



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ
ΧΗΜΕΙΑΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΤΗΣ ΝΟΘΕΙΑΣ ΣΤΟ ΠΑΡΘΕΝΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

Νικολόπουλος Ηλίας

Επιβλέπων: Φώτιος Τσόπελας, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ
Αθήνα, 06 / 07 / 2022

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της εκπαιδευτικής διαδικασίας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Υλοποιήθηκε στον τομέα 1 Χημικών Επιστημών στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας. Ως σκοπό είχε την εξέταση διάφορων βολταμμετρικών τεχνικών ως προς την ικανότητα τους να διαφοροποιούν το παρθένο ελαιόλαδο από ελαιόλαδα κατώτερης ποιότητας όπως το πυρηνέλαιο και άλλα σπορέλαια. Η ανάθεση και επίβλεψη της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε από τον κύριο Φώτιο Τσόπελα, επίκουρο καθηγητή του Τομέα Χημικών Επιστημών, Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Φώτιο Τσόπελα για την συνεχή και ουσιαστική υποστήριξη του, καθώς και την κυρία Λαμπρινή-Αρετή Τσακανίκα για την βοήθεια που παρείχε κατά την διάρκεια των μετρήσεων στο εργαστήριο.

Περιεχόμενα

| | |
|---|----|
| Πρόλογος..... | 2 |
| Περίληψη..... | 5 |
| Abstract..... | 6 |
| Εισαγωγή..... | 7 |
| 1 Θεωρητικό Μέρος I..... | 8 |
| 1.1 Ελαιόλαδο..... | 8 |
| 1.1.1 Το δέντρο..... | 8 |
| 1.1.2 Η παραγωγή..... | 11 |
| 1.1.3 Η κατανάλωση..... | 11 |
| 1.1.4 Το ελαιόλαδο στην Ελληνική οικονομία..... | 12 |
| 1.1.5 Χρησιμότητα του ελαιόλαδου..... | 13 |
| 1.1.6 Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιόλαδου..... | 13 |
| 1.1.7 Κατηγορίες ελαιόλαδου..... | 16 |
| 1.2 Πυρηνέλαιο..... | 17 |
| 1.3 Σπορέλαια..... | 18 |
| 1.4 Πιστοποίηση ελαιόλαδου..... | 19 |
| 1.4.1 Ορισμοί ΠΟΠ και ΠΓΕ..... | 19 |
| 1.4.2 Έλεγχος..... | 20 |
| 1.4.3 Εμπορία..... | 20 |
| 1.4.4 ΠΟΠ/ΠΓΕ ελληνικά ελαιόλαδα..... | 20 |
| 2 Θεωρητικό Μέρος II..... | 21 |
| 2.1 Νοθεία ελαιόλαδου..... | 21 |
| 2.1.1 Έλαια που συνήθως εμπλέκονται στην νοθεία του ελαιόλαδου..... | 21 |
| 2.1.2 Οργανισμοί υπεύθυνοι για τον έλεγχο του ελαιόλαδου..... | 21 |
| 2.1.3 Σημασία της δυνατότητας ανίχνευσης νοθείας στο ελαιόλαδο για την Ευρωπαϊκή Ένωση..... | 22 |
| 2.2 Δοκιμασίες-Τεχνικές ανίχνευσης νοθείας στο ελαιόλαδο..... | 23 |
| 2.2.1 Πρότυπες/Επίσημες τεχνικές ανίχνευσης νοθείας ελαιόλαδου..... | 23 |
| 2.2.2 Ενόργανες τεχνικές..... | 23 |
| 2.2.3 Χημειομετρία..... | 29 |
| 3 Πειραματικό Μέρος..... | 32 |
| 3.1 Σχεδιασμός πειραματικής διαδικασίας..... | 33 |
| 3.2 Υλικά και μέθοδοι..... | 33 |
| 3.2.1 Έλαια που χρησιμοποιήθηκαν..... | 33 |
| 3.2.2 Βολταμμετρική ανάλυση..... | 35 |
| 3.2.3 Αντιδραστήρια..... | 37 |
| 3.2.4 Ανάλυση ελαίων με κυκλική βολταμμετρία..... | 38 |
| 3.2.5 Υπολογιστικά εργαλεία..... | 38 |
| 4 Αποτελέσματα κυκλικής βολταμμετρίας..... | 39 |

| | |
|---|----|
| 4.1 Μελέτη ελαιόλαδων και σπορελαίων με κυκλική βολταμμετρία σε Ηλεκτρόδιο εργασίας χρυσού..... | 39 |
| 4.2 Χημειομετρική επεξεργασία..... | 42 |
| 4.2.1 PCA..... | 42 |
| 4.2.2 PLS-DA..... | 43 |
| 4.2.3 Μοντελοποίηση μιας κλάσης..... | 45 |
| 4.3 Άλλες μέθοδοι νοθείας..... | 46 |
| | |
| 5 Συμπεράσματα..... | 47 |
| | |
| 6 Προτάσεις..... | 47 |
| | |
| 7 Βιβλιογραφία..... | 48 |

Περίληψη

Κατά την παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη της διαφορετικής βολταμμετρικής και φασματομετρικής συμπεριφοράς ελαιολάδων διαφορετικής ποιότητας, όπως εξαιρετικού παρθένου, παρθένου, απλού ελαιολάδου και πυρηνελαίου, καθώς και σπορελαίων, όπως αραβοσιτελαίου, σογιελαίου και ηλιελαίου. Για τον σκοπό αυτό αρχικά συλλέχθηκε ένας μεγάλος αριθμός από τα παραπάνω έλαια τα οποία κυκλοφορούν στη ελληνική αγορά. Έπειτα από κατάλληλη κατεργασία μελετήθηκε το εκχύλισμα του ελαίου με ηλεκτρολύτη LiClO_4 σε ηλεκτρόδιο χρυσού με την διαδικασία της κυκλικής βολταμμετρίας. Για την κατηγοριοποίηση των ελαίων πραγματοποιήθηκε εξαγωγή των δεδομένων (datapoints) των βολταμμογραφημάτων, τα οποία υποβλήθηκαν σε πολυμετάβλητη/χημειομετρική ανάλυση με την μέθοδο της ανάλυσης κύριων συνιστωσών (Principal Component Analysis, PCA) και της διακριτής ανάλυσης μερικών ελαχίστων τετραγώνων (Partial Least Squares-Discriminant Analysis, PLS-DA) καθώς επίσης και την μοντελοποίηση μιας κλάσης (Class modeling). Τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά καθώς η κυκλική βολταμμετρία των διαλυμάτων των ελαίων έδειξε πως οδηγεί σε διαφοροποίηση μεταξύ παρθένων ελαιόλαδων από σπορέλαια και πυρηνέλαια.

Abstract

During this diploma thesis, a study was made of the different voltammetric and spectrometric behavior of olive oils of different quality, such as extra virgin, virgin, simple olive oil and pomace oil, as well as seed oils such as corn oil, soybean oil and sunflower oil. For this purpose, initially a large number of the above oils were collected from local markets and super markets. After appropriate treatment, the extraction of the oil was studied with LiClO_4 electrolyte on a gold electrode with the process of cyclic voltammetry. In order to categorize the oils, the datapoints of the voltammograms were extracted, which were subjected to multivariate/chemometric analysis with the method of Principal Component Analysis (PCA) and Partial Least Squares-Discriminant Analysis, (PLS-DA) as well as Class modeling. The results were satisfactory as the cyclic voltammetry of the oil solutions showed that it leads to a differentiation between virgin olive oils from seed oils and pomace oils.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα εργασία έχει ως αντικείμενο την διερεύνηση διαφορών στην φασματομετρική και βολταμμετρική συμπεριφορά μεταξύ ελαιολάδων και πυρηνελαίων ή σπορελαίων με στόχο την ανάπτυξη αναλυτικής μεθόδου για τον εντοπισμό νοθείας στο ελαιόλαδο. Η συνήθης νοθεία που μελετήθηκε και στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας αφορά στην προσθήκη σπορέλαιων (αραβοσιτελαίου, σογιέλαιου, ηλιέλαιου), πυρηνελαίων ή ελαιολάδων κατώτερης ποιότητας σε παρθένα ή έξτρα παρθένα ελαιόλαδα. Ως αναλυτικές τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν η κυκλική βολταμμετρία. Τα βολταμμογραφήματα που προέκυψαν από αυτήν την μέθοδο ελέγχθηκαν για την ύπαρξη χαρακτηριστικών διαφορών και, ακολούθως, υποβλήθηκαν σε χημειομετρική επεξεργασία. Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκε εξαγωγή των δεδομένων των κυκλικών βολταμμογραφημάτων, τα οποία υποβλήθηκαν σε ανάλυση κύριων συνιστωσών (Principal Component Analysis) καθώς και σε διακριτή (διαχωριστική) ανάλυση με μερικά ελάχιστα τετράγωνα (Partial Least Square- Discriminant Analysis) για την αναζήτηση ομοιοτήτων και διαφορών μεταξύ παρθένων ελαιολάδων και άλλων ελαίων. Τέλος, διερευνήθηκε η δυνατότητα ποσοτικοποίησης της νοθείας ελαιολάδου με πυρηνέλαια και σπορέλαια, υποβολής των δεδομένων σε αλγόριθμο παλινδρόμησης μερικών ελαχίστων τετραγώνων (Partial Least Squares).

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ Ι

1.1 Ελαιόλαδο

1.1.1 Το δέντρο

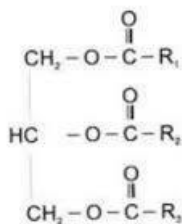
Το ελαιόλαδο παράγεται από τον καρπό της ελιάς ή ελαιόδενδρου που είναι γένος καρποφόρων δέντρων της οικογένειας των Ελαιοειδών (Oleaceae). Το δέντρο αυτό καλλιεργείται από τους αρχαιότετους χρόνους και κατάγεται από τον χώρο της ανατολικής μεσογείου. Είναι αιθιαλές δέντρο που εμφανίζει άνθη κατά το τέλος του Μαΐου ενώ ο καρπός ωριμάζει και συλλέγεται κατά τα τέλη του φθινοπώρου και αρχές του χειμώνα. Η ελιά ευδοκμεί σε κλίματα εύκρατα χωρίς ακρότητες σε θερμοκρασία και υγρασία και για τον λόγο αυτό είναι ευρέως διαδεδομένη στην μεσογειακή ζώνη. Επίσης έχει αντοχή σε κλιματικές αλλαγές, σε ξηρασία, σε μη λιπασμένο έδαφος και μπορεί να βλαστήσει ακόμη και αν έχει πληγωθεί σε υπέργεια μέρη της. Παρ'όλες τις αντοχές της όμως σε τέτοιες συνθήκες απαιτείται ιδιαίτερη φροντίδα για να παραχθεί καρπός υψηλής ποιότητας. [1]

Ποικιλίες ελιάς

Οι πιο γνωστές ποικιλίες ελιάς για παραγωγή ελαιολάδου είναι: Κορωνέικη, Μεγαρίτικη και Τσουνάτη στην Ελλάδα, Coratina, Leccino και Frantoio στην Ιταλία και Picual, Hogiblanca, Arbequina της Καταλονίας και Lechin της Σεβίλλης στην Ισπανία. [1]

Χημική σύσταση ελαιολάδου

Το ελαιόλαδο δεν είναι ποτέ μια καθαρή λιπαρή ουσία, είναι κατά κύριο λόγο ένα μίγμα τριγλυκεριδίων, δηλαδή τριεστέρων της γλυκερόλης (τριακυλο- γλυκερόλων) με ελεύθερα λιπαρά οξέα.



Δομή τριγλυκεριδίου [2]

Τα κυριότερα συστατικά είναι οι τριακυλο- γλυκερόλες και τα δευτερεύοντα συστατικά είναι τα ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα οποία είναι προϊόντα υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων, και μη γλυκεριδικά συστατικά (0,5 – 1,5%). Τα μη γλυκεριδικά συστατικά περιλαμβάνουν τις εξής κατηγορίες : φωσφολιπίδια (φωσφατίδια), μόνο και διακυλογλυκερόλες, φαινόλες, τοκοφερόλες, στερόλες, τριτερπινικές αλκοόλες, πτητικές ενώσεις και χρωστικές ουσίες (χλωροφύλλες, καροτένια). Η περιεκτικότητα

σε ελεύθερα λιπαρά οξέα ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του ελαιολάδου και αποτελεί σημαντικό κριτήριο ποιότητας για το ελαιόλαδο.[3] Τα σημαντικότερα λιπαρά οξέα του ελαιολάδου είναι ακόρεστα. Μεταξύ αυτών σε μεγαλύτερη αναλογία είναι (με αύξοντα αριθμό) :

- μονοακόρεστο ελαϊκό (C18:1)
- Λινελαϊκό (C18:2)
- α-λινολενικό (C18:3)
- αραχιδονικό (C20:4)
- παλμιτελαϊκό (C16:1)

Από τα κορεσμένα οξέα σε μεγαλύτερη αναλογία είναι το παλμιτικό (C16:0), το στεατικό (C18:0), το μυριστικό (C14:0). [2]

Η σύνθεση του ελαιολάδου μπορεί ακόμα να επηρεαστεί από το κλίμα, το υψόμετρο και το στάδιο ωρίμανσης του καρπού πριν τη συγκομιδή. Το ελαιόλαδο έχει παρόμοια σύνθεση στα λιπαρά οξέα με εκείνη του υψηλού σε ελαϊκό οξύ ηλιέλαιο, αλλά διαφέρει σημαντικά από κάθε άλλο είδος εδωδιμου ελαίου. [1]

Παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα του ελαιολάδου

Είναι γενικά αποδεκτό ότι το κλίμα έχει μία μεγάλη επίδραση στη χημική σύνθεση των φυτικών ελαίων. Γενικά, σε θερμότερα κλίματα, τα έλαια που παράγονται έχουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε ελαϊκό οξύ και υψηλότερες συγκεντρώσεις σε παλμιτικό, λινελαϊκό και μερικές περιπτώσεις α-λινολενικό οξύ. Πολλές μελέτες έχουν αναφέρει σημαντικές στατιστικές διαφορές μεταξύ των ελαίων από ελαιώνες που καλλιεργούνται κοντά στη Μεσόγειο θάλασσα και εκείνων που συγκομίζονται στα βουνά. Έτσι, τα παρθένα ελαιόλαδα που προέρχονται από χαμηλά ύψη έχουν υψηλότερες ποσότητες σε στερόλες, τοκοφερόλες, και φαινόλες και χαμηλότερες περιεκτικότητες σε χλωροφύλλες και ακόρεστα λιπαρά οξέα από ό,τι τα έλαια από τα βουνά. Επίσης οι ελιές σε μεγάλα υψόμετρα ωριμάζουν πιο αργά. Το γεγονός ότι η αναλογία ακόρεστων/ κορεσμένων λιπαρών οξέων αυξάνεται με το υψόμετρο, στο οποίο καλλιεργούνται οι ελιές, έχει μεγάλη σημασία τόσο στην διατηρησιμότητα του ελαιολάδου όσο και στη οργανοληπτική ποιότητα του. Τα ελαιόλαδα από χαμηλά υψόμετρα έχουν υψόμετρα έχουν μεγαλύτερη οξειδωτική σταθερότητα επειδή το ποσοστό των ακόρεστων λιπαρών οξέων αυξάνει καθώς η θερμοκρασία μειώνεται μέσα στην ίδια περιοχή καλλιέργειας. [4]

Εκτός από το υψόμετρο και τις κλιματικές μεταβλητές, τα εδάφη επηρεάζουν τη χημική σύνθεση των παρθένων ελαιολάδων. Όσον αφορά το είδος του εδάφους δεν έχει κάποια σημαντική επίδραση στη σύνθεση ελαιολάδου εκτός από την ικανότητα του να απορροφά αρκετό νερό ώστε να είναι διαθέσιμο με για τα δέντρα. Στο έδαφος όμως προστίθενται τα λιπάσματα που επηρεάζουν το ελαιόλαδο, ειδικά τα

νιτρικά και φωσφορικά έχουν αποδειχθεί ότι επηρεάζουν τα λιπαρά οξέα του. Σε ιδανικές ποσότητες φωσφορικών λιπασμάτων παρατηρείται αύξηση του ελαϊκού και α- λινολενικού οξέος. Αν όμως η ποσότητα των νιτρικών λιπασμάτων ξεπεράσει τα επιτρεπτά όρια τότε το ελαϊκό οξύ μειώνεται όπως και οι πολύφαινόλες. Ακόμη, η συγκέντρωση των αλειφατικών και τριτερπενικών αλκοολών, όπως και η αναλογία λινελαϊκού/ λινολενικού οξέος αυξάνονται σημαντικά όταν το χώμα περιέχει αλάτι. [4]

Μέχρι πρόσφατα, η ελιά καλλιεργούνταν σε ξηρά εδάφη και δεν χρειαζόταν πότισμα, λόγω όμως ξηρασίας στη λεκάνη της Μεσογείου, οι παραδοσιακές πρακτικές έχουν αρχίσει να αλλάζουν και η άρδευση των ελαιώνων αυξάνεται εκθετικά σε όλες τις χώρες παραγωγής με παράλληλη αύξηση της απόδοσης σε καρπούς. Η άρδευση των ελαιόδεντρων επηρεάζει τα χημικά συστατικά που σχετίζονται με την πικράδα της ελιάς. Επίσης, η περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα καθώς και το σύνολο των πολυφαινόλων, που ευθύνονται εν μέρει για την πικρή γεύση, είναι χαμηλότερα στα παρθένα ελαιόλαδα που αρδεύονται. Η πικρή και στυφή γεύση θεωρείται ένα οργανοληπτικό χαρακτηριστικό των παρθένων ελαιολάδων. Επιπλέον στις ελιές με χαμηλά επίπεδα υγρασίας εκχυλίζεται πιο εύκολα το λάδι, αντίθετα αν οι ελιές περιέχουν μεγάλη ποσότητα νερού τότε μπορεί να δημιουργηθεί γαλάκτωμα που δύσκολα διαχωρίζεται.

Επιπρόσθετα, ένας παράγοντας που επηρεάζει τη χημική σύνθεση του ελαιολάδου είναι η ποικιλία της ελιάς. Μετά από συγκριτικές αναλύσεις των ποικιλιών Arbequina, Coratina, Koronéika και Pictual, μερικές από τις πιο σημαντικές ποικιλίες, μπόρεσε να εξακριβωθεί το γεγονός ότι παρθένα ελαιόλαδα διαφορετικών ποικιλιών έχουν διαφορετικές χημικές ιδιότητες. Οι διαφορετικές χημικές ιδιότητες των συγκεκριμένων ποικιλιών φαίνονται παρακάτω:

- Arbequina: έχει υψηλές συγκεντρώσεις στις κύριες στερόλες, σε λινελαϊκό οξύ αλλά χαμηλές συγκεντρώσεις σε ελαϊκό οξύ.
- Coratina: έχει υψηλές συγκεντρώσεις σε φαινόλες, μεθυλεστέρες και τριτερπινικές αλκοόλες σε αντίθεση με το ελαϊκό οξύ που βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις
- Pictual: έχει χαμηλή συγκέντρωση σε τριτερπενικό οξύ και σε λινελαϊκό οξύ.
- Koronéika : έχει υψηλές συγκεντρώσεις σε όλες σχεδόν τις αλειφατικές αλκοόλες και στα λιπαρά οξέα λινελαϊκό και αραχιδικό. [4]

Η ωριμότητα της ελιάς είναι επίσης σημαντική για το χρονικό προσδιορισμό της συγκομιδής της, επειδή η συσσώρευση των λιπαρών οξέων αυξάνεται καθώς ωριμάζει όπως και η απόδοση σε λάδι. Παλιότερα, οι ελιές αγοράζονταν κυρίως για το λάδι τους οπότε οι αγρότες φρόντιζαν να γίνεται η συγκομιδή όταν οι ελιές ήταν αρκετά ώριμες. Όμως, μελέτες σχετικά με την εξέλιξη των χημικών συστατικών κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης επέτρεψαν να καθοριστεί όχι μόνο η καλύτερη στιγμή

για τη συγκομιδή, αλλά και να τονιστεί η σημασία της ωριμότητας της ελιάς στην οργανοληπτική ποιότητα του ελαιολάδου. Τα παρθένα ελαιόλαδα που προέρχονται από υπερώριμες ελιές έχουν υψηλότερη απόδοση, αλλά η περιεκτικότητά τους σε χλωροφύλλη είναι σχετικά χαμηλή, σε φαινόλες ακόμη χαμηλότερη και περιέχουν μικρότερα ποσά μερικών αρωματικών ενώσεων. Επιπλέον, η καθυστερημένη συγκομιδή αυξάνει την πιθανότητα για ελαττώματα στον καρπό. Οι ελαττωματικές ελιές παράγουν κατώτερης ποιότητας ελαιόλαδο με υψηλότερη υπεροξειδωση και μερικές φορές με υψηλότερη ελεύθερη οξύτητα.[4]

1.1.2 Η παραγωγή

Το ελαιόλαδο παράγεται εδώ και χιλιάδες χρόνια στην περιοχή της μεσογείου, με σημαντικό διατροφικό και οικονομικό ρόλο. Μέχρι και σήμερα θεωρείται ένα χαρακτηριστικό μεσογειακό προϊόν [5]. Παγκοσμίως τα καλλιεργήσιμα ελαιόδεντρα ανέρχονται περίπου στα 750 εκατομμύρια και το 95% αυτών βρίσκονται στην μεσόγειο σε χώρες όπως η Ισπανία, η Ιταλία και η Ελλάδα [6]. Αυτές οι τρεις χώρες είναι οι μεγαλύτεροι παραγωγοί ελαιολάδου παγκοσμίως, ακολουθούμενοι από χώρες όπως η Τυνησία, η Τουρκία και άλλες. Εκτός των χωρών της Μεσογείου οι χώρες που παράγουν ελαιόλαδο είναι κυρίως η Αργεντινή, οι Η.Π.Α. και το Μεξικό. Την πενταετία 1987-1992 η μέση ετήσια παραγωγή ελαιολάδου ανερχόταν στα 1700 χιλιάδες τόνους, εκ των οποίων η Ισπανία συμμετείχε σε ποσοστό 32,6%, η Ιταλία σε ποσοστό 27,6%, η Ελλάδα σε ποσοστό 16% και η Τυνησία σε 8,1%. Το ποσοστό συμμετοχής όλων των υπόλοιπων χωρών επί της ετήσιας παραγωγής ελαιολάδου δεν ξεπερνούσε το 4% για την κάθε χώρα [5]. Η ετήσια παραγωγή ελαιολάδου έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια με την μέση ετήσια παραγωγή κατά την περίοδο 2018-2019 να έχει αυξηθεί κατά 723,5 χιλιάδες τόνους και την ετήσια παγκόσμια παραγωγή το έτος 2018-2019 να ανέρχεται στους 3315 χιλιάδες τόνους.

1.1.3 Η κατανάλωση

Η κατανάλωση ελαιολάδου την τετραετία 1990-1994 ήταν κατά μέσο όρο 1829000 τόνους ανά έτος, κάτι που αποδεικνύει τη μεγάλη ζήτηση του [5], καθώς καταναλώνεται το μεγαλύτερο μέρος από αυτό που παράγεται. Από την βιβλιογραφία προκύπτουν συγκεκριμένες καταναλωτικές συμπεριφορές οι οποίες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον:

I. Το 90% του παραγόμενου ελαιολάδου καταναλώνεται από τις χώρες που το παράγουν, κάτι που αποδίδεται τόσο σε οικονομικά ζητήματα όσο και σε θέματα διατροφής και παράδοσης.

II. Οι χώρες οι οποίες αποτελούν τους κύριους παραγωγούς/εξαγωγείς έχουν μία αρκετά σταθερή κατανάλωση σε ελαιόλαδο .

III. Οι χώρες που έχουν μικρή παραγωγή αλλά είναι κυρίως εισαγωγείς ελαιολάδου, έτειναν να αυξήσουν την κατανάλωση τους (στοιχεία δεκαετίας του 1990).

IV. Οι χώρες οι οποίες καλύπτουν τις ανάγκες τους κατά αποκλειστικότητα με εισαγωγή ελαιολάδου παρουσίαζαν πολύ μικρή αύξηση στην κατανάλωση (στοιχεία δεκαετίας του 1990)

V. Η Ελλάδα έχει τη μεγαλύτερη κατά κεφαλή κατανάλωση ελαιολάδου.

1.1.4 Το ελαιόλαδο στην Ελληνική οικονομία

Για την Ελλάδα το ελαιόλαδο αποτελεί εκτός από αναπόσπαστο τμήμα της μεσογειακής διατροφής και σημαντικό κομμάτι της αγροτικής οικονομίας, τόσο της εγχώριας όσο και σε επίπεδο εξαγωγών. Η Ελλάδα, η πρώτη χώρα παραγωγής εξαιρετικού παρθένου ελαιόλαδου παγκοσμίως (260.000 έως 280.000 τόνους ελαιολάδου ετησίως, εκ των οποίων το 80% περίπου ανήκει στην κατηγορία εξαιρετικού παρθένου ελαιόλαδου, δηλαδή οξύτητας μέχρι 0,8%), το 2014 είχε παραγωγή μέσα στα πλαίσια της μέσης ετήσιας παραγωγής της (260.000 τόνους) ενώ το 2015 η παραγωγή αυξήθηκε στους 290.000 τόνους.

Οι διεθνείς τιμές όμως του ελαιολάδου –ειδικά του εξαιρετικού παρθένου ελαιόλαδου– αυξήθηκαν σημαντικά επηρεάζοντας και τις τιμές των αντίστοιχων προϊόντων όχι μόνο στις διεθνείς αγορές αλλά και στην Ελλάδα. Έτσι οι τιμές παραγωγού μέσα σε μία χρονιά από 2,90 Ευρώ (και λιγότερο) εκτινάχτηκαν στα 4,20 Ευρώ / λίτρο αυξάνοντας και τις αντίστοιχες τιμές στα ράφια των κορυφαίων αλυσίδων λιανικής της χώρας μας. Η έρευνα αγοράς στις τρέχουσες τιμές εξαιρετικού παρθένου ελαιόλαδου που πραγματοποιήσαμε μεταξύ 22-26 Σεπτεμβρίου 2015 στα ράφια των 10 κορυφαίων αλυσίδων λιανικής της χώρας μας αφορούσε αποκλειστικά και μόνο τα προϊόντα εξαιρετικού παρθένου ελαιόλαδου ιδιωτικής ετικέτας των κορυφαίων αλυσίδων, αφού όλα ανεξαιρέτως τα επώνυμα προϊόντα εξαιρετικού παρθένου ελαιόλαδου είναι λίγο έως πολύ ακριβότερα από εκείνα της ιδιωτικής ετικέτας (PL). Το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο όντας το καλύτερο ποιότητας ελαιόλαδο έναντι των παρθένων ελαιολάδων και των σπορελαίων έχει προφανώς και την υψηλότερη τιμή στην αγορά. Για τον λόγο αυτό

η ελληνική οικονομία βασίζεται αρκετά στην εξαγωγή εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου και είναι χαρακτηριστικό ότι Ιταλία και Ισπανία, αν και οι μεγαλύτεροι παραγωγοί ελαιολάδου στον κόσμο, αποτελούν τους καλύτερους πελάτες του εξαιρετικού παρθένου ελαιολάδου της Ελλάδος σε χύμα, το οποίο στην συνέχεια συσκευάζουν σε φανταστικές συσκευασίες και το μοσχοπουλάνε πανάκριβα στις αγορές του κόσμου.[7]

1.1.5 Χρησιμότητα του ελαιόλαδου

.Το ελαιόλαδο έκτος από τροφή βρίσκει χρήσεις και σε άλλους τομείς της ζωής και κυρίως σε αυτόν της ιατρικής. Πιο συγκεκριμένα το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο παρουσιάζει υψηλά επίπεδα μονοκόρεστων λιπαρών οξέων, μη σαπωνοποιήσιμων ενώσεων (σκουαλένιο, σιτοστερόλες, τριτεσπένια κ.α) και υδρόφιλων φαινολικών ενώσεων (ελαιοροπίνη, υδροξυτυροσόλη, τυροσόλη και ελαιοκανθάλη). Η κατανάλωση του λοιπόν έχει παρατηρηθεί πως βοηθάει στην πρόληψη και αντιμετώπιση του διαβήτη τύπου 2, αρρώστιας η οποία υπολογίστηκε πως το 2019 έπασχε το 9.3% του παγκόσμιου πληθυσμού. Για το λόγο αυτό είναι επιτακτική η αντικατάσταση διατροφής αποτελούμενης από κορεσμένα λίπη με μιας πλούσιας σε εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο καθώς μπορεί να οδηγήσει στην μείωση έως και 2% της γλυκοποιημένης αιμοσφαιρίνης, δράση παρόμοια δηλαδή με αυτήν που προσφέρουν πολλά φάρμακα καταπολέμησης του διαβήτη. [8]

1.1.6 Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου

Η οργανοληπτική ποιότητα ενός τροφίμου επηρεάζει την αποδοχή και την ελκυστικότητα του. Καθορίζεται από ένα σύνολο θετικών χαρακτηριστικών που αξιολογούνται μέσω των αισθητήριων οργάνων. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά που μπορεί να ανιχνευθούν από τα αισθητήρια όργανα είναι η εμφάνιση, το μέγεθος, το σχήμα, το χρώμα, το ιξώδες, οι κιναισθητικές αισθήσεις, όπως η σκληρότητα και η τραγανότητα, οι απτικές αισθήσεις, η οσμή και η γεύση. Ο αριθμός των χαρακτηριστικών αυτών μειώνεται δραστικά όσον αφορά το ελαιόλαδο, επειδή ορισμένα, όπως το μέγεθος, το σχήμα και οι κιναισθητικές αισθήσεις δεν έχουν καμία σχέση με τα υγρά προϊόντα, ενώ άλλα, όπως η θολερότητα και το ιξώδες, μπορεί εύκολα να μετρηθούν χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα όργανα. Επομένως, το χρώμα, η οσμή και η γεύση αποτελούν τις κύριες παραμέτρους για την αξιολόγηση της οργανοληπτικής ποιότητας του ελαιολάδου.

Χρώμα

Το χρώμα είναι ίσως το σημαντικότερο οργανοληπτικό χαρακτηριστικό του ελαιολάδου. Το χρώμα των παρθένων ελαιολάδων, όταν είναι φρέσκο, κυμαίνεται ανάμεσα σε χλωροφύλλες και καροτενοειδή. Οι χλωροφύλλες δίνουν έλαια

κιτρινοπράσινα, ενώ τα καροτενοειδή δίνουν αποχρώσεις μεταξύ κίτρινου και κόκκινου. Το επίπεδο αυτών των χρωστικών έχει σχέση με γενετικούς παράγοντες, το στάδιο ωρίμανσης της ελιάς καθώς και τις συνθήκες παραγωγής του ελαίου. Αυτές οι χρωστικές μειώνονται καθώς ωριμάζει ο καρπός και εξαφανίζονται με την πλήρη ωριμότητα της ελιάς.

Γεύση

Η γεύση είναι η αίσθηση που γίνεται αντιληπτή από τις γευστικές θηλές όταν αυτές ερεθίζονται από ορισμένες διαλυτές ουσίες. Οι τέσσερις βασικές διακριτές γεύσεις είναι: γλυκό, αλμυρό, ξινό και πικρό. Η γλυκιά αίσθηση προκαλείται από ουσίες όπως η σακχαρόζη, η αλμυρή από αλάτι, η όξινη από pH κάποιων οξέων και η πικρή από ουσίες όπως η καφεΐνη και η κινίνη.

Οι φαινολικές ενώσεις του ελαιολάδου ευθύνονται κατά κύριο λόγο για την πικρή του γεύση. Η πικρή γεύση είναι η πιο σημαντική γευστική αντίληψη στα παρθένα ελαιοάλαδα. Το επίπεδο των φαινολικών ενώσεων στα παρθένα ελαιοάλαδα επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από γενετικούς παράγοντες, το στάδιο ωρίμανσης των καρπών και την τεχνολογική διαδικασία παραγωγής του ελαίου (μάλαξη, εκχύλιση). Η συγκέντρωση σε φαινολικές ουσίες αυξάνεται με την ωρίμανση του καρπού μέχρι να φτάσει σε ένα μέγιστο, που παρατηρείται γενικά καθώς οι ελιές παίρνουν ένα σκουρόχρωμο (μωβ) χρώμα. Από αυτό το στάδιο και έπειτα, η περιεκτικότητα σε πολυφαινόλες μειώνεται.

Οσμή

Ως οσμή του παρθένου ελαιολάδου ορίζεται το άθροισμα των αισθήσεων που γίνονται αντιληπτές όταν διάφορες χημικές ουσίες, που μεταφέρονται στον αέρα κατά την εισπνοή και την εκπνοή, φτάσουν και διεγείρουν τους υποδοχείς όσφρησης που βρίσκονται στους νευρώνες του οσφρητικού επιθήλιου. Ο μηχανισμός που επιτρέπει στον άνθρωπο να προσδιορίζει την ένταση και την ποιότητα των εύοσμων ερεθισμάτων σωστά δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητή. Η οσμή φαίνεται να σχετίζεται περισσότερο με χημικούς παράγοντες, όπως η αστάθεια και ο υδρόφοβος χαρακτήρας και με την στερεοχημική δομή οσμηρών ουσιών αντί για τη συγκέντρωσή τους. Από έρευνες έχει αποδειχτεί ότι το ελαιοάλαδο περιέχει περισσότερες από 100 πτητικές ουσίες που προσδιορίστηκαν από χρωματογραφία- φασματομετρία μάζας αερίου (GCMS), και ευθύνονται για το ειδικό άρωμα του παρθένου ελαιολάδου.

Το στάδιο ωρίμανσης του καρπού κατά τη συγκομιδή επηρεάζει σημαντικά την οσμή του ελαίου. Η βέλτιστη οσμή επιτυγχάνεται όταν το ελαιοάλαδο έχει τη μέγιστη περιεκτικότητα σε πτητικές ουσίες. Αυτό επιτυγχάνεται σε διάφορες χρονικές στιγμές ανάλογα με την ποικιλία της ελιάς, αν και το σύστημα επεξεργασίας και οι συνθήκες που ακολουθούνται κατά τη διάρκεια της παραγωγής του ελαιολάδου

είναι επίσης υπεύθυνες για τις αλλαγές στην πτητική σύνθεση του και, ως εκ τούτου, στην ποιότητα και τη δύναμη της οσμής του. Ακόμα αρνητικές συνέπειες για την οσμή του ελαιολάδου προκαλούνται όταν η σύνθλιψη των καρπών εκτελείται από μεταλλικούς σπαστήρες. Τέλος τα συστήματα εξαγωγής στα οποία η επαφή μεταξύ νερού και λαδιού είναι ελάχιστη, όπως είναι τα συστήματα πίεσης και η διφασική φυγοκέντρωση, παρέχουν ελαιόλαδα με ισχυρότερη οσμή.

Άρωμα

Ένας ακόμα οργανοληπτικός παράγοντας για το ελαιόλαδο είναι το άρωμα. Οι αισθήσεις που γίνονται αντιληπτές όταν ένα παρθένο ελαιόλαδο καταναλώνεται, οφείλονται στη συνδυασμένη διέγερση των οσφρητικών και γευστικών υποδοχέων. Ο συνδυασμός των αισθήσεων που προκαλούνται από τις αισθήσεις όσφρησης και γεύσης ονομάζεται άρωμα. Επομένως εκτός από τις χωριστές αισθήσεις που προκύπτουν από τη διέγερση των παραπάνω αισθήσεων, οι αλληλεπιδράσεις γεύσης- γεύσης και οσμής- οσμής στο επίπεδο του υποδοχέα, καθώς και οι αλληλεπιδράσεις γεύσης- αρώματος συμβάλουν στο άρωμα του ελαιολάδου. Τέτοιες αλληλεπιδράσεις μπορούν να τροποποιήσουν σημαντικά τις πληροφορίες που θα μπορούσαν να ληφθούν κανονικά από το απλό άθροισμα των επιμέρους αισθήσεων που προκύπτουν από τη γεύση και τη μυρωδιά.[4]

1.1.7 Ιδιότητες ελαιολάδου

Κάθε ελαιόλαδο πρέπει να πληροί κάποιες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές, με βάση τον κανονισμό της ευρωπαϊκής ένωσης [9], παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα . Όσον αφορά τα παρθένα και εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα, μία αλλαγή σε κάποια από αυτές τις ιδιότητες μπορεί να συνεπάγεται και αλλαγή κατηγορίας.

Πίνακας 1: Φυσικές και χημικές ιδιότητες ελαιόλαδων

| Κατηγορία | Μέγιστη οξύτητα % | Δείκτης υπεροξειδίων mEq O ₂ /kg (μέγιστος) | Μέγιστοι κηροί mg/kg | Κορεσμένα λιπαρά οξέα στην θέση 2 του τριγλυκεριδίου % (μέγιστο) | Διαφορά ECN42 HPLC και ECN42 θεωρητικός υπολογισμός (μέγιστο) | K_232(μέγιστο) | K_270 (μέγιστο) | Δέλτα-K (μέγιστο) |
|--|-------------------|--|----------------------|--|---|----------------|-----------------|-------------------|
| Εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο | 0,8 | 20 | 250 | 1,5 | 0,2 | 2,50 | 0,22 | 0,01 |
| Παρθένο ελαιόλαδο | 2,0 | 20 | 250 | 1,5 | 0,2 | 2,60 | 0,25 | 0,01 |
| Εξευγενισμένο ελαιόλαδο | 0,3 | 5 | 350 | 1,8 | 0,3 | - | 1,10 | 0,16 |
| Σύνθετο ελαιόλαδο αποτελούμενο από εξευγενισμένα ελαιόλαδα και παρθένα ελαιόλαδα | 1,0 | 15 | 350 | 1,8 | 0,3 | - | 0,90 | 0,15 |

1.1.7 Κατηγορίες ελαιολάδου

Στο εμπόριο τα ελαιόλαδα που κυκλοφορούν φέρει το καθένα ξεχωριστή ονομασία ανάλογα με τον έμπορο ή τον συνεταιρισμό που το παράγει και το πουλάει. Παρόλα αυτά οι τύποι ελαιολάδου είναι συγκεκριμένοι και εξαρτώνται μόνο από τον τρόπο επεξεργασίας του καρπού της ελιάς από τον οποίο παράγονται:

1) Παρθένο ελαιόλαδο: Το έλαιο που παράγεται από ελιές, μόνο με μηχανικές διαδικασίες (φυγοκέντρηση) ή άλλες φυσικές διεργασίες υπό συγκεκριμένες συνθήκες (κυρίως θερμικές), έτσι ώστε να μην προκαλούνται αλλοιώσεις στο ελαιόλαδο. Για να χαρακτηριστεί ως παρθένο θα πρέπει να περιέχει 0.8% ελεύθερα λιπαρά οξέα (ελαικο οξύ) και η περιεκτικότητα σε υπεροξειδία να μην ξεπερνάει το 20 mEq οξυγόνο/kg. Από κει και πέρα ανάλογα με το φαινολικό φορτίο το ελαιόλαδο μπορεί να χαρακτηριστεί ως υψηλού φαινολικού φορτίου (>200mg/kg φαινολικού φορτίου) ή ως χαμηλού (<200 mg/kg φαινολικού φορτίου).

2) Εξευγενισμένο ή ραφινέ ελαιόλαδο: Έλαιο το οποίο προκύπτει ύστερα από βιομηχανικές διεργασίες εξευγενισμού επάνω στο παρθένο ελαιόλαδο χωρίς να προκαλούνται αλλαγές στην αρχική γλυκεριδική δομή. Οι διεργασίες αυτές εξαλείφουν το χρώμα, την οσμή και την γεύση τα οποία δεν είναι αποδεκτά από τον εκάστοτε καταναλωτή ή βοηθούν στην απομάκρυνση τοξικών χημικών ουσιών.

3) Ελαιόλαδο κουπέ ή μίγμα ελαιολάδων: Προϊόν ανάμειξης παρθένου ελαιολάδου με εξευγενισμένο ελαιόλαδο (το οποίο έχει γεύση και οσμή ελαιολάδου). Σε αυτά τα μίγματα, το παρθένο ελαιόλαδο πρέπει έχει περιεκτικότητα τουλάχιστον 1/3 του συνολικού όγκου [10].

1.2 Πυρηνέλαιο

Το πυρηνέλαιο είναι λάδι που προέρχεται από την επεξεργασία του πυρήνα και της ψίχας της ελιάς. Καθώς τα ελαιοτριβεία δεν μπορούν να αφαιρέσουν το σύνολο του ελαιολάδου που περιέχει η ελιά, ακολουθείται μία περαιτέρω επεξεργασία που ολοκληρώνει την απομάκρυνση του ελαιολάδου. Μία μονάδα παραγωγής πυρηνελαίου επεξεργάζεται τον ελαιοπυρήνα και την ψίχα της ελιάς τα οποία παραμένουν μετά την αφαίρεση του ελαιολάδου στα ελαιοτριβεία. Ο ελαιοπυρήνας είναι ένα μίγμα πυρηνελαίου (~5%), πυρηνόξυλου (~45%) και νερού (~50%).

Υπάρχουν δύο βασικά στάδια παραγωγής του πυρηνελαίου: Η διαδικασία ξήρανσης και η διαδικασία απόσταξης.

Κατά τη διαδικασία ξήρανσης, ο ελαιοπυρήνας προωθείται σε μεγάλα κυλινδρικά ξηραντήρια, που θερμαίνονται και περιστρέφονται. Με τον τρόπο αυτόν εξατμίζεται η μεγάλη ποσότητα νερού που περιέχει, γεγονός που καθιστά δυνατή την αφαίρεση του λαδιού.

Για την απόσταξη του πυρηνελαίου χρησιμοποιείται το καθαρό εξάνιο (C_6H_{14}), το οποίο στην κυριολεξία "ξεπλένει" το λάδι μέσα από τον ελαιοπυρήνα. Το μίγμα λαδιού - εξανίου προωθείται έπειτα σε ειδικές δεξαμενές απόσταξης, όπου τα δύο συστατικά διαχωρίζονται τελείως. Μετά από αυτό το στάδιο το πυρηνέλαιο είναι έτοιμο προς αποθήκευση.

Το ξηρό υπόλειμμα του πυρήνα είναι το πυρηνόξυλο, το οποίο χρησιμοποιείται ως καύσιμη ύλη με θερμαντική ικανότητα ίση περίπου προς το ένα τρίτο αυτής του πετρελαίου θέρμανσης.[11]

i. Κατά την διάθεσή του στο εμπόριο, δεν πρέπει να έχει αναμιχτεί με καμία λιπαρή ύλη, φυτικής ή ζωικής προέλευσης.

ii. Δεν πρέπει να έχει οξύτητα μεγαλύτερη από 1%.

iii. Δεν πρέπει να έχει αριθμό βουτυροδιαθλασιμέτρου μεγαλύτερο από 55 στους 40 βαθμούς κελσίου και όχι μεγαλύτερο από 3,5% ποσοστό κηρωδών υλών.

iv. Οι κηροί δεν πρέπει να ξεπερνάνε τα 350 mg/kg. Το πυρηνέλαιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευχερέστερα από οποιοδήποτε άλλο έλαιο για την νοθεία του ελαιολάδου, καθώς έχει ουσιαστικά όμοια όψη με το ελαιόλαδο. Επίσης, επειδή παράγεται από τον πυρήνα της ελιάς και σε χώρους κοντά στους χώρους παραγωγής των ελαιολάδων υπάρχει έντονος ο φόβος τόσο για εσκεμμένη νοθεία (για την αύξηση των κερδών) όσο και για ακούσια νοθεία κατά την μεταφορά ή την φύλαξή του.

1.4 Σπορέλαια

Πρόκειται για έλαια τα οποία έχουν προέλθει από καρπούς ή σπέρματα φυτών. Η παραγωγή λαδιού από τέτοιες πηγές γίνεται με υποβολή σε πίεση ή με εκχύλιση (με κατάλληλους διαλύτες) και είναι κατάλληλα για κατανάλωση αφού υποστούν κατάλληλες επεξεργασίες. Τα σπορέλαια πρέπει να ακολουθούν τις παρακάτω προϋποθέσεις [12]:

i. Η οξύτητά τους σε ελαϊκό οξύ δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,3% και η υγρασία στους 105 βαθμούς κελσίου δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 0,05%.

- ii. Το ποσοστό του υπολείμματος σε πετρελαϊκό αιθέρα δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0,05% (σε άνυδρο σπορέλαιο).
- iii. Η αντίδραση σπορέλαιων (Bellier) πρέπει να είναι θετική, με εξαίρεση το αραβοσιτέλαιο.
- iv. Δεν πρέπει να έχουν μεγαλύτερο από 0,05% ποσοστό σε σάπωνες. Επιπλέον, καθορίζονται όρια στους αριθμούς Ιωδίου για τα παρακάτω έλαια [6]: a) Αραβοσιτέλαιο: 103-130. b) Σογιέλαιο: 60,8-63,0 c) Ηλιέλαιο: 62,1-64,2

1.5 Πιστοποίηση ελαιολάδου

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μία έντονη ανάπτυξη της αγοράς αγροδιατροφικών προϊόντων και ειδικά αυτών που θεωρούνται ευεργετικά για την υγεία. Αυτό έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη σημάτων πιστοποίησης (certificate labels), έτσι ώστε να προστατεύεται τόσο ο παραγωγός όσο και ο καταναλωτής από απομιμήσεις. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται διαβίβωση και προστασία της γεωργικής παραγωγής, ενώ σύμφωνα με το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων «παρέχεται η δυνατότητα σε παραγωγούς να προωθήσουν ευκολότερα τα προϊόντα τους που παρουσιάζουν εξειδικευμένα χαρακτηριστικά» [9]. Παράλληλα τα προϊόντα που φέρουν τέτοιες πιστοποιήσεις μπορούν να πωληθούν σε υψηλότερη τιμή, καθώς έτσι διασφαλίζουν την ποιότητά τους και εγγυώνται για τις τεχνικές παραγωγής και επεξεργασίας τους. Επίσης, μελέτες αντικατοπτρίζουν την αυξημένη τάση των καταναλωτών προς την αγορά τέτοιων προϊόντων. Η τάση αυτή επηρεάζεται δραστικά από παράγοντες όπως κοινωνικοδημογραφικοί (φύλο, ηλικία, εισόδημα, επίπεδο εκπαίδευσης, η ύπαρξη παιδιών στην οικογένεια), οι πληροφορίες που δέχονται για αυτά τα προϊόντα, ο εθνοκεντρισμός, η αίσθηση ποιότητας που αντιλαμβάνονται οι καταναλωτές, ο τόπος παραγωγής του προϊόντος, ο τρόπος παρασκευής του, τα συστατικά του, η θετική του επίδραση στην υγεία, το σύστημα αξιών που πρεσβεύει ο κάθε καταναλωτής, ο σεβασμός του προς το περιβάλλον και η πιστοποίηση που φέρει το συγκεκριμένο προϊόν. Το ελαιόλαδο αποτελεί ένα από τα πλέον χαρακτηριστικά προϊόντα που υπάγεται στο σύστημα πιστοποιήσεων των αγροδιατροφικών προϊόντων. [13]

1.5.1 Ορισμοί ΠΟΠ και ΠΓΕ

Σύμφωνα με το άρθρο 2 του κανονισμού 2081/1992, η ονομασία προέλευσης και η γεωγραφική ένδειξη προσδιορίζονται από το όνομα μιας περιοχής, ενός συγκεκριμένου τόπου ή σε εξαιρετικές περιπτώσεις, μίας χώρας, το οποίο χρησιμοποιείται στην περιγραφή ενός γεωγραφικού προϊόντος ή ενός τροφίμου που κατάγεται από την περιοχή αυτή, τον συγκεκριμένο τόπο ή την χώρα αυτή. Στην περίπτωση της ονομασίας προέλευσης «η ποιότητα ή τα χαρακτηριστικά οφείλονται κυρίως ή αποκλειστικά στο γεωγραφικό περιβάλλον που περιλαμβάνει

τους φυσικούς και ανθρώπινους παράγοντες, του οποίου η παραγωγή, μεταποίηση και επεξεργασία συμβαίνουν στην οριοθετημένη γεωγραφική περιοχή», ενώ στην περίπτωση της γεωγραφικής ένδειξης «μια συγκεκριμένη ποιότητα ή φήμη ή άλλο χαρακτηριστικό μπορούν να αποδοθούν στην γεωγραφική αυτή καταγωγή και του οποίου η παραγωγή, μεταποίηση ή/και επεξεργασία πραγματοποιούνται στην οριοθετημένη γεωγραφική περιοχή» (Επιτροπή Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων 1992).

ΠΟΠ (Προστατευμένη Ονομασία Προέλευσης), είναι τα προϊόντα τα οποία κατάγονται από μια συγκεκριμένη περιοχή, τα χαρακτηριστικά τους οφείλονται στις ιδιαιτερότητες του περιβάλλοντος και τέλος η παραγωγή, η μεταποίηση και η επεξεργασία των προϊόντων αυτών, γίνονται μέσα στα όρια της γεωγραφικής περιοχής.

ΠΓΕ (Προστατευόμενη Γεωγραφική Ένδειξη) είναι τα προϊόντα που έχουν μια συγκεκριμένη φήμη ή ένα συγκεκριμένο χαρακτηριστικό, που οφείλεται στην περιοχή από την οποία προέρχονται. Επίσης όπως τα ΠΟΠ προϊόντα έτσι και τα ΠΓΕ ολοκληρώνουν την παραγωγή, την μεταποίηση και την επεξεργασία τους στα όρια της γεωγραφικής περιοχής. (Υπουργείο Παραγωγικής Ανασυγκρότησης, Περιβάλλοντος και Ενέργειας Αγροτικής Ανάπτυξης).

1.5.2 Έλεγχος

Σύμφωνα με τους κανονισμούς του ΕΟΚ 2081/92 ΚΑΙ 2082/92 οφείλεται να υπάρχει σύστημα ελέγχου και πιστοποίησης προκειμένου οι καταναλωτές να είναι σίγουροι πως τα προϊόντα παράγονται με συγκεκριμένες προδιαγραφές και κυκλοφορούν με ενδείξεις που δεν τους παραπλανούν και αφετέρου οι παραγωγοί να προστατεύουν το προϊόν από απομιμήσεις. [14]

1.5.3 Εμπορία

Κάθε παραγωγός και συσκευαστής προϊόντων ΠΟΠ οφείλει να πάρει έγκριση για την συγκεκριμένη δραστηριότητα από την οικεία Διεύθυνση Αγροτικής Ανάπτυξης της Περιφερειακής Αυτοδιοίκησης, η οποία και ελέγχει την τήρηση των ειδικών προδιαγραφών για κάθε προϊόν. Η παραγωγή και η κυκλοφορία στο εμπόριο προϊόντων ΠΟΠ και ΠΓΕ χωρίς έγκριση από τον παραπάνω φορέα δεν επιτρέπεται. Το δίκαιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης παρέχει την δυνατότητα στις ομάδες των ανθρώπων που έχουν το δικαίωμα χρήσης των προστατευόμενων ονομασιών να προσφύγουν με κάθε έννομο τρόπο εναντίον αυτών που κάνουν παράνομη χρήση της ονομασίας των προϊόντων, προκαλώντας τους οικονομική βλάβη.

1.5.4 ΠΟΠ/ΠΓΕ ελληνικά ελαιόλαδα

Σύμφωνα με την ΕΛΓΟ «ΔΗΜΗΤΡΑ», που αποτελεί τον Οργανισμό Πιστοποίησης και Επίβλεψης Γεωργικών Προϊόντων στην Ελλάδα, στην ελληνική αγορά απαντώνται

τον Ιανουάριο του 2022 συνολικά 32 ΠΟΠ και ΠΓΕ ελαιόλαδα και 11 επιτραπέζιες ελιές. [13]

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ II

2.1 Νοθεία ελαιολάδου

Η νοθεία του ελαιολάδου κατατάσσεται στην κατηγορία της «απάτης στον τομέα των τροφίμων». Γενικά σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πληροφοριακό συνέδριο τροφίμων (European Food Information Council) απάτη στον τομέα των τροφίμων θεωρείται η σκόπιμη προώθηση ενός τροφίμου στην αγορά με πρόθεση το οικονομικό κέρδος μέσω της εξαπάτησης των καταναλωτών [15].

2.1.1 Έλαια που συνήθως εμπλέκονται στη νοθεία ελαιολάδου

Στο εμπόριο διατίθεται ένας μεγάλος αριθμός βρώσιμων ελαίων, κάποια εκ των οποίων προέρχονται από την ελιά (εκτός του ελαιολάδου) και κάποια άλλα τα οποία προέρχονται από άλλα φυτά. Τα έλαια αυτά είναι:

- Πυρηνέλαιο
- Μίγματα εξευγενισμένων ελαιολάδων με παρθένα ελαιόλαδα
- Ηλιέλαιο
- Αραβοσιτέλαιο
- Σογιέλαιο

Τα έλαια αυτά θεωρούνται κατώτερης ποιότητας συγκριτικά με το ελαιόλαδο, παράγονται από πιο εύκολα καλλιεργήσιμα φυτά ή από παραπροϊόντα της ελιάς, όπως το πυρηνέλαιο, και ως εκ τούτου είναι σαφώς φθηνότερα. Επίσης, σε αντίθεση με το ελαιόλαδο, δεν προτιμούνται για απευθείας κατανάλωση (π.χ. σε σαλάτες) αλλά χρησιμοποιούνται τα σήματα πιστοποίησης που προαναφέρθηκαν και η ποιότητα τους αρκετές φορές μπορεί να είναι αμφίβολη [6].

2.1.2 Οργανισμοί υπεύθυνοι για τον έλεγχο του ελαιολάδου

Το 1959 ιδρύθηκε και δραστηριοποιήθηκε παγκοσμίως το διεθνές συνέδριο ελιάς (International Olive Council, IOC). Το IOC συνεισφέρει ενεργά στην αειφόρα ανάπτυξη της οικονομίας γύρω από την ελιά. Ενθαρρύνει διεθνείς συνεργασίες έρευνας και ανάπτυξης, καθώς και εκπαιδεύει και διαδίδει νέες τεχνολογίες. Επίσης, ενισχύει την επέκταση του διεθνούς εμπορίου του ελαιολάδου και των ελιών, αναπτύσσοντας το εμπόριο και αναβαθμίζοντας την ποιότητα αυτών. Συνεισφέρει στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων τόσο από την καλλιέργεια της ελιάς,

όσο και από τη βιομηχανία ελιάς. Προσφέρει αξιόπιστα στατιστικά για την αγορά ελιάς και ελαιολάδου. Συνεργάζεται τόσο με τις διάφορες κυβερνήσεις όσο και με τον ιδιωτικό τομέα. Τέλος, οι χώρες μέλη από τις οποίες απαρτίζεται, παράγουν συνολικά το 98% της παγκόσμιας παραγωγής ελιάς και μεταξύ αυτών είναι και η Ελλάδα η οποία μαζί με το Βέλγιο, τη Γαλλία, την Ιταλία, την Πορτογαλία, την Ισπανία και το Ηνωμένο Βασίλειο αποτελούν τα ιδρυτικά μέλη του οργανισμού [16].

Τόσο στην Ελλάδα όσο και στην Ευρωπαϊκή Ένωση το ελαιόλαδο υπάγεται νομοθετικά στους κανονισμούς περί τροφίμων. Στην Ελλάδα ο αρμόδιος οργανισμός ελέγχου τροφίμων είναι ο ΕΛΓΟ

«ΔΗΜΗΤΡΑ» ο οποίος είναι υπεύθυνος για τους ελέγχους ποιότητας στο ελαιόλαδο, καθώς και για τις πιστοποιήσεις ΠΟΠ και ΠΓΕ. Εκτελεί ελέγχους στο ελαιόλαδο μέσω τριών εργαστηρίων τεχνολογίας τροφίμων, στα Χανιά, στην Καλαμάτα και στη Μυτιλήνη. Σε αυτά γίνονται αναλύσεις ποιότητας, γνησιότητας και ασφάλειας ελαιολάδου .

2.1.3 Σημασία της δυνατότητας ανίχνευσης νοθείας στο ελαιόλαδο για την Ευρωπαϊκή Ένωση

Η ανάπτυξη μεθόδων για την ανίχνευση της νοθείας στο ελαιόλαδο αποτελεί θέμα υψηλής σημασίας για την Ευρωπαϊκή Ένωση. Κάτι τέτοιο προκύπτει από την ανάγκη διατήρησης της καλής φήμης του ελαιολάδου, καθώς και από την ανάγκη για αύξηση της εμπιστοσύνης των καταναλωτών. Ενδεικτικό της σημασίας που δίνει η Ε.Ε στο θέμα της ανάπτυξης μεθόδων, είναι η προκήρυξη δύο προγραμμάτων Horizon 2020. Συγκεκριμένα οι προκηρύξεις είναι οι εξής:

- i. Η πρώτη πρόσκληση με ημερομηνίες λήξης υποβολής προτάσεων 12-3-2014 αναφερόταν στην ανάπτυξη και επικύρωση μεθόδων για την ανίχνευση νοθείας ελαιολάδου με άλλα έλαια, καθώς και στην ανίχνευση τυχόν ανεπιθύμητων επεξεργασιών (π.χ. απόσμηση) που είχε υποστεί το ελαιόλαδο [17].
- ii. Η δεύτερη πρόσκληση με ημερομηνία λήξεως υποβολής προτάσεων την 11-6-2015 αναφερόταν κυρίως στην ανάπτυξη και επικύρωση μεθόδων για τον έλεγχο της ποιότητας του ελαιολάδου στην βάση όμως υφισταμένων αναλυτικών τεχνικών που είχαν ήδη προκύψει. Ταυτόχρονα ζητούμενο ήταν και η ενίσχυση της συνεργασίας των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης με άλλες χώρες (που δραστηριοποιούνται επίσης στην παραγωγή ελαιολάδου) [17].

2.2 Δοκιμασίες- Τεχνικές ανίχνευσης νοθείας στο ελαιόλαδο

Στη βιβλιογραφία εντοπίζονται πολλές προσπάθειες για την ανάπτυξη μεθόδου εντοπισμού νοθείας στο ελαιόλαδο. Στις συγκεκριμένες αναλύσεις δεν υπάρχουν

διεθνώς αναγνωρισμένες διαδικασίες οι οποίες να αναγνωρίζονται επίσημα από την Ε.Ε και τις Η.Π.Α., κάτι που αφήνει πολλά περιθώρια για έρευνα. Από αυτές τις μεθόδους, οι ονομαζόμενες ως «επίσημες» ή αυτές που είναι κοινώς αποδεκτές αποτελούν ουσιαστικά πολυδάπανες και χρονοβόρες διαδικασίες. Έτσι πραγματοποιείται μία μαζική προσπάθεια να ενταχθούν χημειομετρικές μέθοδοι σε πιο απλές τεχνικές ανάλυσης έτσι ώστε να μειωθεί το απαιτούμενο κόστος του εξοπλισμού (και κατά συνέπεια και το λειτουργικό κόστος), καθώς και ο χρόνος ανάλυσης [18]. Στη συνέχεια αναφέρονται κάποιες παρόμοιες προσπάθειες ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε.

2.2.1 Πρότυπες/ Επίσημες τεχνικές ανίχνευσης νοθείας ελαιολάδου

Η διεθνής σύγκλητος ελαιολάδου με βάση την οδηγία COI/T.20/Doc. No 25/ Rev. 1 (Νοέμβριος 2013) [16], παρέχει μέθοδο για τον εντοπισμό ξένου ελαίου σε ελαιόλαδο. Η μέθοδος εφαρμόζεται για τον εντοπισμό ελαίων όπως το σογιέλαιο, το ηλιέλαιο, το φουντουκέλαιο, κ.α. Τα όρια ανιχνευσιμότητας ποικίλουν από έλαιο σε έλαιο, αλλά γενικά κυμαίνονται από 5% έως 15%, ενώ η μέθοδος αδυνατεί να εντοπίσει το είδος του ελαίου που έχει προστεθεί. Η μέθοδος σε γενικές γραμμές χρησιμοποιεί υγροχρωματογραφία (HPLC) αντιστρόφου φάσεως με διαθλασίμετρο (refractive index detector) για τον εντοπισμό τριακυλογλυκερόλων (triacylglycerol, TAG) και την αεριοχρωματογραφία (GC) με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (Flame ionization detector, FID) για τον προσδιορισμό μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων (fatty acid methyl esters, FAME) [19]. Τα στάδια αυτής της διαδικασίας είναι πολλά και περίπλοκα και χρειάζεται πολύς χρόνος και μεγάλο κόστος για την ολοκλήρωσή της.

2.2.2 Ενόργανες τεχνικές

2.2.2.1 Φασματομετρία IR και Ramam

Η υπέρυθρη ακτινοβολία κυμαίνεται από τα 0,78 έως 1000 μm και χωρίζεται σε τρεις περιοχές, την εγγύς (near infrared, NIR) υπέρυθρη (800nm έως 2,5 μm), την μέση ή κυρίως (mid – infrared, MIR) υπέρυθρη (από 2,5 έως 50 μm) και την άπω υπέρυθρη (50 έως 100 μm). Η υπέρυθρη φασματομετρία βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρου φάσματος από τα μόρια, τα οποία προσλαμβάνοντας την, αυξάνουν τις ενδομοριακές δονήσεις. Έτσι, μετρώντας το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφήθηκε, εξάγονται συμπεράσματα για το είδος των μορίων που περιέχονται [20]. Η φασματομετρία Ramam προκύπτει από πρόσπτωση υπέρυθρης ακτινοβολίας και σκέδαση μέρους αυτής στα μόρια του δείγματος προς ανάλυση, καθώς και μετατόπιση μικρού μέρους της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η μετατόπιση αυτή βασίζεται στην αλληλεπίδραση των

μορίων με την ακτινοβολία, λόγω της διέγερσης των μοριακών τους ενεργειακών πεδίων [20].

2.2.2.1.1 Φασματομετρία IR

Η φασματομετρία υπέρυθρου εντάσσεται στις μοριακές μεθόδους φασματοσκοπίας καθώς χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό ή ποσοτικό προσδιορισμό μορίων. Βασίζεται στην διέγερση των μορίων σε υψηλότερες στάθμες δόνησης και περιστροφής, όταν αυτά απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία. Γενικά τα μόρια τα οποία απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία είναι αυτά που περιέχουν ομάδες CO, HCl και NO, οι οποίες αποτελούνται από ετεροάτομα και άρα οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μία συνεχόμενη διπολική ροπή [20]. Επίσης τέτοια μόρια είναι και αυτά στα οποία αλλάζει η διπολική τους ροπή κατά τη διάρκεια της δονητικής και περιστροφικής τους διαδικασίας (δηλαδή ενώσεις με ομοιοπολικό δεσμό). Αντίθετα τα διατομικά άτομα τα οποία δεν έχουν διπολική ροπή (όπως H₂, Cl₂, N₂) δεν διεγείρονται με απορρόφηση ακτινοβολίας, οπότε δεν απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία [18]. Επομένως το φάσμα απορρόφησης του υπέρυθρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη (και διαλεύκανση) της δομής μίας ένωσης, καθώς αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα κάθε ένωσης και γι' αυτό τον λόγο χαρακτηρίζεται και ως «δακτυλικό αποτύπωμα της ένωσης» [20].

Η φασματομετρία υπέρυθρου σήμερα αποτελεί ένα πολύ αποτελεσματικό εργαλείο για ποιοτικούς και ποσοτικούς προσδιορισμούς ουσιών. Στη χημεία χρησιμοποιείται κατά κόρον το κυρίως υπέρυθρο. Το εγγύς υπέρυθρο δεν χρησιμεύει ιδιαίτερα για την ταυτοποίηση ενώσεων, παρά μόνο για τον ποσοτικό προσδιορισμό ενώσεων που περιέχουν ομάδες αποτελούμενες από δεσμούς υδρογόνου. Επίσης τα φασματόμετρα εγγύς υπέρυθρου μοιάζουν οργανολογικά με φασματόμετρα ορατού- υπεριώδους και, ως εκ τούτου, μπορεί να θεωρηθεί πως οι αναλύσεις του εγγύς υπέρυθρου αποτελούν μια προέκταση της φασματομετρίας ορατού υπεριώδους [20].

2.2.2.1.2 Φασματομετρία Raman

Η φασματομετρία Raman βασίζεται στην σκέδαση μέρους της υπέρυθρης ακτινοβολίας η οποία προσπίπτει σε διαφανές μέσο και ταυτόχρονα στη μετατόπιση ενός μικρού μέρους της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε μεγαλύτερα μήκη κύματος [20]. Η φασματομετρία Raman συνδέεται με την υπέρυθρη φασματομετρία καθώς και οι δύο μέθοδοι βασίζονται στο ίδιο είδος δονητικών μεταβολών. Γι' αυτό το λόγο οι πληροφορίες που λαμβάνονται για τη χημική δομή του μορίου είναι παρόμοιες [20]. Παρόλα αυτά παρατηρούνται σημαντικές

διαφορές στις ομάδες οι οποίες διεγείρονται από το φάσμα Raman σε σχέση με αυτές που διεγείρονται από το υπέρυθρο [20]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι δύο μέθοδοι να λειτουργούν συμπληρωματικά, καθώς ανάλογα με την εκάστοτε ανάλυση επιλέγεται η πιο αποτελεσματική μέθοδος. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του φάσματος Raman είναι ότι το νερό δεν προκαλεί παρεμπόδιση. Έτσι μπορούν να αναλυθούν υδατικά διαλύματα και επιπλέον μπορούν να χρησιμοποιηθούν κυψελίδες από γυαλί ή χαλαζία, σε αντίθεση με την υπέρυθρη που απαιτεί κυψελίδα από ευπαθή στην υγρασία χλωριούχο νάτριο [20].

Το φάσμα Raman ανακαλύφθηκε από τον Ινδό φυσικό C.V. Raman στον οποίο απενεμήθη το νόμπελ το 1931 για αυτή την ανακάλυψη και τη συστηματική έρευνα πάνω στο συγκεκριμένο φαινόμενο [20]. Παρόλα αυτά η φασματομετρία Raman διαδόθηκε αρκετά, κυρίως μετά την δεκαετία του 1960, όταν έγιναν ευρέως διαθέσιμα τα λέιζερ τα οποία συνεισέφεραν στη λήψη φασμάτων [20]. Επίσης ένα επιπλέον πρόβλημα ήταν η παρεμπόδιση από φθορισμό ή από προσμίξεις στο δείγμα, κάτι το οποίο ξεπεράστηκε με τη χρήση λέιζερ εγγύς υπέρυθρου [20].

2.2.2.1.3 Μελέτες ανάλυσης Ελαιολάδου με φασματομετρία IR και Raman

Η φασματομετρία υπέρυθρου, τόσο η εγγύς όσο και η μέσου υπεριώδους εφαρμόζεται κατά κόρον στη μελέτη τροφίμων για θέματα δομής βρώσιμων και ελέγχου ποιότητας [18]. Αυτή η μέθοδος δίνει ένα ιδιαίτερα περίπλοκο φάσμα το οποίο διαφέρει λίγο από το ελαιόλαδο σε σπορέλαια [21]. Για τον λόγο αυτό καθίσταται επιτακτική η ανάγκη της χρήσης κάποιας χημειομετρικής μεθόδου. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται συγκριτική μελέτη για την πρόβλεψη του ποσοστού σογιέλαιου που έχει προστεθεί σε εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο με χρήση φασματομετρίας NIR, MIR και Raman [21]. Όλα τα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν στην εν λόγω μελέτη προέρχονταν από την αγορά της Βραζιλίας.

Πραγματοποιήθηκε εξαγωγή δεδομένων των ληφθέντων φασμάτων και επεξεργασία με τη μέθοδο των μερικών ελάχιστων τετραγώνων (PLS) και το μοντέλο που αναπτύχθηκε χρησιμοποιήθηκε ακολούθως για την πρόβλεψη του ποσοστού ανάμειξης [21]. Έτσι από τα διαγράμματα προέκυψαν γραμμές τάσης και η τιμή R^2 η οποία δείχνει το ποσοστό διακύμανσης των τιμών από τη γραμμή τάσης [21]. Με βάση αυτές τις τιμές προέκυψαν υψηλές τιμές του R^2 για τις μεθόδους NIR και Raman, ενώ τα αποτελέσματα για το MIR ήταν συγκριτικά χειρότερα [21].

2.2.2.2 DSC (διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης)

Η θερμική θερμιδομετρία σάρωσης κατατάσσεται στις θερμικές τεχνικές και καταγράφει τη διαφορά της ροής θερμότητας μεταξύ της προς ανάλυση ουσίας και μίας ουσίας αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του προς ανάλυση δείγματος. Και οι δύο ουσίες υποβάλλονται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θερμοκρασίας και προκύπτει διάγραμμα ροής θερμότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας [20].

2.2.2.2.1 Μελέτες ανάλυσης Ελαιολάδου με DSC

Η διαφορική θερμιδομετρία έχει δοκιμαστεί επίσης για την ανίχνευση σπορέλαιων σε ελαιόλαδα, κυρίως σε συνδυασμό με PLS. Στη βιβλιογραφία τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει δίνουν συντελεστή συσχέτισης R^2 από 0,78 έως 0,98. Επίσης σε συνδυασμό με την ανάλυση κυρίων συνιστωσών (Principal Component Analysis, PCA) η διαφορική θερμιδομετρία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τη μελέτη της επίπτωσης που έχει η θερμική καταπόνηση στα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα. Σε πρόσφατη μελέτη [22], η DSC χρησιμοποιήθηκε για τον εντοπισμό ηλιέλαιου σε διάφορα δείγματα εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου. Ανάλογα με το ελαιόλαδο και τη μεταβλητή που επιλέγεται προς εξέταση, το όριο ανίχνευσης ποικίλει από 2% έως 15% σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% [22].

2.2.2.3 Φασματομετρία Υπεριώδους – Ορατού (UV- Vis)

Η φασματομετρία υπεριώδους- ορατού αναφέρεται σε απορροφήσεις ακτινοβολίας σε μήκη κύματος από 190- 800nm, οι οποίες οφείλονται σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις [18]. Η υπεριώδης περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος διακρίνεται στο εγγύς υπεριώδες (400-190nm) και στο άπω υπεριώδες (190-100nm) [18]. Στις περισσότερες περιπτώσεις μελετάται το εγγύς υπεριώδες, καθώς στο άπω υπεριώδες απορρόφα ο αέρας (άρα απαιτεί κενό) και ο χαλαζίας από τον οποίο αποτελούνται οι κυψελίδες και άλλα εξαρτήματα του οργάνου [18].

2.2.2.3.1 Μελέτες ανάλυσης Ελαιολάδου με φασματομετρία UV- Vis

Η φασματομετρία υπεριώδους έχει χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος ανίχνευσης νοθείας στο ελαιόλαδο χάρη στα ποικίλα πλεονεκτήματά της. Πρόκειται για γρήγορη μέθοδο, εύκολη στη χρήση και με δυνατότητες αυτοματοποίησης [15]. Ωστόσο, έχει μικρή εκλεκτικότητα, οπότε είναι αναγκαία η προκατεργασία του δείγματος και η χρήση χημειομετρικών μεθόδων [15]. Από την βιβλιογραφία βρέθηκε να χρησιμοποιείται ως μέθοδος για την κατάταξη με βάση την περιοχή προέλευσης (classification) Ισπανικού ελαιολάδου και σε συνδυασμό με τις μεθόδους γραμμικής διακριτής ανάλυσης (Linear discriminant analysis, LDA) και διακριτής ανάλυσης μερικών ελάχιστων τετραγώνων (Partial Least Squares Discriminant Analysis PLS – DA έδωσαν βαθμό πρόβλεψης 92,5% [15,21].

2.2.2.4 Φασματομετρία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται συχνά για τη μελέτη ελαιολάδου, αν και θεωρείται ιδιαίτερα δαπανηρή, σε συνδυασμό με χημειομετρικές μεθόδους. Πιο συγκεκριμένα στη βιβλιογραφία απαντάται χρήση φασματομετρίας NMR σε συνδυασμό με τις χημειομετρικές τεχνικές PCA και LDA για τον εντοπισμό φουντουκέλαιου σε ελαιόλαδο με όριο ανίχνευσης 10% και 5% για βιομηχανικό ελαιόλαδο (ραφινέ). Σε αντίστοιχες έρευνες με τη χρήση LDA έχουν υπολογιστεί όρια ανίχνευσης 10% ηλιέλαιου και σογιέλαιου σε ελαιόλαδο και 30% φουντουκέλαιου σε ελαιόλαδο [18]. Η φασματομετρία NMR χρησιμοποιείται επιπροσθέτως για την διερεύνηση της γεωγραφικής προέλευσης ελαιολάδου, τη διαφοροποίηση Ιταλικού ελαιολάδου από ελαιόλαδα άλλων χωρών, καθώς και μελέτες για τη χρονιά συγκομιδής του [18].

2.2.2.5 Χρωματογραφικές Τεχνικές

Οι χρωματογραφικές τεχνικές αποτελούν τεχνικές διαχωρισμού με τις οποίες διαχωρίζονται ουσίες με παραπλήσιες χημικές ιδιότητες από περίπλοκα μίγματα. Σε πολλές περιπτώσεις οι ουσίες αυτές δεν μπορούν να διαχωριστούν με άλλο τρόπο [23]. Γενικά σε όλες τις χρωματογραφίες υπάρχει μία κινητή φάση (αέριο ή υγρό), η οποία διέρχεται από μία, συνήθως καθηλωμένη σε στήλη, στατική φάση ή σπανιότερα σε επίπεδη επιφάνεια (χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας). Η επιλογή των δύο φάσεων εξαρτάται από το είδος των συστατικών των οποίων επιθυμείται ο διαχωρισμός και γενικά υπάρχει πληθώρα επιλογών. Τα χρωματογραφικά συστήματα συνοδεύονται και από κατάλληλους ανιχνευτές, οι οποίοι τοποθετούνται στην έξοδο της στήλης, έτσι ώστε να υπολογίζεται ο χρόνος έκλουσης του κάθε συστατικού με ταυτόχρονη δυνατότητα για ποσοτική ή και ποιοτική ανάλυση (ταυτοποίηση), ειδικά στην περίπτωση που ως ανιχνευτής επιλέγεται η φασματομετρία μαζών. Η δυνατότητα επιλογής συστημάτων ανίχνευσης είναι γενικά ευρεία για κάθε χρωματογραφική τεχνική και περιλαμβάνει φασματομετρικές, ηλεκτροχημικές και άλλες τεχνικές [23].

2.2.2.5.1 Υγροχρωματογραφία – HPLC

Η μέθοδος HPLC σε συνδυασμό με τον κατάλληλο ανιχνευτή παρέχει σημαντικές πληροφορίες για την χημική σύσταση των ελαίων, ωστόσο απαιτεί και αυτή τον συνδυασμό της με χημειομετρικές μεθόδους. Με υγροχρωματογραφία προσδιορίζονται κυρίως τα πολικά συστατικά των ελαίων όπως οι φαινόλες, διακυλογλυκερόλες (diacyloglycerols), τριακυλογλυκερόλες (triacyloglycerols) και στερόλες [18]. Ως αναλυτική τεχνική σε συνδυασμό με την κατάλληλη χημειομετρική μέθοδο έχει χρησιμοποιηθεί, εκτός από τον έλεγχο νοθείας του ελαιολάδου (διαφοροποίηση από άλλα έλαια), για την ταυτοποίηση της

γεωγραφικής προέλευσης ελαιολάδων και τον έλεγχο διαφοροποίησης μεταξύ ποικιλιών ελαιολάδου . Στη βιβλιογραφία απαντάται υδροχρωματογραφική μελέτη του μη σαπωνοποιημένου κλάσματος διάφορων ελαίων, η οποία σε συνδυασμό με χημειομετρική επεξεργασία με PCA, ιεραρχική ανάλυση ομάδων (hierarchical cluster analysis, HCA) και PLS- DA των λαμβανόμενων χρωματογραφημάτων οδήγησε σε διαφοροποίηση του ελαιολάδου από διάφορα σπορέλαια . Τέλος, ο συνδυασμός υδροχρωματογραφίας και φασματομετρίας μαζών (HPLC- MS) αναφέρεται και στον έλεγχο της ποικιλίας ελαιολάδου [18].

2.2.2.5.2 Αεριοχρωματογραφία (GC)

Η αεροχρωματογραφία σε αντίθεση με την HPLC χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό του μη πολικού τμήματος του ελαίου και χρησιμοποιείται επίσης σε συνδυασμό με χημειομετρικές μεθόδους. Η αεροχρωματογραφία έχει εφαρμοστεί για τον εντοπισμό της ποικιλίας, της γεωγραφικής προέλευσης και της νοθείας ελαιολάδου [18]. Κατά τις μελέτες νοθείας ελαιολάδου με GC προσδιορίζονται συστατικά όπως στερόλες (cholesterol, brassicasterol, ergosterol, κ.α.) και λιπαρά οξέα, και ανάλογα με τη συγκέντρωση αυτών, υπολογίζεται το ποσοστό νοθείας σε σπορέλαια. Το όριο ανίχνευσης που αναφέρεται στην βιβλιογραφία ανέρχεται έως 10% σπορελαίων σε ελαιόλαδα [24].

2.2.2.6 Ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές

Η Ηλεκτροαναλυτική Χημεία περιλαμβάνει ποικιλία τεχνικών ανάλυσης που πραγματοποιούνται σε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο. Το τελευταίο αποτελείται από τα ηλεκτρόδια, το διάλυμα του ηλεκτρολύτη που άγει το ρεύμα και ένα εξωτερικό κύκλωμα που επιτελεί την εφαρμογή ή την μέτρηση των ηλεκτρικών σημάτων. Τα ηλεκτρικά μεγέθη που μετρούνται περιλαμβάνουν το δυναμικό, την ένταση ρεύματος, την ηλεκτρική αντίσταση και μέσω αυτών επιτελείται ποιοτική ή ποσοτική ανάλυση. Οι ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές γενικά επιτυγχάνουν χαμηλά όρια ανίχνευσης και παρέχουν σημαντικές πληροφορίες όπως η στοιχειομετρία μιας αντίδρασης, ο βαθμός προσφόρησης, σταθερά ισορροπίας, μιας χημικής αντίδρασης [23].

2.2.2.6.1 Κυκλική βολταμμετρία

Με τον όρο βολταμμετρία περιγράφονται μία ομάδα από ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές στις οποίες μετράται το ηλεκτρικό ρεύμα ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού σε συνθήκες πόλωσης ενός ηλεκτροδίου (του ηλεκτροδίου εργασίας). Η βολταμμετρία χρησιμοποιείται ευρέως για μελέτες αναλυτικής χημείας, για μελέτες οξειδοαναγωγικών διεργασιών και φαινομένων πρόσφρησης [23].

Η βολταμετρία, αν και πριν την δεκαετία του 1950 είχε κυρίαρχο ρόλο στον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων σε υδατικά διαλύματα, αντικαταστάθηκε σταδιακά σε πολλές εφαρμογές της από φασματομετρικές μεθόδους. Όμως μετά τη δεκαετία του 1960 αυξήθηκε η χρήση βολταμετρικών τεχνικών, λόγω της ανάπτυξης των ηλεκτροαναλυτικών συστημάτων και της εμπορικής διαθεσιμότητας τους σε χαμηλότερη τιμή σε σχέση με τα φασματομέτρα. Έτσι ανανεώθηκε το ενδιαφέρον των χημικών για τη χρήση βολταμετρικών τεχνικών για την ανίχνευση πλήθους ουσιών και ειδικότερα για ουσίες φαρμακευτικού, περιβαλλοντικού και βιολογικού ενδιαφέροντος [23].

Μία από τις περίπλοκες αλλά ταυτόχρονα και μία από τις πιο συχνά προτιμώμενες ηλεκτροαναλυτικές μεθόδους αποτελεί η κυκλική βολταμετρία, στην οποία καταγράφεται το ρεύμα που διαρρέει το ηλεκτρόδιο (σε ακίνητο διάλυμα) όταν επιβάλλεται σε αυτό τριγωνική κυματομορφή δυναμικού [23]. Η κυκλική βολταμετρία παρέχει σημαντικές πληροφορίες, όπως το δυναμικό οξειδωσης ή αναγωγής, ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων, η κινητική της μεταφοράς φορτίου, η αντριστρεπτότητα της ηλεκτροχημικής δράσης και η σταθερότητα των προϊόντων της, η παρουσία τυχόν ενδιάμεσων προϊόντων και ο συντελεστής διάχυσης των υπό μελέτη χημικών ειδών [25].

2.2.2.6.2 Μελέτες ανάλυσης Ελαιολάδου με βάση τις ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές

Μια από τις εφαρμογές των ηλεκτροαναλυτικών τεχνικών αποτελεί η ανάλυση τροφίμων, αν και η χρήση τους στον έλεγχο νοθείας ελαιολάδου είναι περιορισμένη [18]. Κύρια πλεονεκτήματα τους είναι η ευκολία χρήσης τους και το χαμηλό τους κόστος. Στη βιβλιογραφία ο ηλεκτροαναλυτικός έλεγχος νοθείας του ελαιολάδου επιτυγχάνεται μέσω αισθητήρα χρησιμοποιώντας εκτυπωμένα ηλεκτρόδια πλέγματος (screen printed electrodes) [18] και «ηλεκτρονικής γλώσσας» (e-tongue) χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο πάστας άνθρακα (carbon paste) [27]. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων συνδυάζονται πάντα με χημειομετρικές τεχνικές, όπως PCA και PLS-DA [15]. Σε μία εκ των πλέον πρόσφατων σχετικών ηλεκτροαναλυτικών τεχνικών (2014), διερευνήθηκε η δυνατότητα ανίχνευσης ελαιολάδων με ηλιέλαιο, σογιέλαιο και αραβοσιτέλαιο. Τα αποτελέσματα ήταν ενθαρρυντικά, καθώς επιτεύχθηκαν όρια ανίχνευσης μεταξύ 5% και 10% [27].

2.2.3 Χημειομετρία

Η ανάπτυξη σύγχρονων Ενόργανων Μεθόδων Χημικής Ανάλυσης παρέχει τη δυνατότητα άντλησης μεγάλου όγκου πληροφοριών, η πληρέστερη και ορθολογική αξιοποίηση των οποίων πολλές φορές απαιτεί την εφαρμογή κατάλληλων

στατιστικών μεθόδων. Οι χημειομετρικές μέθοδοι επιτρέπουν την καλύτερη αξιοποίηση των αναλυτικών τεχνικών, ελαχιστοποιούν τον αριθμό των δειγμάτων που αναλύονται και μεγιστοποιούν την ποσότητα των πληροφοριών που εξάγονται. Οι πληροφορίες αυτές μπορούν να αφορούν κρίσιμες αποφάσεις, όπως την επιλογή του κατάλληλου θεραπευτικού σχήματος ενός ασθενούς, τη βιομηχανική ασφάλεια και υγιεινή στους χώρους εργασίας, τις ενώσεις που θα αξιολογηθούν κλινικά για την ανάπτυξη ενός νέου φαρμάκου.

Ο όρος Χημειομετρία χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1971 για να περιγράψει την αυξανόμενη χρήση μαθηματικών μοντέλων και στατιστικών αρχών στον κλάδο της χημείας και ιδιαίτερα στην αναλυτική χημεία [27]. Οι χημειομετρικές τεχνικές είναι συνήθως πολυπαραμετρικές, επεξεργάζονται δηλαδή πολλές παραμέτρους για κάθε αντικείμενο (δείγμα ή ένωση) και διακρίνονται σε μεθόδους ταξινόμησης δεδομένων και σε μεθόδους εξαγωγής μοντέλου. Στην πρώτη περίπτωση αναζητούνται κανόνες για την ταξινόμηση διαφόρων δειγμάτων ή ενώσεων σε συγκεκριμένες ομάδες με δεδομένη συμπεριφορά. Οι μέθοδοι εξαγωγής μοντέλου αναζητούν μια ποσοτική σχέση ανάμεσα στα χαρακτηριστικά μιας σειράς συγγενών δειγμάτων (ή μορίων) και μιας συγκεκριμένης ιδιότητας (π.χ χημική ή βιολογική).

2.2.4 Ανάλυση PCA

Ως PCA ορίζεται η μέθοδος ταξινόμησης για την προβολή χωρικών δεδομένων, σε σύνολο κύριων στοιχείων (PC) καθώς επίσης αντιστοιχίζει τα δεδομένα αυτά σε ένα διαστατικά μειωμένο χώρο. Τα κύρια στοιχεία χρησιμοποιούνται για την λήψη πληροφοριών και συνδέονται με την ιδιοτιμή που αντιστοιχεί στην μεγαλύτερη ιδιοτιμή του αρχικού πίνακα συνδιακύμανσης δεδομένων. Τα πρώτο σύνολο κύριων στοιχείων (PC1) εξηγεί την μέγιστη διακύμανση στο σύνολο των στοιχείων καθώς και την κατεύθυνση του. Το δεύτερο σύνολο (PC2) διατηρεί μεγάλο μέρος της εναπομένουσας διακύμανσης με τέτοιο τρόπο ώστε να μην συσχετίζεται με τα πρώτα κύρια στοιχεία, και ούτω κάθε εξής. Τα σύνολα των στοιχείων (PC) ορίζονται από διανύσματα που είναι ιδιοδιανύσματα **ΕΝΟΣ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΟΥ ΠΙΝΑΚΑ ΣΥΝΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ**. Η διακύμανση κατά μήκος του διανύσματος ορίζεται ως η ιδιοτιμή. Όλα τα σύνολα στοιχείων είναι ορθογώνια μεταξύ τους και επομένως το καθένα συλλαμβάνει μοναδικές πληροφορίες. Το ισχυρό σημείο της ανάλυσης PCA είναι ότι χρειάζονται σχετικά λίγα σύνολα στοιχείων για να περιγράψουν ένα σύστημα και ότι ένα σύνολο δεδομένων n-διαστάσεων μπορεί να μειωθεί σε διαστάσεις μειοψηφίας με αμελητέα απόκλιση πληροφοριών.

Τα σύνολα των στοιχείων δεν έχουν απαραίτητα φυσική σημασία, επιτρέπουν όμως τον συνδυασμό μεταβλητών οι οποίες περιγράφουν την μεγαλύτερη διακύμανση των δεδομένων. Η μείωση των διαστάσεων καθιστά τις συσχετίσεις οι οποίες θεωρούνται «κωδικοποιημένα δεδομένα», εύκολα οπτικοποιήσιμες και

περιγράφονται στον χώρο του συνόλου δεδομένων. Η μέθοδος PCA αναλύει τον αρχικό πίνακα δεδομένων σε πίνακες βαθμολογίας και φορτίου, όπου οι τιμές βαθμολογίας ταξινομούν τα δείγματα και οι τιμές του φορτίου ταξινομούν τους περιγραφικούς παράγοντες με βάση τον διαχωρισμό τους από τα δείγματα. Οι συσχετίσεις μεταξύ των περιγραφικών παραγόντων γίνονται εμφανείς σε μια ανάλυση PCA. Ορίζοντας συσχετίσεις στα δεδομένα, ο αριθμός των περιγραφικών παραμέτρων μπορεί έπειτα να μειωθεί στο ελάχιστο προκειμένου να επιτραπούν πιο πρακτικές αναλύσεις δεδομένων. [28]

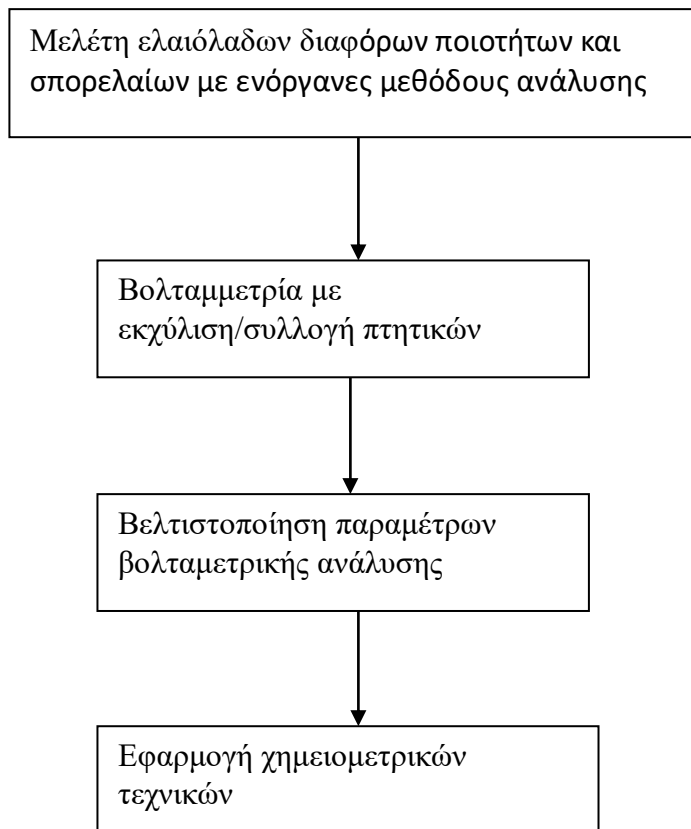
2.2.5 Διακριτή (διακριτική) ανάλυση μερικών ελαχίστων τετραγώνων (Partial Least Squares Discriminant Analysis, PLS-DA)

Ενώ με την μέθοδο PCA γίνεται τοποθέτηση των παρατηρήσεων στον χώρο με τον βέλτιστο δυνατό τρόπο, παρόλα αυτά δεν εγγυάται τον βέλτιστο διαχωρισμό των παρατηρήσεων σε ομάδες. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό γίνεται χρήση της μεθόδου της διακριτής ανάλυσης των ελαχίστων τετραγώνων. (Partial Least Squares Discriminant Analysis, PLS-DA). Πρόκειται για μια εποπτευμένη (supervised) πολυμετάβλητη στατιστική μέθοδο όπου οι ομάδες δεδομένων είναι ήδη γνωστές και σκοπό έχει να επιβεβαιώσει ή να απορρίψει την διαφορά μεταξύ των ομάδων που καθορίστηκαν στην αρχή και η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών που περιγράφουν καλύτερα τις διαφορές μεταξύ τους. Χρησιμοποιεί τα ίδια στατιστικά στοιχεία με την PCA για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, δηλαδή τον συνολικό συντελεστή συσχέτισης R^2 και τον διασταυρωμένο συντελεστή συσχέτισης Q^2 . Έτσι υπολογίζονται δυο συντελεστές, ο R^2X που εκφράζει το ποσοστό των αθροισμάτων των τετραγώνων όλων των μεταβλητών X που ερμηνεύεται από όλες τις εξαχθείσες κύριες συνιστώσες, και ο R^2Y που εκφράζει το ποσοστό των αθροισμάτων των τετραγώνων όλων των εξαρτημένων μεταβλητών Y που ερμηνεύεται από όλες τις εξαχθείσες κύριες συνιστώσες. [28]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Σχεδιασμός πειραματικής διαδικασίας

Προκειμένου να αναπτύξουμε μια νέα αναλυτική μέθοδο με σκοπό τον εντοπισμό της νοθείας του ελαιόλαδου, αρχικά ένας μεγάλος αριθμός εξαιρετικά παρθένων, παρθένων, πυρηνελαίων και σπορελαίων, όπως αραβοσιτέλαια, σογιέλαια και ηλιέλαια, θα μελετηθούν με κυκλική βολταμετρία σε διάφορα ηλεκτρόδια με δυο διαφορετικές κατεργασίες των δειγμάτων. Στην συγκεκριμένη μέθοδο απαιτείται με το πέρασ των μετρήσεων (εάν τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά), μια διαδικασία βελτιστοποίησης των αναλυτικών παραμέτρων καθώς και η εύρεση του κατάλληλου μέσου εκτέλεσης των μετρήσεων και καταλληλότερου είδους ηλεκτροδίου. Η διαδικασία αυτή απαιτεί την αύξηση της αγωγιμότητας του ελαίου, για την οποία υπάρχουν ελάχιστα δεδομένα. Έπειτα τα λαμβανόμενα φάσματα και βολταμογραφήματα επεξεργάζονται με χημειομετρικές τεχνικές, όπως η μη εποπτευμένη μέθοδος της ανάλυσης των κύριων συνιστωσών (PCA) και η εποπτευόμενη μέθοδος της διακριτικής ανάλυσης μερικών ελαχίστων τετραγώνων (PLS-DA). Ιδανικά μια από αυτές τις μεθόδους θα εμφανίσει σημαντικές διαφορές μεταξύ ελαιολάδων διαφορετικής ποιότητας και σπορελαίων και έπειτα θα εξετασθεί ως προς την δυνατότητα της να επιτύχει ποσοτική αξιολόγηση της νοθείας μέσω ανάλυσης δειγμάτων ελαιολάδου που έχει νοθευτεί με γνωστές ποσότητες πυρηνελαίων και σπορελαίων. Παρακάτω φαίνεται ο σχεδιασμός της πειραματικής διαδικασίας.



3.2 Υλικά και Μέθοδοι

3.2.1 Έλαια που χρησιμοποιήθηκαν

Στην παρούσα εργασία συλλέχθηκαν συνολικά 44 τυποποιημένα έλαια από την Ελληνική αγορά. Τα έλαια αυτά συλλέχθηκαν κατά κύριο λόγο από σούπερ μάρκετ της Αττικής. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν 20 παρθένα και εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα τα οποία καλύπτουν γεωγραφικά σχεδόν το σύνολο των ελαιοπαραγωγικών περιοχών (Πελοπόννησος, Κρήτη, Ιόνια Νησιά, Αιγαίο). Επιπλέον συλλέχθηκαν 6 μίγματα ελαιόλαδων με εξευγενισμένα ελαιόλαδα, 7 πυρηνέλαια, 3 σογιέλαια, 4 αραβοσιτέλαια και 4 ηλιέλαια. Τα έλαια μετά την συλλογή τους αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο του εργαστηρίου στους 4°C καθώς έρευνες έχουν δείξει πως η διατήρησή τους σε αυτήν την θερμοκρασία επιτυγχάνει αποτελεσματικότερη διατήρηση των φαινολικών συστατικών τους σε σχέση με την φύλαξη σε θερμοκρασία 25°C. [29]

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα παρθένα ελαιόλαδα που χρησιμοποιήθηκαν, τα μίγματα εξευγενισμένων, τα πυρηνέλαια, τα αραβοσιτέλαια, τα σογιέλαια και τα ηλιέλαια καθώς και ο τόπος προέλευσης τους όπως αναγράφεται στην ετικέτα.

Πίνακας 2: Παρθένα/Εξαιρετικά παρθένα

| α/α | Ονομασία | Γεωγραφική προέλευση |
|-----|----------------------------------|-------------------------|
| 1 | Acaia | Λέσβος |
| 2 | Άλτις αγουρέλαιο | Ελλάδα |
| 3 | Ανανίας | Ελλάδα |
| 4 | Δολιανίτικο Βιολογικό | Δολιανά Αρκαδίας |
| 5 | Δωρικό (Ε.Α.Σ. Λακωνίας) | Λακωνία |
| 6 | Ελαιών Σκούρτη | Χιλιομόδι Κορινθίας |
| 7 | Ερμής | Ερμιόνη Αργολίδας |
| 8 | Ευγενές | |
| 9 | GAEA Βιολογικό | Ελλάδα |
| 10 | Ιεράς Μονής | |
| 11 | Καλαμάτα | |
| 12 | Λατζιμάς | Πάνορμο, Ρέθυμνο, Κρήτη |
| 13 | Lithos | |
| 14 | Μαράτα | |
| 15 | Μινέρβα χωριό Κορωνέικη ποικιλία | Ελλάδα |
| 16 | Βόρειος Μυλοπόταμος | Ρέθυμνο, Κρήτη |
| 17 | Σητεία Λασιθίου | |

| | | |
|----|---------------------------------------|-------------------------|
| 18 | Terra Creta (Π.Ο.Π. Κολυμβάρι Χανίων) | Κολυμβάρι Χανίων, Κρήτη |
| 19 | Ξενία | Ηλεία |

Πίνακας 3: Μίγματα παρθένων ελαιόλαδων με εξευγενισμένα ελαιόλαδα

| α/α | Ονομασία | Γεωγραφική Προέλευση |
|-----|-----------------|----------------------|
| 1 | ΑΒ Βασιλόπουλος | * |
| 2 | 365 | * |
| 3 | Άλτις κλασσικό | Ελλάδα* |
| 4 | Economy | * |
| 5 | Μινέρβα | * |
| 6 | Χρυσελιά | * |

Πίνακας 4: Πυρηνέλαια

| α/α | Ονομασία | Γεωγραφική προέλευση |
|-----|------------------|----------------------|
| 1 | ΑΒ, Βασιλόπουλος | * |
| 2 | Economy | * |
| 3 | Farmer | Ε.Ε. |
| 4 | Γαλαξίας | Ε.Ε. |
| 5 | Κόρη (ΚΟΡΕ) | * |
| 6 | Νίκη μινέρβα | * |
| 7 | ΟΚ | Ε.Ε. |

Πίνακας 5: Αραβοσιτέλαια

| α/α | Ονομασία | Γεωγραφική προέλευση |
|-----|------------------|----------------------|
| 1 | ΑΒ, Βασιλόπουλος | Ε.Ε. |
| 2 | Corola (ΚΟΡΕ) | * |
| 3 | Γαλαξίας | * |
| 4 | Μινέρβα | * |

Πίνακας 6: Σογιέλαια

| α/α | Ονομασία | Γεωγραφική προέλευση |
|-----|------------------|----------------------|
| 1 | ΑΒ, Βασιλόπουλος | Ε.Ε. |
| 2 | Ελομάς | * |
| 3 | Σογιόλα | * |

Πίνακας 7: Ηλιέλαια

| α/α | Ονομασία | Γεωγραφική προέλευση |
|-----|----------------------|----------------------|
| 1 | OK , anytime markets | Ε.Ε. |
| 2 | Ομοσπονδία | * |
| 3 | Sanola (KOPE) | * |
| 4 | SOL | * |

3.2.2 Βολταμετρική ανάλυση

Στην παρούσα διπλωματική εργασία οι απαιτούμενες ηλεκτροαναλυτικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση συστήματος βολταμετρικών αναλύσεων 797 Computrace του οίκου Metrohm Ελβετίας, συνδεδεμένο με Η/Υ μέσω θύρας USB. Το εν λόγω σύστημα βολταμετρικών αναλύσεων απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 1: Σύστημα βολταμετρικών αναλύσεων 797 VA Computrace

Το 797 VA Computrace είναι ένας σύγχρονος βολταμετρικός μετρητής που συνδέεται με υπολογιστή μέσω θύρας USB. Έχει ενσωματωμένο έναν ποτενσιοστάτη νέας τεχνολογίας μαζί με γαλβανοστάτη, που επιτυγχάνει πολύ καλή αξιοπιστία με μειωμένο θόρυβο μετρήσεων. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιούνται το ηλεκτρόδιο υδραργύρου πολλαπλών χρήσεων, στερεά ηλεκτρόδια όπως υαλώδους άνθρακα, λευκόχρυσου και χρυσού, ή εκτυπωμένα ηλεκτρόδια πλέγματος (screen printed electrodes). Το ηλεκτρόδιο υδραργύρου πολλαπλών χρήσεων μπορεί να λειτουργήσει με επιλογή της κατάλληλης υποδοχής που σημειώνεται, είτε ως σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου (dropping mercury electrode, DME), είτε ηλεκτρόδιο αιωρούμενης σταγόνας υδραργύρου (hanging mercury drop electrode, HMDE), είτε ως ηλεκτρόδιο στατικής σταγόνας υδραργύρου (static mercury drop electrode SMDE). Σε κάθε περίπτωση, η λειτουργία του ηλεκτροδίου υδραργύρου πολλαπλών χρήσεων επιτυγχάνεται με την πίεση φιάλης αζώτου με την οποία συνδέεται το σύστημα βολταμετρικών αναλύσεων για την απαερίωση των διαλυμάτων πριν την ανάλυση. Με τον τρόπο αυτό παρέχεται στον αναλυτή η δυνατότητα να εκτελέσει διάφορες βολταμετρικές τεχνικές, όπως Πολαρογραφία, Ανοδική και Καθοδική Αναδιαλυτική Βολταμετρία, Κυκλική Βολταμετρία, Χρονοαμπερομετρία και Χρονοποτενσιομετρία. Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο χρυσού. Παράλληλα δοκιμάστηκε ανεπιτυχώς και η χρήση εκτυπωμένα ηλεκτρόδια πλέγματος καθώς και ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα και λευκόχρυσου. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο Ag/AgCl πληρωμένο με διάλυμα 3 M KCl και ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο σύρμα λευκόχρυσου. Ταυτόχρονα υπάρχει η δυνατότητα σύνδεσης με αυτόματο συλλέκτη δειγμάτων για την αυτοματοποίηση των προσδιορισμών. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του συστήματος βολταμετρικών αναλύσεων 797 VA Computrace απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 8: Τεχνικά χαρακτηριστικά του συστήματος βολταμετρικών αναλύσεων 797 VA Computrace

| | |
|---------------------------------|---|
| Σύστημα ανάδευσης | Από 200 εως 3000 στροφές/ min (ο αναδευτήρας είναι κατασκευασμένος από PET) |
| Όγκος κυψελίδας | 10-70 ml και 50-150 ml (δυνατότητα θερμοστάτησης) |
| Μετρούμενη ένταση ρεύματος | 7 τάξεις μεγέθους (από 10 nA έως 10 mA) |
| Ρυθμός Σάρωσης | < 1 mV/s έως 3 V/s (διαχωριστότητα 1 Mv) < 1 mV/s .ενw 35 V/s (διαχωριστότητα 10 Mv) |
| Θερμοκρασία λειτουργίας οργάνου | 0-45 °C (20-80% σχετική υγρασία) |

Το σύστημα βολταμετρικών αναλύσεων συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του λογισμικού που το συνοδεύει για τον προγραμματισμό των λειτουργιών του συστήματος (π.χ. χρόνος απαερίωσης, ρυθμός σάρωσης του δυναμικού, ταχύτητα ανάδευσης περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου), την καταγραφή και την αξιολόγηση των ηλεκτροχημικών δεδομένων. Παράλληλα, το πρόγραμμα διαθέτει και ειδική «σελίδα» ελέγχου καλής λειτουργίας βασικών τμημάτων του πολαρογράφου, όπως των ηλεκτροδίων, του αναδευτήρα (stirrer) και του συστήματος απαερίωσης (purging).

3.2.3 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 9: Αντιδραστήρια και σκοπός χρήσης τους στην παρούσα διπλωματική εργασία.

| Αντιδραστήριο | Σκοπός χρήσης |
|--|--|
| MeOH ($\geq 99\%$, HPLC grade, Sigma-Aldrich) | Εκχυλιστικό μέσο των ελαίων και διαλύτης του ηλεκτρολύτη LiClO ₄ |
| n-Hexane(<u>HPLC Plus, for HPLC, GC, and residue analysis, $\geq 95\%$</u>) | Δεύτερο εκχυλιστικό μέσο των ελαίων που ακολουθεί την πρώτη εκχύλιση με MeOH |
| EtOH ($\geq 99.5\%$, p.a./ Merck) | Διαλύτης του ηλεκτρολύτη LiClO ₄ |
| LiClO ₄ (p.a., $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) | Ηλεκτρολύτης βολταμετρικών αναλύσεων |
| Ακετόνη (p.a., $\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich) | Έπλυση γυάλινων σκευών |

3.2.4 Ανάλυση ελαίων με κυκλική βολταμετρία

Ανάλυση εκχυλισμάτων ελαίων σε μεθανόλη και νερό

50 ml ελαίου εκχυλίζονται με 12 ml MeOH και 3 ml νερό. Στην συνέχεια γίνεται εκ νέου εκχύλιση, του προκύπτοντος εκχυλίσματος, αυτήν την φορά με εξάνιο. 5 ml του τελικού αυτού εκχυλίσματος αναμειγνύονται με 5 ml ηλεκτρολύτη 0.1 M LiClO₄/MeOH και αναλύονται σε κυκλική βολταμετρία.

3.2.5 Υπολογιστικά εργαλεία

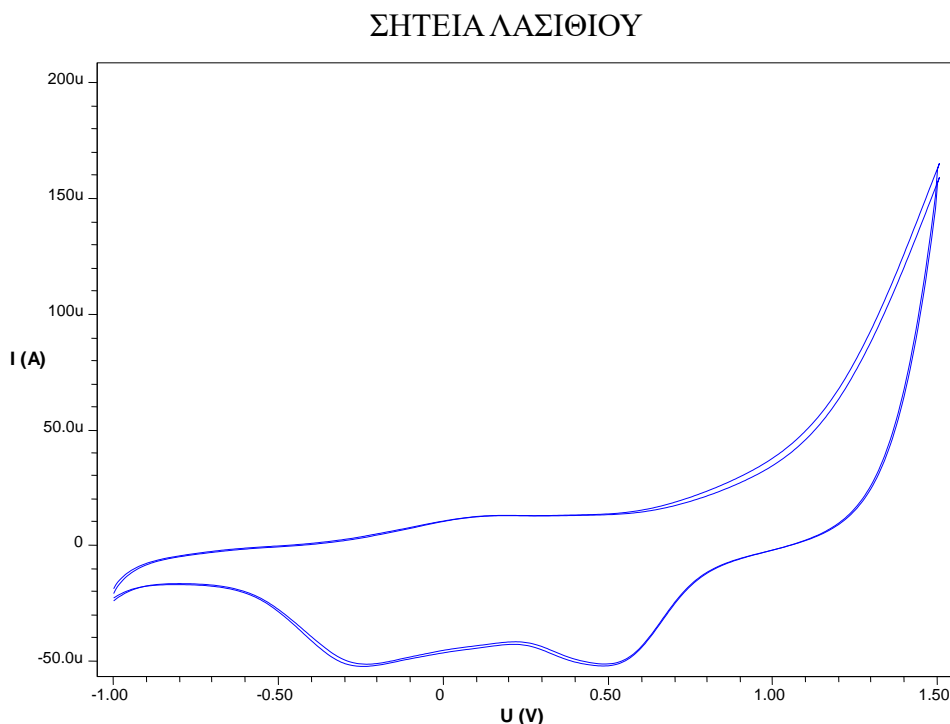
Η χημειομετρική επεξεργασία των δεδομένων με τις μεθόδους PCA, PLS-DA και PLS, μετά την εξαγωγή των φασμάτων και των βολταμογραφημάτων υπό την μορφή σημείων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό SIMCA-P 10.5 (Umetrics, USA).

4 Αποτελέσματα κυκλικής Βολταμετρίας

4.1 Μελέτη ελαιόλαδων και σπορελαίων με κυκλική βολταμετρία σε ηλεκτρόδιο εργασίας χρυσού.

Αρχικά γίναν μετρήσεις 10 δειγμάτων , 5 παρθένων ελαιολάδων και 5 σπορελαίων σε ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα αλλά και λευκόχρυσου τα οποία όμως δεν έδωσαν όσο ικανοποιητικά αποτελέσματα έδωσε το ηλεκτρόδιο του χρυσού το οποίο επομένως και επιλέχθηκε για το σύνολο των μετρήσεων της παρούσας εργασίας.

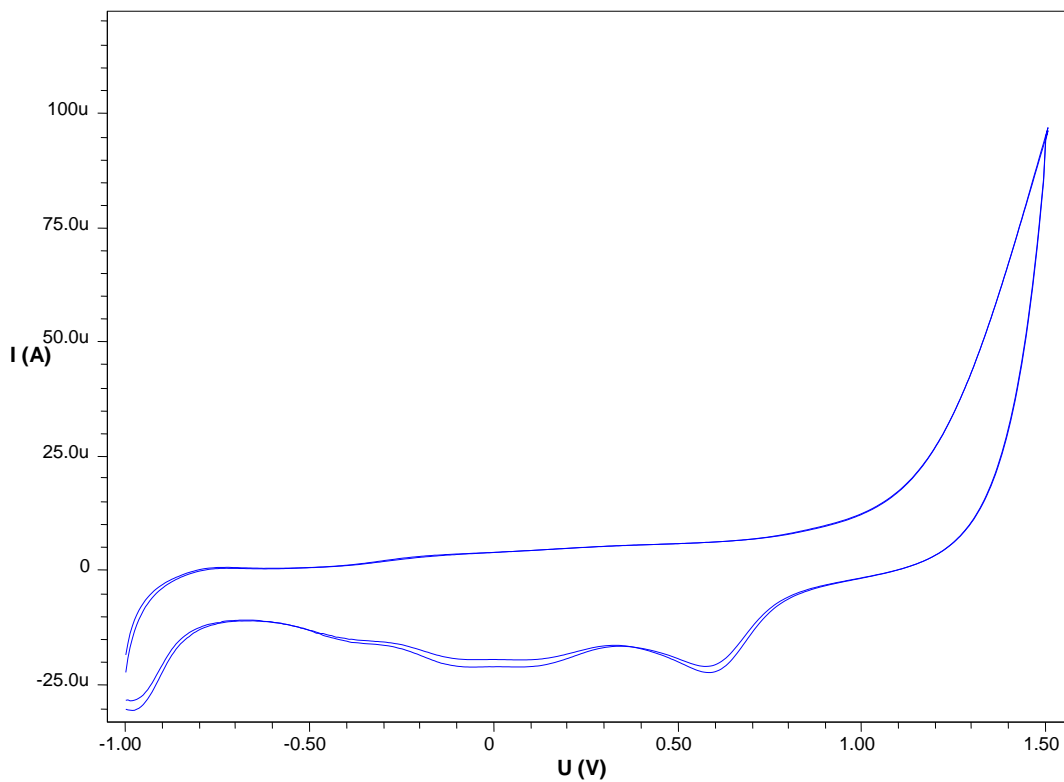
Έτσι πραγματοποιήθηκε κυκλική βολταμετρία σε ηλεκτρόδιο χρυσού προκειμένου να εξαχθεί το ηλεκτροχημικό αποτύπωμα κάθε ελαίου σε σχέση με την οξείδωση και την αναγωγή που υφίστανται οι ενώσεις που περιέχονται στα έλαια αυτά, καθώς και την αντιστρεπτότητα των ηλεκτροχημικών διεργασιών. Με δεδομένο πως τα έλαια και ιδιαίτερα το ελαιόλαδο περιέχουν σημαντική ποσότητα αντιοξειδωτικών των οποίων μπορούν να υποστούν ηλεκτροχημική οξείδωση, επιλέχθηκε μια αρχική σάρωση έως τα 1.5 V. Ένα χαρακτηριστικό βολταμογράφημα που καταγράφηκε για το έξτρα παρθένο ελαιόλαδο φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



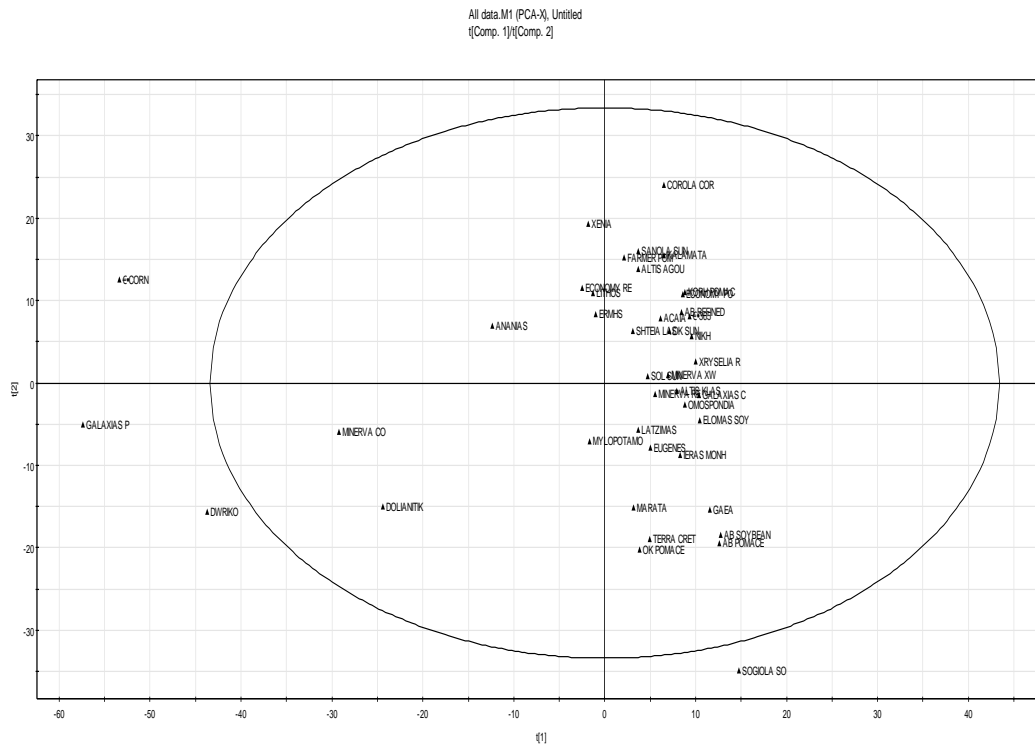
Εικόνα 2: Βολταμογράφημα παρθένου ελαιόλαδου με ηλεκτρόδιο χρυσού

Από την παραπάνω εικόνα φαίνεται πως κατά την ανοδική σάρωση εμφανίζεται μια διευρυμένη κορυφή στο 0V-0.3V. Λόγω της μορφής της δεν είναι δυνατός ο υπολογισμός της ακριβής θέσης της κορυφής κάτι το οποίο πιθανώς να οφείλεται σε επικαλυπτόμενα στάδια οξείδωσης. Παρόλα αυτά κατά την καθοδική σάρωση εμφανίζονται 2 κορυφές, στα -0.35 V και 0.5V. Τα σπορέλαια παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά κατά την άνοδική σάρωση εμφανίζοντας διευρυμένη ή και καθόλου κορυφή. Στην καθοδική σάρωση παρόλα αυτά δεν εμφανίζουν τις δυο αυτές κορυφές που εντοπίζονται στα παρθένα ελαιόλαδα όπως φαίνεται ενδεικτικά στα παρακάτω γραφήματα.

ΣΟΓΙΟΛΑ SOYBEAN



Εικόνα 3: Βολταμογράφημα σπορελαίου με ηλεκτρόδιο χρυσού

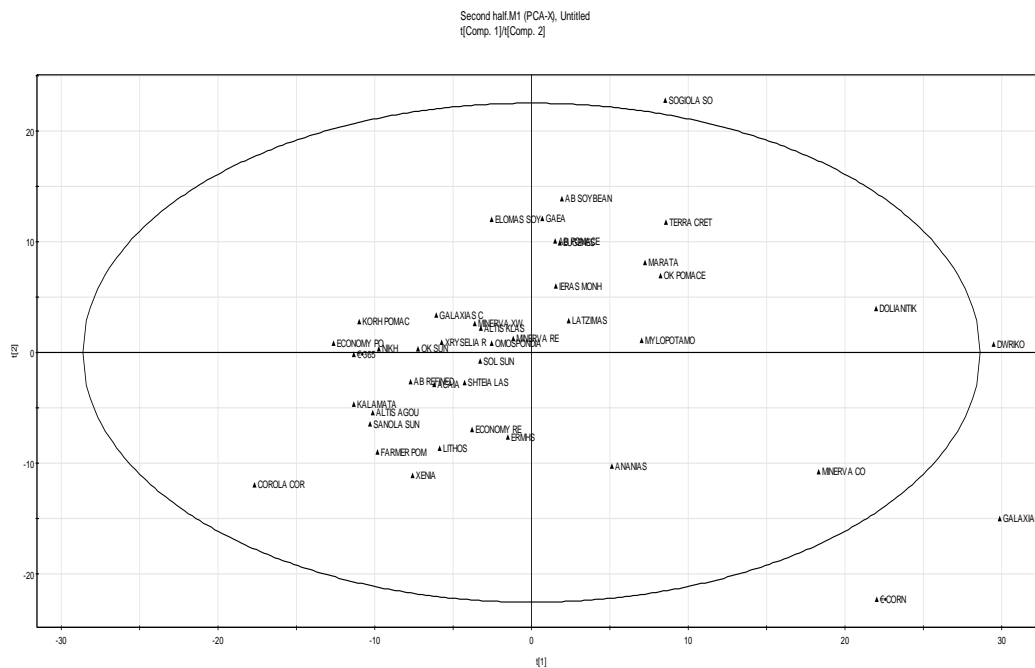


Ellipse: Hotelling T2 (0,95)

SMCAP 10.5 - 27/6/2022 3:13:21.6

Εικόνα 5: Διάγραμμα συντεταγμένων της μεθόδου PCA για την ανάλυση παρθένων ελαίων και σπορευλαίων

Στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα μόνο από το κάτω μέρος του βολταμογραφήματος. Εξήχθησαν ξανά 20 κύριες συνιστώσες με $R^2_{(\alpha\theta\rho\iota\sigma\tau\iota\kappa\acute{o})}=0.887$ και $Q^2_{(\alpha\theta\rho\iota\sigma\tau\iota\kappa\acute{o})}=0.290$. Και σε αυτήν την περίπτωση δεν ήταν δυνατή η ταξινόμηση όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Ellipse: Hotelling T2 (0,95)

SMCAP 10.5 - 27/6/2022 3:27:17.6

Εικόνα 6: Διάγραμμα συντεταγμένων της μεθόδου PCA για την ανάλυση παρθένων ελαίων και σπορευλαίων χρησιμοποιώντας το κάτω μόνο μέρος του βολταμογραφήματος

4.2.2 PLS-DA

Στην συνέχεια ακολούθησε ανάλυση μερικών ελαχίστων τετραγώνων (PLS-DA, Partial Least Square Discriminant Analysis) όπου κι εδώ χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα μόνο από το κάτω μέρος του βολταμμογραφήματος. Η μέθοδος αυτή απαιτεί την εισαγωγή πληροφοριών για τουλάχιστον δυο διαφορετικές ομάδες δειγμάτων πέραν από την εισαγωγή των δεδομένων από το data matrix που χρησιμοποιούμε (ζεύγη δυναμικού/έντασης ρεύματος). Ορίστηκαν επομένως δυο διαφορετικές ομάδες δεδομένων. Η πρώτη ομάδα αποτελείται από τα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα και η δεύτερη από τα υπόλοιπα μη παρθένα, πυρηνέλαια και σπορέλαια.

Λόγω των ανωτέρω χαρακτηριστικών της η μέθοδος αυτή καλείται επιβλεπόμενη. Όταν έχουμε επιβλεπόμενη μέθοδο, πρέπει να κρατήσουμε ορισμένα δείγματα ως δεδομένα ελέγχου (περίπου 20% των συνολικών δειγμάτων) και να τα περάσουμε ως άγνωστα δείγματα, για να δούμε κατά πόσο το μοντέλο μας τα κατηγοριοποιεί σωστά. Το υπόλοιπο 80% των δεδομένων που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη του μοντέλου ονομάζονται δεδομένα εκμάθησης (training set).

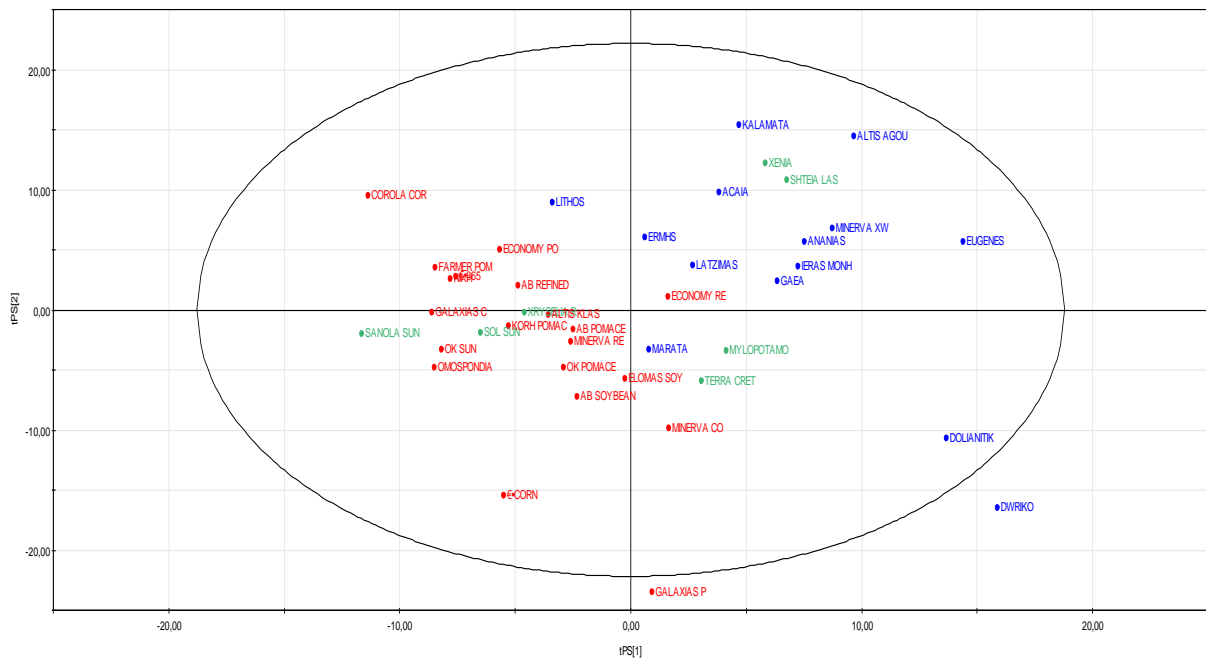
Ως δεδομένα ελέγχου επιλέξαμε 8 δείγματα με τυχαίο τρόπο από τα οποία τα 4 είναι παρθένα ελαιόλαδα και τα 4 ανήκουν στις υπόλοιπες κατηγορίες. Τα δείγματα αυτά δεν χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη του μοντέλου και επομένως δεν εισάγουμε την πληροφορία σχετικά με το σε ποια ομάδα ανήκουν.

Τα 4 παρθένα ελαιόλαδα που χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα ελέγχου ήταν: Μυλοπόταμος, Σητεία Λασιθίου, Terra Creta και Xenia.

Τα 4 έλαια από τις υπόλοιπες κατηγορίες που χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα ελέγχου ήταν:

Sanolα πυρηνέλαιο, Σογιόλα αραβοσιτέλαιο, Sol πυρηνέλαιο και Χρυσελιά εξευγενισμένο.

Επομένως έχοντας 2 κύριες συνιστώσες προέκυψαν $R^2_{(\alpha\theta\rho\iota\sigma\tau\iota\kappa\acute{o})}=0.746$ και $Q^2_{(\alpha\theta\rho\iota\sigma\tau\iota\kappa\acute{o})}=0.445$ και το διάγραμμα συντεταγμένων που απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα.



Ellipse: Hotelling T2PS (0,95)

SIMCAP 10.5 - 27/6/2022 4:59:31 ii

Εικόνα 7: Διάγραμμα συντεταγμένων της μεθόδου PLS-DA (2 ομάδων) για την ανάλυση εξαιρετικά παρθένων ελαιόλαδων με άλλα χαμηλότερης ποιότητας. Η περιοχή με τις μπλε κουκίδες είναι αντιπροσωπευτική των εξαιρετικά παρθένων ελαιόλαδων.

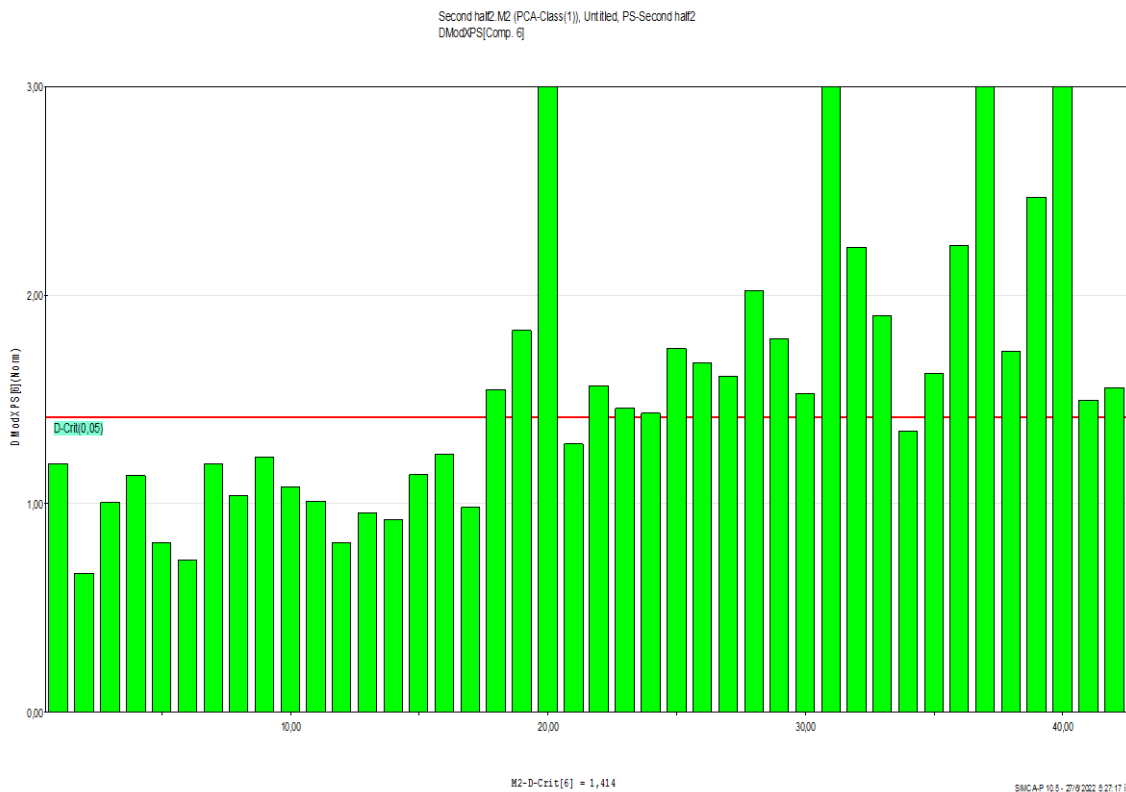
Παρατηρούμε πως γίνεται ένας σχετικά ικανοποιητικός διαχωρισμός των δυο κατηγοριών ελαίων, όπου τα μπλε σημεία αντιστοιχούν στα παρθένα ελαιόλαδα ενώ οι κόκκινες στα υπόλοιπα. Γενικά οι επιβλεπόμενες τεχνικές παρουσιάζουν καλύτερη δυνατότητα διάκρισης μεταξύ των δειγμάτων. Επιπλέον παρατηρούμε πως τα 8 δείγματα ελέγχου που χρησιμοποιήσαμε κατατάχθηκαν με σωστό τρόπο. Έτσι παρατηρούμε πως τα 4 παρθένα ελαιόλαδα που διαλέξαμε στην αρχή ως δείγματα ελέγχου εμφανίζονται στην περιοχή των δειγμάτων με μπλε χρώμα ενώ τα υπόλοιπα 4 στην περιοχή των δειγμάτων με κόκκινο χρώμα.

4.2.3 Μοντελοποίηση μιας κλάσης (Class modeling)

Πρόκειται για μια ακόμη επιβλεπόμενη μέθοδο όπου και σε αυτήν την περίπτωση επεξεργαζόμαστε μόνο το κάτω μέρος του βολταμογραφήματος. Αυτήν την φορά εστιάζουμε σε μια κλάση/ομάδα η οποία αυτή την φορά είναι τα παρθένα ελαιόλαδα. Ορίζουμε την ομάδα των παρθένων ελαιόλαδων (ΟΜΑΔΑ 1) και κρατάμε μόνο 4 δείγματα παρθένων εκτός για να δούμε εάν θα τα προβλέψει σωστά το μοντέλο μας. Τα 4 δείγματα παρθένων που δεν περιλήφθηκαν στο μοντέλο και θα χρησιμοποιηθούν για επικύρωση του μοντέλου (test set) είναι όπως και πριν τα:

Μυλοπόταμος, Σητεία Λασιθίου, Terra Creta και Xenia.

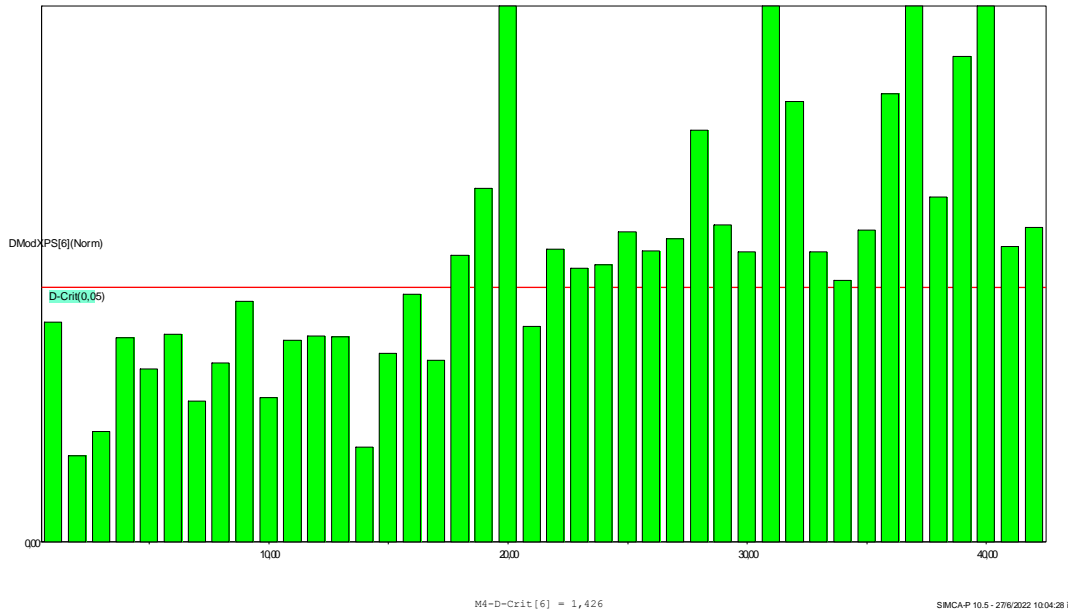
Όλα τα έλαια από τις υπόλοιπες κατηγορίες δίνονται ως άγνωστα δείγματα.



Εικόνα 8: Μοντελοποίηση μιας κλάσης

Έχοντας 6 κύριες συνιστώσες προκύπτουν $R^2_{(\alpha\theta\rho\rho\rho\rho\rho\rho\rho\rho\rho)}=0.827$, $Q^2_{(\alpha\theta\rho\rho\rho\rho\rho\rho\rho\rho\rho)}=.0330$. Από το παραπάνω γράφημα φαίνεται πως η μέθοδος αυτή έχει μεγάλη ευαισθησία καθώς από τα παρθένα ελαιόλαδα κατηγοριοποιήθηκαν από το μοντέλο ως γνήσια (δηλαδή βρίσκονται κάτω από την κόκκινη γραμμή της κρίσιμης απόστασης), 14/14 στα δεδομένα εκμάθησης (training set) και 3/4 στα δεδομένα ελέγχου (test set). Επιπλέον 22/24 δείγματα των ελαίων που ανήκουν στις άλλες κατηγορίες βρίσκονται πάνω από την κόκκινη γραμμή της κρίσιμης απόστασης και επομένως απορρίπτονται από το μοντέλο.

Το μοντέλο επαναλήφθηκε λαμβάνοντας υπόψιν μόνο τα σημεία στα **θετικά** δυναμικά (1.5V - 0V) στο κάτω μέρος του βολταμμογραφήματος.



Εικόνα 9: Μοντελοποίηση μιας κλάσης στα θετικά δυναμικά

Έχοντας 6 κύριες συνιστώσες προκύπτουν $R^2_{(αθροιστικό)}=0.830$ και $Q^2_{(αθροιστικό)}=0.281$. Και σε αυτήν την περίπτωση το μοντέλο έδωσε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα καθώς από τα παρθένα ελαιόλαδα κατηγοριοποιήθηκαν σωστά 14/14 δείγματα (δηλαδή βρίσκονται κάτω από την κόκκινη γραμμή της κρίσιμης απόστασης). Τέλος από τα υπόλοιπα έλαια τα 23/24 απορρίφθηκαν από το μοντέλο(καθώς βρίσκονταν πάνω από την κόκκινη γραμμή της κρίσιμης απόστασης).

4.3 Άλλες μέθοδοι νοθείας

Στην βιβλιογραφία δεν συναντώνται πολλές έρευνες που χρησιμοποιούν ηλεκτροαναλυτικές μεθόδους για την μελέτη νοθείας στο ελαιόλαδο, κάτι που αφήνει μεγάλο περιθώριο για έρευνα. Αρχικά υπάρχουν έρευνες οι οποίες εντοπίζουν την νοθεία στο παρθένο ελαιόλαδο από καλαμποκέλαιο και κραμβέλαιο με την χρήση φασματοσκοπίας μεσαίου υπέρυθρου (IR) με χημειομετρία , δίνοντας όριο ανίχνευσης 5%. [31]

Μια άλλη μέθοδος για την ανίχνευση της νοθείας του ελαιόλαδου με ηλιέλαιο είναι με την μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) με όριο ανίχνευσης 2%-10% [33], ενώ εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα φαίνεται να δίνει και η φασματομετρία Raman. [32]

5 Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα που έδωσε η μέθοδος της κυκλικής βολταμμετρίας ήταν αρκετά ικανοποιητικά. Αν και τα ηλεκτρόδια του υαλώδους άνθρακα και της πλατίνας δεν έδωσαν ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα, το ηλεκτρόδιο του χρυσού έδωσε πολύ καλύτερες μετρήσεις. Μεταξύ ελαιόλαδων και πυρηνελαίων προέκυψαν πολύ σημαντικές διαφορές στα γραφήματα που δόθηκαν ενώ με τα σπορέλαια διέφεραν σε μικρότερο βαθμό. Η χημειομετρική ανάλυση έδωσε σαφή διαφοροποίηση μεταξύ των ελαιόλαδων και των υπόλοιπων ελαίων με την μέθοδο PLS-DA χρησιμοποιώντας συγκεκριμένο κομμάτι των βολταμμογραφημάτων, ενώ η μέθοδος PCA δεν έδωσε κάποιο ικανοποιητικό αποτέλεσμα. Επιπλέον δεν έγινε διαφοροποίηση μεταξύ των σπορελαίων και πυρηνελαίων.

6 Προτάσεις

Από την παρούσα διπλωματική εργασία καταδεικνύονται σοβαρές προοπτικές περαιτέρω βελτίωσης και ανάπτυξης νέων βολταμμετρικών τεχνικών κατάταξης των ελαίων και ποσοτικοποίησης της νοθείας ελαιολάδου. Αρχικά υπάρχει περιθώριο βελτίωσης της βολταμμετρικής ανάλυσης των ελαίων με προσθήκη ιοντικών υγρών για αύξηση της αγωγιμότητας των ελαίων αντί για το μίγμα ηλεκτρολύτη LiClO₄ σε αλκοόλη και εξάνιο που χρησιμοποιήθηκε. Τέλος μια πολύ ενδιαφέρουσα τεχνική ή οποία δεν υπάρχει στην βιβλιογραφία πουθενά είναι ο εντοπισμός της νοθείας έπειτα από συλλογή των πτητικών συστατικών του ελαιόλαδου, καθώς θα μπορούσε να αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματική και καινοτόμος ως μέθοδος.

Βιβλιογραφία

[1] Tsimidou M., Blekas G., Boskou D., (2003), "Olive oil", Elsevier Science Ltd

[2] Τζίκια Δ. Ε., (2008), "Οξειδωτικά ένζυμα ελιάς και ελαιόλαδου: Αλληλεπίδραση με αντιοξειδωτικά", Διδακτορική Διατριβή

[3] Gunstone F. D., (2011), "Vegetable Oils in Food Technology, Composition, Properties and Uses", Wiley-Blackwell, second edition

- [4] Aparicio R., Hardwood J., (2013), "Handbook of olive oil, Analysis and Properties", Springer, second edition
- [5] D. Boskou, Olive Oil Chemistry and Technology, AOCS PRESS, 1996
- [6] Z. Likudis, V. Costarelli, A. Vitoratos and C. Apostopoulos, "Determination of pesticide residues in olive oils with protected geographical indication or designation of origin," International Journal of Food and Technology, vol. 49, pp. 484-492, 2014.
- [7] Expo Hellas Foods and Drinks Exhibition [Online]. <http://expohellas.analyst.gr/>
- [8] Fereshteh Dehghani, Mojgan Morvaridzadeh, Ana B. Pizarro, Tohid Rouzitalab, Masoud Khorshidi, Azimeh Izadi, Farzad Shidfar, Amirhosein Omid, Javad Heshmati, "Effect of extra virgin olive oil consumption on glycemic control: A systematic and meta-analysis"
- [9] «ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1989/2003 ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ της 6ης Νοεμβρίου 2003 για τροποποίηση του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 2568/91 σχετικά με τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών των ελαιολάδων και των πυρηνελαίων καθώς και με τις μεθόδους προσδιορισμού,» Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, τόμ. 295, pp. 57-77, 2003.
- [10] Lukas Schwinshckl, Marc Krause, Christine Schmucker, Georg Hoffmann, Gerta Rucker, Joerg J. Meerpohl, "Impact of different types of olive oil on cardiovascular risk factors: A systematic review and network meta-analysis".
- [11] Ελαιουργία Αργοναυπλίας Α.Β.Ε. [Online]: elargo.gr
- [12] Σ. ΤΖΟΥΒΑΡΑ-ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗ, ΣΥΣΤΑΣΗ , ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ, ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 1990.
- [13] «Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων,» [Ηλεκτρονικό]. <http://www.minagric.gr/>.
- [14] Z. Likudis, "Olive Oils with Protected Designation of Origin (PDO) and Protected Geographical Indication (PGI)," INTECH publications, 2016.
- [15] "European Food Information Council," [Online]. <http://www.eufic.org/>
- [16] "International Olive Council," [Online]. <http://www.internationaloliveoil.org/>.
- [17] "European Commission," [Online]. <https://ec.europa.eu/>

- [18] A. Gomez-Caravaca, R. Maggio and L. Gerretani, "Chemometric applications to assess quality and critical parameters of virgin and extra-virgin olive oil. A review," *Analytica Chimica Acta*
- [19] "GLOBAL METHOD FOR THE DETECTION OF EXTRANEIOUS OILS IN OLIVE OILS," 2013.
- [20] Μ. Ώξενκιουν – Πετροπούλου, Φασματομετρικές Μέθοδοι, Αθήνα: Εκδόσεις Συμμετρία, 2012
- [21] T. Mendes, R. Rocha, B. Porto, M. Oliveira, V. Anjos and M. Bell, "Quantification of Extra-virgin Olive Oil Adulteration with Soybean Oil : a Comparative Study of NIR , MIR, and Raman Spectroscopy Associated with Chemometric Approaches,"
- [22]] I. Wetten, A. Harwaarden, R. Splinter and R. Boerrigter-Eenling, "Detection of sunflower oil in extra virgin olive oil by fast differential scanning calorimetry," *Thermochimica Acta*, 2015
- [23] D. Skoog, F. Holler και T. Nieman, Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΩΣΤΑΡΑΚΗΣ, 2002.
- [24] C. Sringley, C. Oles, A. Reza Fardin Kia and M. Mossoba, "Authenticity Assesment of extra Virgin Olive Oil: Evaluation of Desmethylsterols and Triterpene Dialcohols," *J Am Oil Chem Soc*, 2015
- [25] F. Scholz, *Electroanalytical Methods*, Springer, 2002.
- [26] I. Apetrei and C. Apetrei, "Detection of virgin olive oil using a voltammetric e-tongue," *Computers and Electronics in Agriculture*, 2014.
- [27] P. Gemperline, *PRACTICAL GUIDE to CHEMOMETRICS*, Taylor & Francis., 2006
- [28] Fatiha Saidi, Samia Khetari, Ibrahim S.Yahia, Heba Zahran, Tarek Hidouri, Nawel Ameer, "The use of principal component analysis (PCA) and partial least square (PLS) for designing new hard inverse perovskites materials".
- [29] R. Hbaieb, F. Kotti, N. Cortes-Francisco, J. Caixach, M. Gargouri and S. Vichi, "Ripening and storage conditions of Chétoui and Arbequina olives: Part II. Effect on olive endogenous enzymes and virgin olive oil secoiridoid profile determined by high resolution mass spectrometry," *Food Chemistry*, 2016.

[30] Gozde Gurdeniz, Banu Ozen, "Detection of adulteration of extra-virgin olive oil by chemometric analysis of mid-infrared spectral data"

[31] Jose S. Torrecilla, John C. Cancilla, Sandra Pradana-Lopez, Ana M. Perez-Calabuig, "Chapter 6 - Detection of adulterations of extra-virgin olive oil by means of infrared thermography"

[32] Iago H.A.S. Barros, Layla S. Paixao, Marcia H.C Nascimento, Valdemar Lacerda Jr., Paulo R. Filgueiras, Wanderson Romao, "Use of portable Raman spectroscopy in the quality control of extra virgin olive oil and adulterated compound oils"

[33] I.A. van Wetten, A.W. van Herwaarden, R. Splinter, R. Boerrigter-Eenling, S.M. van Ruth, "Detection of sunflower oil in extra virgin olive oil by fast differential scanning calorimetry"