπτυξη και ωρίμανση.....	20
1.4.2 Συστατικά.....	21
1.5 Σχηματισμός Ελαιολάδου	23
1.6 Χημική Σύσταση Ελαιολάδου.....	25
1.6.1 Κατηγορίες των συστατικών του ελαιολάδου	25
1.6.2 Τα λιπίδια και ο ρόλος τους.....	25
1.6.3 Σύνθεση του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα	26
1.6.4 Κυριότερα ασαπωνοποίητα συστατικά του ελαιολάδου	27
1.6.5 Συστατικά του σαπωνοποιητού μέρους του ελαιολάδου	27
1.6.6 Χημικές επεξεργασίες που δέχεται το ελαιόλαδο.....	27
1.7 Κριτήρια Ταξινόμησης Ελαιολάδου.....	30
1.8 Τυποποίηση και Συσκευασία Ελαιολάδου	31

1.9	Ποιότητα Ελαιολάδου	32
1.9.1	Αξιολόγηση της ποιότητας.....	32
1.9.2	Οργανοληπτική δοκιμή ελαιολάδου	35
1.9.3	Παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα	37
1.9.4	Εντομολογικές και μυκητολογικές προσβολές	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: Φασματοσκοπία		41
2.1	Εφαρμογές Φασματοσκοπίας σε Τρόφιμα	41
2.2	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία	45
2.2.1	Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier	47
2.2.2	Φασματοσκοπία Αποσβενύμενης Ολικής Ανακλαστικότητας	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: Φασματοσκοπία IR στο ελαιόλαδο.....		55
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....		65
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		67

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Χωράφι με ελαιόδεντρα.....	9
Εικόνα 2: Βιολογική παγίδα δάκου.....	16
Εικόνα 3: (Α) Πράσινες, (Β) Μαύρες, (Γ) Ξανθές κονσερβοελιές.....	18
Εικόνα 4: (Α) Καλαμών, (Β) Χαλκιδικής, (Γ) Θρουμποελιά.....	18
Εικόνα 5: Τομή καρπού ελιάς.....	19
Εικόνα 6: Επιτρεπτές μοριακές δονήσεις.....	47
Εικόνα 7: Σχηματική απεικόνιση συστήματος FTIR.....	49
Εικόνα 8: Τρόπος εξαγωγής φασμάτων FTIR.....	50
Εικόνα 9: Ενδεικτική τομή διάταξης ATR.....	51
Εικόνα 10: Πρόσπτωση ακτινοβολίας και δημιουργία αποσβενύμενου κύματος.....	52
Εικόνα 11: Τυπικό φάσμα FTIR εκχυλιζόμενου ελαιολάδου.....	56
Εικόνα 12: Φάσματα FTIR/ATR για παρθένα ελαιόλαδα με διαφορετική περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα.....	57
Εικόνα 13: Φάσματα NIR και MIR για έξτρα παρθένο ελαιόλαδο.....	59
Εικόνα 14: Φάσμα NIR νοθευμένου ελαιολάδου με άγνωστο έλαιο.....	61
Εικόνα 15: Φάσματα FTIR ελαιολάδου και ηλιελαίου.....	62
Εικόνα 16: Καμπύλη βαθμονόμησης - Γραμμική συσχέτιση απορρόφησης έναντι ποσοστό ηλιελαίου (%) μέσα σε ελαιόλαδο.....	63

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το ελαιόλαδο, στην Ελλάδα, αποτελεί ένα παραδοσιακό αγροτικό προϊόν καθώς επίσης και ένα από τα βασικά προϊόντα της διατροφής των Ελλήνων. Λογικό αποτέλεσμα είναι η ζήτησή του να εξαρτάται άμεσα από την εξέλιξη του πληθυσμού μέσα στα χρόνια. Η προβολή της πολλαπλής ωφελιμότητας του ελαιολάδου, μέσω της διαφήμισης και της παρουσίασης τεκμηριωμένων ερευνών και εκθέσεων επιστημόνων διεθνούς κύρους, τα τελευταία χρόνια, έχει επηρεάσει σημαντικά τις διατροφικές συνήθειες και προτιμήσεις των καταναλωτών και κατά συνέπεια έχει συμβάλλει στον καθορισμό των ποσοστών αύξησης της κατανάλωσης του ελαιολάδου.

Η ανάλυση του ελαιολάδου είναι ιδιαίτερα σημαντική, αφού βάσει αυτής χαρακτηρίζεται ποιοτικά το ελαιόλαδο. Στην παρούσα διπλωματική αναφέρονται οι τεχνικές της φασματοσκοπίας υπερύθρου που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της οξύτητας, για την ταξινόμηση των ελαιολάδων με βάση τον τόπο παραγωγής τους και για την ανίχνευση της νοθείας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: Ελαιόλαδο

1.1 Ιστορική Αναδρομή της Ελιάς

1.1.1 Προέλευση του ελαιόδέντρου

Τα ελαιόδεντρα είναι από τα αρχαιότερα καλλιεργούμενα δέντρα στον κόσμο. Μέχρι σήμερα δεν έχει προσδιορίσει με ακρίβεια το αρχικό είδος από το οποίο προήλθε το δέντρο της ελιάς όπως είναι σήμερα γνωστό.



Εικόνα 1: Χωράφι με ελαιόδεντρα [Νομικός 2013].

Υποστηρίζεται ότι προέρχεται από το *Oleaster* που συναντάται και σήμερα σε άγρια κατάσταση σε Βόρεια Αφρική, στην Πορτογαλία, στην Γαλλία, στην Ιταλία και κοντά στη Μαύρη και Κασπία Θάλασσα. Η σύμφωνα με άλλη γνώμη από το *Olea chrysoptylla*, το οποίο κάλυπτε παλαιότερα μεγάλες εκτάσεις της Τροπικής Αφρικής, συμπεριλαμβανόμενης της Αβησσυνίας, της Κέννυας, της Ουγκάντας και άλλων χωρών. Τα είδη αυτά της άγριας ελιάς προήλθαν, το πιο πιθανό από την ίδια περιοχή και από κάποιο είδος που κάλυπτε μεγάλες εκτάσεις της Σαχάρας πριν από την εποχή των παγετώνων και το οποίο έχει εξαφανίσει. Οι παγετώνες πιθανώς μείωσαν τον αρχικό πληθυσμό της ελιάς και μόνο φυτά με ικανότητα επιβίωσης σε $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ επέζησαν. Θερμοκρασίες $< -12\text{ }^{\circ}\text{C}$ περιορίζουν τη φυσική κατανομή των ειδών της ελιάς.

Χωρίς αμφιβολία, η ιστορία της ελιάς αρχίζει πριν να ανακαλυφθεί η γραφή. Το ερώτημα όμως είναι πού, πότε και από ποιον καλλιεργήθηκε αρχικά η ελιά. Ο De Candolle στη μελέτη του "Origine des plantes cultivees", καθώς και άλλοι ιστορικοί συγγραφείς, θεωρούν σαν πιθανό τόπο προέλευσης της ελιάς τις περιοχές της Συρίας και της Μικράς Ασίας, των οποίων οι βουνοπλαγιές είναι κατάφυτες από αγριελιές. Το στοιχείο όμως αυτό δεν θεωρείται καθοριστικό, γιατί αγριελιές συναντώνται σήμερα διάσπαρτες σε όλη τη λεκάνη της Μεσογείου, στα βόρεια παράλια της Αφρικής, στην Ισπανία, στην Ελλάδα και κυρίως στην Τουρκία.

Άλλοι πιστεύουν ότι η ελιά προέρχεται από την Αφρική (Αβησσυνία-Αίγυπτος). Στην περιοχή αυτή καλλιεργήθηκε η ελιά συστηματικά από τους Σημιτικούς λαούς και διαδόθηκε στην Κύπρο και στα βόρεια παράλια της Αφρικής (Μαρόκο, Αλγερία, Τυνησί), από τους Φοίνικες που παρουσίασαν σημαντική ακμή στην Καρχήδονα. Ο ιστορικός Θεόφραστος αναφέρει ότι η ελιά φύτευε στην Κυηναϊκή χερσόνησο, στη Νότια Ιταλία, στη Συρία και Αραβία (προς τη μεριά της θάλασσας), στην Αίγυπτο και αλλού.

Πηγές από την Αιγυπτιακή βιβλιογραφία μαρτυρούν ότι στην Αίγυπτο καλλιεργούνταν η ελιά, πριν από πολλά χρόνια. Γύρω όμως στο 2.000 π.Χ. οι ελαιώνες εξαφανίστηκαν είτε γιατί καταστράφηκαν από άγνωστη αιτία, ή το ενδιαφέρον του τότε πληθυσμού στράφηκε σε άλλη πηγή παραγωγής. Στην συνέχεια πιστεύεται ότι σημειώθηκε μετακίνηση των ανθρώπων προς τα νότια παράλια της Κρήτης όπου και πιθανότερα μεταφέρθηκε η ελιά.

Ορισμένοι υποστηρίζουν ότι η ελιά από τη Β. Σύρια διαδόθηκε στα Ελληνικά νησιά και στην ηπειρωτική Ελλάδα από τους Φωκαείς και το 600 π.Χ. στην Ιταλία, στη Σικέλια, και στη Σαρδηνία και μετά στις υπόλοιπες Μεσογειακές χώρες. Η ελιά έφθασε στην Ισπανία δια μέσου δύο δρόμων του Ελληνορωμαϊκού και του Σηματικού (Αραβες). Αυτό αποδεικνύεται από το γεγονός ότι ορισμένες Ισπανικές ποικιλίες ελιάς έχουν ονομασίες Λατινικές ενώ άλλες Αραβικές.

Στους Εβραίους η ελιά ήταν γνωστή πολύ πριν από την εποχή του Κέκροπα (1.500 π.Χ.), αφού ανάμεσα στα αγαθά της γης του Χαναάν, που τους είχαν υποσχεθεί, ήταν και οι καρποί του δέντρου της ελιάς. Αίγυπτιοι και Αβραίοι, Φοίνικες και Ελληνες φύτευαν τις ελιές με αυστήρες και προκαθορισμένες αρχές και φρόντιζαν για την παραπέρα εξαπλώσή τους. Οι Ρωμαίοι μάλιστα θεωρούσαν βάρβαρους όλους εκείνους οι οποίοι χρησιμοποιούσαν ζωικά λίπη αντί για ελαιόλαδο, για τη διατροφή τους.

Το λάδι της ελιάς εκτός του ότι ήταν πάντα μία από τις βασικές τροφές όλων των Μεσογειακών λαών, υπήρξε και εμπορεύσιμο προϊόν, ακόμη από τα παλιά χρόνια. Η πρώτη πληροφορία σχετικά με το εμπόριο του ελαιολάδου αναφέρεται το 2.500 π.Χ., στον εμπορικό κώδικα της εποχής εκείνης.

Ανεξάρτητα από την προέλευση και τον τρόπο διάδοσης της ελιάς, είναι γεγονός ότι η καλλιέργεια της εξαπλώθηκε σε μεγάλη έκταση στην Ευρωπαϊκή ήπειρο και αυτός ίσως είναι ο λόγος της γνωστής ονομασίας «Ευρωπαϊκή ελιά» (*Olea europaea*). Ειδικότερα για τη λεκάνη της Μεσογείου, η ελιά αποτελεί τη βασικότερη καλλιέργεια από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα. Σύμφωνα μάλιστα με στοιχεία του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου (ΔΣΕ), το 98% περίπου των ελαιόδεντρων φυτεύονται σήμερα στη λεκάνη της Μεσογείου.

1.1.2 Παράδοση και ελαιόλαδο

Σύμφωνα με τη μυθολογική παράδοση η Ελαΐς, κόρη του Ανίου και της Δωρίππης, ήταν προστάτιδα του ελαιολάδου. Οι αδελφές της ήταν η Οινώ, που προστάτευε την άμπελο και η Σπερμώ, που προστάτευε το σιτάρι. Ελαιόλαδο, κρασί και σιτάρι, τα τρία πολύτιμα προϊόντα της ελληνικής γης.

Ο καρπός της ελιάς αποτελεί βασικό στοιχείο του μεσογειακού πολιτισμού από την αρχαιότητα. Έρευνες και ευρήματα (πιθάκια, καταγραφές σε πινακίδες, απομεινάρια ελαιοτριβείων) μαρτυρούν ότι η παραγωγή ελαιολάδου κατείχε εξέχουσα θέση στην κοινωνία και οικονομία των Μινωιτών και Μυκηναίων. Ήδη από τα μινωικά χρόνια γινόταν επεξεργασία του καρπού της ελιάς και παραγόταν ελαιόλαδο που αποθηκευόταν σε πήλινους πίθους και αμφορείς και συχνά εξάγονταν στα νησιά του Αιγαίου και την κεντρική Ελλάδα.

Πέρα όμως από τα οικονομικά οφέλη, το δέντρο της ελιάς λατρευόταν ως ιερό και το ελαιόλαδο εκτός από προσφορά στους θεούς και στους νεκρούς χρησίμευε ακόμα στην παραγωγή αρωμάτων, στην ιατρική και στην καθημερινή ζωή ως προϊόν βασικό για τη διατροφή, το φωτισμό και τη θέρμανση. Το ελαιόλαδο καλύπτει το 17-35% του βάρους της νωπής σάρκας της ελιάς και επηρεάζει με την παρουσία του την συνεκτικότητά της.

1.2 Κατηγορίες Ελαιολάδου

Το Διεθνές Συμβούλιο ελαιολάδου και η Ευρωπαϊκή Ένωση, με αποφάσεις στις οποίες βασίζονται ορισμένα κριτήρια και χαρακτηριστικά, κατατάσσουν το ελαιόλαδο σε διάφορες κατηγορίες, οι οποίες είναι:

1. Ελαιόλαδο
2. Παρθένο ελαιόλαδο
3. Ραφιναρισμένο ελαιόλαδο
4. Γνήσιο ελαιόλαδο
5. Πυρηνέλαιο

Πίνακας 1: Κατηγορίες ελαιολάδου σύμφωνα με το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου.

Ελαιόλαδο:	Λάδι που παραλαμβάνεται αποκλειστικά και μόνο από τον καρπό της ελιάς.
Παρθένο ελαιόλαδο:	Ελαιόλαδο που παραλαμβάνεται από τον καρπό της ελιάς με μηχανικά ή φυσικά μέσα και κατά την παραλαβή του δεν προκαλούνται αλλοιώσεις στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του
Ραφιναρισμένο ελαιόλαδο:	Ελαιόλαδο που παραλαμβάνεται από παρθένο ελαιόλαδο με ραφινάρισμα που δεν προκαλεί αλλαγές στην αρχική δομή των γλυκεριδίων.
Γνήσιο ελαιόλαδο:	Μείγμα παρθένου ελαιολάδου κατάλληλου για κατανάλωση και ραφιναρισμένου ελαιολάδου.
Πυρηνέλαιο :	Λάδι που παραλαμβάνεται από τον ελαιοπυρήνα με διαλύτη.

1.2.1 Παρθένο ελαιόλαδο

Έλαιο που λαμβάνεται 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 και της διήθησης, εξαιρουμένων των ελαίων που έχουν ληφθεί μετά από επεξεργασία με διαλύτη ή με μεθόδους επανεστεροποίησης και κάθε μίγματος με έλαια άλλης φύσης. Η θερμοκρασία που αναπτύσσεται κατά τη διαδικασία παραλαβής του (όχι παραπάνω από 33 °C) δεν υποβαθμίζει την ποιότητα του. Καταναλώνεται δε από τις περισσότερες ελαιοπαραγωγικές περιοχές της Ελλάδας. Τα έλαια αυτά κατατάσσονται στις ακόλουθες κατηγορίες και λαμβάνουν τις ακόλουθες ονομασίες:

α) **Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο:** είναι παρθένο ελαιόλαδο, δηλαδή ελαιόλαδο που έχει παραχθεί μόνο με φυσικές και μηχανικές διαδικασίες, με τέλειο άρωμα και γεύση, με ελεύθερη οξύτητα μικρότερη από 0,8% και με άλλα χαρακτηριστικά σύμφωνα με αυτά που προβλέπονται στον Κανονισμό 2568/91 της κοινότητας. Παρθένο ελαιόλαδο του οποίου ο βαθμός οργανοληπτικής αξιολόγησης είναι ίσος ή ανώτερος του 6,5 του οποίου η ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, είναι κατά μέγιστο 0,8 g ανά 100 g και του οποίου τα λοιπά χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα προς τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή.

Το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο συγκεντρώνει τα περισσότερα πλεονεκτήματα σε σύγκριση με όλες τις άλλες λιπαρές ουσίες που καταναλώνει ο άνθρωπος. Συγκεκριμένα:

- Θεραπεύει τις γαστρεντερικές και ηπατικές παθήσεις
- Εμποδίζει την ανάπτυξη χολολιθιάσεων
- Ανακουφίζει τα διαβητικά άτομα
- Προστατεύει το δέρμα από την ηλιακή ακτινοβολία
- Ασκεί ευεργετική επίδραση στην ανάπτυξη του ανθρώπινου σκελετού
- Παρατείνει τη νεανικότητα του οργανισμού
- Εμποδίζει την εμφάνιση καρδιαγγειακών παθήσεων και διαφόρων μορφών καρκίνου.

β) **Παρθένο ελαιόλαδο:** είναι ελαιόλαδο που έχει παραχθεί μόνο με φυσικές και μηχανικές διαδικασίες, με καλά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, με ελεύθερη οξύτητα μικρότερη από το 2,0% και με άλλα χαρακτηριστικά σύμφωνα με αυτά που προβλέπονται στον Κανονισμό 2568/91 της ευρωπαϊκής κοινότητας.

γ) **Ελαιόλαδο:** είναι το μείγμα εξευγενισμένου ελαιολάδου και βρώσιμου παρθένου ελαιολάδου με οξύτητα όχι μεγαλύτερη από 1,5%. Το εξευγενισμένο ελαιόλαδο παραλαμβάνεται με εξευγενισμό (εξουδετέρωση, απόσπηση, αποχρωματισμό) του μειονεκτικού παρθένου ελαιολάδου.

δ) **Κοινό παρθένο ελαιόλαδο:** Είναι το παρθένο ελαιόλαδο που έχει οξύτητα μέχρι 3,3 βαθμούς (3,3 g/100 g) και ο βαθμός οργανοληπτικής αξιολόγησης είναι κατώτερος του 3,5.

ε) **LAMPANTE ελαιόλαδο:** Πρόκειται για παρθένο ελαιόλαδο του οποίου η ελεύθερη οξύτητα, εκφραζόμενη σε ελαϊκό οξύ, είναι μεγαλύτερη από

2% και του οποίου τα λοιπά χαρακτηριστικά είναι σύμφωνα προς τα προβλεπόμενα για την κατηγορία αυτή.

1.2.2 Ραφιναρισμένο (εξευγενισμένο) ελαιόλαδο

Το «ραφιναρισμένο ελαιόλαδο» (refined olive oil) προέρχεται από «βιομηχανικό παρθένο» (δηλαδή από παρθένο ελαιόλαδο με αρκετά μεγάλη οξύτητα, άσχημη γεύση, οσμή ή χρώμα) το οποίο έχει βελτιωθεί με διάφορες χημικοφυσικές επεξεργασίες. Οι επεξεργασίες αυτές, που αποκαλούνται εξωραϊσμός, εξευγενισμός ή ραφινάρισμα από το αγγλικό refining, είναι διάφορες ανάλογα με τη βελτίωση που επιδιώκεται.

Με τις διεργασίες του ραφινάρισματος εκτός από την αφαίρεση της υψηλής οξύτητας και των ανεπιθύμητων οσμών, γεύσεων ή χρωμάτων, είναι αναπόφευκτη και η παράλληλη αφαίρεση ή αλλοίωση άλλων επιθυμητών και ωφέλιμων μικροσυστατικών (στερολών, τοκοφερολών, βιταμινών κ.λπ.) που σήμερα θεωρούνται υψηλής σημασίας για τον ευεργετικό ρόλο που ασκεί το ελαιόλαδο στην υγεία. Το «ραφιναρισμένο ελαιόλαδο» έχει πολύ χαμηλή οξύτητα και διαυγές ανοικτό κίτρινο χρώμα. Βέβαια δεν έχει το χαρακτηριστικό άρωμα και τη γεύση του παρθένου ελαιολάδου, είναι πολύ ρευστότερο από αυτό και για αυτό πωλείται φθηνότερα. Στην Ελλάδα καταναλώνεται ως έχει κυρίως στη ζαχαροπλαστική ενώ σε άλλες χώρες, όπως στην Ισπανία όπου παράγεται σε μεγάλες ποσότητες, καταναλώνεται γενικά σαν βρώσιμο και μάλιστα πωλείται στις ίδιες περίπου τιμές με το παρθένο [Μιχελάκης 1998].

Στην Ελλάδα η παραγωγή ραφιναρισμένων ελαίων είναι περιορισμένη σε αντίθεση με άλλες ελαιοπαραγωγικές χώρες, όπου αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής, καθώς ο ελληνικός ελαιώνας δίνει στο μεγαλύτερο μέρος του εξαιρετικής ποιότητας έλαια, που μπορούν να καταναλωθούν χωρίς καμία επεξεργασία.

1.2.3 Παρθένο Vs Ραφιναρισμένο ελαιόλαδο

Ουσιαστικά, η διαφορά έγκειται στο διαφορετικό τρόπο παραγωγής. Το παρθένο ελαιόλαδο παράγεται μόνο με τη χρήση φυσικών μέσων (συμπίεση ή φυγοκέντρηση) για την εξαγωγή του ελαιολάδου από τον καρπό της ελιάς. Είναι δηλαδή σαν να συμπιέζουμε τα πορτοκάλια για να πάρουμε φρέσκο χυμό. Γι' αυτό και το παρθένο ελαιόλαδο χαρακτηρίζεται και ως φρουτοχυμός. Σε αυτόν το φρουτοχυμό βρίσκουμε όλες τις θρεπτικές ουσίες που αναζητούμε στο ελαιόλαδο, και επίσης έχει τα γευσιολογικά χαρακτηριστικά που το κάνουν ευχάριστο στην κατανάλωση.

Πολύς είναι ο κόσμος που έχει την εσφαλμένη εντύπωση ότι το ραφίναρισμένο ελαιόλαδο είναι ανώτερο από το παρθένο ελαιόλαδο. Για την ακρίβεια, το ραφίναρισμένο ελαιόλαδο είναι πολύ πιο χαμηλής ποιότητας από το παρθένο ελαιόλαδο. Μάλιστα, όλες οι ιατρικές μελέτες που απέδειξαν την τεράστια διατροφική αξία του ελαιολάδου έγιναν με παρθένο ελαιόλαδο (και κυρίως με εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο) και όχι με ραφίναρισμένο. Αντίθετα, το ραφίναρισμένο ελαιόλαδο προέρχεται από ελαιόλαδα τα οποία για κάποιο λόγο έγιναν ακατάλληλα για βρώση, είτε λόγω του ότι οι ελιές ήταν χαλασμένες, ή επειδή ήταν φυλαγμένο σε αποθήκες πολύ ζεστές. Σε πολύ γενικές γραμμές, η διαδικασία του ραφίναρίσματος αποτελείται από τρία στάδια: την εξουδετέρωση, τον αποχρωματισμό και την απόσμηση.

I. Εξουδετέρωση

Κατά την εξουδετέρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων, προστίθεται στο ελαιόλαδο μια σημαντική ποσότητα καυστικού νατρίου το οποίο ανακατεύεται με το ελαιόλαδο.

II. Αποχρωματισμός

Ο αποχρωματισμός γίνεται με την προσθήκη στο ελαιόλαδο ουσιών πάνω στις οποίες προσκολλούνται οι χρωστικές ουσίες του ελαιολάδου. Μετά αυτές αφαιρούνται από το ελαιόλαδο και μένει έτσι το ελαιόλαδο αποχρωματισμένο.

III. Απόσμηση

Με την απόσμηση επιδιώκεται η αφαίρεση των πτητικών ουσιών του ελαιολάδου που δεν είναι ευχάριστες. Σε γενικές γραμμές, το ελαιόλαδο ζεσταίνεται πολύ γρήγορα στους 180 °C απουσία οξυγόνου, έτσι ώστε οι κακές μυρωδιές να εξατμιστούν.

1.2.4 Πυρηνέλαιο

Το πυρηνέλαιο είναι ελαιόλαδο διαχωριζόμενο με χημικές μεθόδους από την ελαιοπυρήνη, δηλαδή από υπολείμματα όλων των συστατικών μερών του ελαιοκάρπου, και έχει οξύτητα μικρότερη από 1,5%. Είναι πλούσιο σε ανεπιθύμητες, από ολικές κυρίως ουσίες που συνεχυλίζονται από τον ελαιοπλακούντα, και μεγάλης ογκομετρούμενης οξύτητας, αλλά ποτέ απευθείας βρώσιμο. Οι κατηγορίες του είναι οι εξής:

- Ακατέργαστο πυρηνέλαιο, ελαιόλαδο που λαμβάνεται από κατεργασία ελαιοπυρήνων με διαλύτη.

- Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο, ελαιόλαδο που λαμβάνεται με εξευγενισμό (χημική επεξεργασία) ακατέργαστου πυρηνελαίου.
- Πυρηνέλαιο, έλαιο που αποτελείται από μείγμα εξευγενισμένου πυρηνελαίου και παρθένων ελαιολάδων, εξαιρουμένου του μειονεκτικού.

1.2.5 Βιολογικό ελαιόλαδο

Το βιολογικό ελαιόλαδο, γνωστό και σαν οικολογικό, ανήκει στην κατηγορία των οικολογικών προϊόντων τα οποία παρουσιάζουν μια συνεχώς ανοδική πορεία στην προτίμηση του ευαισθητοποιημένου καταναλωτή. Είναι προϊόν σχεδιασμού, προγραμματισμού και ελέγχου της καλλιέργειας των ελαιώνων σύμφωνα με τις αρχές των φυσικών αγροσυστημάτων. Δηλαδή, το ελαιόλαδο αυτό παράγεται από υγιή ελαιόκαρπο που δεν έχει ραντιστεί για την καταπολέμηση των εχθρών (κυρίως του δάκου) και ασθενειών με φυτοφάρμακα. Αντί για ραντίσματα έχουν χρησιμοποιηθεί βιολογικές παγίδες ή άλλα βιολογικά μέσα.



Εικόνα 2: Βιολογική παγίδα δάκου [ΒΙΟΣΠΟΡΟΣ].

Επίσης, κατά την καλλιέργεια δεν γίνεται χρήση χημικών λιπασμάτων αλλά χρησιμοποιείται κοπριά ή κομπόστα δηλαδή μίγμα οργανικών ιστών διαφόρων υποπροϊόντων βιομηχανιών ή και του ίδιου του ελαιοκάρπου (φύλλα ελαιοπυρήνας, απόνερα) που προβάλλονται σε ειδική επεξεργασία. Κατά την επεξεργασία παίρνουν μέρος διάφορες βιοχημικές αντιδράσεις και δημιουργείται έτσι ένα κατάλληλο οργανικό λίπασμα.

Για την παραγωγή βιολογικού ελαιολάδου πρέπει ακόμη, κατά την επεξεργασία του καρπού στο ελαιουργείο, να εφαρμόζονται άριστες συνθήκες υγιεινής και να μην χρησιμοποιείται ζεστό νερό (θερμοκρασία νερού γύρω στους 25 °C) ενώ ο χρόνος μάλαξης της ελαιοζύμης δεν πρέπει να ξεπερνά τη μισή ώρα. Συνιστάται δε να γίνεται η επεξεργασία του καρπού σε παραδοσιακό ελαιουργείο (πιεστήριο). Το βιολογικό ελαιόλαδο πρέπει να έχει άριστα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (άρωμα και γεύση).

Από την πλευρά της Ευρωπαϊκής Ένωσης υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον και χρηματοδοτούνται ειδικά προγράμματα για την παραγωγή βιολογικού ελαιολάδου. Αξιοσημείωτη ποσότητα βιολογικού ελαιολάδου παράγεται σήμερα από ιδιώτες, από Ινστιτούτα, όπως είναι το Μεσογειακό Αγρονομικό Ινστιτούτο Χανίων κα από άλλους φορείς της χώρας μας αφού και ζήτηση υπάρχει και η τιμή του είναι αισθητά μεγαλύτερη από αυτή του έξτρα παρθένου ελαιολάδου.

Εδώ όμως θα πρέπει να τονιστεί ότι όσο βελτιώνεται η ποιότητα του παρθένου ελαιολάδου, τόσο ελαχιστοποιείται η διαφοροποίηση του από το βιολογικό. Επομένως, στόχος των ελαιοπαραγωγών πρέπει να είναι η αύξηση της ποσότητας και των δύο αυτών κατηγοριών ελαιολάδου (έξτρα παρθένο και βιολογικό) αφού υπάρχει καταναλωτικό κοινό και για τα δύο είδη.

1.3 Ποικιλίες Ελιάς

1.3.1 Κονσερβοελιά

Η μεγαλύτερη ποικιλία επιτραπέζιας ελιάς. Καλλιεργείται κυρίως στη στερεά Ελλάδα (Αργίριο, Αμφισσα, Αταλάντη, Αγ. Κωνσταντίνος) όπως επίσης στο Βόλο και στην Εύβοια. Στην ποικιλία της κονσερβοελιάς περιλαμβάνονται οι πράσινες ελιές, οι μαύρες ελιές και οι ξανθές ή ασπροκόκκινες ελιές.

Οι **πράσινες ελιές** συλλέγονται από το δέντρο από τα τέλη Σεπτεμβρίου έως τα μέσα Νοεμβρίου. Ο καρπός είναι πρώιμα κομμένος και με την κατάλληλη επεξεργασία είναι έτοιμος προς βρώση σε μικρό χρονικό διάστημα από τη συγκομιδή του.

Οι **μαύρες ελιές** συλλέγονται από τα δέντρα από τα μέσα Νοεμβρίου έως τα μέσα Ιανουαρίου. Ο καρπός είναι ώριμος όταν συγκομίζεται από το δέντρο. Οι μαύρες ελιές είναι διαδεδομένες σε ξένες

αγορές με πολλές ονομασίες (Μαύρες Αμφισσας, Μαύρες Αγρινίου, Μαύρες Βόλου) ανάλογα με τον τόπο παραγωγής.

Οι ξανθές ελιές συλλέγονται από τα δέντρα από τέλη Οκτωβρίου έως τέλη Νοεμβρίου. Ο καρπός συγκομίζεται μεσοπρώιμα από το δέντρο. Οι ξανθές ελιές με ξύδι αποτελούν εξαιρετικό συνοδευτικό μεζέ του ούζου.



Εικόνα 3: (Α) Πράσινες, (Β) Μαύρες, (Γ) Ξανθές κονσερβοελιές.

1.3.2 Καλαμών

Οι ελιές καλαμών είναι μια εξαιρετική ποικιλία επιτραπέζιας ελιάς ονομασίας προέλευσης. Καλλιεργείται κυρίως στους νομούς Μεσσηνίας και Λακωνίας και σε σημαντική έκταση της ευρύτερης περιοχής του Αγρινίου. Ο καρπός συλλέγεται ώριμος από το Νοέμβριο έως τα Χριστούγεννα. Με την κατάλληλη επεξεργασία (χάραγμα, άλμη, ξύδι) έχουμε τις χαρακτές ελιές καλαμών σε οξάλμη, μια εμπορική ονομασία ιδιαίτερα διαδεδομένη σε Ελλάδα και εξωτερικό.

1.3.3 Χαλκιδικής

Καλλιεργείται εξ' ολοκλήρου σχεδόν στη Χαλκιδική. Είναι γνωστή και ως Γαϊδουροελιά λόγω του μεγάλου μεγέθους του καρπού.

1.3.4 Θρουμποελιά

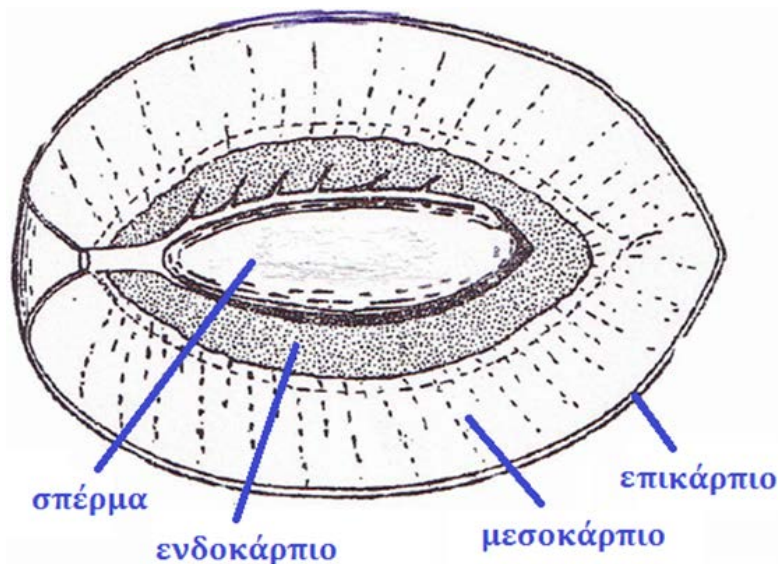
Η θρουμποελιά καλλιεργείται στην Αττική, σε νησιά του Αιγαίου (Χίο, Σάμο, Νάξο) στην Κρήτη και στη Θάσο. Έχει την ιδιότητα κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης να ξεπικρίζει πάνω στο δέντρο από μόνη της.



Εικόνα 4: (Α) Καλαμών, (Β) Χαλκιδικής, (Γ) Θρουμποελιά.

1.4 Περιγραφή Ελαιοκάρπου

Ο καρπός της ελιάς είναι δρύπη με σχήμα αυγοειδές, συχνά καταλήγει σε μυτερό άκρο και χωρίζεται σε δύο κύρια μέρη: στο περικάρπιο και στο ενδοκάρπιο (πυρήνας) που περιέχεται σε αυτό.



Εικόνα 5: Τομή καρπού ελιάς.

Το περικάρπιο αποτελείται από:

- Α. Το επικάρπιο ή επιδερμίδα ή μεμβράνη, που καλύπτει το 1,5-3,5% του βάρους του καρπού,
- Β. Το μεσοκάρπιο ή σάρκα, που περιέχει ιστούς πλούσιους σε λάδι και σε νερό και καλύπτει το 70-90% του καρπού και
- Γ. Το ενδοκάρπιο ή πυρήνας που αποτελείται από το σκληρό, ξυλώδες τμήμα στο οποίο περιέχεται συνήθως ένα και πολύ σπάνια δύο ενδοσπέρμια (σπόροι).

Με διάφορες διακυμάνσεις η κατανομή του λαδιού, στη δρύπη, είναι: περικάρπιο 96-98% και ενδοκάρπιο 2-4%.

Τα κύρια συστατικά της σάρκας της ελιάς είναι: το νερό, το ελαιόλαδο, τα σάκχαρα, οι πρωτεΐνες, τα κόμμεα-ρητίνες, τα οργανικά οξέα, οι ταννίνες, η ελευρωπαΐνη, τα ανόργανα συστατικά κ.ά.

Τα κύρια σάκχαρα που περιέχει ο ελαιοκάρπος είναι η γλυκόζη η φρουκτόζη και η σακχαρόζη. Από τα οργανικά οξέα συναντώνται το κιτρικό, το μηλικό και το οξαλικό. Και τα τρία μαζί αντιπροσωπεύουν περίπου το 0,1% του νωπού βάρους.

Σύμφωνα με τον Fedeli (1977) η μέση χημική σύνθεση του ελαιόκαρπου είναι νερό 50%, σάκχαρα 19,1%, οι πρωτεΐνες 1,6%, κυτταρίνη 5,8%, και τεφρά 1,5%. Η σύνθεση του ελαιόκαρπου στα συστατικά αυτά διαφέρει ανάλογα με την ποικιλία, την περιοχή της καλλιέργειας της ελιάς, τη χρονιά και το στάδιο ανάπτυξης του καρπού. Ο καρπός των μεγαλόκαρπων ποικιλιών που περιέχουν μικρό ποσοστό λαδιού και μεγάλο ποσοστό ζαχάρων χρησιμοποιείται, συνήθως για την παραγωγή βρώσιμων ελιών. Αντίθετα οι ποικιλίες με μεγάλο ποσοστό λαδιού προορίζονται για ελαιοποίηση και συνήθως έχουν μέσο μέγεθος καρπού. Οι ποικιλίες ελιάς που είναι κατάλληλες για τη παραγωγή ελαιολάδου έχουν συνήθως μέσο μέγεθος καρπού.

1.4.1 Ανάπτυξη και ωρίμανση

Ο ελαιοκαρπός αρχίζει να σχηματίζεται μετά τη γονιμοποίηση των ανθέων, αλλά ωριμάζει από το φθινόπωρο μέχρι το χειμώνα. Το πρώτο μέρος, το οποίο αναπτύσσεται στον καρπό, είναι ο πυρήνας (ενδοκάρπιο) και ακολουθεί με γρήγορο ρυθμό η ανάπτυξη της σάρκας. Γενικά, η διαμόρφωση όλων των τμημάτων του καρπού (μεσοκάρπιο, ενδοκάρπιο) πραγματοποιείται από το Μάιο μέχρι και το δεύτερο δεκαήμερο του Ιουλίου ή και λίγο αργότερα.

Όταν το ενδοκάρπιο ολοκληρώσει την ανάπτυξή του, αρχίζει η ανάπτυξη του μεσοκαρπίου που ολοκληρώνεται το φθινόπωρο ή το χειμώνα. Με την πρόοδο της ωρίμανσης, το χρώμα του μεσοκαρπίου και του επικαρπίου μεταβάλλεται από πράσινο σε πρασινοκίτρινο, αχυροκίτρινο, ξανθοκόκκινο και τελικά σε ιώδες μέχρι μελανοϊώδες, ενώ η χλωροφύλλη εξαφανίζεται από τα κύτταρα του καρπού. Κατά τη διάρκεια της αύξησης του καρπού η περιεκτικότητα σε άζωτο αυξάνεται στο σάρκωμα και ελαττώνεται στο ξυλώδες επικάρπιο.

Ο ρυθμός ανάπτυξης του ελαιοκαρπού καθώς και η πορεία και ο χρόνος ωρίμανσης επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι :

1. **Η ηλικία του ελαιόδεντρου:** Στα μικρής ηλικίας δένδρα οι καρποί ωριμάζουν γρηγορότερα, από ότι στα μεγάλης ηλικίας. Αυτό συνδέεται με το γρηγορότερο μεταβολισμό που χαρακτηρίζει τα νεαρά δένδρα.
2. **Η ποικιλία:** Υπάρχουν ποικιλίες τις οποίες χαρακτηρίζει η γρήγορη ωρίμανση του καρπού (πρώιμες) και άλλες που η ωρίμανση του καρπού καθυστερεί (όψιμες).
3. **Η υγιεινή κατάσταση του ελαιόδεντρου:** Στα υγιή δένδρα παρατηρείται πλήρης και κανονική ωρίμανση των καρπών.

4. Οικολογικοί παράγοντες: Η ωρίμανση του καρπού επηρεάζεται και από διάφορους οικολογικούς παράγοντες. Η υγρασία είναι απαραίτητη για την κανονική ανάπτυξη του καρπού και την ωρίμανση του.

Το φως αντιπροσωπεύει ένα ακόμη βασικό παράγοντα, ο οποίος επηρεάζει σημαντικά την ωρίμανση του καρπού. Σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας έχουμε γρήγορη ωρίμανση και μεγάλη ελαιοπεριεκτικότητα. Το φως μπορεί να επηρεάσει όχι μόνο την πορεία της ωρίμανσης και τη ποσότητα του ελαιολάδου αλλά ακόμη και τη ποιότητά του, καθώς το άφθονο φως βοηθάει στη δημιουργία πολλών αρωματικών συστατικών.

Τέλος, η επίδραση της φυσικής και χημικής σύστασης του εδάφους είναι εξίσου σημαντική για την κανονική ωρίμανση του καρπού. Σε εδάφη πλούσια σε ανόργανα στοιχεία και καλά αεριζόμενα, η ωρίμανση του καρπού είναι πλήρης, κανονική και σχετικά γρήγορη. Στα άγονα, υγρά και αργιλώδη εδάφη, τα οποία στερούνται ασβεστίου και είναι φτωχά σε κάλλιο και φώσφορο, δυσχεραίνεται η ανάπτυξη και η ωρίμανση του καρπού.

1.4.2 Συστατικά

Τα συστατικά του ελαιόκαρπου, κατά την πορεία της ωρίμανσης, μεταβάλλονται αισθητά. Ανάλυση και περιγραφή των κυριότερων συστατικών του καρπού της ελιάς, τα οποία μεταβάλλονται αισθητά κατά την πορεία της ωρίμανσης γίνεται παρακάτω.

I. Νερό

Το νερό είναι ένα από τα κύρια συστατικά του ελαιόκαρπου και αντιπροσωπεύει το 70% περίπου του νωπού βάρους. Η ποσότητα του νερού στο νωπό ελαιόκαρπο έχει ιδιαίτερη σημασία, γιατί επηρεάζει σημαντικά το σχήμα του. Το σχήμα του καρπού είναι κανονικό όταν τα κύτταρα βρίσκονται σε πλήρης σπαργή και συρρικνώνεται όταν το ποσοστό του νερού είναι μικρότερο από το κανονικό.

Μέσα στο νερό του κυτταρικού χυμού βρίσκονται διαλυμένα τα σάκχαρα, τα οργανικά οξέα, οι ταννίνες, η ελευρωπαΐνη και άλλα συστατικά. Η ποσότητα του νερού που περιέχεται στον ελαιόκαρπο εξαρτάται από το στάδιο ανάπτυξης του, την ποικιλία και τις συνθήκες οι οποίες επικρατούν κατά την ωρίμανση. Όσο αυξάνεται η ελαιοπεριεκτικότητα, τόσο ελαττώνεται η περιεκτικότητα σε νερό.

II. Ελευρωπαΐνη

Πολυφαινόλη που συναντάται σε σημαντικό ποσοστό στον άγουρο ελαιόκαρπο και καθορίζει το πόσο πικρή είναι η γεύση του. Η

ελευρωπαΐνη βρίσκειται σε σημαντικό ποσοστό στον άγουρο ελαιόκαρπο, ενώ στον ώριμο η περιεκτικότητα σε ελευρωπαΐνη είναι μικρότερη και στον υπερώριμο περιορίζεται σε χαμηλά έως μηδενικά επίπεδα. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο οι ώριμες ελιές πικρίζουν λιγότερο από τις άγουρες. Το χρώμα των μαύρων ώριμων ελιών οφείλεται, κατά ένα μέρος, στα προϊόντα οξειδωσης της ελευρωπαΐνης.

Η ποσότητα της ελευρωπαΐνης που συναντάται στο ελαιόλαδο εξαρτάται από την ποικιλία της ελιάς, τις καλλιεργητικές φροντίδες (π.χ. λίπανση), το περιβάλλον (π.χ. κλίμα, έδαφος), το βαθμό ωριμότητας του ελαιοκάρπου, τις συνθήκες διατήρησης του μέχρι την επεξεργασία. Υψηλή συγκέντρωση ελευρωπαΐνης δίνει μια ιδιαίτερα πικρή γεύση στο φρέσκο ελαιόλαδο. Κατά τη διάρκεια όμως της αποθήκευσης του ελαιολάδου, μειώνεται η πικρή γεύση. Η εξαφάνιση της πικρής γεύσης του φρέσκου ελαιολάδου κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης οφείλεται στην ενζυματική υδρόλυση του πικρού συστατικού ελευρωπαΐνη.

Γενικά όμως θα λέγαμε ότι η ελευρωπαΐνη ως αδιάλυτη στο ελαιόλαδο, δεν αποτελεί σοβαρό πρόβλημα για τον ελαιοποιήσιμο καρπό αφού το μεγαλύτερο μέρος της απομακρύνεται με τα φυτικά υγρά (απόνερα). Στις ελιές που προορίζονται για βρώσιμες, η ελευρωπαΐνη απομακρύνεται είτε με συνεχή πλυσίματα είτε με προσθήκη διαλύματος καυστικού νατρίου και πλυσίματα Αξίζει να σημειωθεί ότι η ελευρωπαΐνη παρουσιάζει φαρμακευτικές ιδιότητες και καλό είναι ποσότητα αυτής να υπάρχει στο ελαιόλαδο. Σήμερα κυκλοφορούν στο εμπόριο εκχυλίσματα ελευρωπαΐνης από φύλλα ελιάς, που παρουσιάζουν μια αξιόλογη φαρμακευτική δράση, κυρίως για τη μείωση του καρκίνου του μαστού και του προστάτη καθώς και για την αρθρίτιδα [Βαλαβανίδης 2005, Omar 2010].

Η ουσία αυτή συναντάται εκτός από τον ελαιόκαρπο, στο ελαιόλαδο, στα φύλλα της ελιάς και γενικότερα σε όλα τα μέρη του ελαιοδέντρου και το καθιστά ανθεκτικό στα έντομα και σε διάφορους μικροοργανισμούς.

III. Σάκχαρα

Απλά σάκχαρα, όπως είναι η γλυκόζη, η φρουκτόζη, η μανόζη, η γαλακτόζη και η σακχαρόζη, απαντώνται στον καρπό της ελιάς.

Η σακχαρόζη συναντάται σε πολύ μικρές ποσότητες και σχεδόν εξαφανίζεται με την ωρίμανση του καρπού. Στο ενδοσπέρμιο διαπιστώθηκε παρουσία γλυκόζης και σε μικρότερες ποσότητες φρουκτόζης.

Η ποσότητα των σακχάρων του καρπού έχει ιδιαίτερη σημασία για τις βρώσιμες ποικιλίες. Μεγάλη ποσότητα σακχάρων είναι επιθυμητή στην περίπτωση παρασκευής πράσινων ελιών τύπου Ισπανίας, γιατί κατά τη γαλακτική ζύμωση από τα σάκχαρα που υπάρχουν στον καρπό σχηματίζεται γαλακτικό οξύ το οποίο συντηρεί τις ελιές και τους προσδίδει μια ιδιαίτερη γεύση.

IV. Πρωτεΐνες

Ο ελαιόκαρπος περιέχει πρωτεΐνες σε συγκέντρωση 1,5-3%. Η περιεκτικότητα εξαρτάται από το στάδιο ωριμότητας και την ποικιλία. Στον πυρήνα του καρπού η ποσότητα σε πρωτεΐνες είναι κάπως μεγαλύτερη και κυμαίνεται από 2-5% και πολλές φορές και πέρα από αυτά τα όρια. Στις πρωτεΐνες του ελαιόκαρπου περιέχονται σχεδόν όλα τα αμινοξέα που συναντώνται στους άλλους φυτικούς ιστούς. Τα αμινοξέα αργινίνη, ασπαρτικό οξύ και γλουταμικό οξύ, αντιπροσωπεύουν το 30% περίπου των αμινοξέων που βρίσκονται στον καρπό των ποικιλιών κορωνέικη, θρουμπολιά και μεγαρίτικη.

V. Ελαιόλαδο

Το ελαιόλαδο καλύπτει το 17-35% του βάρους της νωπής σάρκας και επηρεάζει με την παρουσία του τη συνεκτικότητα της. Τα συστατικά του ελαιολάδου χωρίζονται σε δυο κατηγορίες: α) στα σαπωνοποιήσιμα, όπως είναι τα τριγλυκερίδια, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και τα φωσφατίδια και β) στα ασαπωνοποιήσιμα όπως είναι οι υδρογονάνθρακες, οι λιπαρές αλκοόλες, οι φαινόλες, κ.α.

VI. Άλλα συστατικά του καρπού

Στη σάρκα του καρπού της ελιάς συναντώνται και στερογλυκοζίτες, κερεμπροζίτες και σουλφολίπη. Συναντώνται επίσης ανόργανα στοιχεία (βιο-στοιχεία) όπως είναι ο σίδηρος, το ασβέστιο, το κάλιο κ.α.

1.5 Σχηματισμός Ελαιολάδου

Ο τρόπος σχηματισμού του ελαιολάδου στον ελαιόκαρπο αποτέλεσε αντικείμενο έρευνας από τον περασμένο αιώνα. Το 1860, ο Ιταλός Edward Pasquale υποστήριξε ότι το ελαιόλαδο σχηματίζεται από τη χλωροφύλλη. Ο ερευνητής αυτός παρατήρησε ότι κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης του καρπού σχηματίζονται σταγόνες ελαιολάδου κοντά στους χλωροπλάστες. Οι σταγόνες αυτές αυξάνονται συνεχώς με παράλληλη μείωση των χλωροπλάστων. Δύο χρόνια αργότερα, ο De Luca πρότεινε

άλλη θεωρία, σύμφωνα με την οποία το ελαιόλαδο προέρχεται από την αλκοόλη μαννίτη και ο σχηματισμός του αρχίζει με την σκλήρυνση του πυρήνα. Ο μαννίτης, που είναι μια ασθενής αλκοόλη, βρίσκεται σε όλα τα μέρη του φυτού. Το συστατικό αυτό μετατρέπεται αρχικά σε άμυλο και με τη μορφή αυτή μεταφέρεται στον καρπό κατά την περίοδο που αυτός αυξάνεται, όπου και αποθηκεύεται και μετατρέπεται σε ελαιόλαδο. Με την πρόοδο της ωρίμανσης του καρπού παρατηρείται μείωση στην περιεκτικότητα σε μαννίνη, με παράλληλη αύξηση της ελαιοπεριεκτικότητας [Γκαβίδου 2008].

Μια άλλη θεωρία η οποία διατυπώθηκε αργότερα από τον Blondeau, δέχεται ότι το ελαιόλαδο σχηματίζεται από την ταννίνη και την κυτταρίνη. Το 1902 οι Hartwite και Uhlmann υποστήριξαν ότι το ελαιόλαδο σχηματίζεται στον καρπό όχι από τη μαννίνη αλλά από τη γλυκόζη.

Γενικά διακρίνονται τέσσερις περίοδοι (φάσεις) σχηματισμού του ελαιολάδου στον ελαιόκαρπο που διάκρινε ο Terroine. Αυτές είναι:

1. **Αρχική πρόοδος:** Συνδέεται με την πρόοδο ανάπτυξης του καρπού κατά την οποία σχηματίζεται μικρή ποσότητα ελαιολάδου.
2. **Περίοδος μεγάλης συγκέντρωσης:** Την περίοδο αυτή σχηματίζεται σχεδόν όλη η ποσότητα του ελαιολάδου.
3. **Στατική περίοδος:** Χαρακτηρίζεται από σταθερή περιεκτικότητα σε έλαιο και συμπίπτει με την ωρίμανση του ελαιοκάρπου.
4. **Περίοδος ελάττωσης:** Συνδέεται με τη μείωση της περιεκτικότητας του καρπού σε ελαιόλαδο και συμπίπτει με το στάδιο της υπερωρίμανσης.

Ο σχηματισμός του λαδιού στον καρπό αρχίζει κυρίως μετά τα μέσα Ιουλίου. Τον Ιούνιο υπάρχει μικρή περιεκτικότητα σε λάδι (κάτω του 1%). Από το δεύτερο δεκαήμερο του Ιουλίου και μετά αρχίζει βαθμιαία η αύξηση της περιεκτικότητας σε λάδι, τόσο στο σαρκώδες μέρος, όσο και στον πυρήνα. Υπήρχαν διαφωνίες σχετικά το που σχηματίζεται το ελαιόλαδο. Σήμερα είναι πλέον γνωστό ότι το λάδι σχηματίζεται στον ελαιόκαρπο όπου και μεταναστεύουν οι ουσίες από τις οποίες δημιουργείται.

Στην αρχή συναντάται το ελαιόλαδο διάχυτο μέσα στα κύτταρα του καρπού και μετά ενώνονται σε σταγονίδια, οι διαστάσεις των οποίων αυξάνονται συνεχώς. Τα σταγονίδια αυτά καταλαμβάνουν συχνά ολόκληρα το εσωτερικό των κύτταρων.

1.6 Χημική Σύσταση Ελαιολάδου

Το ελαιόλαδο είναι, κυρίως, μείγμα εστέρων της γλυκερίνης (τριγλυκερίδια) με τα ανώτερα λιπαρά οξέα, μερικά από τα οποία είναι ακόρεστα ενώ άλλα είναι κορεσμένα. Εκτός από τα τριγλυκερίδια το ελαιόλαδο περιέχει μικρές ποσότητες και από άλλα συστατικά όπως: ελεύθερα λιπαρά οξέα, φωσφατίδια (λεκιθίνες), στερόλες, φαινόλες, τοκοφερόλες, χρωστικές και διάφορες ρητινοειδείς και ζελατινοειδείς ουσίες.

1.6.1 Κατηγορίες των συστατικών του ελαιολάδου

Τα συστατικά του ελαιολάδου όλων των κατηγοριών μπορούν να χωριστούν σε τρεις ομάδες, ήτοι:

- Τα γλυκερίδια ή ορθότερα τις ακυλογλυκερίνες (τρι-, δι-, μονο-).
- Τις λιποδιαλυτές ουσίες με μόριο είτε απολικό, είτε αμφιπαθές κατά Hartley (1936) ή αμφιφιλικό κατά Winsor (1948).
- Τις υδροδιαλυτές ουσίες.

Οι τελευταίες, παρότι αδιάλυτες στο λάδι, δεν μεταφέρονται στο σύνολό τους στα φυτικά υγρά. Γιατί ένα ποσοστό τους μικρότερο ή μεγαλύτερο κατά περίπτωση, κατακρατείται μηχανικά από το λάδι.

Κατά άλλη κατάταξη, εξίσου ή περισσότερο δόκιμη, τα συστατικά του ελαιολάδου κατατάσσονται στις ακόλουθες δύο κατηγορίες:

- Τα συστατικά του σαπωνοποιημένου τμήματος του λαδιού.
- Τα συστατικά του μη σαπωνοποιημένου (ασαπωνοποίητου) τμήματος του λαδιού.

1.6.2 Τα λιπίδια και ο ρόλος τους

Το κύριο κοινό χαρακτηριστικό των λιπιδίων, είναι η μικρή τους διαλυτότητα στο νερό. Τα λιπίδια είναι απαραίτητα για τη ζωή και τα κυριότερα από αυτά είναι τα λιπαρά οξέα, τα τριγλυκερίδια, τα φωσφολιπίδια, η χοληστερόλη και οι εστέρες. Η βασική μονάδα των λιπιδίων είναι το λιπαρό οξύ. Αυτό είναι ένωση που αποτελείται από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο.

A. Έννοια λιπαρού οξέος

Είναι ίσως οι απλούστερες μορφές λιπιδίων και χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή ενέργειας και για την αποθήκευση λιπιδίων στους ιστούς. Διακρίνονται σε κορεσμένα και ακόρεστα, ανάλογα με τους

απλούς ή διπλούς δεσμούς με τους οποίους συνδέονται τα άτομα του άνθρακα στο μόριο τους.

B. Δομή ενός λιπαρού οξέος

Στα λιπαρά οξέα, τα άτομα άνθρακα της υδρογονανθρακικής αλυσίδας ενώνονται με μονούς ή διπλούς δεσμούς. Λιπαρά οξέα με διπλούς δεσμούς στην ανθρακική αλυσίδα ονομάζονται ακόρεστα λιπαρά οξέα ενώ αυτά με απλούς ονομάζονται κορεσμένα. Αν στην ανθρακική αλυσίδα βρίσκονται ένας διπλός δεσμός, όπως στο ελαϊκό οξύ, αυτό το λιπαρό οξύ ονομάζεται μονοακόρεστο. Λιπαρά οξέα με περισσότερους από ένα διπλό δεσμό στην ανθρακική τους αλυσίδα, ονομάζονται πολυακόρεστα. Μια άλλη μορφή λίπους στον οργανισμό είναι η χοληστερόλη. Η χοληστερόλη είναι βασικό συστατικό των κυτταρικών μεμβρανών όπου βρίσκεται υπό την ελεύθερη μορφή της. Οι εστέρες της χοληστερόλης είναι η μορφή αποθήκευσης της χοληστερόλης, η οποία παρεμποδίζει αλληλεπιδράσεις με τις κυτταρικές μεμβράνες λόγω της υδροφοβικής της φύσης. Στην κυκλοφορία του αίματος, η χοληστερόλη βρίσκεται ως συστατικό των λιποπρωτεϊνών και είναι κυρίως παρούσα υπό την εστεροποιημένη της μορφή.

1.6.3 Σύνθεση του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα

Η σύνθεση του ελαιολάδου σε λιπαρά οξέα, όπως και των άλλων φυτικών λαδιών, κυμαίνεται και εξαρτάται από την ποικιλία, τις κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής όπου καλλιεργούνται τα δένδρα και από διάφορους άλλους παράγοντες.

Το μεγαλύτερο ποσοστό των λιπαρών οξέων του ελαιολάδου συνίσταται από ακόρεστα οξέα. Μεταξύ αυτών το μονοακόρεστο ελαϊκό περιέχεται σε μεγαλύτερη ποσότητα. Το δεύτερο κατά σειρά ακόρεστο λιπαρό οξύ του ελαιολάδου είναι το λινελαϊκό. Τα άλλα ακόρεστα οξέα, λινολενικό, αραχιδονικό και παλμιτολεϊκό συναντώνται στο ελαιόλαδο σε πολύ μικρές ποσότητες.

Από τα κορεσμένα οξέα σε μεγαλύτερο ποσοστό συναντάται το παλμιτικό και ακολουθεί το στεατικό.

Τα κύρια γλυκερίδια του ελαιολάδου είναι αυτά του ελαϊκού οξέος, που μόνα τους ξεπερνούν το 70-80% του βάρους του λαδιού. Επειδή τα γλυκερίδια αυτά είναι υγρά, σε θερμοκρασία δωματίου, το ελαιόλαδο, στο σύνολο του, παραμένει σε υγρή κατάσταση στις συνήθεις θερμοκρασίες δωματίου.

1.6.4 Κυριότερα ασαπωνοποιήτα συστατικά του ελαιολάδου

Τα πιο βασικά συστατικά του ελαιολάδου που δεν είναι σαπωνοποιημένα είναι τα ακόλουθα:

1. Υδρογονάνθρακες
2. Στερόλες
3. Τοκοφερόλες
4. Φαινόλες
5. Μη γλυκεριδική εστέρες λιπαρών οξέων.
6. Καροτινοειδείς χρωστικές.
7. Δι-υδροξυ-τριτερπενικές αλκοόλες.
8. 4α-Μεθυλικές στερόλες
9. Χρωστικές
10. Φωσφολίπη
11. Αρωματικά συστατικά του ελαιολάδου

1.6.5 Συστατικά του σαπωνοποιητού μέρους του ελαιολάδου

Το σαπωνοποιήσιμο μέρος αποτελεί περίπου το 98,5 % του ελαιολάδου και αποτελούνται από τριγλυκέρηδες, τα οποία περιέχουν λιπαρά οξέα. Τα λιπαρά οξέα μπορεί να είναι κορεσμένα, πολυακόρεστα ή μονοακόρεστα. Το ελαιόλαδο έχει κατά μέσο όρο 77 % μονοακόρεστα λιπαρά οξέα, 9% πολυακόρεστα και 14 % κορεσμένα λιπαρά οξέα. Τα ζωικά λίπη περιέχουν κυρίως κορεσμένα λιπαρά οξέα.

Τα περισσότερα γνωστά σπορέλαια (όπως ηλιέλαιο, το σογιέλαιο και το καλαμποκέλαιο), περιέχουν κυρίως πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (λινολικό και λινολενικό οξύ- επίσης γνωστά και ως ωμέγα-6 και ωμέγα-3). Αυτά τα λιπαρά οξέα μειώνουν τα επίπεδα της κακής χοληστερίνης. Ο ανθρώπινος οργανισμός δεν μπορεί να παράγει από μόνος του πολυακόρεστα λιπαρά οξέα και επομένως είναι απαραίτητο να τα συμπεριλάβουμε στην διατροφή μας. Όμως η υπερβολική πρόσληψη τους είναι επικίνδυνη για την υγεία μας, καθώς τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα είναι πολύ ασταθή, οξειδώνονται εύκολα (όχι τόσο ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες όσο το ελαιόλαδο), σχηματίζοντας ελεύθερες ρίζες. Είναι επίσης πλούσια σε ωμέγα-6 λιπαρά οξέα, τα οποία πρέπει να ισορροπούνται με κατανάλωση ωμέγα-3 λιπαρών οξέων. Το ελαιόλαδο είναι καλή πηγή πρόσληψης λιπαρών οξέων.

1.6.6 Χημικές επεξεργασίες που δέχεται το ελαιόλαδο

Το ελαιόλαδο και το σησαμέλαιο, είναι τα μόνα φυτικά λάδια που μπορούν να καταναλωθούν, αμέσως μετά την παραλαβή τους, χωρίς καμία χημική επεξεργασία. Σήμερα έχει ελαττωθεί η επεξεργασία του

ελληνικού ελαιολάδου λόγω της σημαντικής βελτίωσης της ποιότητας που παράγεται.

Σ' αυτό έχει συντελέσει κυρίως:

- Η βελτίωση των μεθόδων συγκομιδής
- Ο περιορισμός του χρόνου αποθήκευσης του ελαιόκαρπου
- Ο εκσυγχρονισμός των περισσότερων ελαιουργείων της χώρας.

Το ελαιόλαδο που ακολουθεί τελικά το δρόμο του ραφίναρισματος υποβάλλεται σε όλες ή σε ορισμένες από τις παρακάτω επεξεργασίες:

1) Απομάκρυνση βλεννώδων ουσιών

Με την επεξεργασία αυτή απομακρύνονται από το λάδι κόμια και ρητίνες του καρπού, οι οποίες είναι διαλυτές στο ελαιόλαδο μόνο σε άυδρη μορφή. Με την προσθήκη νερού ενυδατώνονται, γίνονται αδιάλυτες και αποχωρίζονται με φυγοκέντρωση ή καθίζηση.

2) Απομάκρυνση λιπαρών ουσιών (εξουδετέρωση)

Με την επεξεργασία αυτή απομακρύνονται τα ελεύθερα λιπαρά οξέα (οξύτητα) από το ελαιόλαδο.

- **Εξουδετέρωση με αλκάλια και απομάκρυνση του σαπουνιού που σχηματίζεται**

Η απομάκρυνση γίνεται με καθίζηση ή φυγοκέντρωση και ακολουθούν συνεχή πλυσίματα, ώστε να απομακρυνθούν όλα τα υπολείμματα σαπουνιού από το ελαιόλαδο (απώλειες περίπου 50% του βάρους του σαπουνιού που παραλαμβάνεται ή διπλάσιο της οξύτητας του λαδιού). Η μέθοδος αυτή δεν είναι συμφέρουσα όταν η οξύτητα είναι μεγαλύτερη από 15-20%.

- **Εστεροποίηση της γλυκερίνης**

Η γλυκερίνη εστεροποιείται με τα ελεύθερα λιπαρά οξέα τα οποία υπάρχουν στο ελαιόλαδο οποιασδήποτε οξύτητας. Κατά την εξουδετέρωση του ελαιολάδου καταστρέφονται πολλά από τα βασικά συστατικά του όπως είναι οι τοκοφερόλες, οι αρωματικές ενώσεις κ.λπ. Εξαιτίας της απώλειας των τοκοφερολών συνιστάται η προσθήκη τοκοφερόλης σε ραφίναρισμένο ελαιόλαδο σε ποσότητα 260 mg/kg.

- **Απόσμηση**

Μέθοδος με την οποία απομακρύνονται ουσίες που προσδίδουν στο λάδι δυσάρεστη οσμή και γεύση (αλδεΐδες και κετόνες). Η απόσμηση γίνεται σε χαμηλή πίεση (3-5mmHg) και υψηλή θερμοκρασία (180-230 °C). Η επεξεργασία πρέπει να γίνεται σε συνθήκες κενού, γιατί η επαφή του ζεστού λαδιού με τον αέρα, έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση

ανεπιθύμητου χρώματος και οσμής στο λάδι. Με την απόσπηση απομακρύνονται ακόμα και τα υπολείμματα των εντομοκτόνων τα οποία χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση του δάκου της ελιάς.

➤ **Αποχρωματισμός**

Η επεξεργασία αυτή αποσκοπεί στην απομάκρυνση των χρωστικών ουσιών και γενικότερα στον καθαρισμό των λιπών και των ελαίων. Ο αποχρωματισμός μπορεί να γίνει με φυσικό ή χημικό τρόπο. Στην πράξη προτιμάται ο φυσικός τρόπος που γίνεται συνήθως με τη χρησιμοποίηση ενεργού άνθρακα, κάτω από συνθήκες κενού και σε θερμοκρασία όχι μεγαλύτερη από 100 βαθμούς κελσίου. Επιβάλλεται δε να μην παρατείνεται για πολύ χρονικό διάστημα η επεξεργασία, γιατί πολλές φορές μετά από την πάροδο ορισμένου χρόνου σημειώνεται αντιστροφή του χρώματος στο ελαιόλαδο, η οποία μπορεί να συνοδεύεται με αντιστροφή γεύσης, σαν συνέπεια σχηματισμού καρβονυλικών ενώσεων. Απαραίτητη προϋπόθεση για την επιτυχία αποχρωματισμού, είναι να έχει το ελαιόλαδο, οξύτητα μικρότερη από 3%. Ελαιόλαδα με μεγαλύτερη οξύτητα από 3% δεν μπορούν στη πράξη να αποχρωματιστούν.

3) Μετάγγιση

Καλής ποιότητας ελαιόλαδα πρέπει να μεταγγίζονται, περιοδικά, δηλαδή να μεταφέρονται από δεξαμενή σε δεξαμενή κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής τους. Και αυτό γιατί κατά την αποθήκευση κατακάθονται διάφορα συστατικά στη βάση των μέσων αποθήκευσης, η παρουσία των οποίων εξαιτίας της ζύμωσης που υφίστανται, προκαλεί αλλοίωση στην ποιότητα του λαδιού. Η διεργασία αυτή έχει το μειονέκτημα ότι εμπλουτίζει το λάδι με οξυγόνο και γι' αυτό χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή για να αποφεύγεται η πρόσμιξη οξυγόνου, για αποφυγή προβλημάτων οξειδωσης.

4) Διήθηση

Με τη διήθηση απομακρύνονται και οι τελευταίες ξένες ύλες που περιέχονται σε αυτό (ενυδατωμένες κολλοειδείς ουσίες κ.λπ.). Η διήθηση πρέπει να γίνεται λίγο πριν διατεθεί το ελαιόλαδο στην αγορά. Χρησιμοποιούνται ειδικά μηχανήματα, γνωστά σαν φιλτροπρέσες. Τα συστατικά του ελαιολάδου δεν απομακρύνονται κατά το πέρασμά τους από το μηχάνημα κατακάθονται με τον καιρό και σχηματίζουν ίζημα.

5) Απομαργαρίνωση

Διαδικασία κατά την οποία απομακρύνονται τα γλυκερίδια υψηλού σημείου τήξεως και αποφεύγεται το θόλωμα (πήξιμο) του ελαιολάδου και του πυρηνέλαιου κατά την αποθήκευσή τους σε χαμηλές θερμοκρασίες. Κατά την απομαργαρίνωση το λάδι περνά συνεχώς από ειδική εγκατάσταση, σε θερμοκρασία 2-5 °C, όπου γίνεται κρυσταλλοποίηση των γλυκεριδίων υψηλού σημείου τήξεως (κυρίως του παλμιτικού και του στεατικού). Για να συμπληρωθεί η διαδικασία χρειάζονται περίπου 36 ώρες ψύξης (ταχείας ή βραδείας). Τα γλυκερίδια μετά την στερεοποίηση τους απομακρύνονται με διήθηση. Τα γλυκερίδια τα οποία απομακρύνονται, αποτελούν θαυμάσια πρώτη ύλη για τη βιομηχανία της μαργαρίνης.

6) Υδρογόνωση

Διαδικασία που αποσκοπεί στη μετατροπή των ακόρεστων λιπαρών οξέων, κυρίως ελαϊκού και λινελαϊκού, σε κορεσμένα. Εξαιτίας αυτής της μετατροπής, μεταβάλλεται η φυσική κατάσταση του ελαιολάδου από υγρή σε στερεή. Η υδρογόνωση γίνεται με προσθήκη υδρογόνου στα σημεία των λιπαρών οξέων όπου υπάρχουν οι ακόρεστοι διπλοί δεσμοί, κάτω από ορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, παρουσία καταλύτη, συνήθως νικελίου. Η υδρογόνωση οδηγεί και στον αποχρωματισμό αφού οι χρωστικές ουσίες που περιέχει καταστρέφονται στο σύνολό τους.

1.7 Κριτήρια Ταξινόμησης Ελαιολάδου

Σύμφωνα με τα παραπάνω πρότυπα, οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται για την προστασία του ελαιολάδου και την αξιολόγηση της ποιότητάς του μπορούν να χωρισθούν στις παρακάτω κατηγορίες:

- Κριτήρια ποιότητας
- Κριτήρια γνησιότητας
- Κριτήρια επιμολύνσεων
- Πρόσθετα

Τα κριτήρια ποιότητας περιλαμβάνουν 7 προσδιορισμούς:

- 1) Οργανοληπτική αξιολόγηση
- 2) Ελεύθερη οξύτητα
- 3) Φασματοφωτομετρική ανάλυση στο υπεριώδες
- 4) Αριθμό υπεροξειδίων
- 5) Υγρασία και πτητικές ύλες

- 6) Αδιάλυτες ουσίες και πετρελαϊκό αιθέρα
- 7) Ίχνη μετάλλων

Από τους προσδιορισμούς αυτούς η οργανοληπτική ανάλυση έχει μεγάλη σημασία για τον καταναλωτή, διότι μόνο τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τροφίμου που δοκιμάζει μπορεί να αντιληφθεί. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονισθεί ότι η χαμηλή οξύτητα του παρθένου ελαιολάδου δε σχετίζεται πάντοτε με τα καλά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του, δηλαδή η ελεύθερη οξύτητα δεν μπορεί να αξιολογήσει την γευστικό-οσφραντική ποιότητα του παρθένου ελαιολάδου. Είναι διεθνώς, αποδεκτό ότι το ελληνικό ελαιόλαδο έχει άριστα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και αυτά του δίνουν το προβάδισμα σε σχέση με τα ελαιόλαδα άλλων ανταγωνιστικών χωρών. Αυτή όμως η υπεροχή θα πρέπει να διατηρηθεί και να ενισχυθεί. Η χρήση των καλών παραγωγικών διαδικασιών εξασφαλίζει προϊόν με άριστα χημικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και συντελεί στην προώθησή του στη διεθνή αγορά.

Στα κριτήρια γνησιότητας περιλαμβάνονται 10 προσδιορισμοί, που έχουν σκοπό να προστατεύσουν το ελαιόλαδο από τη νοθεία του με άλλα έλαια. Με τα κριτήρια για την ανίχνευση των επιμολυντών και των πρόσθετων ολοκληρώνεται η αξιολόγηση του ελαιολάδου και συνεπώς η προστασία του.

Οι αναλύσεις που εφαρμόζονται στο ελαιόλαδο είναι πολυάριθμες, χρονοβόρες και οικονομικά ασύμφωρες. Όμως είναι χρήσιμες για την προστασία του ελαιολάδου. Το ιδανικό θα ήταν να υπήρχε μία ή δύο αναλύσεις που θα μας έδιναν πληροφορίες για την ποιότητα και την φύση του προϊόντος. Όμως η επιστήμη της νοθείας προηγείται της επιστήμης του ελέγχου, με αποτέλεσμα να παρίσταται ανάγκη κάθε τόσο να προστίθεται και μία νέα ανάλυση για την ανίχνευση νοθείας.

1.8 Τυποποίηση και Συσκευασία Ελαιολάδου

Η τυποποίηση και η συσκευασία του ελαιολάδου, σε κατάλληλα δοχεία και μέσα αποτελούν βασικές προϋποθέσεις για την καλύτερη διατήρηση, εμπορία και διάθεση του προϊόντος αυτού. Ιδιαίτερα σήμερα που η διακίνηση του ελληνικού ελαιολάδου στην χώρα μας αλλά και στο εξωτερικό έχει αυξηθεί σημαντικά η σωστή συσκευασία και τυποποίηση αποτελούν επιβεβλημένη ανάγκη. Τα δοχεία που χρησιμοποιούνται συνήθως για την συσκευασία του ελαιολάδου είναι από λευκοσίδηρο και πλαστικό.

Γενικά για την καλύτερη προστασία και διατήρηση της ποιότητας του ελαιολάδου τα δοχεία συσκευασίας θα πρέπει να συγκεντρώνουν ορισμένα χαρακτηριστικά, τα οποία είναι:

- Αδιαπερατότητα των τοιχωμάτων από το οξυγόνο και φως.
- Ανθεκτικότητα στις πιέσεις τις οποίες δέχεται κατά τη μεταφορά και αποθήκευση.
- Ευκολία στη χρήση.
- Ελκυστικότητα στον αγοραστή.
- Μικρό κόστος αγοράς.

Για την συσκευασία του ελαιολάδου χρησιμοποιούνται σήμερα ειδικές συσκευαστικές μονάδες συνεχούς λειτουργίας. Το περιεχόμενο των δοχείων συσκευασίας σε καμία περίπτωση δεν θα πρέπει να έχει όγκο μικρότερο από 90% της χωρητικότητας αυτών. Εξαιρέση στον περιορισμό αυτό γίνεται μόνο από τα λευκοσιδηρά δοχεία χωρητικότητας ίσης ή μικρότερης του ενός λίτρου. Στην περίπτωση αυτή ο όγκος του ελαιολάδου δεν θα πρέπει να είναι μικρότερος από 80 % της συνολικής χωρητικότητας των δοχείων.

1.9 Ποιότητα Ελαιολάδου

1.9.1 Αξιολόγηση της ποιότητας

Τα βασικά κριτήρια για την αξιολόγηση της ποιότητας του ελαιολάδου είναι η οξύτητα, η οξείδωση (τάγγισμα), το χρώμα και τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά (άρωμα και γεύση). Σύμφωνα με τον Cucurachi (1975) ο καλύτερος τρόπος ποιοτικής ταξινόμησης του ελαιολάδου, είναι αυτός ο οποίος συνδέεται με τον έλεγχο των οργανοληπτικών του χαρακτηριστικών.

Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, η οξύτητα και οι οξείδωση του ελαιολάδου εξαρτώνται τόσο από τη σύσταση του, όσο και από τις διάφορες αλλοιώσεις τις οποίες παθαίνει αυτό, στα στάδια που μεσολαβούν, από το σχηματισμό του στον καρπό μέχρι την κατανάλωση.

A. Οξύτητα

Η οξύτητα είναι το πιο βασικό κριτήριο βαθμολόγησης και αξιολόγησης του ελαιολάδου και υπολογίζεται με τη μέθοδο της ογκομετρούμενης εξουδετέρωσης [Βίγκλας 2011]. Συνήθως αναγράφεται στο δοχείο συσκευασίας και εκφράζεται επί τοις %. Με βάση την τιμή της οξύτητας το ελαιόλαδο διαχωρίζεται σε φαγώσιμο (οξύτητα μικρότερη από 3,3%) και βιομηχανικό (οξύτητα μεγαλύτερη από 3,3%), όσο πιο

υψηλό είναι το νούμερο, τόσο πιο πολλά είναι τα ελεύθερα λιπαρά οξέα. Επίσης, η οξύτητα καθορίζει την ποιοτική κατάταξη, τη διαβάθμιση αλλά και την τιμή του ελαιολάδου. Τρεις υποδιαιρέσεις της οξύτητας δίνουν τρεις διαφορετικές κατηγορίες βρώσιμου ελαιολάδου. Τα λιπαρά οξέα είναι είτε ελεύθερα είτε δεσμευμένα με μια αλκοόλη, τη γλυκερόλη. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα διαμορφώνουν την οξύτητα του ελαιολάδου.

Το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο είναι ένα λάδι άριστης ποιότητας με τιμή οξύτητας μικρότερη από 0,8%. Από την άλλη πλευρά, το ελαιόλαδο με υψηλότερες τιμές οξύτητας (>2,0%) καλείται μειονεκτικό (lampante) ελαιόλαδο, και δεν έχει καλά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.

Θα πρέπει να τονίσουμε εδώ ότι χαμηλή οξύτητα δεν συνεπάγεται πάντα και καλή ποιότητα γιατί ενδέχεται το συγκεκριμένο ελαιόλαδο να υστερεί ως προς άλλα κριτήρια. Για παράδειγμα μπορεί να έχουμε ελαιόλαδο με σχετικά μεγάλη οξύτητα που να είναι ελάχιστα ή και καθόλου οξειδωμένο (ταγγισμένο) και να έχει ευχάριστο άρωμα και γεύση. Γενικά πάντως πρέπει να προτιμούμε ελαιόλαδο με μικρή οξύτητα.

Επίσης, ο βαθμός ανάπτυξης της οξύτητας οφείλεται και σε διάφορους άλλους παράγοντες, οι οποίοι αρχίζουν να επηρεάζουν τον καρπό από νωρίς όπως ο δάκος που τυχόν προσβάλλει την ελιά, το πλήγωμα του καρπού κατά τη συγκομιδή, ο χρόνος και τρόπος αποθήκευσης του ελαιοκάρπου, η τελική σύνθλιψη του στο ελαιοτριβείο κ.τ.λ. Τα ελαιόλαδα με υψηλή οξύτητα αλλοιώνονται ευκολότερα και γρηγορότερα από τα άλλα.

B. Οξείδωση

Το ελαιόλαδο όπως και όλες οι άλλες λιπαρές ύλες οι οποίες περιέχουν ακόρεστα λιπαρά οξέα, οξειδώνονται όταν έλθουν σε επαφή με το οξυγόνο. Τα προϊόντα της οξείδωσης έχουν δυσάρεστη γεύση και οσμή. Υποβαθμίζουν την ποιότητα των λιπαρών υλών και σε μεγάλες ποσότητες, σε προχωρημένο βαθμό οξείδωσης, θεωρούνται τοξικά. Το πιο πιθανό είναι η αλλοίωση κατά την οξείδωση να οφείλεται στις κορεσμένες και ακόρεστες αλδεΐδες που δημιουργούνται.

Ακόμα προκαλεί αλλαγή στις φυσικές ιδιότητες του ελαιολάδου όπως είναι το ιξώδες, μείωση ή απώλεια των απαραίτητων για τον άνθρωπο βασικών λιπαρών οξέων, όπως είναι το λινελαϊκό και το λινολενικό οξύ, και απώλεια των λιποδιαλυτών βιταμινών και ειδικότερα μείωση της θρεπτικής αξίας των λιπαρών υλών. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι το ελαιόλαδο είναι πολύ ανθεκτικό στην αυτοοξείδωση εξαιτίας της μικρής περιεκτικότητας σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα και

της παρουσίας σ' αυτό φυσικών αντιοξειδωτικών δεν παύει όμως να παρουσιάζει ευαισθησία στην φωτοοξείδωση. Ο μηχανισμός οξείδωσης περιλαμβάνει τρία στάδια: την εισαγωγή, τη διάδοση και τον τερματισμό.

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ:

Στο στάδιο αυτό, το οποίο είναι γνωστό και σαν στάδιο έναρξης, η οξείδωση προχωράει με αργό ρυθμό και ορίζεται σαν την χρονική περίοδο πριν από την εμφάνιση της ανεπιθύμητης οσμής και γεύσης, όπου η κατανάλωση ατμοσφαιρικού οξυγόνου είναι σχετικά μικρή. Ο χρόνος που διαρκεί το αρχικό στάδιο της οξείδωσης, ποικίλλει για τις διάφορες κατηγορίες λιπαρών υλών αλλά και μεταξύ λιπαρών υλών αυτής της κατηγορίας και επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες οι οποίοι επιδρούν στο ρυθμό της αντίδρασης.

II. ΔΙΑΔΟΣΗ:

Όταν συμπληρωθεί η περίοδος εισαγωγής, η οξείδωση προχωράει με μεγαλύτερο ρυθμό. Το σημείο επί της καμπύλης όπου το δείγμα αρχίζει να μυρίζει και να αποκτά γεύση ταγγισμένου προϊόντος συμπίπτει, με την αρχή του σταδίου της διάδοσης, γνωστού και σαν σταδίου πολλαπλασιασμού.

III. ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΣ:

Κατά το στάδιο αυτό η οξείδωση τερματίζεται, διότι τα προϊόντα τα οποία σχηματίζονται είναι αδρανή και έχουν χάσει πια το χαρακτήρα των ελεύθερων ριζών που είναι απαραίτητες για να προχωρήσει η οξείδωση.

Γ. Χρώμα

Το χρώμα του ελαιολάδου αποτελεί δείκτη ποιότητας. Ο χρόνος συγκομιδής του καρπού αλλά και ο τρόπος και οι συνθήκες επεξεργασίας στο ελαιουργείο επηρεάζουν το χρώμα του ελαιολάδου το οποίο και διαφέρει στις προτιμήσεις του καταναλωτικού κοινού.

Γενικά το ελαιόλαδο έχει πράσινο χρώμα στην αρχή της σαιζόν όταν ο καρπός είναι ακόμα άγουρος και η παρουσία της χλωροφύλλης σημαντική. Καθώς προχωρεί όμως η ωρίμανση, το ελαιόλαδο γίνεται φαιοπράσινο προς χρυσοκίτρινο, ενώ αργότερα όταν ο καρπός είναι υπερώριμος το λάδι αποκτά σκούρο χρώμα. Πρασινωπό προς πρασινοκίτρινο είναι το επιθυμητό χρώμα.

Δ. Γεύση και αρώματα

Η ανάδειξη αρωμάτων που θυμίζουν φρούτα ή έχουν οσμή ελαίου που μόλις βγήκε από το λιοτρίβι, εκτιμούνται ιδιαίτερας και θεωρούνται

αρετές. Η πικρίζουσα γεύση φανερώνει ελαιόλαδο που ο καρπός του μαζεύτηκε πριν ωριμάσει. Η πικρή γεύση εντείνεται κατά πολύ αν παραμείνουν τα φύλλα ελιάς μέσα στον ελαιοκαρπό και αλεστούν-πολτοποιηθούν μαζί του. Προϊόντα με δυσάρεστη οσμή πρέπει γενικώς να αποφεύγονται. Τέτοιες δυσάρεστες οσμές και γεύσεις μπορεί να είναι η μούχλα, η χρωματίλα κ.λπ.

Η ευχάριστη οσμή και γεύση υποδηλώνουν ιδιαίτερα γνωρίσματα τα οποία είναι δυνατόν να οφείλονται στην περιοχή από την οποία καλλιεργούνται τα ελαιόδεντρα αλλά και στον τρόπο καλλιέργειας. Η γευσιγνωσία δείχνει ακόμα αν έχει συντηρηθεί σωστά το προϊόν και εάν έχουν διατηρηθεί τα χαρακτηριστικά του. Γενικώς το ελαιόλαδο που παράγεται με ήπιους τρόπους και σύγχρονη τεχνολογία χωρίς υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει εξαιρετικά γνωρίσματα.

Πρώτος ο Gutierrez το 1977, μετά από μία σειρά πειραμάτων και αναλύσεων, απομόνωσε και προσδιόρισε 60-70 ουσίες που υπάρχουν στο ελαιόλαδο και οι οποίες προσδίδουν κάθε φορά ιδιαίτερο άρωμα και γεύση. Κάποιες από αυτές είναι: Μήλο, χόρτο, πράσινα φύλλα, πικρίλα, στυφότης, δριμύτης, αμύγδαλο, άχυρο, λεμόνι, λάπαθο, πιπεριά κ.λπ.

Συχνά όμως γίνονται αντιληπτές μερικές δυσάρεστες γεύσεις σε ελαιόλαδα που θεωρούνται χαμηλής ή κακής ποιότητας όπως: Σπάρτο, χώμα, παλαιότητας, σκουλίκι, μεταλλική, μούχλα, υγρασία, τάγγισμα, οσμή κλεισούρας, άλμη, ψημένο ή καμένο κ.λπ.

E. Νοθεία

Ένα προϊόν όπως το ελαιόλαδο είναι εύκολο να νοθευτεί με άλλα φυτικά έλαια. Αυτό μπορεί να συμβεί σε ελαιόλαδο που διαθέτουν ασυνείδητοι έμποροι, αλλά είναι εξαιρετικά δύσκολο να συμβεί σε τυποποιημένο ελαιόλαδο που φέρει συγκεκριμένη ονομασία καθώς και τα στοιχεία του τυποποιητή. Ο καταναλωτής δύσκολα μπορεί να το καταλάβει, εκτός αν είναι απολύτως εξοικειωμένος με τα γευστικά και τα άλλα χαρακτηριστικά του προϊόντος. Η τεχνολογία σήμερα μπορεί να ανιχνεύσει και την παραμικρή νοθεία και γεγονός είναι ότι κανένας σοβαρός εμπορευτής δεν θα διακινδύνευε τη φήμη του. Οι πιο συχνές νοθείες που έχουν παρατηρηθεί είναι αυτές που γίνονται με φτηνά σπορέλαια. Το φαινόμενο της νόθευσης με ζωικά λίπη είναι σπάνιο, όπως και το φαινόμενο της νόθευσης με εστέρες.

1.9.2 Οργανοληπτική δοκιμή ελαιολάδου

Ένας ειδικός δοκιμάζει το ελαιόλαδο ως εξής: βάζει λίγο από το δείγμα ελαιολάδου σε ποτήρι κρασιού ή σε άλλα ειδικά ποτήρια με

προδιαγραφές καθορισμένες από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου και μετά από ελαφρά θέρμανση, με τριβή ανάμεσα στα χέρια ή πάνω σε θερμαντική πλάκα αρχίζει την εξέταση από την μυρωδιά (άρωμα). Με καλυμμένο το ποτηράκι και με μικρή κλίση το περιστρέφει ώστε το ελαιόλαδο να διαβρέχει όσο γίνεται περισσότερο την εσωτερική του επιφάνεια. Αφαιρεί το κάλυμμα και το μυρίζει με βαθιές εισπνοές. Ο χρόνος που διαρκεί η όσφρηση (το μύρισμα) δεν πρέπει να ξεπερνά τα 30 δευτερόλεπτα. Αυτό επαναλαμβάνεται μετά από μικρή διακοπή αν δεν καταλήξει σε συμπέρασμα με την πρώτη δοκιμή. Μετά προχωρεί στην αξιολόγηση της γεύσης με μικρές ποσότητες 3 ml περίπου. Βάζει μια μικρή γουλιά στο στόμα του και αναπνέει κρατώντας το λάδι ανάμεσα στη γλώσσα και στον ουρανίσκο, το φέρνει στη συνέχεια ανάμεσα στα πάνω δόντια και το πάνω χείλος του, καθώς και πάνω στα ούλα και αναπνέει και πάλι. Διασκορπίζει το ελαιόλαδο σε όλη τη στοματική κοιλότητα, αξιολογεί τη γεύση του και το βαθμολογεί. Παράλληλα αξιολογεί το χρώμα και τη ρευστότητα του.

Οι διάφορες γεύσεις, επιθυμητές ή όχι, που μπορεί να ανιχνεύσει ο δοκιμαστής είναι: φρουτώδη σαν μήλου, πικρή, αλμυρή, μούχλας, αγγουριού, χωμάτινη, χόρτου, κ.λπ. Επίσης μπορεί να έχουμε ελαιόλαδα με διάφορα αρώματα. Γενικά το άρωμα φρούτου (ωραίο άρωμα ελιάς) θεωρείται το καλύτερο.

Τα ελαιόλαδα επίσης μπορούν να αξιολογηθούν σαν: λεπτά, ελαφριά, λιπαρά ή βαριά ανάλογα με τη ρευστότητα τους και την αίσθηση που προκαλούν στη γεύση. Μερικοί καταναλωτές προτιμούν τα βαριά ή παχιά ελαιόλαδα ενώ άλλοι πάλι τα ελαφριά. Τα τελευταία δεν είναι και τα καλύτερα. Θα πρέπει μάλιστα, να γνωρίζουν οι καταναλωτές ότι ελαιόλαδα ονομαζόμενα ελαφριά, τα οποία κυκλοφορούν κυρίως στο εξωτερικό και τα οποία προορίζονται για καταναλωτές που δεν τους αρέσει η πλούσια και παχιά γεύση του ελαιολάδου, είναι λάδια κατώτερης ποιότητας. Έτσι, ελαιόλαδο με την ένδειξη ελαφρύ (light) θα πρέπει να απορρίπτεται, καθώς πρόκειται για λάδι υποβαθμισμένης ποιότητας το οποίο περιέχει τον ίδιο ακριβώς αριθμό θερμίδων που έχουν και τα άλλα ελαιόλαδα, τα σπορέλαια και γενικότερα όλες οι λιπαρές ύλες. Ας έχουν λοιπόν υπόψη τους οι καταναλωτές ότι ο όρος ελαφρύ λάδι, είτε αυτός αναφέρεται σε ελαιόλαδο είτε σε σπορέλαια είναι παραπλανητικός και σε καμία περίπτωση δεν πρέπει να συγχέεται με τον αριθμό θερμίδων με τον οποίο έχουμε συνδέσει την ένδειξη με την ξενόγλωσση ονομασία light. Επομένως τα λάδια με αυτή την ένδειξη δεν δίνουν λιγότερες θερμίδες από τα άλλα λάδια που δεν χαρακτηρίζονται σαν ελαφριά.

1.9.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα

Ορισμένοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την ποιότητα του ελαιολάδου είναι η ακατάλληλη μεταφορά και αποθήκευση των καρπών [García 1996], οι ασθένειες της ελιάς, τα παράσιτα, οι καιρικές συνθήκες [Muir 2004] και η μέθοδος εκχύλισης. Προφανώς, οι καιρικές συνθήκες είναι υπεύθυνες μόνο για τη μείωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών [Muir 2003]. Όμως, οι άλλοι αναφερόμενοι παράγοντες, μπορεί να αυξήσουν την ποσότητα των ελεύθερων λιπαρών οξέων και έτσι να μειωθεί η ποιότητα του ελαιολάδου [Muir 2004].

Η διαμόρφωση της ποιότητας του ελαιολάδου αρχίζει από το χρόνο που αυτό σχηματίζεται στον ελαιόκαρπο και επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες. Έτσι η ποιότητα του ελαιολάδου, που φθάνει τελικά στον καταναλωτή, συνδέεται άμεσα με τους παράγοντες που παρεμβάλλονται σ' όλο αυτό το κύκλωμα (σχηματισμός του λαδιού στον καρπό, εξαγωγή, διατήρηση) προκαλώντας διάφορες αλλοιώσεις ή μεταβολές στη χημική του σύσταση.

Στη συνέχεια εξετάζονται και αναλύονται οι επιμέρους παράγοντες οι οποίοι επιδρούν και επηρεάζουν (θετικά ή αρνητικά) την ποιότητα του ελαιολάδου στα παρακάτω στάδια:

- α) κατά το σχηματισμό του ελαιολάδου στον καρπό
- β) από το σχηματισμό του μέχρι και το χρόνο συγκομιδής του ελαιοκάρπου
- γ) κατά το χρόνο αποθήκευσης και διατήρησης του ελαιοκάρπου
- δ) κατά την επεξεργασία του ελαιοκάρπου στο ελαιουργείο και
- ε) κατά το χρόνο αποθήκευσης και διατήρησης του ελαιολάδου.

Κατά το στάδιο αυτό ορισμένοι παράγοντες, όπως είναι η ποικιλία και οι κλιματολογικές και εδαφολογικές συνθήκες, επιδρούν στην ποιότητα και τη χημική σύνθεση του ελαιολάδου που σχηματίζεται στον ελαιόκαρπο.

A. Ποικιλία

Η ποικιλία του ελαιοκάρπου συνδέεται άμεσα με την ποιότητα του ελαιολάδου και ιδιαίτερα με τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά (οσμή και γεύση). Υπάρχουν ποικιλίες οι οποίες δίνουν ελαιόλαδο με καλύτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά από άλλες. Διαφοροποίηση των ελληνικών ποικιλιών, σε επιστημονική βάση, ανάλογα με την ποιότητα του λαδιού τους, δεν έχει γίνει μέχρι σήμερα στη χώρα μας.

B. Κλίμα

Το κλίμα της περιοχής όπου καλλιεργείται η ελιά επηρεάζει, επίσης, τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου. Ελαιόδενδρα τα οποία καλλιεργούνται σε ορεινές περιοχές παράγουν λάδι με ιδιαίτερα ευχάριστη γεύση, σε σχέση με εκείνα των πεδινών περιοχών. Αναλύσεις ελαιόλαδων τα οποία προέρχονται από ελαιόδενδρα δροσερών περιοχών έδειξαν ότι σ' αυτά υπάρχουν περισσότερα λιπαρά οξέα με διπλούς δεσμούς, συγκρινόμενα με τα ελαιόλαδα που παράγονται σε ξηρές και θερμές περιοχές. Έτσι τα ελαιόλαδα των βόρειων Μεσογειακών χωρών είναι πιο λεπτόρευστα από τα ελαιόλαδα των νότιων Μεσογειακών χωρών, γιατί τα πρώτα είναι πλούσια σε υγρά γλυκερίδια (μεγάλη περιεκτικότητα σε πολυακόρεστα οξέα) ενώ τα δεύτερα είναι πλούσια σε στερεά γλυκερίδια. Γενικά, σε περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια, η παρουσία των αρωματικών συστατικών είναι μεγάλη και η ποιότητα του ελαιολάδου εκλεκτή.

Γ. Έδαφος

Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου επηρεάζονται αισθητά και από τη σύσταση του εδάφους όπου καλλιεργείται η ελιά. Σε εδάφη ξηρά και ασβεστολιθικά τα ελαιόδενδρα δίνουν ελαιόλαδο πλουσιότερο σε αρωματικά συστατικά από ότι σε εδάφη υγρά και αργιλώδη. Εδάφη πλούσια σε φωσφόρο και κάλιο επιταχύνουν την ωρίμανση του ελαιοκάρπου και βελτιώνουν αισθητά την ποιότητα του ελαιολάδου. Γενικά στα ασβεστολιθικά εδάφη οι ελιές παράγουν ελαιόλαδο λεπτό ρευστό, ενώ στα αργιλώδη εδάφη οι ελιές δίνουν παχύρευστο ελαιόλαδο.

1.9.4 Εντομολογικές και μυκητολογικές προσβολές

Κάθε προσβολή του ελαιοκάρπου, από έντομα ή μύκητες, προκαλεί άμεσα ή έμμεσα αλλοίωση στην ποιότητα του ελαιολάδου που περιέχει αυτός. Από τις εντομολογικές προσβολές τη μεγαλύτερη ζημιά στην ποιότητα του ελαιολάδου προκαλεί ο δάκος της ελιάς. Στις οπές οι οποίες σχηματίζονται, κατά την έξοδο των προνυμφών του εντόμου από τον καρπό, δημιουργούνται εστίες μόλυνσης. Στα σημεία αυτά κατά την αποθήκευση του ελαιοκάρπου, σε ακατάλληλες συνθήκες, αναπτύσσονται δευτερογενώς μύκητες οι οποίοι, όπως προαναφέρθηκε, εκκρίνουν λιπολυτικά ένζυμα τα οποία υδρολύουν το λάδι και αυξάνουν αισθητά την οξύτητα του. Όπως διαπίστωσαν οι Neunschwander και Michelakis, ο λογάριθμος της οξύτητας αυξάνεται ανάλογα με τον αριθμό των οπών εξόδου του δάκου από τον ελαιοκάρπο. Οι οπές αυτές ευνοούν και την οξειδωση (τάγγισμα) του ελαιολάδου, διότι το εκθέτουν στον

ατμοσφαιρικό αέρα. Έντονη δακοπροσβολή είναι φυσικό ότι προκαλεί και υποβάθμιση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του, εξαιτίας των προνυμφών του εντόμου που υπάρχουν στον ελαιόκαρπο οι οποίες αλέθονται μαζί του στο ελαιουργείο. Εκτός από το δάκο και τα διάφορα κοκκοειδή, προκαλούν αλλοίωση στην ποιότητα του ελαιολάδου και ιδιαίτερα στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του. Από τις μυκητολογικές προσβολές, σημαντική αλλοίωση στην ποιότητα του ελαιολάδου προκαλεί το γλοιοσπόριο (*Gleosporium olivarum*) και η ξεροβούλα (*Macrofoma dalmatica*). Γενικά κάθε είδους προσβολή, η οποία προκαλεί λύση στη συνέχεια των κυττάρων του καρπού, δημιουργεί προϋποθέσεις για μια σειρά βιοχημικών αντιδράσεων οι οποίες οδηγούν στην αλλοίωση της ποιότητας του ελαιολάδου. Επομένως, η φυτοϋγιεινή προστασία του ελαιόκαρπου συντελεί σημαντικά στη βελτίωση της ποιότητας του περιεχόμενου λαδιού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: Φασματοσκοπία

Ο όρος φασματοσκοπία αναφέρεται στη μελέτη της αλληλεπίδρασης της ύλης κατά την πρόσπτωση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (ΗΜΑ). Οι τεχνικές οπτικής φασματοσκοπίας βασίζονται στη μέτρηση της εκπομπής, απορρόφησης, σκέδασης, φθορισμού και περίθλασης της ΗΜΑ. Η φασματοσκοπία μπορεί να είναι ατομική ή μοριακή και καλύπτει ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος. Η τεχνική περίθλασης ακτίνων-Χ είναι μία τεχνική ατομικής φασματοσκοπίας ενώ στις τεχνικές μοριακής φασματοσκοπίας συμπεριλαμβάνονται οι φασματοσκοπίες, ορατού/υπεριώδους (UV/VIS), υπερύθρου (IR), Raman, και η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) [Ταπεινός 2013].

2.1 Εφαρμογές Φασματοσκοπίας σε Τρόφιμα

Τα τελευταία χρόνια η ποιότητα των τροφίμων αποτελεί πρωταρχικό κριτήριο επιλογής για την αγορά προϊόντων άλλα και υπηρεσιών από τους καταναλωτές. Η ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας και η επιχειρηματική επιτυχία βασίζονται όλο και περισσότερο στον όρο ποιότητα.

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι βοηθούν εδώ και πολλά χρόνια στη διαδικασία αξιολόγησης της ποιότητας των γεωργικών προϊόντων, ιδίως των τροφίμων. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των συστατικών των τροφίμων, επειδή συχνά απαιτούν ελάχιστη ή καθόλου προετοιμασία του δείγματος, δεν χρησιμοποιούν τοξικά αντιδραστήρια και διαλύτες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε γραμμή παραγωγής, δεν είναι καταστροφικές και κάποιες από αυτές μπορούν να ανιχνεύσουν αρκετές ενώσεις ταυτόχρονα [Dufour 2011]. Αυτά τα πλεονεκτήματα ισχύουν ιδιαίτερα για τις φασματοσκοπίες πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), υπερύθρου (IR) και εγγύς υπερύθρου (NIR). Η τελευταία τεχνική χρησιμοποιείται συνήθως για να προσδιοριστούν και να αναλυθούν τα συστατικά των τροφίμων, είτε κατά το ενδιάμεσο στάδιο παραγωγής τους είτε στα τελικά προϊόντα [McGorrin 2006]. Επιπροσθέτως, η φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis), μέσου υπερύθρου (MIR) και Raman χρησιμοποιούνται στην παρακολούθηση της ποιότητας των τροφίμων. Αυτές οι τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ανεξάρτητα ή σε συνδυασμό με άλλες αναλυτικές τεχνικές όπως η χρωματογραφία. Αν και

ορισμένοι ερευνητές υποστήριξαν ότι η φασματοσκοπία είναι ακατάλληλο εργαλείο για τη μελέτη των προϊόντων διατροφής, σήμερα χρησιμοποιείται συχνά και με μεγάλη επιτυχία [Nawrocka 2013].

Η φασματοσκοπία **UV-Vis** χρησιμοποιείται κυρίως για να εξεταστεί η ποιότητα των βρώσιμων ελαίων σχετικά με έναν αριθμό παραμέτρων που περιλαμβάνουν την τιμή ανισιδίνης. Η τιμή της ανισιδίνης προσδιορίζει το επίπεδο της οξειδωσης των λιπών, και χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της ποιότητάς τους [European standard]. Επίσης, με τη μέθοδο UV-Vis μπορεί να προσδιοριστεί και η συγκέντρωση των καρροτενοειδών, οι οποίες είναι χρωστικές ουσίες που περιλαμβάνονται στα αντιοξειδωτικά. Τα έλαια με υψηλή περιεκτικότητα καρροτενοειδών θεωρούνται πιο υγιεινά και υψηλής ποιότητας [Minkowski 2010].

Η φασματοσκοπία **NIR** χρησιμοποιείται κυρίως στην ποσοτική ανάλυση των τροφίμων, για τη μέτρηση της περιεκτικότητας της υγρασίας, του λίπους, των πρωτεϊνών και των υδατανθράκων στα τρόφιμα. Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα είναι η ικανότητά της να καθορίζει συγχρόνως διάφορα συστατικά σε ένα δείγμα τροφίμου μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα. Η ακρίβεια της ανάλυσης NIR για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών είναι συγκρίσιμη ή και καλύτερη από εκείνη των χημικών τεχνικών που αντικαθιστά. Από την άλλη πλευρά, το κύριο μειονέκτημά της είναι ότι απαιτείται αρχικά βαθμονόμηση χρησιμοποιώντας δείγματα γνωστής σύνθεσης και γι' αυτό η χρήση της είναι περιορισμένη πλέον. Άλλα μειονεκτήματα της ανάλυσης NIR περιλαμβάνουν την ανάγκη για φασματοσκοπικά μέσα υψηλής ακρίβειας, την πολυπλοκότητα επεξεργασίας των δεδομένων, καθώς και την έλλειψη ευαισθησίας για δευτερεύοντα συστατικά [Li-Chan 1991].

Η χρήση της τεχνολογίας NIR για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της πρωτεΐνης και της υγρασία τόσο στο σιτάρι όσο και στο αλεύρι είναι πλέον συνήθης πρακτική σε αλευρόμυλους σε όλο τον κόσμο [Osborne 2000]. Ακόμη, αυτή η τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί για τη διάκριση των ποικιλιών σιταριού [Miralbes 2008], για τη μελέτη των μεταβολών του αμύλου κατά την επεξεργασία και αποθήκευση και για τη μέτρηση της σκληρότητας του σιταριού σε πληγούρι και σε δημητριακά ολικής αλέσεως [Norris 1989]. Επιπλέον, ο Downey και η ομάδα του έχουν χρησιμοποιήσει την φασματοσκοπία NIR για τον έλεγχο της γνησιότητας των εξής προϊόντων: καφέ, χυμών, πολτών φρούτων, γάλα σε σκόνη, σφάγια χοίρων, ρυζιού, λουκάνικων, ζάχαρης, φυτικών ελαίων, σπόρων σιταριού και αλευριού [Downey 1996]. Επίσης, η τεχνική αυτή έχει

χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση διαγονιδιακών τροφίμων [Alishahi 2010] και για τη μέτρηση βιοδραστικών ενώσεων σε τρόφιμα [Mcgoverin 2010]. Τέλος, με τη μέθοδο μετασχηματισμού Fourier στο εγγύς υπέρυθρο (FT-NIR) έχει πραγματοποιηθεί έρευνα για την αξιολόγηση των παραμέτρων της διαδικασίας της ζύμωσης μύρας σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας [Grassi 2014] και για τον ποιοτικό προσδιορισμό των πορτοκαλιών της ποικιλίας Valencia, καθώς είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος [Magwaza 2011].

Η φασματοσκοπία **MIR**, ομοίως με τη φασματοσκοπία NIR, εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό της υγρασίας, των πρωτεϊνών, των υδατανθράκων και των λιπαρών ουσιών στα τρόφιμα. Λόγω της έντονης απορρόφησης της MIR ακτινοβολίας από το νερό, χρησιμοποιήθηκε το **FTIR** για τον προσδιορισμό της υγρασίας των γαλακτοκομικών προϊόντων, π.χ. του βουτύρου και της μαγιονέζας [Van de Voort 1992 & 1993]. Η τεχνική FTIR έχει επίσης καθιερωθεί ως ένα ισχυρό εργαλείο για τη μελέτη της δευτερεύουσας δομής των πρωτεϊνών [Mejri 2005]. Οι πρωτεΐνες χρησιμοποιούνται ευρέως ως συστατικά στη βιομηχανία επεξεργασίας τροφίμων, λόγω των χρήσιμων ιδιοτήτων τους. Ένας άλλος τομέας εφαρμογής της φασματοσκοπίας FTIR που έχει ερευνηθεί είναι η χρήση του στην αξιολόγηση της ποιότητας του λαδιού και θα αναλυθεί σε επόμενο κεφάλαιο.

Επίσης, η φασματοσκοπία MIR χρησιμοποιείται για τη μελέτη της νοθείας του ελαιολάδου με άλλα βρώσιμα έλαια. Τα βρώσιμα έλαια που χρησιμοποιούνται ευρέως σε νοθεία παρθένου ελαιολάδου μπορεί να είναι ελαιόλαδο χαμηλότερης ποιότητας ή άλλα φυτικά λάδια ή σπορέλαια, όπως καλαμποκέλαιο, φυσικέλαιο, βαμβακέλαιο, ηλιέλαιο, σογιέλαιο και έλαια από σπόρους παπαρούνας [Aparicio 2013]. Οι Gurdeniz και Ozen [Gurdeniz 2009] ήθελαν να αποδείξουν ότι η φασματοσκοπία MIR όταν συνδυάζεται με χημειομετρήσεις είναι μια γρήγορη μέθοδος για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό της νοθείας του έξτρα παρθένου ελαιολάδου (EVOO) με φυτικά έλαια. Η νόθευση των EVOO με διαφορετικές συγκεντρώσεις του φοινικέλαιου μελετήθηκαν με χρήση της τεχνικής FTIR [Rohman 2010]. Εκτός από το EVOO, νοθεύεται με χαμηλότερης ποιότητας βρώσιμα έλαια και το παρθένο λάδι καρύδας (VCO), το οποίο είναι αντι-ικό και αντιμικροβιακό. Οι Rohman και Che χρησιμοποίησαν φασματοσκοπία FTIR σε συνδυασμό με Χημειομετρία για να καθορίσουν το επίπεδο της νοθείας του VCO με καλαμποκέλαιο και ηλιέλαιο [Rohman 2011].

Η φασματοσκοπία **Raman**, η οποία θεωρείται ως συμπληρωματική τεχνική της φασματοσκοπίας IR, εφαρμόζεται ομοίως για τη μελέτη του νερού, των υδατανθράκων, των πρωτεϊνών και των λιπών σε τρόφιμα. Ακόμη, έχει χρησιμοποιηθεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό και χαρακτηρισμό λιπιδικών συστατικών τροφίμων, συμπεριλαμβανομένου την ποσοτική ανάλυση του βαθμού ακορεστότητας και την περιεκτικότητα των ισομερών cis και trans, την ταυτοποίηση ή την ανίχνευση της νοθείας διαφόρων ελαίων και την παρακολούθηση των αλληλεπιδράσεων με άλλα συστατικά τροφίμων ή μεταβολές που προκαλούνται από την επεξεργασία ή την αποθήκευση, όπως είναι η αυτό-οξειδωση. Ταχεία ποσοτική ανάλυση της ακορεστότητας και της περιεκτικότητας της cis και trans ισομέρειας έχει αναφερθεί με τη χρήση λέιζερ διασποράς φασματοσκοπίας Raman και φασματοσκοπία **FT-Raman** [Sadeghi 1990 & 1991, Yang 2005]. Επιπλέον, έχει εφαρμοστεί η φασματοσκοπία FT-Raman σε συνδυασμό με διαδικασίες πολυπαραγοντικής ανάλυσης για να προσδιοριστεί το επίπεδο της νοθείας του παρθένου ελαιολάδου από ορισμένα φυτικά έλαια (σόγια, καλαμπόκι και πυρηνέλαιο) [Baeten 1996].

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (**NMR**) αναγνωρίζεται σήμερα ως ένα σημαντικό εργαλείο στον τομέα της επιστήμης των τροφίμων [Webb 2007, Gil 2003], στην ανάλυση τροφίμων [Colquhoun 1994 & 1998], καθώς και την πιστοποίηση [Colquhoun 1998 & 2003] και τον έλεγχο της ποιότητας των τροφίμων [Sacchi 2007, Belton 1997]. Έχουν δημοσιευθεί κριτικές για εφαρμογές φασματοσκοπίας NMR σε συγκεκριμένα θέματα της επιστήμης και ανάλυσης των τροφίμων, όπως το γάλα και τα γαλακτοκομικά προϊόντα [Wahlgren 1995, Alaimo 1996, Belloque 1999], προϊόντα με βάση το κρέας [Renou 1995, Laurent 2000, Bertram 2004], φρούτα και λαχανικά [Hills 1993], δημητριακά [Hills 2003], λιπίδια [Diehl 2001] και βρώσιμα έλαια [Hidalgo 2003] [Spyros 2009]. Η NMR έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την ταχεία ανάλυση ελαίων και γεωργικών προϊόντων [Colnago 2011], για την ανίχνευση νοθευμένων ουσιών σε αλκοολούχα ποτά [Guillou 1992], τη μελέτη της φυσιολογίας των μυών και το μεταβολισμό των ψαριών [Jorgensen 1986], την ανάλυση των μεταβολικών αντιδράσεων στους μύες των αποθανόντων ζώων, καθώς είναι ένας κρίσιμος παράγοντας για την ποιότητα του κρέατος, λόγω της επίδρασης στην ικανότητα συγκράτησης του νερού (WHC) και

στην απώλεια της ελαστικότητας κατά τη διάρκεια της νεκρικής ακαμψίας [Bertram 2007].

Η ανάλυση των τροφίμων έχει εκμεταλλευτεί τα χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας **φθορισμού**, δηλαδή υψηλή ευαισθησία και ειδικότητα. Ωστόσο, η τεχνική από μόνη της δεν χρησιμοποιείται συνήθως στο πεδίο αυτό. Αυτή συνδέεται κυρίως με υγρή χρωματογραφία (π.χ. HPLC). Ο συνδυασμός αυτών των τεχνικών είναι ακόμη επωφελής για την ανίχνευση εξαιρετικά χαμηλών συγκεντρώσεων μολυσματικών στοιχείων, όπως τοξίνες (μυκοτοξίνες), παθογόνα μικρόβια (βακτηριακά είδη: *Salmonella*, *Escherichia coli*), αντιβιοτικά (π.χ. πενικιλίνη, τετρακυκλίνη, οξυτετρακυκλίνη) και πρόσθετα τροφίμων (π.χ. ασπαρτάμη, σαλικυλικά). Άλλες σημαντικές εφαρμογές φθορισμού στην περιοχή των τροφίμων είναι η ανάλυση των μεταβολών διάρθρωσης σε πρωτεΐνες και η ανάλυση ορισμένων υδατανθράκων και λιπιδίων σε έλαια [Nakai 2006], η διαφοροποίηση μεταξύ των δημητριακών [Zandomeneghi 1999] και η παρακολούθηση των αλεύρων σίτου και η βελτίωση της αποδοτικότητας άλεσης με την καταγραφή φασμάτων εκπομπής φερουλικού οξέος και ριβοφλαβίνης [Symons 1991]. Επιπλέον, ο Sayago και η ομάδα του [Sayago 2004] εφάρμοσε φασματοσκοπία φθορισμού για την ανίχνευση ελαίου φουντουκιού σε νοθευμένα παρθένα ελαιόλαδα. Οι Κυριακίδης και Σκαρκάλης πραγματοποίησαν διάκριση μεταξύ κοινών φυτικών ελαίων, συμπεριλαμβανομένου του ελαιολάδου, του εξευγενισμένου ελαιολάδου, του αραβοσιτέλαιου, του σογιέλαιου, του ηλιέλαιου και του έλαιο βαμβακιού [Kyriakidis 2000].

2.2 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy, IR) είναι μια από τις πιο χρήσιμες φασματοσκοπικές τεχνικές για τον προσδιορισμό της δομής μιας οργανικής ένωσης και συγκεκριμένα των λειτουργικών ομάδων που περιλαμβάνονται στο μόριό της, λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και της σύγκρισής τους με φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων. Χρησιμοποιείται ευρύτατα κατά τη σύνθεση χημικών ενώσεων και για την πιστοποίηση της καθαρότητάς τους [McMurry 1998]. Στην φασματοσκοπία IR μετράται η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, η οποία βρίσκεται στην περιοχή του υπέρυθρου, σε σχέση με το μήκος κύματος (κυματάριθμος) του φωτός. Βασιζόμενοι στον κυματάριθμο, μπορούμε να κατηγοριοποιήσουμε το φως υπέρυθρου σε άπω υπέρυθρο,

σε μέσο υπέρυθρο, και σε εγγύς υπέρυθρο. Στον πίνακα 2 παρέχονται τα όρια της κάθε περιοχής υπερούθρου.

Πίνακας 2: Φασματικές περιοχές υπερούθρου [Skoog 2002].

Περιοχή	Περιοχή μήκους κύματος (λ), μm	Περιοχή κυματάριθμων ($\bar{\nu}$) cm^{-1}	Περιοχή συχνοτήτων (ν), Hz
Εγγύς (near)	0,78 – 2,5	12800 – 4000	$3,8 \times 10^{14}$ – $1,2 \times 10^{14}$
Μέση (middle)	2,5 – 50	4000 – 200	$1,2 \times 10^{14}$ – $6,0 \times 10^{12}$
Άπω (Far)	50 – 1000	200 – 10	$6,0 \times 10^{12}$ – $3,0 \times 10^{11}$
Περισσότερο χρησιμοποιούμενη	2,5 – 1,5	4000 – 670	$1,2 \times 10^{14}$ – $2,0 \times 10^{13}$

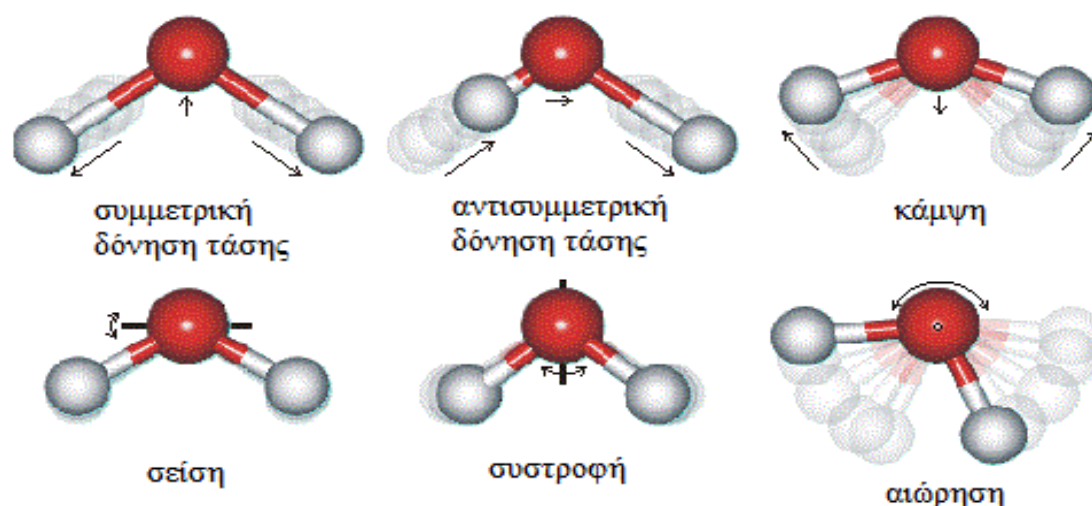
Οι τεχνικές και οι εφαρμογές των μεθόδων που βασίζονται στις τρεις περιοχές του υπερούθρου φάσματος διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Στην εγγύς περιοχή τα φωτόμετρα και τα φασματόμετρα είναι παρόμοια σχεδιασμένα με αυτά του υπεριώδους / ορατού και χρησιμοποιούνται για ποσοτικές αναλύσεις βιομηχανικών και αγροτικών υλικών και για έλεγχο διεργασιών παραγωγής. Στη μέση περιοχή χρησιμοποιούνται κυρίως φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier (FTIR spectrometers) των οποίων βασική χρήση είναι η ποιοτική οργανική ανάλυση και ο προσδιορισμός της δομής του δείγματος. Η φασματομετρία μέσου υπερούθρου, έχει πλέον αρχίσει να χρησιμοποιείται και για ποσοτικές αναλύσεις. Για την άπω υπέρυθρη περιοχή του φάσματος επίσης χρησιμοποιούνται φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier και συνήθως μελετώνται ανόργανες ουσίες επειδή οι απορροφήσεις από τις δονήσεις των δεσμών μεταξύ μετάλλων και ανόργανων ή οργανικών υποκαταστατών συμβαίνουν σε συχνότητες μικρότερες από 650 cm^{-1} .

Η φασματοσκοπία υπερούθρου ανιχνεύει τα χαρακτηριστικά της δόνησης χημικών λειτουργικών ομάδων σε ένα δείγμα. Τα φάσματα απορρόφησης, εκπομπής και ανάκλασης των διαφόρων ουσιών ερμηνεύονται θεωρώντας ότι οφείλονται σε μία ποικιλία ενεργειακών μεταβολών οι οποίες είναι αποτέλεσμα μεταπτώσεων των μορίων από μία δονητική ή μία περιστροφική ενεργειακή κατάσταση σε μία άλλη. Όταν το υπέρυθρο φως αλληλεπιδράσει με την ύλη, λόγω κινήσεων δόνησης-περιστροφής περί τους δεσμούς μεταξύ ατόμων ενώσεων, κάθε συγκεκριμένη δραστική χημική ομάδα ή δεσμός αναμένεται ότι θα απορροφήσει την ακτινοβολία υπερούθρου σε ένα συγκεκριμένο εύρος κυματάριθμων, ανάλογα με τη δομή του υπόλοιπου μορίου. Για παράδειγμα, η ταινία που οφείλεται στη δόνηση καρβονυλικής ομάδας

(C=O) εμφανίζεται περίπου στα 1.700 cm^{-1} σε μία ποικιλία μορίων. Γι' αυτό το λόγο η συσχέτιση της θέσης της ταινίας του κυματάριθμου με τη χημική δομή χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση δραστικών ομάδων σε μόρια.

Η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα οργανικό δείγμα σχετίζεται με τις μοριακές δονήσεις των μορίων. Οι κινήσεις δόνησης οφείλονται στην ενέργεια που περιέχουν όλα τα μόρια κατανομημένη στη δομή τους. Διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τις δονήσεις τάσης (stretching) και κάμψης (bending). Οι δονήσεις τάσης εκδηλώνονται σαν έκταση (επιμήκυνση) ή συστολή (επιβράχυνση) των δεσμών, ενώ οι δονήσεις κάμψης χαρακτηρίζονται από μεταβολή στη γωνία των δεσμών [Κατάκης & Πνευματικάκης 1983].

Ταυτόχρονα παρατηρούνται και διάφορες άλλες μοριακές δονήσεις, επειδή τα άτομα πάλλονται και περιστρέφονται ανάλογα με την ισχύ των δεσμών που τα συγκρατεί και το ατομικό τους βάρος, όπως οι δονήσεις σείσης (wagging), αιώρησης (rocking), συστροφής (twisting) και παραμόρφωσης (scissoring). Στις ταλαντώσεις δόνησης δεν περιλαμβάνονται η περιστροφή ολόκληρου του μορίου ή η μετακίνηση του κέντρου βάρους του. Κάποιες από τις επιτρεπτές μορφές μοριακών δονήσεων απεικονίζονται στην εικόνα 6 [Skoog 2002, Βαλαβανίδης 2006]



Εικόνα 6: Επιτρεπτές μοριακές δονήσεις [Μυστηρίδου 2013].

2.2.1 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier

Οι εφαρμογές της φασματοσκοπίας υπέρυθρου έχουν επεκταθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω της ανάπτυξης της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform IR Spectrometry, FTIR). Περιοχές του φάσματος όπως η άπω

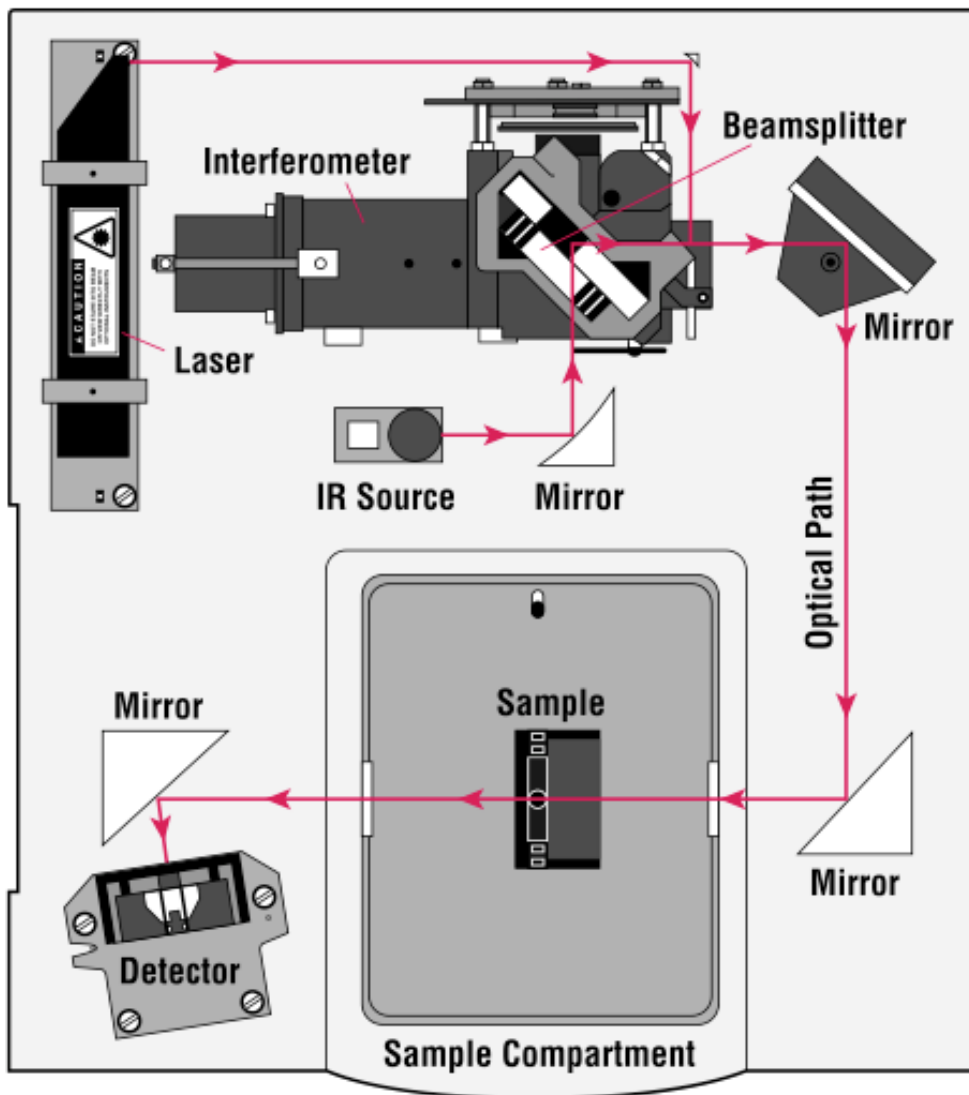
υπέρυθρη (far infrared: 200 έως 10 cm^{-1}), ήταν πολύ δύσκολο να μελετηθούν με τα κοινά φασματο-φωτόμετρα IR, όπου λόγω περιορισμένης ευαισθησίας, οι εντάσεις των απορροφήσεων είναι πολύ μικρές και καλύπτονται από το θόρυβο του οργάνου. Αυτήν την αδυναμία της συνήθους φασματοσκοπίας IR υπερνίκησε η φασματοσκοπία IR με μετασχηματισμό Fourier.

Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι μια διαδικασία με την οποία αναλύεται μια πειραματικά λαμβανόμενη καμπύλη (ή μια μαθηματική συνάρτηση) σε ένα άθροισμα τριγωνομετρικών σειρών ημιτόνων και συνημιτόνων, οι οποίες καλούνται σειρές Fourier. Η μέθοδος βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις (interferometric measurements) από ένα όργανο που ονομάζεται ιντερφερόμετρο ή συμβολόμετρο. Πρόκειται για μια διάταξη που αποτελείται από μια πλάκα κατασκευασμένη από υλικό το οποίο δεν απορροφά την υπέρυθη ακτινοβολία, όπως το KBr. Η πλάκα αυτή είναι έτσι κατασκευασμένη, ώστε να λειτουργεί σαν διαχωριστής δέσμης, ανακλώντας το 50% της ακτινοβολίας που προσπίπτει πάνω της. Οι δύο δέσμες που προκύπτουν, κατευθύνονται προς δύο κάτοπτρα, κάθετα μεταξύ τους, εκ των οποίων το ένα είναι κινητό.

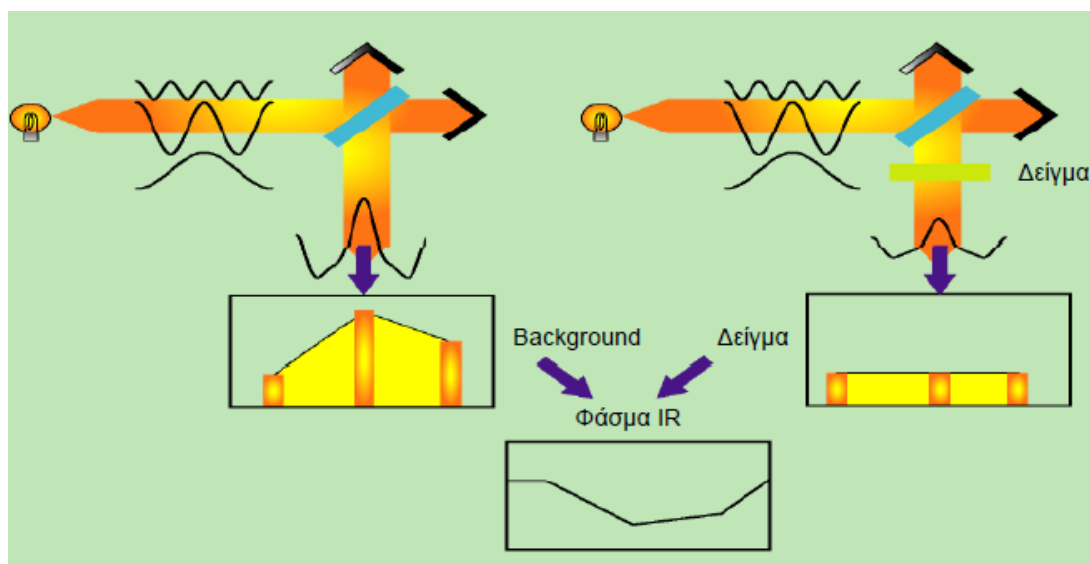
Τα κάτοπτρα επιστρέφουν τις δέσμες πίσω στην πλάκα-διαχωριστή όπου αυτές συνενώνονται σε μία δέσμη φωτός, με κατεύθυνση το δείγμα και τέλος τον ανιχνευτή. Ανάλογα με τις αποστάσεις των κατόπτρων κάθε φορά, κατά την ένωση των δύο δεσμών παρατηρείται θετική ή αρνητική συμβολή και ο ανιχνευτής δέχεται ακτινοβολία εναλλασσόμενης έντασης. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής, που προσφέρει την δυνατότητα γρήγορης λήψης πολλαπλών φασμάτων, επεξεργάζεται και αποθηκεύει τα δεδομένα (εντάσεις απορροφήσεων σε διάφορες συχνότητες), και εκτελεί τους μετασχηματισμούς Fourier, από τους οποίους προκύπτει το τελικό φάσμα IR. Πρόκειται για μία ταχύτατη μέθοδο (η όλη διαδικασία ολοκληρώνεται σε 1-2 sec), με ικανότητα διαχωρισμού των φασματικών γραμμών, στην περιοχή 4.000 έως 400 cm^{-1} , ίση περίπου με 4 cm^{-1} .

Τα φάσματα FTIR είναι φάσματα υψηλής ποιότητας, καθώς ο θόρυβος μειώνεται στο ελάχιστό, μέσα από επαναλαμβανόμενες σαρώσεις του φάσματος, διαδικασία κατά την οποία και οι εντάσεις των απορροφήσεων βελτιώνονται σημαντικά. Είναι δυνατόν επίσης να αφαιρείται ένα φάσμα από ένα άλλο, για παράδειγμα φάσμα δείγματος και φάσμα αναφοράς - προσμίξεων (εικόνα 8). Με τον τρόπο αυτόν καθίσταται δυνατή η ακριβής ανίχνευση ακόμη και των μικρότερων

μεταβολών, που μπορεί να οφείλονται τόσο στην μεταβαλλόμενη σύσταση, όσο και στη φυσική κατάσταση του δείγματος [Skoog 2002, Βαλαβανίδης 2006].



Εικόνα 7: Σχηματική απεικόνιση συστήματος FTIR [Nicolet 2001].



Εικόνα 8: Τρόπος εξαγωγής φασμάτων FTIR.

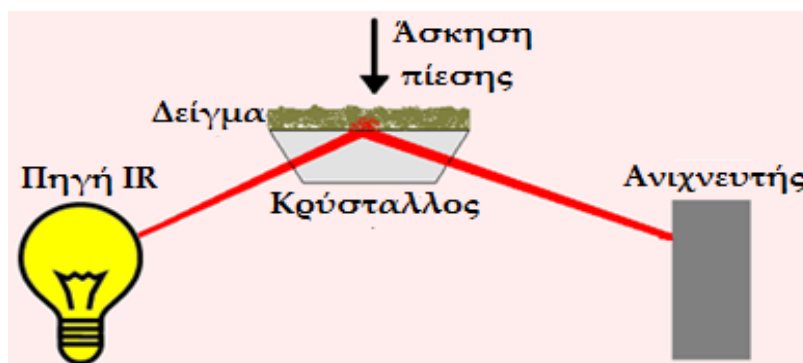
2.2.2 Φασματοσκοπία Εξασθενημένης Ολικής Ανακλαστικότητας

Ο συνηθέστερος τρόπος συλλογής φασμάτων IR είναι με τη διάταξη της διαπερατότητας. Ωστόσο μόνο ορισμένα υλικά είναι αρκετά διαφανή και λεπτά ώστε να επιτρέπουν την διέλευση της δέσμης υπερύθρου και τη συλλογή αξιόπιστου φάσματος. Εναλλακτικά, προβαίνουμε στην αραίωση του δείγματος με βρωμιούχο κάλιο (KBr) και την παρασκευή δείγματος σε μορφή δισκίου (πελέτας). Η διαδικασία ενέχει σοβαρά μειονεκτήματα όπως το ότι δεν εφαρμόζεται σε υδατογενή δείγματα λόγω της υγροσκοπικότητας του KBr και δεν εφαρμόζεται σε κηρώδεις ουσίες επειδή αυτές δεν μπορούν να λειοτριβηθούν. Επίσης, είναι χρονοβόρα και είναι δυνατόν να προκαλέσει υδρόλυση ή ιονεναλλαγή του δείγματος και δεν είναι επαναλήψιμη καθώς το δείγμα δεν είναι ανακτήσιμο μετά την μέτρηση.

Η ιδανική μέτρηση του φάσματος υπερύθρου πρέπει να μην απαιτεί προετοιμασία του δείγματος, να εφαρμόζεται εξ ίσου σε στερεά, κόνεις και υγρά, να είναι επαναλήψιμη και μη καταστροφική για το δείγμα. Η κατ' εξοχήν μέθοδος συλλογής φασμάτων που συνδυάζει όλα τα παραπάνω πλεονεκτήματα είναι γνωστή ως Εξασθενημένη Ολική Ανακλαστικότητα (**Attenuated Total Reflectance, ATR**).

Συνοπτικά, το δείγμα έρχεται σε επαφή με κρύσταλλο υψηλού δείκτη διάθλασης, περατό στο υπέρυθρο, μέσα από τον οποίο διέρχεται η οπτική δέσμη υπό γωνία ολικής ανάκλασης. Η δέσμη δημιουργεί ένα στάσιμο κύμα στην μεσεπιφάνεια κρυστάλλου δείγματος το οποίο

συλλέγει το φάσμα του υλικού από ένα εξαιρετικά μικρό «βάθος διείσδυσης» της τάξης των λίγων μικρών. Δείγματα σε μορφή σκόνης ή υμένια συγκρατούνται σε επαφή με τον κρύσταλλο με την βοήθεια ειδικής πρέσας η οποία ασκεί πίεση περίπου 75 psi.



Εικόνα 9: Ενδεικτική τομή διάταξης ATR [Μυστηρίδου 2013].

Τυπικά, τα φάσματα που συλλέγονται με την τεχνική ATR απαιτούν χρόνο συλλογής λιγότερο από 1 λεπτό και μηδενικό χρόνο προετοιμασίας. Είναι συνεπώς δυνατή η συλλογή μεγάλου αριθμού φασμάτων με ασφάλεια, ταχύτητα και υψηλή επαναληψιμότητα [Μυστηρίδου 2013].

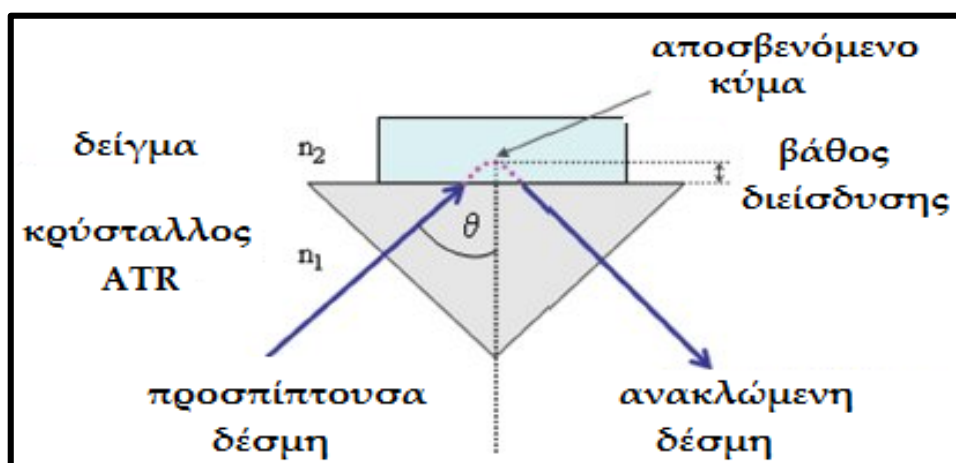
Μαθηματική προσέγγιση

Η προσπίπτουσα δέσμη ανακλάται ολικά στη μεσεπιφάνεια (Εικόνα 10), δηλαδή η γωνία πρόσπτωσης θ είναι μεγαλύτερη από την χαρακτηριστική γωνία θ_c (critical angle), για την οποία ισχύει:

$$\sin \theta_c = \frac{n_2}{n_1}$$

όπου n_2 ο δείκτης διάθλασης του δείγματος και n_1 ο δείκτης διάθλασης του κρυστάλλου. Το βάθος διείσδυσης (penetration depth), d_p , ορίζεται ως εκείνο στο οποίο η ένταση της ακτινοβολίας υπερύθρου ελαττώνεται στο I_0/e (όπου I_0 είναι η ένταση της ακτινοβολίας στην μεσεπιφάνεια κρυστάλλου/δείγματος και e είναι η βάση των νεπέρειων λογαρίθμων ίση με 2,718). Το βάθος διείσδυσης συναρτήσει των δεικτών διάθλασης n_1 και n_2 , της γωνίας πρόσπτωσης θ και του μήκους κύματος της ακτινοβολίας στον αέρα λ_0 , δίδεται από τη σχέση:

$$\frac{\lambda_o}{d_p} = 2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}$$



Εικόνα 10: Πρόσπτωση ακτινοβολίας και δημιουργία αποσβενύμενου κύματος στο δείγμα [Μυστηρίδου 2013].

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι οι παράγοντες που επηρεάζουν μία ανάλυση με τη μέθοδο ATR είναι: το μήκος κύματος της ακτινοβολίας λ , ο δείκτης διάθλασης του δείγματος n_2 και του κρυστάλλου n_1 , η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας θ , το βάθος διείσδυσης d_p και η επαφή δείγματος με τον κρύσταλλο.

$$I_{ev} = I_o e^{-\frac{z}{d_p}}$$

όπου I_{ev} η ένταση του αποσβενόμενου κύματος, z είναι η κανονική απόσταση προς την οπτική μεσεπιφάνεια, και I_o είναι η ένταση όταν $z = 0$. Η ένταση του εξασθενημένου κύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του δείγματος.

Η τεχνική ATR είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την απόκτηση IR φασμάτων, δύσκολων δειγμάτων τα οποία δεν μπορούν εύκολα να εξετασθούν με την κανονική μέθοδο. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της τεχνικής ATR που είναι η δυνατότητα μη καταστροφικής ανάλυσης υμενίων με σχετικά μεγάλο πάχος, ή με πολύ υψηλούς συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας και η δυνατότητα ανάλυσης πολυστρωματικών δειγμάτων.

Η ευαισθησία της τεχνικής ATR αυξάνει σημαντικά με αύξηση του αριθμού εσωτερικών ανακλάσεων, $N > 1$. Αυτό επιτυγχάνεται με χρήση

μεγαλύτερου κρυστάλλου με σχήμα τραπεζίου ή παραλληλεπίεδου. Σε αυτή την περίπτωση, το φαινόμενο βάθος διείσδυσης (effective penetration depth) ισούται με N^*d_p και η ποιότητα του σήματος ενισχύεται σημαντικά. Η παραλλαγή της απλής ανάκλασης εφαρμόζεται μέσω φακοειδών κρυστάλλων σε μικρά δείγματα ή σε αυτά με πορώδεις ή ανώμαλες επιφάνειες τα οποία δεν θα εφάπτονταν αποτελεσματικά στους συνηθισμένους πρισματικούς κρυστάλλους.

Τα φάσματα της τεχνικής FT-ATR είναι πανομοιότυπα με αυτά της FT-IR ως προς τη θέση απορρόφησης αλλά διαφέρουν στις σχετικές εντάσεις των δεσμών. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό στερεού, μπορούμε να πούμε ότι η τεχνική της φασματομετρίας ATR, είναι μία αξιόπιστη μέθοδος, λαμβάνοντας όμως υπόψη όλες τις παραμέτρους που μπορούν να επηρεάσουν το αποτέλεσμα, όπως η γωνία πρόσπτωσης, η καλή επαφή δείγματος και κρυστάλλου, καθώς και το είδος του κρυστάλλου [Μυστηρίδου 2013].

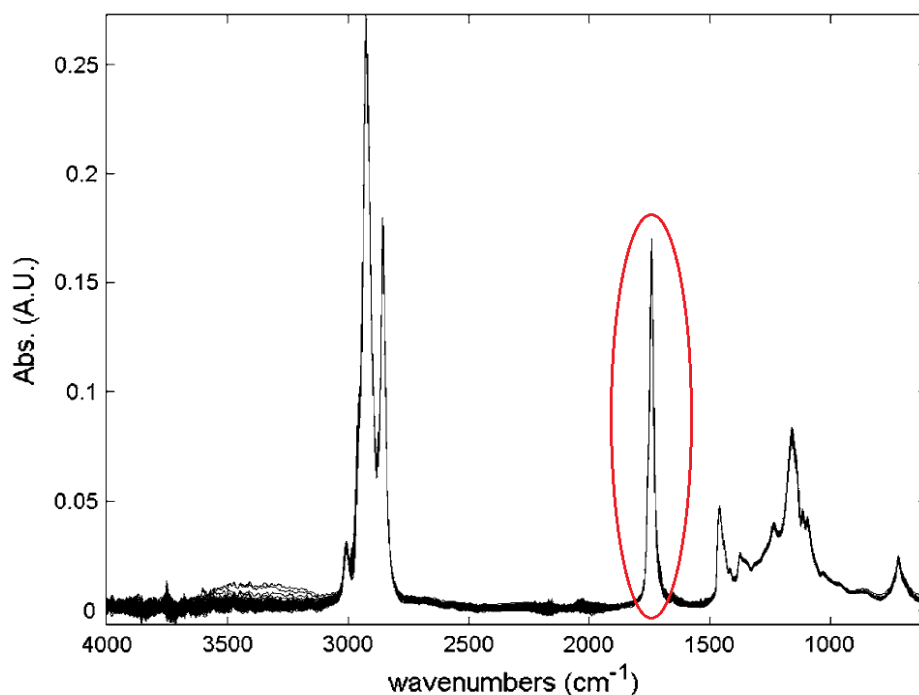
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: Φασματοσκοπία IR στο ελαιόλαδο

Η κατανάλωση ελαιολάδου έχει συσχετισθεί με μια χαμηλή συχνότητα εμφάνισης καρδιαγγειακών παθήσεων, νευρολογικών διαταραχών, καρκίνου του μαστού και του παχέος εντέρου [Gimeno 2002].

Πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα της ελιάς είναι υψίστης σημασίας για τους παραγωγούς ελαιολάδου, καθώς από αυτήν καθορίζεται η τιμή του ελαιολάδου. Είναι γνωστό ότι η ποιότητα του ελαιολάδου είναι άμεσα συνδεδεμένη με την τιμή οξύτητας: όσο μικρότερη είναι η οξύτητα τόσο υψηλότερη είναι η ποιότητα του ελαιολάδου, και αντίστροφα. Η οξύτητα είναι ένα μέτρο της ποσότητας των ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA) και εκφράζεται ως ποσοστό του ελαϊκού οξέος. Για τον προσδιορισμό της οξύτητας του ελαιολάδου χρησιμοποιείται κατά κόρων η φασματοσκοπία FTIR συνδυασμένη με ένα πολυπαραγοντικό πρόγραμμα Ανάλυσης Μερικών Ελαχίστων Τετραγώνων (PLS).

Η χρήση FTIR απευθείας στην αλεσμένη ελιά δεν μπορεί να προβλέψει το περιεχόμενο των FFA, πιθανώς λόγω της πολυπλοκότητας της μήτρας (πυρήνας, σάρκα και επικάρπιο) και γι' αυτό ο Nunes και η ομάδα του πρότιναν μια μέθοδο η οποία συνδυάζει τη χημική ανάλυση, με τη φασματοσκοπία FTIR και το PLS [Nunes 2009]. Σε αυτήν την εργασία, παρουσιάστηκε μια βελτιστοποιημένη μέθοδο για τη διακρίβωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων στο ελαιόλαδο η οποία μπορεί έμμεσα να προσδιορίσει την οξύτητα του ελαιολάδου και, κατά συνέπεια, την ποιότητα των καρπών. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι η μείωση του χρόνου εκχύλισης δεν μειώνει και την οξύτητα του λαδιού.

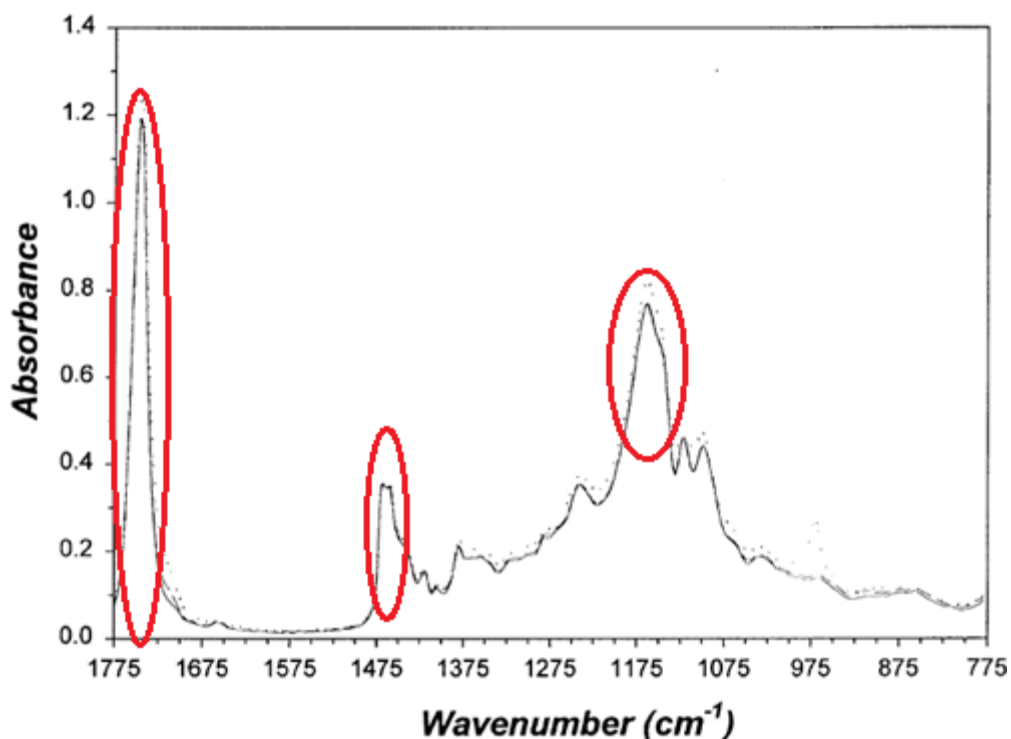
Για τον προσδιορισμό των ελεύθερων λιπαρών οξέων, αρχικά έγινε τιτλοδότηση του ελαιολάδου με διάλυμα αιθυλαιθέρα και αιθανόλη έναντι αλκαλίων, χρησιμοποιώντας φαινολοφθαλεΐνη ως δείκτη. Ένα τυπικό φάσμα FTIR εκχυλιζόμενου ελαιολάδου στην περιοχή 4000-600 cm^{-1} εμφανίζεται στην εικόνα 11. Παρατηρούνται πολλές κορυφές που συνδέονται με δονητικές ομάδες του ελαίου. Για τη βαθμονόμηση της οξύτητας του ελαιολάδου στη συγκεκριμένη εργασία, χρησιμοποιήθηκε η κορυφή που βρίσκεται σε κυμματάριθμο 1.743 cm^{-1} και οφείλεται στην εστερική ομάδα των τριγλυκεριδίων n-C=O .



Εικόνα 11: Τυπικό φάσμα FTIR εκχυλιζόμενου ελαιολάδου [Nunes 2009].

Έχει αποδειχθεί ότι η χρήση της φασματοσκοπίας FTIR με Εξασθενημένη Ολική Ανάκλαση (ATR) και της μεθόδου βαθμονόμησης PLS επιτρέπει την ανάπτυξη μιας εναλλακτικής λύσης για τις επίσημες μεθόδους που καθορίζουν την ποσότητα των ελεύθερων λιπαρών οξέων στο ελαιόλαδο διαφόρων ειδών και προέλευσης. Η χρήση ορισμένων προκατεργασιών, όπως ο μετασχηματισμός SNV (Standard Normal Variate), οδηγεί σε παρόμοια αποτελέσματα όπως με τη χρήση δεδομένων απορρόφησης με πρότυπα δείγματα, αλλά παρέχει λιγότερο περίπλοκα μοντέλα που μπορούν να εφαρμοστούν απευθείας σε διάφορα είδη δειγμάτων, συμπεριλαμβανομένων των θερμικώς καταπονημένων ελαίων [Bertran 1999].

Ο Bertran και η ομάδα του προσδιόρισαν τα FFA με χρήση της μεθόδου αναφοράς [REGULATION 1991], όπου το δείγμα τιτλοδοτείται μη υδατικά σε διάλυμα διαιθυλαιθέρα-αιθανόλης (αναλογίας 1:1), χρησιμοποιώντας ως πρότυπο αντιδραστήριο ένα αιθανολικό διάλυμα με 0,1 M KOH. Η διάταξη ATR που χρησιμοποίησαν ήταν οριζόντια και το παχύρρευστο υγρό τοποθετήθηκε επάνω στην κρυσταλλική επιφάνεια της συσκευής ώστε να περάσει η δέσμη από μέσα και να καταγραφούν οι μετρήσεις. Τα φάσματα που εξήχθησαν φαίνονται στην παρακάτω εικόνα. Η κορυφή στα 1.748 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δονήσεις των καρβονυλίων των ακυλο-γλυκεριδίων, στα 1.465 cm^{-1} οφείλεται σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης των μεθυλίων και των μεθυλενίων και στα 1.160 cm^{-1} σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-O των αλειφατικών εστέρων του ελαιολάδου.



Εικόνα 12: Φάσματα FTIR/ATR για παρθένα ελαιόλαδα με διαφορετική περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα: χαμηλή (συνεχής γραμμή) και υψηλή (διακεκομμένη γραμμή) [Bertran 1999].

Πίνακας 3: Ταξινόμηση λειτουργικών ομάδων σε επιλεγμένους κυματαριθμούς στο FTIR [Kuligowski 2010].

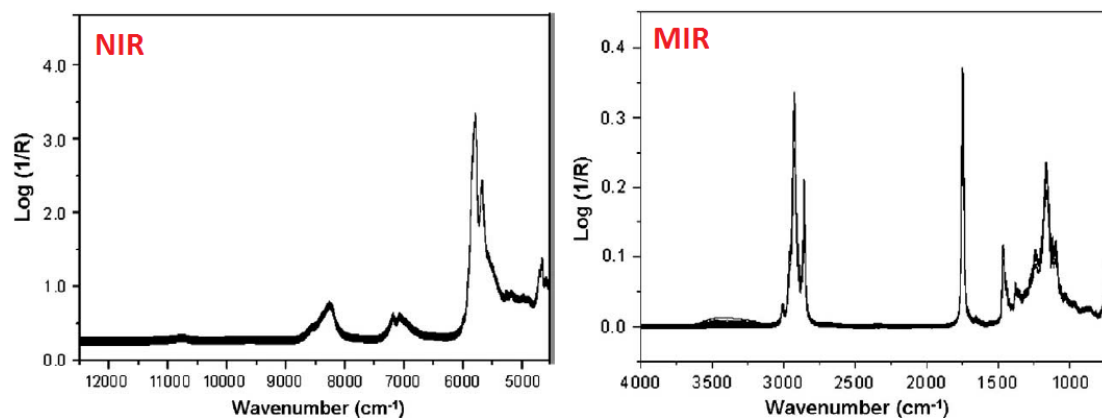
Wavenumber (cm ⁻¹)	Functional group and mode of vibration
3,025	=CH <i>trans</i> stretching
3,006	=CH <i>cis</i> stretching
2,953	CH (CH ₃) asymmetric stretch
2,924	CH(-CH ₂ -) asymmetric stretch
2,854	CH(-CH ₂ -) symmetric stretch
1,746	-C = O ester stretching
1,653	-C = C- <i>cis</i> stretching
1,465	-CH ₂ scissoring
1,377	HCH symmetric bending
1,238	-C-O, -CH ₂ - stretching, bending
1,161	-CH ₂ - wagging
1,118	-C-O stretching

Επίσης, με εφαρμογή της φασματοσκοπίας FTIR σε συνδυασμό με τους αλγορίθμους CART (Classification And Regression Trees) και SVM (Support Vector Machine) μπορεί να γίνει **ταξινόμηση των ελαιολάδων με βάση την καταγωγή τους** [Caetano 2007]. Επίσης, έχει αναπτυχθεί μια νέα μέθοδος βαθμονόμησης για τον ακριβή και γρήγορο προσδιορισμό της γεωγραφικής προέλευσης των ελαιολάδων, η οποία αποτελείται από φασματοσκοπία ορατού και εγγύς υπερύθρου (UV/NIR), με μήκος κύματος μεταξύ 325 και 1.075 nm, το πολυπαραγοντικό πρόγραμμα Ανάλυσης Μερικών Ελαχίστων Τετραγώνων (PLS), τον αλγόριθμο DOSC (Direct Orthogonal Signal Correction) και ένα μοντέλο βελτιστοποίησης των γενετικών αλγορίθμων (GA). Ο DOSC χρησιμοποιείται για να μειωθεί η επίδραση της σκέδασης του φωτός, ο θόρυβος από το περιβάλλον, καθώς και η μετατόπιση της γραμμής βάσης κατά τη διάρκεια του πειράματος [Lin 2012]. Επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί και οι φασματοσκοπίες NIR και MIR για τον ίδιο σκοπό [Sinelli 2010].

Πίνακας 4: Ταξινόμηση λειτουργικών ομάδων σε επιλεγμένους κυματαριθμούς στο NIR και MIR [Bertran 1999].

Selected wavenumbers (cm ⁻¹)	Functional groups	Assignments	NIR
8570	CH ₃ -	C-H stretch 2nd overtone	
8085	-CH ₂ -	C-H stretch 2nd overtone	
7282	CH ₃ -	2C-H stretch + C-H deformation	
7028	-CH ₂ -	2C-H stretch + C-H deformation	
6842	-CH ₂ -	2C-H stretch + C-H deformation	
5800	-CH ₂ -	C-H 1st overtone	
5470	-CH ₂ -	C-H 1st overtone	
5465	-CH ₂ -	C-H 1st overtone	
5423	-CH ₂ -	C-H 1st overtone	
4945	-COOR	C-H str. + C=O str.	
4880	-COOR	C-H str. + C=O str.	
4648	-HC=CH-	=CH str. + C=O str.	

Selected wavenumbers (cm ⁻¹)	Functional groups	Assignments	MIR
3023	≡C-H	Stretching	
2972	CH ₂	Stretching (asymmetrical)	
2761	CH	Stretching	
1815	C=O	Stretching	
1385	CH ₃	Bending (symmetrical)	
1222	-C-O, -CH ₂ -	Stretching, bending	
1038	-C-O	Stretching	
993	R-HC CH ₂	Bending (rocking)	
912	R-HC CH ₂	Bending (wagging)	
873	R-HC CH ₂	Bending	
738	-(CH ₂)n- -HC=CH-	Bending (rocking)	
729	-(CH ₂)n- -HC=CH-	Bending (rocking)	



Εικόνα 13: Φάσματα NIR και MIR για έξι παρθένο ελαιόλαδο [Sinelli 2010].

Για τη δημιουργία εμπιστοσύνης στα μοντέλα που χρησιμοποιούνται (π.χ. CART), είναι σημαντική η κατανόηση της χημικής εγκυρότητας των μηκών κύματος που επιλέγονται κάθε φορά από το εκάστοτε πρόγραμμα. Ένα λειτουργικό τμήμα συχνότητας απορρόφησης γίνεται συνήθως γύρω στα 1.500 cm^{-1} . Πάνω από αυτήν την τιμή, είναι αξιόπιστη η ερμηνεία των κορυφών σε σχέση με τις χημικές ομάδες ενώ κάτω από 1.500 cm^{-1} δεν είναι πάντα εφικτή η αναγνώριση των μεμονωμένων κορυφών, δεδομένου ότι οι απορροφήσεις σε αυτό το εύρος προκύπτουν από τις αλληλεπιδράσεις των μοριακών δονήσεων ολόκληρου του μορίου και όχι από συγκεκριμένες ομάδες [Caetano 2007].

Με το τηγάνισμα, το ελαιόλαδο αποικοδομείται και αυτό έχει ως αποτέλεσμα σοβαρές φυσικές και χημικές τροποποιήσεις, όπως οι αλλαγές στο ιξώδες, την πυκνότητα, την αγωγιμότητα και τη δημιουργία των πολικών ενώσεων. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, διάφορες αντιδράσεις των ακόρεστων λιπαρών ακυλομάδες στα διάφορα τριακυλογλυκερίδια μπορούν να οδηγήσουν σε μία ευρεία ποικιλία προϊόντων. Η κύρια υπο-ομάδα αποτελείται από πολυμερισμένα τριακυλογλυκερίδια (PTGs), συμπεριλαμβανομένων των διμερών και ολιγομερών [Kuligowski 2010]. Έχει βρεθεί ότι τα επίπεδα συγκέντρωσης των PTGs συσχετίζονται με εκείνα των πολικών ενώσεων.

Μια καθιερωμένη **τεχνική ανίχνευσης των PTGs** είναι η φασματοσκοπία FTIR η οποία δίνει πολύ εξειδικευμένες μοριακές πληροφορίες για ένα ευρύ φάσμα των ενώσεων [Griffiths 2008]. Η φασματοσκοπία Mid-FTIR σε συνδυασμό με τη Χημειομετρία έχει χρησιμοποιηθεί για να μελετηθεί η αποικοδόμηση των βρώσιμων ελαίων κατά τις διεργασίες θέρμανσης μέσω άμεσων μετρήσεων των φασμάτων του δείγματος [Engelsen 1997, Christy 2006, Muik 2007, Maggio 2009, Moros

2009]. Ωστόσο, η φασματοσκοπία FTIR δεν έχει εφαρμοστεί ποτέ για τον άμεσο ποσοτικό προσδιορισμό των PTGs στο τηγανημένο ελαιόλαδο. Χρησιμοποιώντας τις τιμές αναφοράς που λαμβάνονται με τη μέθοδο GPC (Gel Permeation Chromatography), είναι εφικτή η ανάπτυξη μιας άμεσης και γρήγορης μεθόδου για τον προσδιορισμό των PTGs χρησιμοποιώντας φάσματα ATR-FTIR. Χρειάζονται θερμαινόμενα δείγματα ελαιολάδου για τη δημιουργία του μοντέλου PLS, το οποίο εφαρμόζεται για την πρόβλεψη της συγκέντρωσης PTGs στο ελαιόλαδο που χρησιμοποιείται για το τηγάνισμα διαφορετικών τύπων τροφίμων. Έχει αποδειχθεί ότι τα αποτελέσματα είναι ανεξάρτητα από τον τύπο του τροφίμου που τηγανίζεται στο ελαιόλαδο [Kuligowski 2010].

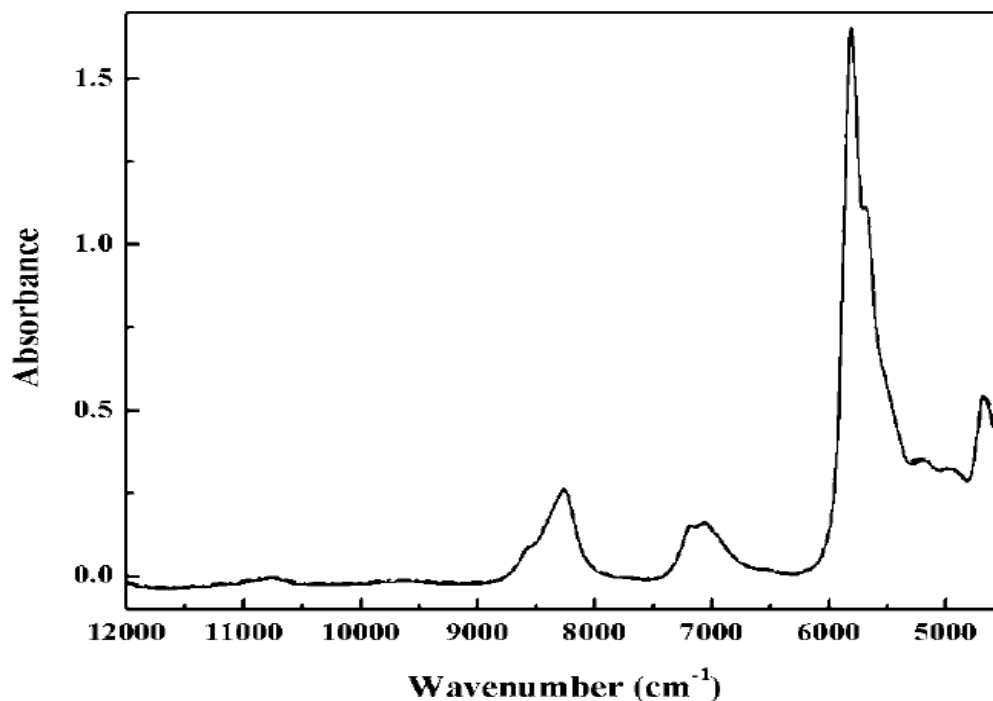
Επίσης, FTIR χρησιμοποιείται και για την παρακολούθηση της οξειδωτικής κατάστασης του λαδιού τηγανίσματος, με βάση τον προσδιορισμό της τιμής ανισιδίνης (AV), ένα μέτρο των αλδεϊδών που είναι σημαντικά δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης σε πολυακόρεστα έλαια [Dubois 1996]. Ακόμη, η μέθοδος FTIR μπορεί να χρησιμεύσει ως εναλλακτική λύση για την εύρεση την ποσότητας του υπεροξειδίου (PV), το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως από τη βιομηχανία λιπών και ελαίων για την αξιολόγηση της οξειδωτικής κατάστασης και τη σταθερότητα των εξευγενισμένων ελαιολάδων. Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει τη μέτρηση του υδροϋπεροξειδίου, η δόνηση τάσης του οποίου παρατηρείται στα 3.444 cm^{-1} στα φάσματα των αμιγών ελαίων [Van de Voort 1994].

Υπάρχουν τρεις τύποι λιπαρών οξέων, τα κορεσμένα, τα πολυακόρεστα και τα μονοακόρεστα. Μόνο τα πολυακόρεστα και τα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα έχουν την εξαιρετική δυνατότητα να μειώσουν τα επίπεδα χοληστερόλης στο αίμα, εμποδίζοντας την οξείδωση της χαμηλής πυκνότητας λιποπρωτεΐνης χοληστερόλης (LDL). Η LDL θεωρείται ως η κακή χοληστερόλη που οδηγεί σε στεφανιαία νόσο [Small 1988]. Επειδή το ελαιόλαδο ανήκει στα μονοακόρεστα λιπαρά οξέα, θα πρέπει να είναι ιδιαίτερα αγνό. Ωστόσο, λόγω της υψηλής διατροφικής αξίας του ελαιόλαδου, του πολύ δύσκολου τρόπου συλλογής των ελιών, της πολύπλευρης και πολύμοχθης καλλιέργειας, του δύσκολου μηχανικού τρόπου έκθλιψης, διαλυτοποίησης, διαχωρισμού του και γενικά παραλαβής του από τις ελιές, από παλιά είναι γνωστό ότι το ελαιόλαδο νοθεύεται με άλλα φυτικά λάδια μικρότερης ποιοτικής και διατροφικής αξίας, και έτσι νοθευμένο κατά το πλείστον δίνεται στον καταναλωτή.

Η χρήση της φασματοσκοπίας εγγύς υπερόθρου (NIR) χρησιμοποιείται ευρέως ως μέθοδος για την **ανίχνευση της νοθείας** του

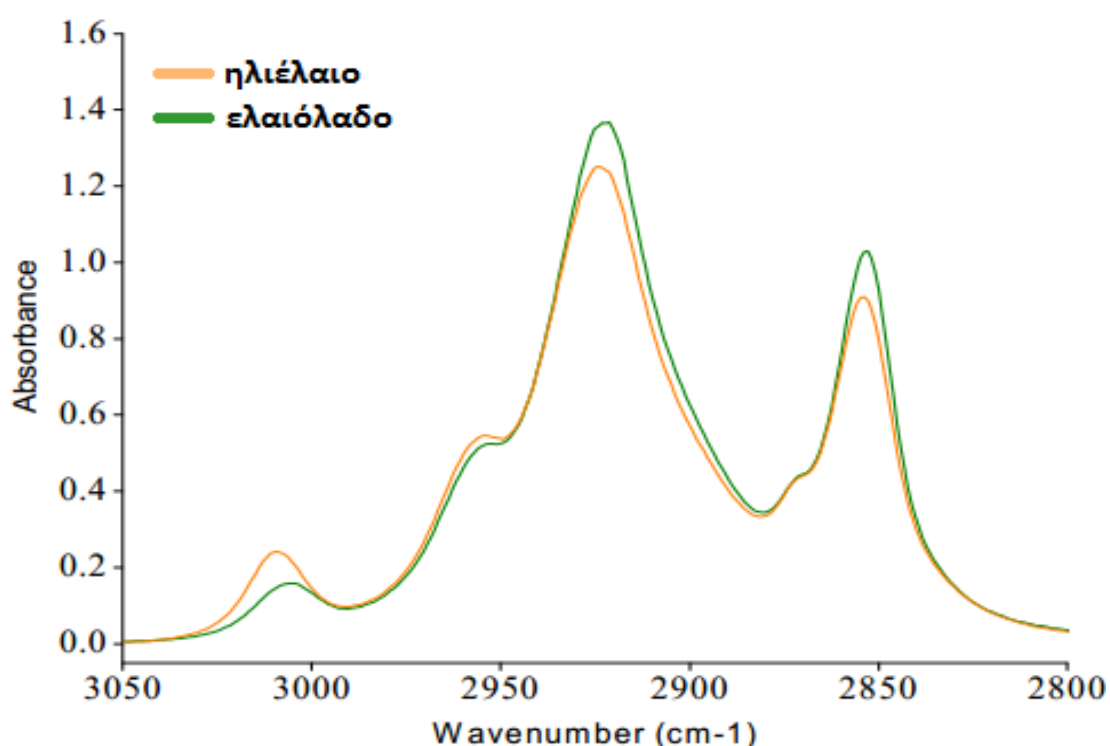
ελαιολάδου καθώς είναι μη καταστροφική, γρήγορη, ανέξοδη και είναι διαθέσιμα στην αγορά και φορητά φασματοφωτόμετρα NIR [Bewig 1994, Hourant 2000, Downey 2002]. Προκειμένου να εξαχθούν χρήσιμες πληροφορίες από τα φάσματα NIR που αποτελείται από αρκετές επικαλυπτόμενες ζώνες, χρησιμοποιούνται συνήθως για φασματική ανάλυση χημειομετρικές μέθοδοι.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται ένα φάσμα NIR στην περιοχή $12.000-4.550 \text{ cm}^{-1}$ ενός ελαιόλαδου νοθευμένου από αραβοσιτέλαιο, έλαιο φουντουκιού, έλαιο σόγιας, ή ηλιέλαιο. Το φάσμα αποτελείται από τρεις μπάντες γύρω στα 8.300 , 7.100 , και 5.800 cm^{-1} . Η πρώτη μπάντα οφείλεται σε δονήσεις τάσης του δεσμού C-H των CH_2 και CH_3 ομάδων, η δεύτερη μπάντα οφείλεται σε συνδυασμό δονήσεων τάσης και κάμψης του C-H και η τελευταία μπάντα αποτελείται από κορυφές που αναλογούν στον πρώτο απόηχο των δονήσεων τάσης του C-H [Christy 2004, Guillen 1997, Martens 1989]. Επειδή τα φάσματα NIR είναι πολύ παρόμοια μεταξύ τους, και δεν μπορεί εύκολα να γίνει ταξινόμηση του νοθευτικού τύπου, μπορεί να εφαρμοστεί η διακριτική μέθοδος PLS ώστε να εντοπιστεί το νόθο έλαιο σε δείγματα ελαιολάδου [Kasemsumran 2005].



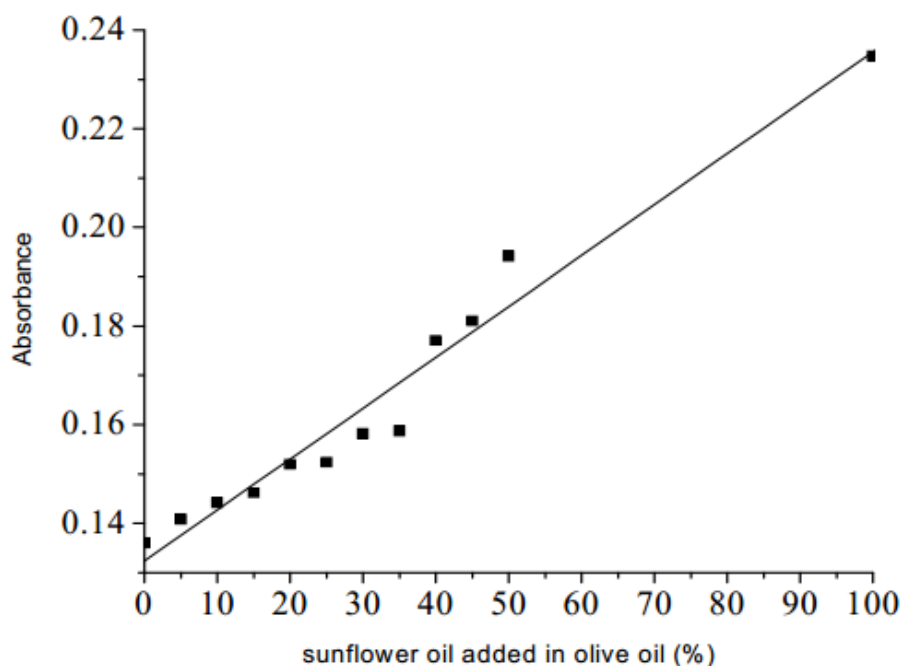
Εικόνα 14: Φάσμα NIR νοθευμένου ελαιολάδου με άγνωστο έλαιο [Sinelli 2010].

Επίσης, και από τα φάσματα FTIR μπορεί να διαπιστωθεί η νόθευση του ελαιολάδου, παρόλο που οι διαφορές ανάμεσα σε ένα φάσμα αγνού ελαιολάδου και νοθευμένου είναι μικρές, επειδή τα περισσότερα από τα φυτικά έλαια περιέχουν την ίδια περιεκτικότητα οξέων και τριγλυκεριδίων [Tay 2002, Rohman 2010]. Για παράδειγμα, από την απορρόφηση στα 1.753 cm^{-1} που είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό στα έλαια με υψηλά κορεσμένα λιπαρά οξέα και μικρή αλυσίδα υδατανθράκων, γίνεται αισθητή η ύπαρξη ποσότητας ηλιελαίου στο ελαιόλαδο [Poiana 2012]. Για τον προσδιορισμό της ακριβής περιεκτικότητας νοθείας θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί κάποια καμπύλη βαθμονόμησης.



Εικόνα 15: Φάσματα FTIR ελαιολάδου και ηλιελαίου [Poiana 2012].

Από τα παραπάνω φάσματα παρατηρείται ότι η απορρόφηση στα 3.011 cm^{-1} , η κορυφή που οφείλεται στα μεθύλια του λινολεϊκού οξέος είναι χαμηλότερη (0,1360) από αυτήν του ηλιελαίου που καταγράφηκε σε 3.006 cm^{-1} (0,1585). Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι με αύξηση του ποσοστού του ελαιολάδου σε ηλιέλαιο προκαλεί αύξηση της απορρόφησης στα 3.011 cm^{-1} ως αποτέλεσμα την αύξηση της περιεκτικότητας σε λινελαϊκό οξύ των τριγλυκεριδίων. Με βάση μία καμπύλη βαθμονόμησης (απορρόφηση στα 3.011 cm^{-1} έναντι ποσοστό ηλιελαίου (%)) μέσα σε ελαιόλαδο) είναι δυνατό να προσδιοριστεί ο βαθμός νόθευσης του ελαιολάδου.



Εικόνα 16: Καμπύλη βαθμονόμησης στα 3.011 cm^{-1} - Γραμμική συσχέτιση απορρόφησης έναντι ποσοστό ηλιελαίου (%) μέσα σε ελαιόλαδο [Poiana 2012].

Με τη φασματοσκοπία FT-MIR/ATR παρέχονται χρήσιμες πληροφορίες για τα πρώτα στάδια της οξειδωτικής κατάστασης του έξτρα παρθένου ελαιολάδου ακόμη και όταν οι φυσικοχημικοί δείκτες του ελαίου παραμένουν στα επιθυμητά όρια [Nenadis 2013]. Επιπλέον, με αυτήν τη μέθοδο μπορούν να ταξινομηθούν τα δείγματα του ελαιολάδου ανάλογα με τις χημικές τους τροποποιήσεις που οφείλονται σε διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης. Ο Sinelli και η ομάδα του συσκεύασαν 91 παρθένα ελαιόλαδα σε γυάλινες φιάλες και τα αποθήκευσαν είτε στο φως είτε στο σκοτάδι σε θερμοκρασία δωματίου για διάφορες χρονικές περιόδους και μετά από ανάλυσή τους πριν και μετά την αποθήκευση, διαπίστωσαν ότι η «φρεσκάδα» του ελαιολάδου μειώνεται με το χρόνο λόγω των διεργασιών οξείδωσης που επηρεάζονται από τον αέρα, τη θερμότητα, το φως και τα μέταλλα [Bendini 2006]. Οι στρατηγικές ταξινόμησης που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν την εργασία ήταν οι εξής: partial least square discriminant analysis (PLS-DA), linear discriminant analysis (LDA) και soft independent modelling of class analogy (SIMCA) [Sinelli 2007].

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με την υπέρυθη φασματοσκοπία (IR) μπορεί να επιτευχθεί ο προσδιορισμός της δομής μιας οργανικής ένωσης, λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και της σύγκρισής τους με φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων. Για αυτόν το λόγο, χρησιμοποιείται ευρύτατα στην πιστοποίηση της καθαρότητας του ελαιολάδου, στον προσδιορισμό της οξύτητάς του και στην εύρεση της καταγωγής του.

Επειδή με την απευθείας χρήση της φασματοσκοπίας FTIR στην αλεσμένη ελιά δεν μπορεί να προσδιοριστεί η ποσότητα των ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFA), και κατά συνέπεια το ποσοστό οξύτητας του ελαιολάδου, χρησιμοποιείται ταυτόχρονα και ένα πολυπαραγοντικό πρόγραμμα ανάλυσης PLS. Η ταξινόμηση των ελαιολάδων με βάση την καταγωγή τους μπορεί να γίνει είτε με συνδυασμό της FTIR με τους αλγορίθμους CART και SVM είτε με χρήση NIR και MIR.

Επίσης, FTIR χρησιμοποιείται και για την παρακολούθηση της οξειδωτικής κατάστασης του λαδιού τηγανίσματος και της σταθερότητας των εξευγενισμένων ελαιολάδων, με βάση τον προσδιορισμό του ποσοστού είτε της ανισιδίνης (AV), είτε του υπεροξειδίου (PV).

Με τη φασματοσκοπία FT-MIR/ATR εκτός από το ότι παρέχονται χρήσιμες πληροφορίες για τα πρώτα στάδια της οξειδωτικής κατάστασης του έξτρα παρθένου ελαιολάδου, μπορεί να γίνει και ταξινόμηση των δειγμάτων του ελαιολάδου ανάλογα με τις χημικές τους τροποποιήσεις που οφείλονται σε διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης. Έχει διαπιστωθεί ότι η «φρεσκάδα» του ελαιολάδου μειώνεται με το χρόνο λόγω των διεργασιών οξείδωσης που επηρεάζονται από τον αέρα, τη θερμοότητα, το φως και τα μέταλλα.

Ακόμη, η φασματοσκοπία Mid-FTIR σε συνδυασμό με τη Χημειομετρία έχει χρησιμοποιηθεί για να μελετηθεί η αποικοδόμηση των βρώσιμων ελαίων κατά τις διεργασίες θέρμανσης μέσω άμεσων μετρήσεων των φασμάτων του δείγματος.

Τέλος, από τα φάσματα FTIR και NIR μπορεί να διαπιστωθεί η νόθευση του ελαιολάδου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Alaimo, M., Kumosinski, T., & Farrell Jr, H. M. (1996). High-resolution solid-state NMR of milk products. *J. Magnetic Res. Anal.* 2, 267, 274.
- Alishahi, A., Farahmand, H., Prieto, N., & Cozzolino, D. (2010). Identification of transgenic foods using NIR spectroscopy: a review. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75(1), 1-7.
- Aparicio, R., & Harwood, J. (2013). *Handbook of olive oil* (pp. 163-395). Springer: New York, NY, USA.
- Baeten, V., Meurens, M., Morales, M. T., & Aparicio, R. (1996). Detection of virgin olive oil adulteration by Fourier transform Raman spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(8), 2225-2230.
- Belloque, J., & Ramos, M. (1999). Application of NMR spectroscopy to milk and dairy products. *Trends in Food Science & Technology*, 10(10), 313-320.
- Belton, P. S. (1997). Spectroscopic approaches to the measurement of food quality. *Pure and applied chemistry*, 69(1), 47-50.
- Bendini, A., Cerretani, L., Vecchi, S., Carrasco-Pancorbo, A., & Lercker, G. (2006). Protective effects of extra virgin olive oil phenolics on oxidative stability in the presence or absence of copper ions. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(13), 4880-4887.
- Bertram, H. C., & Andersen, H. J. (2007). NMR and the water-holding issue of pork. *Journal of Animal Breeding and Genetics*, 124(s1), 35-42.
- Bertram, H. C., & ERSEN, H. J. (2004). Applications of NMR in meat science. *Annual reports on NMR spectroscopy*, 53, 157-202.
- Bertran, E., Blanco, M., Coello, J., Iturriaga, H., MasPOCH, S., & Montoliu, I. (1999). Determination of olive oil free fatty acid by Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(5), 611-616.
- Bewig, K. M., Clarke, A. D., Roberts, C. (1994). Unklesbay, N. Discriminant analysis of vegetable oils by near-infrared reflectance spectroscopy. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 71, 195-200.
- Caetano, S., Üstün, B., Hennessy, S., Smeyers-Verbeke, J., Melssen, W., Downey, G., Heyden, Y. V. (2007). Geographical classification of olive oils by the application of CART and SVM to their FT-IR. *Journal of Chemometrics*, 21(7-9), 324-334.

Christy, A. A., & Egeberg, P. K. (2006). Quantitative determination of saturated and unsaturated fatty acids in edible oils by infrared spectroscopy and chemometrics. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 82(1), 130-136.

Christy, A. A., Kasemsumran, S., Du, Y., & Ozaki, Y. (2004). The detection and quantification of adulteration in olive oil by near-infrared spectroscopy and chemometrics. *Analytical Sciences*, 20(6), 935-940.

Colnago, L. A., Azeredo, R. B. V., Marchi Netto, A., Andrade, F. D., & Venâncio, T. (2011). Rapid analyses of oil and fat content in agri-food products using continuous wave free precession time domain NMR. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 49(S1), S113-S120.

Colquhoun, I. J. (1998). High resolution NMR spectroscopy in food analysis and authentication. *Spectroscopy Europe*, 10, 8-19.

Colquhoun, I.J., Goodfellow, B.J. (1994). NMR spectroscopy, in: R.H. Wilson (Ed.), *Spectroscopic Techniques in Food Analysis*, VCH Publishing, New York, 87-145.

Colquhoun, I.J., Lees, M. (1998). Nuclear magnetic resonance spectroscopy, in: P.R. Ashurst, M.D. Dennis (Eds.), *Analytical Methods in Food Authentication*, Blackie Academic & Professional, London, 36-75.

Diehl, B. W. (2001). High resolution NMR spectroscopy. *European journal of lipid science and technology*, 103(12), 830-834.

Downey, G. (1997). Review: Authentication of food and food ingredients by near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 4(1), 47-61.

Downey, G., McIntyre, P., Davies, A. N. (2002). Detecting and quantifying sunflower oil adulteration in extra virgin olive oils from the eastern mediterranean by visible and near-infrared spectroscopy. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 50, 5520-5525.

Dubois, J., Van de Voort, F. R., Sedman, J., Ismail, A. A., & Ramaswamy, H. R. (1996). Quantitative Fourier transform infrared analysis for anisidine value and aldehydes in thermally stressed oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(6), 787-794.

Dufour, E. (2011). Recent advances in the analysis of dairy product quality using methods based on the interactions of light with matter. *International Journal of Dairy Technology*, 64(2), 153-165.

Engelsen, S. B. (1997). Explorative spectrometric evaluations of frying oil deterioration. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(12), 1495-1508.

European standard PE-EN ISO 6885:2008 – Oils and animal and vegetable fats – Determination of anisidine value.

Gall, G.L., Colquhoun, I.J. (2003). NMR spectroscopy in food authentication, in: M. Lees (Ed.), *Food Authenticity and Traceability*, Woodhead Publishing, Cambridge, 131–155.

García, J. M., Gutiérrez, F., Castellano, J. M., Perdiguero, S., Morilla, A., & Albi, M. A. (1996). Influence of storage temperature on fruit ripening and olive oil quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(1), 264-267.

Gimeno, E., Fitó, M., Lamuela-Raventós, R. M., Castellote, A. I., Covas, M., Farré, M., & López-Sabater, M. C. (2002). Effect of ingestion of virgin olive oil on human low-density lipoprotein composition. *European journal of clinical nutrition*, 56(2), 114.

Grassi, S., Amigo, J. M., Lyndgaard, C. B., Foschino, R., & Casiraghi, E. (2014). Beer fermentation: Monitoring of process parameters by FT-NIR and multivariate data analysis. *Food chemistry*, 155, 279-286.

Griffiths, P.R., de Haseth, J.A. (2008) *Fourier Transform infrared spectrometry*, 2nd edition, Wiley, UK.

Guillou, C., Remaud, G., & Martin, G. J. (1992). Applications of NMR to the Characterization and Authentication of Foods and Beverages. *Trends in Food Science & Technology*, 3, 197-201.

Gurdeniz, G., & Ozen, B. (2009). Detection of adulteration of extra-virgin olive oil by chemometric analysis of mid-infrared spectral data. *Food chemistry*, 116(2), 519-525.

Hidalgo, F. J., & Zamora, R. (2003). Edible oil analysis by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy: recent advances and future perspectives. *Trends in Food Science & Technology*, 14(12), 499-506.

Hills, B. P., & Clark, C. J. (2003). Quality assessment of horticultural products by NMR. *Annual Reports on NMR spectroscopy*, 50, 75-120.

Hills, B., Grant, A., Belton, P., Kaletunç, G., & Breslauer, K. J. (2003). NMR characterization of cereal and cereal products. *FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY-NEW YORK-MARCEL DEKKER-*, 409-436.

Hourant, P., Baeten, V., Morales, M. T., Meurens, M., Aparicio, R. (2000). Oil and fat classification by selected bands of near-infrared spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 54, 150.

Iñón, F. A., Garrigues, J. M., Garrigues, S., Molina, A., & de la Guardia, M. (2003). Selection of calibration set samples in determination of olive oil acidity by partial least squares–attenuated total reflectance–Fourier transform infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 489(1), 59-75.

Jørgensen, L., & Grasdalen, H. (1986). ³¹P-NMR studies of phosphate metabolites in intact red and white swimming muscles of cod (*Gadus morhua* L.). *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Comparative Biochemistry*, 84(4), 447-450.

Kasemsumran, S., Kang, N., Christy, A., & Ozaki, Y. (2005). Partial Least Squares Processing of Near-Infrared Spectra for Discrimination and Quantification of Adulterated Olive Oils. *Spectroscopy letters*, 38(6), 839-851.

Kuligowski, J., Quintás, G., Garrigues, S., & de la Guardia, M. (2010). Monitoring of polymerized triglycerides in deep-frying oil by on-line GPC-FTIR spectrometry using the science based calibration multivariate approach. *Chromatographia*, 71(3-4), 201-209.

Kuligowski, J., Quintás, G., Garrigues, S., & de la Guardia, M. (2010). Direct determination of polymerized triglycerides in deep-frying olive oil by attenuated total reflectance–Fourier transform infrared spectroscopy using partial least squares regression. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 397(2), 861-869.

Kyriakidis, N. B., & Skarkalis, P. (2000). Fluorescence spectra measurement of olive oil and other vegetable oils. *Journal of AOAC International*, 83(6), 1435-1439.

Laurent, W., Bonny, J. M., & Renou, J. P. (2000). Muscle characterisation by NMR imaging and spectroscopic techniques. *Food Chemistry*, 69(4), 419-426.

Li-Chan, E. C. Y., Ismail, A. A., Sedman, J., & Voort, F. R. (2002). Vibrational spectroscopy of food and food products. *Handbook of vibrational spectroscopy*.

Li-Chan, Eunice, and Shuryo Nakai. "Raman spectroscopic study of thermally and/or dithiothreitol induced gelation of lysozyme." *Journal of agricultural and food chemistry* 39.7 (1991): 1238-1245.

Lin, P., Chen, Y., & He, Y. (2012). Identification of geographical origin of olive oil using visible and near-infrared spectroscopy technique combined with chemometrics. *Food and Bioprocess Technology*, 5(1), 235-242.

Maggio, R. M., Kaufman, T. S., Carlo, M. D., Cerretani, L., Bendini, A., Cichelli, A., & Compagnone, D. (2009). Monitoring of fatty acid composition in virgin olive oil by Fourier transformed infrared spectroscopy coupled with partial least squares. *Food Chemistry*, 114(4), 1549-1554.

Magnus Wahlgren, N., & Drakenberg, T. (1995). Milk. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 31, 275-312.

Magwaza, L. S., Opara, U. L., Nieuwoudt, H., & Cronje, P. (2011). Non-destructive quality assessment of Valencia oranges using FT-NIR spectroscopy. In *Proceedings of the NIR 2011, 15th International Conference on Near-Infrared Spectroscopy*.

Martens, H. (1989). *Multivariate calibration*. John Wiley & Sons.

McGorin, R. J. (2006). Food analysis techniques: Introduction. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*.

McGoverin, C. M., Weeranantanaphan, J., Downey, G., & Manley, M. (2010). Review: the application of near infrared spectroscopy to the measurement of bioactive compounds in food commodities. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 18(2), 87-111.

McMurry, J. (1998). *Οργανική Χημεία I*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.

Mejri, M., Rogé, B., BenSouissi, A., Michels, F., & Mathlouthi, M. (2005). Effects of some additives on wheat gluten solubility: A structural approach. *Food chemistry*, 92(1), 7-15.

Miralbés, C. (2008). Discrimination of European wheat varieties using near infrared reflectance spectroscopy. *Food chemistry*, 106(1), 386-389.

Moros, J., Roth, M., Garrigues, S., & Guardia, M. D. L. (2009). Preliminary studies about thermal degradation of edible oils through attenuated total reflectance mid-infrared spectrometry. *Food chemistry*, 114(4), 1529-1536.

Muik, B., Lendl, B., & Molina-Díaz, A. Ayora-Cañada MJ (2003) Direct, reagent-free determination of free fatty acid content in olive oil and olives by Fourier transform Raman spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 487, 211-220.

Muik, B., Lendl, B., Molina-Díaz, A., Ortega-Calderón, D., & Ayora-Cañada, M. J. (2004). Discrimination of olives according to fruit quality using Fourier transform Raman spectroscopy and pattern recognition techniques. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(20), 6055-6060.

Muik, B., Lendl, B., Molina-Díaz, A., Valcarcel, M., & Ayora-Cañada, M. J. (2007). Two-dimensional correlation spectroscopy and multivariate curve

resolution for the study of lipid oxidation in edible oils monitored by FTIR and FT-Raman spectroscopy. *Analytica chimica acta*, 593(1), 54-67.

Nakai, S., & Horimoto, Y. (2006). Fluorescence spectroscopy in food analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*.

Nawrocka, A., Lamorska, J. (2013). Determination of Food Quality by Using Spectroscopic Methods, *Agricultural and Biological Sciences. Advances in Agrophysical Research*, Chapter 14, Editors: Grundas S. and Stepniewski A.

Nenadis, N., Tsikouras, I., Xenikakis, P., & Tsimidou, M. Z. (2013). Fourier transform mid-infrared spectroscopy evaluation of early stages of virgin olive oil autoxidation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115(5), 526-534.

Nicolet, T. (2001). Introduction to fourier transform infrared spectrometry. Information booklet.

Norris, K. H., Hruschka, W. R., Bean, M. M., & Slaughter, D. C. (1989). A definition of wheat hardness using near infrared reflectance spectroscopy. *Cereal foods world (USA)*.

Nunes, A., Martins, J., Barros, A. S., Galvis-Sánchez, A. C., & Delgadillo, I. (2009). Estimation of olive oil acidity using FTIR and partial least squares regression. *Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety*, 3(3), 187-191.

Omar, S. H. (2010). Oleuropein in olive and its pharmacological effects. *Scientia pharmaceutica*, 78(2), 133.

Osborne, B. G. (2000). Near-infrared spectroscopy in food analysis. *Encyclopedia of analytical Chemistry*.

Poiana, M. A., Mousdis, G., Alexa, E., Moigradean, D., Negrea, M., & Mateescu, C. (2012). Application of FTIR spectroscopy to assess the olive oil adulteration. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 18(4), 277-282.

REGULATION, H. A. T. (1991). Commission Regulation (EEC) No. 2568/91 of 11 July 1991 on the characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis *Official Journal L 248*, 5 September 1991, pp. 1-83. *Official Journal L*, 248, 1-83.

Renou, J. P. (1995). NMR studies in meat. *Annual reports on NMR spectroscopy*, 31, 313-344.

- Rohman, A., & Che Man, Y. B. (2011). The use of Fourier transform mid infrared (FT-MIR) spectroscopy for detection and quantification of adulteration in virgin coconut oil. *Food Chemistry*, 129(2), 583-588.
- Rohman, A., & Man, Y. B. (2010). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. *Food Research International*, 43(3), 886-892.
- Sacchi, R., Paolillo, L., (2007). NMR for food quality and traceability, in: L.M.L. Nollet, F. Toldrá (Eds.), *Advances in Food Diagnostics*, Blackwell Science, 101–118.
- Sadeghi-Jorabchi, H., Hendra, P. J., Wilson, R. H., & Belton, P. S. (1990). Determination of the total unsaturation in oils and margarines by Fourier transform Raman spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67(8), 483-486.
- Sadeghi-Jorabchi, H., Wilson, R. H., Belton, P. S., Edwards-Webb, J. D., & Coxon, D. T. (1991). Quantitative analysis of oils and fats by Fourier transform Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 47(9), 1449-1458.
- Sayago, A., Morales, M. T., & Aparicio, R. (2004). Detection of hazelnut oil in virgin olive oil by a spectrofluorimetric method. *European Food Research and Technology*, 218(5), 480-483.
- Scott R., *Analytical Spectroscopy*, <http://www.analyticalspectroscopy.net/ap3-7.htm>
- Sinelli, N., Casale, M., Di Egidio, V., Oliveri, P., Bassi, D., Tura, D., & Casiraghi, E. (2010). Varietal discrimination of extra virgin olive oils by near and mid infrared spectroscopy. *Food research international*, 43(8), 2126-2131.
- Sinelli, N., Cosio, M. S., Gigliotti, C., & Casiraghi, E. (2007). Preliminary study on application of mid infrared spectroscopy for the evaluation of the virgin olive oil "freshness". *Analytica chimica acta*, 598(1), 128-134.
- Skoog, D., Holler, F., Nieman, T. (2002). Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης. Εκδόσεις: Κωσταράκης.
- Spyros, A., & Dais, P. (2009). ³¹P NMR spectroscopy in food analysis. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 54(3), 195-207.
- Symons, S. J., & Dexter, J. E. (1991). Computer analysis of fluorescence for the measurement of flour refinement as determined by flour ash content, flour grade color, and tristimulus color measurements. *Cereal chemistry*, 68(5), 454-460.

Tay, A., Singh, R. K., Krishnan, S. S., & Gore, J. P. (2002). Authentication of olive oil adulterated with vegetable oils using Fourier transform infrared spectroscopy. *LWT-Food Science and Technology*, 35(1), 99-103.

Van de Voort, F. R., Ismail, A. A., Sedman, J., Dubois, J., & Nicodemo, T. (1994). The determination of peroxide value by Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71(9), 921-926.

Van de Voort, F. R., Sedman, J., & Ismail, A. A. (1993). A rapid FTIR quality-control method for determining fat and moisture in high-fat products. *Food Chemistry*, 48(2), 213-221.

Van de Voort, F. R., Sedman, J., Emo, G., & Ismail, A. A. (1992). A rapid FTIR quality control method for fat and moisture determination in butter. *Food Research International*, 25(3), 193-198.

Webb, G. A. (Ed.). (2007). *Modern Magnetic Resonance: Part 1: Applications in Chemistry, Biological and Marine Sciences, Part 2: Applications in Medical and Pharmaceutical Sciences, Part 3: Applications in Materials Science and Food Science*. Springer.

Yang, H., Irudayaraj, J., & Paradkar, M. M. (2005). Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy. *Food Chemistry*, 93(1), 25-32.

Zandomenighi, M. (1999). Fluorescence of cereal flours. *Journal of agricultural and food chemistry*, 47(3), 878-882.

Βαλαβανίδης, Αθ. (2006). Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων. Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Βαλαβανίδης, Αθ. (2005). Ελαιόλαδο και υγεία: επιστημονικά δεδομένα για τις ευεργετικές ιδιότητες του ελαιολάδου στην υγεία του ανθρώπου. *Scientific American (ελλην. Έκδοση)*, 18-20.

ΒΙΟΣΠΙΟΡΟΣ: http://biosporos.gr/ecommerce/product_info.php?products_id=305

Γκαβιδου, Ν., Ζωγράφου, Ε. (2008). Ελαιόλαδο: Χημική σύνθεση και ιδιότητες. Πτυχιακή Εργασία, Τμήμα Αισθητικής και Κοσμετολογίας, Σχολή Επαγγελματιών Υγείας και Πρόνοιας, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης.

Κατάκης, Δ., Πνευματικάκης, Γ. (1983). Πανεπιστημιακή Ανόργανος Χημεία, Αθήνα: ΟΕΔΒ.

Λαμπράκη, Μ. (2000). Λάδι. Γεύσεις και πολιτισμός 5.000 χρόνων. Εκδόσεις Ελληνικά Γράμματα, Αθήνα.

Μηنيώτη, Α. (2009). Ανάπτυξη νέων μεθόδων προσδιορισμού ολικής αντιοξειδωτικής ενεργότητας και εφαρμογή στο ελαιόλαδο. Διδακτορική Διατριβή, Γενικό Τμήμα, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Μπαλατσούρα, Γ. (1997). Το ελαιόλαδο. Τόμος δεύτερος, Εκδόσεις Φραγκούδη Ο.Ε., Αθήνα.

Μιχελάκης, Ν., (1998). Τα μικρά μυστικά του ελαιολάδου. Άρθρο στην ηλεκτρονική εφημερίδα «Το Βήμα». <http://www.tovima.gr/>

Μυστηρίδου, Ε. (2013). Σύνθεση, χαρακτηρισμός και αποδέσμευση βιοδραστικών ουσιών από οστικά τσιμέντα με βάση το φωσφορικό ασβέστιο. Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Νομικός, Α. (2013). Ζητούν πίσω τα χρήματα για τις “χρυσές” ελιές. Άρθρο στην ηλεκτρονική εφημερίδα «Αγώνας της Κρήτης». <http://agonaskritis.gr/>

Ταπεινός, Χ. (2013). Σύνθεση και χαρακτηρισμός τροποποιημένων πολυλειτουργικών νανοπεριεκτών. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Τσαμουρλίδου, Ε., Τσάτση, Ζ., Χαρτοματζή, Π. (2007). Ελαιόλαδο: Συστατικά και ευεργετικές ιδιότητες. Πτυχιακή Εργασία, Τμήμα Αισθητικής και Κοσμετολογίας, Σχολή Επαγγελματιών Υγείας και Πρόνοιας, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης.