



«Θετικών Επιστημών»

«Χημική και Βιομοριακή Ανάλυση»

Πτυχιακή / Διπλωματική Εργασία

«Υποβιβασμός της ποιότητας του ελαιολάδου: Μέθοδοι
Ανίχνευσης κι Οργανοληπτικός Έλεγχος»

«Ανδριανοπούλου Μαρία»

Επιβλέπων καθηγητής: Καμπόλης Αναστάσιος

Πάτρα, Ιούλιος 2024

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία της φοιτήτριας (Ανδριανοπούλου Μαρίας) που την εκπόνησε στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίας στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.

«Ο Υποβιβασμός της Ποιότητας του Ελαιολάδου: Μέθοδοι
Ανίχνευσης κι Οργανοληπτικός Έλεγχος»



«Ανδριανοπούλου Μαρία»

Επιτροπή Επίβλεψης Πτυχιακής / Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής:

Καμπόλης Αναστάσιος

Συν-Επιβλέπων Καθηγητής:

Τσιαφούλης Κωνσταντίνος

Πάτρα, Ιούλιος 2024

«Θερμές ευχαριστίες στην υποστηρικτική οικογένειά μου, τους ενθαρρυντικούς φίλους μου και τους καθοδηγητικούς καθηγητές μου, που στάθηκαν δίπλα μου έως σήμερα»

Περίληψη

Η νοθεία περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα δόλιων και παραπλανητικών πρακτικών και σύμφωνα με την Εθνική Νομοθεσία (Ν.4235/2014) νοθευμένα είναι τα τρόφιμα «αυτά στα οποία προστέθηκαν ύλες συνήθως ευτελέστερης αξίας για κερδοσκοπία ή για καλύτερη εμφάνιση των προϊόντων, στην οποία δεν ανταποκρίνονται πραγματικά». Η νοθεία στα τρόφιμα αποτελεί ένα σύγχρονο καρκίνωμα στη σημερινή εποχή που επηρεάζει σημαντικά τόσο την δημόσια υγεία όσο και την εμπιστοσύνη του καταναλωτή. Η ενημέρωση καθώς και οι έλεγχοι για την ποιότητα των τροφίμων καθίστανται επιτακτικοί για την διατήρηση και την ασφάλειά τους. Παρακάτω αναλύεται ο υποβιβασμός της ποιότητας των τροφίμων και ειδικότερα του ελαιολάδου. Τα εδώδιμα έλαια και συγκεκριμένα το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο αποτελεί ένα από τα πιο δημοφιλή προϊόντα που παραποιοούνται, με κυριότερο στόχο την κερδοφορία. Εν συνεχεία, μελετώνται οι τρόποι με τους οποίους ανιχνεύονται οι νοθείες και γίνεται αναφορά στην εξέλιξη της τεχνολογίας που αφορούν τις εν λόγω μεθόδους και αποσκοπούν στην βελτίωση των αποτελεσμάτων και την διατήρηση των υψηλών προδιαγραφών του ελαιολάδου. Επιπρόσθετα, επισημαίνεται η σημασία του οργανοληπτικού ελέγχου στην αξιολόγηση της ποιότητας του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου και αναλύονται οι τρόποι και οι διαδικασίες του οργανοληπτικού ελέγχου. Κλείνοντας, πραγματοποιείται μια σύντομη σύγκριση όσον αφορά την ανίχνευση των παραποιήσεων του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου και παρατίθενται τα σχετικά συμπεράσματά. Επομένως, αβίαστα συνάγεται το συμπέρασμα πως δεν υπάρχει εναρμονισμένος ορισμός για την νοθεία στα τρόφιμα, είναι όμως πρόδηλο ότι η νοθεία σχετίζεται με την παραβίαση της περί τροφίμων νομοθεσίας με σκοπό το οικονομικό όφελος και την εξαπάτηση του καταναλωτή και η έρευνα, η επιστήμη και η εξέλιξή της θα είναι παρούσες απέναντι στην καταστρατήγηση των σχετικών νομοθεσιών και την εξαπάτηση του καταναλωτή.

Λέξεις – Κλειδιά

Νοθεία, ελαιόλαδο, εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, μέθοδοι ανίχνευσης, οργανοληπτικός έλεγχος

«The degradation of olive oil quality: detection methods and
organoleptic control »

«Andrianopoulou Maria»

Abstract

Adulteration includes a wide range of fraudulent and deceptive practices and according to the National Legislation (Law 4235/2014) adulterated foods are "those to which materials of usually lower value have been added for speculation or for better appearance of products, to which they do not really respond". Food adulteration is a modern cancer nowadays that significantly affects both public health and consumer confidence. Information as well as controls on food quality become imperative for its preservation and safety. The degradation of food quality and olive oil in particular is analysed below. Edible oils and in particular extra virgin olive oil is one of the most popular counterfeit products, with the main goal of profitability. Subsequently, the ways in which adulterations are detected are studied and reference is made to the development of technology related to these methods and aimed at improving the results and maintaining the high standards of olive oil. In addition, the importance of organoleptic control in the evaluation of the quality of extra virgin olive oil is highlighted and the methods and procedures of organoleptic control are analyzed. In closing, a brief comparison is made regarding the detection of counterfeits of extra virgin olive oil and the relevant conclusions are presented. It is therefore easy to conclude that there is no harmonised definition of adulteration in food, but it is obvious that adulteration is related to the violation of food law for economic gain and to deceive the consumer, and research, science and its development will be present in the face of circumvention of the relevant legislation and consumer deception.

Keywords

Fraud, olive oil, extra virgin olive oil, detection methods, organoleptic checks

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	5
Abstract	7
1. Ελαιόλαδο	11
1.1 Ιστορική Αναδρομή για το ελαιόλαδο	11
1.2 Ελαιόλαδο: Πώς ορίζεται και τι αντιπροσωπεύει.....	12
1.3 Ελαιόκαρπος και Παραγωγή Ελαιολάδου.....	14
1.4 Λειτουργικά συστατικά του ελαιολάδου	17
1.5 Η έκθλιψη του ελαιοκάρπου και η επίδρασή της.....	18
1.6 Η μάλαξη του ελαιοκάρπου	18
1.7 Επίδραση της φυγοκέντρισης στα λειτουργικά συστατικά του ελαιολάδου	19
1.8 Κριτήρια ποιότητας ελαιολάδου	20
1.9 Κατηγορίες ελαιολάδου	21
1.10 Χημική Σύσταση Ελαιολάδου	23
1.10.1 Τριγλυκερίδια	23
1.10.2 Υδρογονάνθρακες	25
1.10.3 Χρωστικές	25
1.10.4 Αντιοξειδωτικά	26
1.10.5 Τοκοφερόλες	26
1.10.6 Πολικά φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου.....	26
1.10.6.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών στο ελαιόλαδο	29
1.11 Αλλοιώσεις Ελαιολάδου	31
1.11.1. Υδρόλυση (λιπόλυση).....	32
1.11.2. Οξείδωση απουσία φωτός (αυτοοξείδωση)	32
1.11.3. Οξείδωση παρουσία φωτός (φωτοοξείδωση)	33
2. Νοθεία ελαιολάδου.....	34
2.1 Νοθεία τροφίμων	34
2.2. Νοθεία τροφίμων και χαρακτηριστικά παραδείγματά της	37
2.3. Η νοθεία στα έλαια	39
2.3.1. Κυριότεροι τρόποι νοθείας	41
2.4. Σημαντικές περιπτώσεις νοθευμένων ελαιολάδων.....	41
2.4.1 Ανάκληση νοθευμένων εδωδιμων ελαίων	42

2.5. Επιπτώσεις εξαιτίας νοθευμένων τροφίμων	43
2.5.1 Επιπτώσεις στην οικονομία.....	44
2.5.2. Επιπτώσεις στην υγεία	44
2.6 Μέθοδοι για τον έλεγχο γνησιότητας του ελαιολάδου που περιλαμβάνονται στα διεθνή πρότυπα.....	46
3. Ανίχνευση νοθείας του ελαιολάδου	48
3.1 Χρωματογραφικές Μέθοδοι	50
3.1.1 Αέρια Χρωματογραφία (Gas Chromatography)	51
3.1.1.1 Ανίχνευση νοθειών ελαιολάδου με αέρια χρωματογραφία	54
3.1.2 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (HPLC)	57
3.1.2.1. Ανίχνευση νοθειών ελαιόλαδου με HPLC	60
3.2 Φασματοφωτομετρικές Μέθοδοι.....	65
3.2.1 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)	65
3.2.1.1 Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι ως μέσο ανίχνευσης της νοθείας του ελαιόλαδου	66
3.2.1.2 Ανίχνευση νοθειών ελαιόλαδου με φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).....	67
3.2.2 Φασματοσκοπία σκέδασης Raman.....	69
3.2.2.1 Η μέθοδος της φασματοσκοπίας Raman ως μέσο ανίχνευσης της νοθείας του ελαιόλαδου	69
3.2.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NuclearMagneticResonance)	71
3.2.3.1 Η μέθοδος της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) ως αρωγός στις μελέτες ανίχνευσης της νοθείας του ελαιόλαδου	71
4. Οργανοληπτικός έλεγχος	81
4.1 Οργανοληπτικός έλεγχος τροφίμων	81
4.2 Κατηγορίες οργανοληπτικής εξέτασης	82
4.3 Εκπαίδευση Δοκιμαστών.....	83
4.4 Διαδικασία Οργανοληπτικού Ελέγχου	85
4.5 Η σχέση Οργανοληπτικού και Ποιοτικού Ελέγχου.....	86
4.5.1 Ρόλος της Οργανοληπτικής Εξέτασης στον Ποιοτικό Έλεγχο	86
4.5.2 Μέθοδοι Οργανοληπτικής Εξέτασης.....	87
4.6 Συστατικά ελαιολάδου που συμβάλλουν στη διαμόρφωση του αρώματος και της γεύσης του.....	87
4.6.1 Άρωμα και γεύση	88

4.6.2 Σχηματισμός των πτητικών συστατικών που συνεισφέρουν στο χαρακτηριστικό άρωμα του ελαιολάδου.	90
4.7 Ορολογίες οργανοληπτικού ελέγχου στο ελαιόλαδο	90
4.8 Το γευστικό προφίλ του ελαιόλαδου στην Πελοπόννησο	91
4.8.1 Κύρια αρνητικά χαρακτηριστικά του ελαιόλαδου	93
4.8.1.2 Δευτερεύοντα χαρακτηριστικά που μπορούν να αναγνωρίσουν οι γευσιγνώστες	93
4.9 Διαδικασία οργανοληπτικής αξιολόγησης ελαιόλαδου	95
5. Συμπεράσματα	97
Βιβλιογραφία.....	100

1. Ελαιόλαδο

1.1 Ιστορική Αναδρομή για το ελαιόλαδο

Το ελαιόλαδο αποτελεί προϊόν ευρέως διαδεδομένο και αναγνωρισμένο ήδη από την προϊστορική εποχή. Το παλαιότερο ελαιοτριβείο που εντοπίστηκε στον ελλαδικό χώρο και ανάγεται στην τέταρτη χιλιετία π.Χ., ανακαλύφθηκε στο οροπέδιο των Μεθάνων, αποδεικνύοντας τη χρήση του ελαιολάδου από τότε. Οι ανασκαφές στην Κνωσό αποκάλυψαν πήλινα λυχνάρια από την πρωτομινωική εποχή (πριν το 3000 π.Χ.) που κατανάλωναν λάδι. Έκτοτε, η εκτεταμένη και ευρεία χρήση του ελαιολάδου έχει τεκμηριωθεί μέσω πληθώρας αρχαιολογικών ευρημάτων, κυρίως ελαιοτριβείων, σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας.

Το λάδι χρησιμοποιείται για τροφή, παραγωγή φωτός, θρησκευτικές τελετές, υγιεινή, καλλυντικά και θεραπευτικούς σκοπούς, καθώς επίσης και στον χώρο της βιομηχανίας. Μόλις οι άνθρωποι μπόρεσαν να συνθλίψουν τους καρπούς που παρήγαγε το ελαιόδεντρο και να εξηγήσουν το λάδι, το χρησιμοποιούσαν τόσο ως τροφή, όσο και για να παράγουν φως.

Κατά την ομηρική εποχή, το ελαιόλαδο αξιοποιούνταν κατά βάση στην επάλειψη του σώματος, ενώ αργότερα ήταν απαραίτητο και για την τροφή και τον φωτισμό, σύμφωνα με αρχαίους συγγραφείς, όπως ο Αριστοφάνης. Οι Ρωμαίοι ακόμη, χρησιμοποιούσαν εκτενώς το ελαιόλαδο για να παρασκευάσουν διάφορες τροφές και πιάτα. Μάλιστα, φαίνεται πως πολλά δοχεία λαδιού βρέθηκαν σε ανασκαφές που πραγματοποιήθηκαν στην Πομπηία, τόσο σε σπίτια, όσο και σε ελαιοτριβεία. Το λάδι ακόμη, εξυπηρετούσε και θρησκευτικούς σκοπούς, καθώς οι Ιουδαίοι το προσέφεραν στον Θεό ως ένδειξη ευγνωμοσύνης.

Στη χριστιανική εποχή, η χρήση του ελαιολάδου υιοθέτησε παρόμοιες πρακτικές από άλλες θρησκείες, ιδίως την ιουδαϊκή. Οι αρχαίοι Έλληνες και Ρωμαίοι το χρησιμοποιούσαν ευρέως ως θεραπευτικό μέσο, σε χειρουργικές επεμβάσεις της εποχής, αλλά και κατά της λέπρας και των αφροδισίων νοσημάτων.



Εικόνα 1.1: Ελαιοσυγκομιδή κατά την αρχαιότητα

[http://nestor.teipel.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/14448/STEG_TEGEP_00264_Medium.pdf?s](http://nestor.teipel.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/14448/STEG_TEGEP_00264_Medium.pdf?sequence=1)
[equence=1](http://nestor.teipel.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/14448/STEG_TEGEP_00264_Medium.pdf?sequence=1)

Κατά την αρχαιότητα, το ελαιόλαδο μετακινήθηκε στη βιομηχανία, ειδικά στην κατεργασία του λινού υφάσματος, για να είναι μαλακότερο και ανθεκτικότερο. Επίσης, αξιοποιούνταν για την αντιμετώπιση της οξείδωσης των μετάλλων. Μάλιστα, το βάθρο του χρυσελεφάντινου αγάλματος του Δία στην Ολυμπία κατασκευάστηκε από μάρμαρο σε σκούρα απόχρωση, ώστε να μη διακρίνονται τα λάδια με τα οποία αλείφεται το άγαλμα.

Είναι προφανές πως το ελαιόλαδο χρησιμοποιήθηκε ευρέως και πολυπλεύρως καθ' όλη τη διάρκεια των αιώνων, με κυριότερες χρήσεις τη διατροφή και τους θεραπευτικούς σκοπούς (Αικατερινίδης 1998 & Δημοσιεύματα του Κέντρου Έρευνας της Ελληνικής Λαογραφίας, 2003).

1.2 Ελαιόλαδο: Πώς ορίζεται και τι αντιπροσωπεύει

Το ελαιόλαδο αποτελεί το χυμό που προκύπτει από τους καρπούς της ελιάς, έχοντας αποχωριστεί από τα υπόλοιπα στοιχεία του καρπού. Βάσει του κώδικα τροφίμων και ποτών, το ελαιόλαδο ορίζεται ως το έλαιο που εξάγεται από τους καρπούς της ελιάς (*Olea europaea*), παράγεται αποκλειστικά μέσω μηχανικών μέσων και φυσικών μεθόδων ή επεξεργασιών, σε θερμοκρασίες που δεν αλλοιώνουν το προϊόν (CAC, 2007). Το ελαιόλαδο αποτελεί το κύριο λιπαρό συστατικό στη διατροφή των μεσογειακών χωρών, εξαιτίας του ιδιαίτερου αρωματικού του, της δυνατότητας που προσφέρει για συντήρηση και των λειτουργικών του ιδιοτήτων. Το Διεθνές Συμβούλιο

Ελαιοκομίας υπολόγισε πως η παγκόσμια παραγωγή ελαιολάδου ανέρχεται περίπου στους 2.569.500 τόνους για το έτος 2023 (IOC, 2023). Αξίζει να σημειωθεί ότι 97% από αυτή την υπέρογκη παραγωγή προέρχεται από χώρες που ανήκουν στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Είναι γεγονός πως η σύνδεση μεταξύ της κατανάλωσης του ελαιολάδου και της μακροζωίας, καθώς και με την ελάττωση του κινδύνου θνησιμότητας, υποδεικνύουν τη σπουδαιότητα της καλλιέργειας της ελιάς και της παραγωγής ελαιολάδου. Ειδικότερα, αρκετοί ερευνητές επιβεβαιώνουν ότι τα ευεργετικά στοιχεία του ελαιολάδου οφείλονται στα φαινολικά συστατικά του (Servili 2011, Contreras-Grámez et al., 2014). Πρόσφατα, η EFSA παρουσίασε μια επιστημονική αξιολόγηση για τον ισχυρισμό υγείας σχετικά με τη σχέση της κατανάλωσης φαινολικών συστατικών του ελαιολάδου και της προστασίας από την "κακή" LDL χοληστερίνη (EFSA, 2011). Οι κάτοικοι της Μεσογείου παρουσιάζουν προτίμηση στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο λόγω των θεραπευτικών ιδιοτήτων που διαθέτει, οι οποίες προέρχονται από τα πολύτιμα συστατικά του. Αξίζει να αναφερθεί πως έχει πραγματοποιηθεί σύνδεση της μεσογειακής διατροφής με τον μικρότερο κίνδυνο εμφάνισης ορισμένων ασθενειών, όπως είναι η αθηροσκλήρωση, οι καρδιαγγειακές νόσοι και κάποιοι τύποι καρκίνων, καθώς και με το αυξημένο προσδόκιμο ζωής (De Lorgeril et al., 1999, Herrera et al., 2001, Singh et al., 2002, Stark & Madar 2002, Fortes et al., 2003, Grasso et al., 1995, Willett et al., 1995, Hu 2003, Kok & Kromhout 2004). Οι ωφέλιμες ουσίες που διαθέτει το ελαιόλαδο δεν αποδίδονται μόνο στην υψηλή ανάλυση ακόρεστων προς κορεσμένα λιπαρά οξέα, αλλά και στα αντιοξειδωτικά συστατικά του, όπως η βιταμίνη E (τοκοφερόλες), τα καροτενοειδή και κυρίως οι φαινολικές ενώσεις (Visioli & Galli, 1998). Σύμφωνα με πολλές επιδημιολογικές και πειραματικές έρευνες, το ελαιόλαδο μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην πρόληψη της στεφανιαίας νόσου (Stark & Madar 2002), των γνωστικών δυσλειτουργιών όπως η νόσος Alzheimer (Scarmeas et al., 2006), του καρκίνου του παχέος εντέρου, του μαστού και των ωοθηκών (Braga et al., 1998), του διαβήτη και ορισμένων αυτοάνοσων παθήσεων, όπως η ρευματοειδής αρθρίτιδα (De la Lastra et al., 2001). Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι το ελαιόλαδο συμβάλλει ουσιαστικά στη μείωση της οξείδωσης των λιποπρωτεϊνών χαμηλής πυκνότητας (LDL) (Hargrove et al., 2001). Κατά τα τελευταία χρόνια, επιδιώκεται από

ερευνητικές ομάδες ο εμπλουτισμός του ελαιολάδου με αντιοξειδωτικά από φυσικές πηγές, όπως φυτά και βότανα, στοχεύοντας τη δημιουργία προϊόντων που αποκαλούνται "γκουρμέ" (Damechki et al., 2001). Η προσπάθεια αυτή οφείλεται στην ικανότητα αυτών των ενώσεων να προσφέρουν προστασία στο ελαιόλαδο τόσο από οξειδωτική υποβάθμιση, όσο και στον ανθρώπινο οργανισμό από ασθένειες σχετικές με τις καταστροφικές συνέπειες των ελευθέρων ριζών στο σώμα. Τα εμπλουτισμένα ελαιόλαδα επιδεικνύουν μεγάλη διάρκεια ζωής και αυξημένη αντίσταση σε άτομα αλλοιώσεις κατά το μαγείρεμα ή την αποθήκευση (Salta et al., 2007), διατηρώντας τις θρεπτικές και οργανοληπτικές ιδιότητές τους (Antoun & Tsimidou, 1997).

1.3 Ελαιόκαρπος και Παραγωγή Ελαιολάδου

Κατά τη διαδικασία εξαγωγής ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο, ο κύριος στόχος είναι η επίτευξη της μέγιστης δυνατής ποσότητας λαδιού χωρίς να θυσιάζεται η ποιότητά του. Το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο προέρχεται από υψηλής ποιότητας ελαιόκαρπο και είναι πλούσιο σε φαινολικές ενώσεις (Visioli et al., 1998). Το παρθένο ελαιόλαδο που παράγεται μέσω πίεσης (συνήθως με πιεστήριο) περιέχει περισσότερες συνολικές φαινολικές ενώσεις, υδροξυτυροσόλη, τυροσόλη και τοκοφερόλες σε σύγκριση με αυτό που παράγεται με φυγοκέντρηση (συνήθως σε φυγοκεντρικό ελαιουργείο) (Ranalli et al., 1999).



Εικόνα 1.2: Παραδοσιακό ελαιοτριβείο (Μουσείο Πύλου Νέστορος)



Εικόνα 1.3: Σύγχρονο ελαιοτριβείο με αποδοτικά σύγχρονα μηχανήματα

Ανεξαρτήτως της μεθόδου παραγωγής, τα βασικά στάδια επεξεργασίας, όπως η έκθλιψη του ελαιοκάρπου και η μάλαξη της ελαιοζύμης, παραμένουν σταθερά. Τα υπόλοιπα μέρη ποικίλλουν ανάλογα με τον τύπο του ελαιουργείου (Kiritsakis 1998):

1. Παραλαβή
2. Τροφοδοσία-Αποφύλλωση
3. Πλύσιμο
4. Έκθλιψη ή θραύση του ελαιοκάρπου

Η έκθλιψη του ελαιοκάρπου είναι το πρώτο και πιο σημαντικό στάδιο στην επεξεργασία για την εξαγωγή του ελαιολάδου. Στα παραδοσιακά ελαιουργεία, η έκθλιψη πραγματοποιείται σε ελαιόμυλους, αν και στην Ελλάδα αυτοί έχουν κυρίως αντικατασταθεί από φυγοκεντρικά ελαιουργεία. Η διαδικασία πρέπει να γίνεται με αργό ρυθμό και σε μηχανήματα με χαμηλές στροφές, καθώς η υψηλή ταχύτητα μπορεί να αυξήσει τη θερμοκρασία της ελαιοζύμης, προκαλώντας σχηματισμό γαλακτωμάτων που παγιδεύουν το ελαιόλαδο και εμποδίζουν τον διαχωρισμό του κατά τη φυγοκέντρωση.

5. Μάλαξη

Ένα από τα βασικότερα στάδια της επεξεργασίας είναι η μάλαξη της ελαιοζύμης, καθώς συμβάλλει στην ένωση των μικρών σταγονιδίων ελαίου σε μεγαλύτερες σταγόνες, διευκολύνοντας τον διαχωρισμό του ελαιολάδου από τα φυτικά υγρά του καρπού. Προκειμένου να αποφευχθούν αποκλίσεις στα πτητικά αρωματικά συστατικά και να προληφθεί η οξειδωτική τάγγιση, πρέπει να περιορίζεται η επαφή της ελαιοζύμης με τον αέρα όσο το δυνατόν περισσότερο. Κατά τη μάλαξη οι θερμοκρασίες δεν πρέπει να υπερβαίνουν τους 27°C ώστε να διατηρούνται τα πτητικά συστατικά του ελαιολάδου που συμβάλλουν στο άρωμά του. Η παρατεταμένη μάλαξη μπορεί επίσης να ελαττώσει την περιεκτικότητα σε φαινολικά συστατικά, επομένως η θερμοκρασία και ο χρόνος μάλαξης πρέπει να ρυθμίζονται για τη βέλτιστη απόδοση. Η μάλαξη πραγματοποιείται σε ειδικούς μαλακτήρες, που διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο του ελαιουργείου και περιλαμβάνουν λεκάνες διαφόρων σχημάτων και χωρητικότητων.

6. Διαχωρισμός του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη

Το ελαιόλαδο διαχωρίζεται από την ελαιοζύμη με διάφορες τεχνικές, όπως πίεση, φυγοκέντρωση και εκλεκτική συνάφεια. Η φυγοκέντρωση στηρίζεται στη διαφορά του ειδικού βάρους των συστατικών της ελαιοζύμης, όπως το ελαιόλαδο, το νερό και τα στερεά συστατικά. Στα φυγοκεντρικά ελαιουργεία, η ελαιοζύμη αραιώνεται με νερό και μεταφέρεται στον φυγοκεντρικό διαχωριστή, όπου γίνεται ο διαχωρισμός σε τρεις φάσεις. Η διαδικασία πραγματοποιείται και με δύο φάσεις χωρίς την προσθήκη νερού, καταφέροντας να ελαττώσει έτσι τη ρύπανση και να αυξήσει την περιεκτικότητα σε φαινολικά συστατικά στο παραγόμενο ελαιόλαδο. Προκειμένου να διαχωριστεί το ελαιόλαδο που βρίσκεται εγκλωβισμένο στα μικροπήγματα της ελαιοζύμης, χρησιμοποιείται η προσθήκη νερού, τροποποιώντας τα κολλοειδή συστατικά και διευκολύνοντας τον διαχωρισμό τους. Ωστόσο, η χρήση της ελάχιστης ποσότητας νερού είναι προτιμότερη, καθώς μεγάλες ποσότητες μπορούν να αφαιρέσουν τα φαινολικά υλικά. Η εκλεκτική συνάφεια σε συστήματα σινολέα πδηγεί στην παραγωγή ελαιολάδου υψηλής ποιότητας, διατηρώντας όλα τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιόκαρπου (Kiritsakis 1998).

7. Τελικός διαχωρισμός-καθαρισμός του ελαιολάδου

Ο τελικός διαχωρισμός του ελαιολάδου ολοκληρώνεται στον ελαιοδιαχωριστή, ο οποίος λειτουργεί με φυγοκέντρωση. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, η υγρή φάση κατανέμεται σε λεπτά στρώματα στην περιμετρική επιφάνεια κάθε δίσκου. Η φυγόκεντρος δύναμη προκαλεί διαχωρισμό του ελαιολάδου από τα απόνερα και τις ξένες ύλες. Για να εξασφαλιστεί η ποιότητα και η καθαρότητα του ελαιολάδου απαιτείται ένας τελικός καθαρισμός. Σε αυτό το σημείο της διαδικασίας, το ελαιόλαδο πρέπει να είναι παχύρρευστο όταν εξέρχεται από τον ελαιοδιαχωριστή για να διασφαλιστεί ότι δεν περιέχει περισσότερα στερεά σωματίδια ή απόβλητα. Οι παράμετροι του ελαιοδιαχωριστή, όπως η ταχύτητα περιστροφής και ο αριθμός των κωνικών δίσκων, είναι κρίσιμες για την αποτελεσματικότητα του διαχωρισμού και την ποιότητα του παραγόμενου ελαιολάδου.

1.4 Λειτουργικά συστατικά του ελαιολάδου

Η σύνθεση του ελαιολάδου σε βιολειτουργικά συστατικά, όπως τα φαινολικά και τα πτητικά αρωματικά στοιχεία, επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες κατά τη διαδικασία παραγωγής. Οι φαινολικές ενώσεις του ελαίου που σχηματίζεται στον καρπό της ελιάς επηρεάζονται από την ποικιλία της ελιάς, το στάδιο ωρίμανσης, την ηλικία του δέντρου, τις περιβαλλοντικές συνθήκες και τις καλλιεργητικές πρακτικές.

Στη μηχανική εξαγωγή του ελαίου στο ελαιουργείο, η έκθλιψη του καρπού, η μάλαξη της ελαιοζύμης και η παραλαβή του ελαιολάδου επηρεάζουν τη διάσπαση των πτητικών αρωματικών συστατικών και την απελευθέρωση των φαινολικών αντιοξειδωτικών, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται σημαντικά η ποιότητα του παρθένου ελαιολάδου. Εξίσου σημαντική είναι και η αποθήκευση του ελαιολάδου για τη διατήρηση των βιολειτουργικών συστατικών του.

Τα φυγοκεντρικά ελαιουργεία έχουν αντικαταστήσει τις παραδοσιακές υδραυλικές πρέσες. Η χρήση της φυγοκέντρωσης έχει μειώσει τον χρόνο αποθήκευσης του καρπού που προηγείται της επεξεργασίας, μειώνοντας τη ζύμωση των συστατικών της ελαιοζύμης και παράγοντας ελαιόλαδο υψηλότερης ποιότητας (Salvador et al., 2003).

1.5 Η έκθλιψη του ελαιοκάρπου και η επίδρασή της

Η διαδικασία επεξεργασίας της ελαιοζύμης περιλαμβάνει την αρχική έκθλιψη του ελαιοκάρπου, όπου διαρρηγνύονται οι ιστοί του και απελευθερώνεται το ελαιόλαδο. Αυτό το βήμα, μαζί με την επακόλουθη μάλαξη, είναι καθοριστικά για την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Κατά τη διάρκεια αυτών των φάσεων, διάφορα ένζυμα επηρεάζονται, επηρεάζοντας έτσι τη σύνθεση και την ποιότητα του ελαίου.

Ο τύπος του σπαστήρα που χρησιμοποιείται παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στη σύνθεση του ελαιολάδου. Ο σφυρόμυλος θεωρείται ο καταλληλότερος σπαστήρας για την έκθλιψη του καρπού, καθώς επιτρέπει την εντονότερη εκχύλιση των φαινολικών συστατικών, προσδίδοντας στο λάδι πιο πικρή γεύση και μεγαλύτερη οξειδωτική σταθερότητα. Η σύνθεση και η ποιότητα του ελαιολάδου επηρεάζονται ακόμη από τη διάμετρο των οπών στο πλέγμα και τη ταχύτητα περιστροφής.

Η παρουσία πτητικών αρωματικών συστατικών στο ελαιόλαδο, όπως το Z-3-εξεν-1-όλη, η εξανάλη και το E-2-εξανάλη, ευνοείται από τη χρήση πετρόμυλων ή σπαστήρων με λεπίδες, συμβάλλοντας στο χαρακτηριστικό άρωμα (Inarejos-García et al., 2011).

1.6 Η μάλαξη του ελαιοκάρπου

Μετά την έκθλιψη, τα ελαιοσταγονίδια διασπείρονται στον πολτό της ελιάς και δύνανται εν μέρει να αφαιρεθούν μέσω των υποπροϊόντων. Συνεπώς, το επόμενο βήμα στη διαδικασία παραγωγής είναι η μάλαξη του θρυμματισμένου ελαιοκάρπου, η οποία συνενώνει τα μικρά σταγονίδια ελαίου σε μεγαλύτερα, προετοιμάζοντας έτσι τη λιπιδική φάση, κάτι που διευκολύνει τη μηχανική διαδικασία διαχωρισμού κατά την επόμενη φυγοκέντρωση.

Οι συνθήκες μάλαξης επηρεάζουν τη διάσπαση των γαλακτωμάτων ελαίου/νερού που σχηματίζονται κατά την έκθλιψη. Κατά συνέπεια, η μάλαξη είναι πιθανώς το πιο καίριας σημασίας στάδιο στην παραγωγή ελαιολάδου, εφόσον καθορίζει τόσο την ποσότητα, όσο και την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Επηρεάζει σημαντικά τη συγκέντρωση των φαινολικών και πτητικών συστατικών στο παραγόμενο έλαιο (Di Giovacchino et al., 2002, Gómez-Rico et al., 2009, Pastore et al., 2014).

Σύμφωνα με παρατηρήσεις, οι υψηλότερες θερμοκρασίες κατά τη μάλαξη αυξάνουν την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε φαινολικά συστατικά και βελτιώνουν την οξειδωτική τους σταθερότητα. Τέτοια ευρήματα επιβεβαιώνονται από άλλες έρευνες, που δείχνουν αύξηση της περιεκτικότητας σε φαινολικά συστατικά με την αύξηση της θερμοκρασίας μάλαξης. Επιπλέον, οι υψηλότερες θερμοκρασίες κατά τη μάλαξη οδηγούν σε υψηλότερες αποδόσεις σε έλαιο, λόγω της μείωσης του ιξώδους της ελαιόπαστας. Ωστόσο, η διάρκεια μάλαξης είναι επίσης κρίσιμη για την οξειδωτική σταθερότητα του ελαιολάδου. Η παρατεταμένη μάλαξη μπορεί να επιταχύνει την οξειδωτική αποικοδόμηση των φαινολικών συστατικών και να αυξήσει τη συγκέντρωση των πτητικών συστατικών στο έλαιο.

Υπάρχουν επίσης μελέτες που δείχνουν αντίθετες σχέσεις μεταξύ θερμοκρασίας μάλαξης και περιεκτικότητας σε φαινολικά συστατικά. Μάλιστα, η αύξηση της θερμοκρασίας είναι δυνατόν να μειώσει τον αριθμό των πτητικών συστατικών στο τελικό προϊόν. Συνεπώς, η μάλαξη αποτελεί κρίσιμο στάδιο στην παραγωγή ελαιολάδου και η έρευνα των συνθηκών μάλαξης είναι σημαντική για τη βελτιστοποίηση της ποιότητας του ελαίου.

1.7 Επίδραση της φυγοκέντρισης στα λειτουργικά συστατικά του ελαιολάδου

Ο πρώτος τύπος φυγοκεντρικού διαχωριστή που εμφανίστηκε στην αγορά για την εξαγωγή ελαιολάδου ήταν το ντεκάντερ τριών φάσεων. Ο συγκεκριμένος διαχωριστής, γνωστός ως τριών φάσεων, χωρίζει την ελαιοζύμη σε τρία κύρια μέρη: ελαιόλαδο, ελαιοπυρήνα και απόνερα. Για να επιτευχθεί αυτός ο διαχωρισμός, η ελαιοζύμη πρέπει να αραιωθεί με την προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων χλιαρού νερού.

Στις αρχές της δεκαετίας του 1990, εισήχθη μια καινοτόμος προσέγγιση με την εμφάνιση του διαχωρισμού δύο φάσεων. Αυτή η νέα τεχνολογία δεν απαιτεί προσθήκη νερού και μπορεί να διαχωρίσει την ελαιώδη φάση από την ελαιοζύμη χωρίς να παράγει απόνερα. Η τεχνολογία αυτή είχε θετική επίδραση στη σύνθεση του ελαιολάδου, αυξάνοντας τη συνολική περιεκτικότητα σε φαινολικά συστατικά και βελτιώνοντας την αντοχή στην οξείδωση. Επιπλέον, εξαιτίας της ελάχιστης παραγωγής υγρών αποβλήτων, το κόστος παραγωγής μειώθηκε σημαντικά (Caponio et al., 2003).

1.8 Κριτήρια ποιότητας ελαιολάδου

Τα βασικά κριτήρια για την αξιολόγηση της ποιότητας του ελαιολάδου περιλαμβάνουν την οξύτητα, το βαθμό οξείδωσης και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, όπως το άρωμα και η γεύση. Η ποιοτική εξιολόγηση ενός ελαιολάδου πραγματοποιείται σε πρώτο στάδιο από την τιμή της οξύτητας του ελαιολάδου, καθορίζοντας αν το ελαιόλαδο θα ταξινομηθεί ως βρώσιμο ή βιομηχανικό, επηρεάζοντας επίσης την τιμή του στην αγορά. Η οξύτητα εξαρτάται κυρίως από την ποιότητα του ελαιοκάρπου και αλλάζει ελάχιστα μετά τη συλλογή. Μετριέται σε γραμμάρια ελαϊκού οξέος ανά 100 γραμμάρια ελαιολάδου.

Ο βαθμός οξείδωσης αποτελεί επίσης ένα σημαντικό κριτήριο για την ποιότητα του ελαιολάδου και των λιπαρών ουσιών γενικότερα. Ο προσδιορισμός του γίνεται κυρίως μέσω του αριθμού υπεροξειδίων και της απορρόφησης στο υπεριώδες φάσμα. Ο αριθμός υπεροξειδίων είναι ένας σημαντικός δείκτης για το βαθμό οξείδωσης του ελαιολάδου, με τη μέτρηση να πραγματοποιείται με φασματοφωτόμετρο υπεριώδους στα μήκη κύματος 232 nm και 270 nm. Στα 232 nm (σταθερά K232), ορισμένα πρωτογενή προϊόντα της οξείδωσης (συζυγή υδροϋπεροξείδια) εμφανίζουν μέγιστο απορρόφησης, ενώ στα 270 nm (σταθερά K270), ορισμένα δευτερογενή προϊόντα της οξείδωσης (αλδεΐδες, κετόνες) εμφανίζουν μέγιστο απορρόφησης. Επιπλέον, το είδος των χρωστικών ουσιών, όπως οι χλωροφύλλες, οι φαιοφυτίνες και τα καροτενοειδή που παρουσιάζονται κατά τη συγκομιδή του ελαιοκάρπου, επηρεάζουν σημαντικά το χρώμα του ελαιολάδου (Ευρωπαϊκός Κανονισμός 2022).

Το χρώμα του ελαιολάδου αλλάζει κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης του ελαιοκάρπου. Στην αρχή της συγκομιδής, όταν ο καρπός είναι ακόμη άγουρος, το ελαιόλαδο έχει πράσινο χρώμα λόγω της ύπαρξης χλωροφύλλων. Καθώς ο καρπός ωριμάζει, το ελαιόλαδο αποκτά κίτρινο προς χρυσαφί χρώμα λόγω της αύξησης των καροτενοειδών. Κατά την υπερώριμη φάση, το ελαιόλαδο παίρνει έντονο καφέ χρώμα. Το χρώμα του επηρεάζεται επίσης από την ποικιλία της ελιάς, την περιοχή καλλιέργειας και τις μεθόδους επεξεργασίας (ΔΣΕ).

Το παρθένο ελαιόλαδο ξεχωρίζει για την ιδιαίτερη γεύση και το χαρακτηριστικό άρωμά του, τα οποία οφείλονται στα πτητικά του συστατικά, όπως υδρογονάνθρακες,

αλδεΐδες, αλκοόλες, κετόνες, εστέρες κλπ. Η πικρή γεύση του οφείλεται στην παρουσία ελευρωπαΐνης και άλλων φαινολικών συστατικών.

Η οργανοληπτική αξιολόγηση, που περιλαμβάνει την ανίχνευση και περιγραφή των αρωματικών και γευστικών χαρακτηριστικών, έχει καθιερωθεί ως υποχρεωτικό ποιοτικό κριτήριο για το παρθένο ελαιόλαδο, με την χρήση των ανθρώπινων αισθήσεων (ΔΣΕ, Ευρωπαϊκός Κανονισμός 2022).

1.9 Κατηγορίες ελαιολάδου

ι. Παρθένο ελαιόλαδο

Το παρθένο ελαιόλαδο είναι αυτό που παράγεται από τον ελαιόκαρπο αποκλειστικά με φυσικά ή μηχανικά μέσα, με συνθήκες που δεν επηρεάζουν την ποιότητά του. Δεν υφίσταται καμία επεξεργασία πέραν της πλύσης, της μετάγγισης, της φυγοκέντρισης και της διήθησης. Αποκλείονται εδώ τα εστεροποιημένα ελαιόλαδα, οι αναμίξεις με άλλα έλαια, καθώς και τα ελαιόλαδα που έχουν υποστεί εκχύλιση με χρήση διαλυτών. Τα παρθένα ελαιόλαδα περιλαμβάνουν τις ακόλουθες κατηγορίες (CAC, 2023):

α. Εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο (extra virgin olive oil)

Είναι το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, η καλύτερη εκδοχή του ελαιολάδου. Χαρακτηρίζεται από ιδανική οσφραντική και γευστική αποτύπωση και είναι ένα παρθένο ελαιόλαδο χωρίς κανένα γευσιγνωστικό ελάττωμα που το κατηγοριοποιεί ως εξαιρετικό παρθένο και ανήκει στην ανώτερη κατηγορία γευστικής και θρεπτικής ποιότητας. Η οξύτητά του, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0,2%- 0,8% και ποτέ δεν υπερβαίνει το 0,8% (0,8 g ελαϊκού οξέος ανά 100 g ελαιολάδου). Ο αριθμός υπεροξειδίων εκφρασμένος σε meq O₂/kg ελαίου είναι μικρότερος ή ίσος με 20 και η σταθερά K232 μικρότερη ή ίση με 2,50. Η σταθερά K270 μικρότερη ή ίση με 0,22 και η σταθερά ΔK μικρότερη ή ίση με 0,01(CAC, 2023).

β. Παρθένο ελαιόλαδο (virgin olive oil)

Το παρθένο ελαιόλαδο προσδιορίζεται ως το ελαιόλαδο με οξύτητα, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, που δεν υπερβαίνει το 2%. Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του σημειώνονται ως ποιότικα. Επίσης, ο μέγιστος αριθμός υπεροξειδίων και η μέγιστη τιμή ΔΚ καθορίζονται όπως και στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο. Επιπλέον, η σταθερά K232 πρέπει να είναι μικρότερη ή ίση με 2,60, ενώ η σταθερά K270 πρέπει να είναι μικρότερη ή ίση με 0,25.

γ. Μειονεκτικό ελαιόλαδο (lampante olive oil) ή λαμπάντε ή βιομηχανικό ελαιόλαδο

Πρόκειται για παρθένο ελαιόλαδο με οξύτητα, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, που υπερβαίνει το 2%. Δεν έχει γνωρίσματα που αποκαλούνται ως «φρουτώδη χαρακτηριστικά» και παρουσιάζει σημαντικά οργανοληπτικά μειονεκτήματα. Το μειονεκτικό ελαιόλαδο δεν θα οδηγηθεί για λιανική πώληση, άρα δεν θα καταλήξει σε κάποιο ράφι, καθώς είναι ακατάλληλο για κατανάλωση. Αντίθετα, προορίζεται για ραφινάρισμα (εξευγενισμό) ή για άλλες βιομηχανικές χρήσεις.

ii. Ραφιναρισμένο (εξευγενισμένο) ελαιόλαδο (refined olive oil)

Αυτό είναι το ελαιόλαδο που προκύπτει μετά τον εξευγενισμό μειονεκτικών ή βιομηχανικών ελαιολάδων. Η οξύτητά του, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, δεν υπερβαίνει τα 0,3 g ανά 100 g ελαιολάδου, ενώ η αρχική δομή των τριγλυκεριδίων παραμένει αμετάβλητη. Ο αριθμός υπεροξειδίων, εκφρασμένος σε meq O₂/kg ελαίου, πρέπει να είναι μικρότερος ή ίσος με 5, η σταθερά K270 μικρότερη ή ίση με 1,1, και η σταθερά ΔΚ μικρότερη ή ίση με 0,16.

iii. Σύνθετο ελαιόλαδο

Το ελαιόλαδο που παραλαμβάνεται ύστερα από την ανάμειξη εξευγενισμένου και βρώσιμου παρθένου ελαιολάδου ονομάζεται "σύνθετο ελαιόλαδο". Η οξύτητά του ελαίου που προκύπτει, εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ, δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 1%. Ο αριθμός υπεροξειδίων, εκφρασμένος σε meq O₂/kg ελαίου, πρέπει να είναι μικρότερος ή ίσος με 15. Επίσης, η σταθερά K270 πρέπει να είναι μικρότερη ή ίση με 0,9, και η σταθερά ΔΚ μικρότερη ή ίση με 0,15.



Εικόνα 1.4: Γράφημα με συγκεντρωμένες τις οκτώ πιο συχνές κατηγορίες ελαιολάδων.
<https://www.oliveepitome.com/katigories-elaioladwn/>

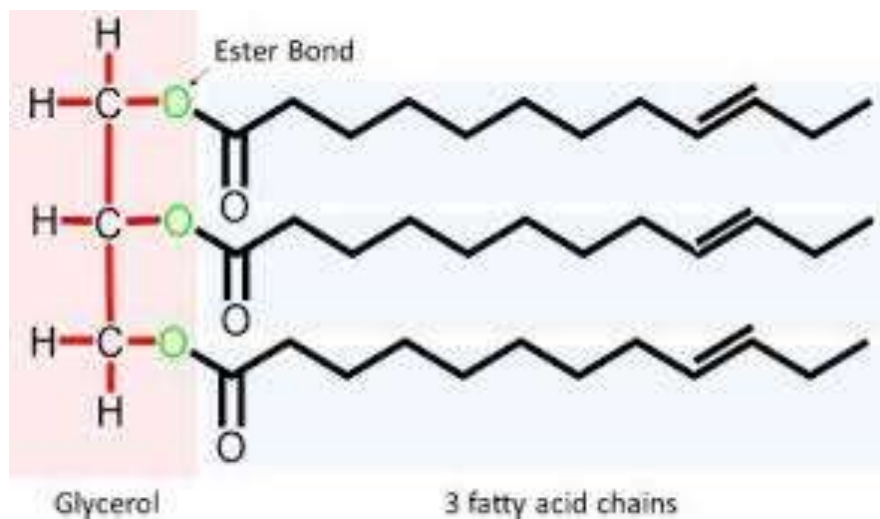
1.10 Χημική Σύσταση Ελαιολάδου

1.10.1 Τριγλυκερίδια

Το ελαιόλαδο αποτελείται κυρίως από τριγλυκερίδια, τα οποία αντιστοιχούν περίπου στο 98% της συνολικής του σύνθεσης και αποτελούν το κύριο σαπωνοποιημένο μέρος του. Παράλληλα, περιέχει σε μικρές ποσότητες άλλα σημαντικά συστατικά όπως αλειφατικές και τριτερπενικές αλκοόλες, στερόλες, υδρογονάνθρακες, πτητικές ενώσεις, χρωστικές και αντιοξειδωτικά, που συνιστούν το μη σαπωνοποιημένο μέρος του ελαίου. Αυτά τα συστατικά συμβάλλουν στις μοναδικές ιδιότητες του ελαιολάδου (Visioli et al., 1998 & Servili et al., 2004).

Το κυρίαρχο λιπαρό οξύ στο ελαιόλαδο είναι το ελαϊκό οξύ (18:1, ω9), ένα μονοακόρεστο λιπαρό οξύ που αποτελεί περίπου το 56-84% των συνολικών λιπαρών

οξέων του ελαίου. Αυτή η χαρακτηριστική σύσταση το διαφοροποιεί από άλλα φυτικά έλαια. Εκτός από το λινελαϊκό οξύ (18:2, ω6), που είναι το κύριο πολυακόρεστο λιπαρό οξύ στο ελαιόλαδο, περιέχει επίσης και άλλα λιπαρά οξέα όπως το παλμιτικό οξύ (16:0), το παλμιτελικό οξύ (16:1), το στεατικό οξύ (18:0) και το λινολενικό οξύ (18:3). Επιπλέον, μπορεί να περιέχονται και άλλα λιπαρά οξέα, όπως το μυριστικό (14:0) και το εικοσανοϊκό οξύ.



Εικόνα 1.5: Παρουσιάζεται η χημική δομή του τριγλυκεριδίου, αριστερά με κόκκινο εμφανίζεται η γλυκερόλη και δεξιά τρία λιπαρά οξέα (eclass uop)

Η ποσότητα των λιπαρών οξέων στο ελαιόλαδο εξαρτάται από το επίπεδο ωρίμανσης του καρπού. Για παράδειγμα, το ελαϊκό οξύ δημιουργείται αρχικά στον καρπό, ενώ το παλμιτικό και το λινελαϊκό οξύ ανταγωνίζονται για την παραγωγή (Visioli & Galli 1998).

Σχετικά με τα τριγλυκερίδια που περιέχονται στο ελαιόλαδο, τα σημαντικότερα είναι τα ελαϊκό-ελαϊκό-ελαϊκό (EEE), το παλμιτικό-ελαϊκό-ελαϊκό (ΠΕΕ), το ελαϊκό-ελαϊκό-λινελαϊκό (ΕΕΛ), το παλμιτικό-ελαϊκό-λινελαϊκό (ΠΕΛ) και το στεατικό-ελαϊκό-ελαϊκό (ΣΕΕ). Επιπλέον, μικρές ποσότητες εντοπίζονται σε άλλα τριγλυκερίδια, όπως το παλμιτικό-ελαϊκό-παλμιτικό (ΠΕΠ), το παλμιτικό-ελαϊκό-στεατικό (ΠΕΣ), το ελαϊκό-λινελαϊκό-λινελαϊκό (ΕΛνΛ), το λινελαϊκό-ελαϊκό-λινελαϊκό (ΛΕΛ), το ελαϊκό-λινολενικό-ελαϊκό (ΕΛνΕ), το παλμιτικό-λινολενικό-λινολενικό (ΠΛΛ), το παλμιτικό-λινολενικό-ελαϊκό (ΠΛνΕ) και το λινολενικό-λινολενικό-λινολενικό (ΛΛΛ). Στο παρθένο ελαιόλαδο, η συγκέντρωση των διγλυκεριδίων (DG) κυμαίνεται

συνήθως μεταξύ 1-2,8%. Τα μονογλυκερίδια εμφανίζονται σε πολύ μικρότερες ποσότητες (<0,25%) (Kiosseoglou & Kouzounas 1993).

1.10.2 Υδρογονάνθρακες

Το ελαιόλαδο περιέχει δύο βασικούς υδρογονάνθρακες, το σκουαλένιο και το β-καροτένιο. Το σκουαλένιο αποτελεί τον κύριο υδρογονάνθρακα στο ασαπωνοποίητο τμήμα του ελαιολάδου. Περίπου το 90% του κλάσματος υδρογονανθράκων αφορά το σκουαλένιο. Εκτός από το σκουαλένιο, στο παρθένο ελαιόλαδο συμπεριέχονται και άλλοι υδρογονάνθρακες, όπως διτερπενικοί και τριτερπενικοί υδρογονάνθρακες, ισοπρενοειδείς πολυολεφίνες και κ-παραφίνες. (Lanzon et al., 1994).

1.10.3 Χρωστικές

Το παρθένο ελαιόλαδο χαρακτηρίζεται από ένα ιδιαίτερο χρώμα το οποίο προέρχεται από τις αποχρώσεις του πράσινου και του κίτρινου, που οφείλονται στη χλωροφύλλη και τα καροτενοειδή. Η ποικιλία της ελιάς, ο βαθμός ωρίμανσης, ο τύπος του ελαιουργείου, οι συνθήκες επεξεργασίας και οι συνθήκες αποθήκευσης είναι οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν το χρώμα του ελαιολάδου (Gandul-Rojas & Minguez-Mosquera 1996). Οι χλωροφύλλες και οι φαιοφυτίνες είναι αδιάλυτες στο νερό και διαθέτουν την ικανότητα να απορροφούν το φως (Βαφοπούλου Μαστρογιαννάκη, 2003). Η χλωροφύλλη, ένα χημικό παράγωγο της πορφυρίνης, απαντάται σε δύο μορφές: τη χλωροφύλλη α και τη χλωροφύλλη β. Στο μόριο της χλωροφύλλης, μια τερπενική αλκοόλη, η φυτόλη, συνδέεται με εστερικό δεσμό, προσδίδοντας στο μόριο λιπόφιλη ιδιότητα. Επιπλέον, το μόριο περιέχει ένα άτομο μαγνησίου. Οι αντίστοιχες ενώσεις που δεν περιέχουν μαγνήσιο έχουν σκούρο καστανοπράσινο χρώμα και ονομάζονται φαιοφυτίνες. Στο παρθένο ελαιόλαδο, η κυρίαρχη φαιοφυτίνη είναι η φαιοφυτίνη α. (Minguez-Mosquera et al., 1990, Psomiadou & Tsimidou 2002). Η λουτεΐνη (ξανθοφύλλη) και το β-καροτένιο είναι τα κύρια καροτενοειδή που περιέχονται στο ελαιόλαδο. Στο ελαιόλαδο οι πράσινες χρωστικές είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με την παρουσία των καροτενοειδών. Συχνά συμπεριλαμβάνονται στα καροτενοειδή και μερικές άλλες ξανθοφύλλες. Η αναλογία μεταξύ των δυο κύριων καροτενοειδών φαίνεται να εξαρτάται από την ποικιλία της ελιάς (Gandul-Rojas & Minguez-Mosquera 1996). Το φως προκαλεί αλλοίωση στο ελαιόλαδο, που ονομάζεται φωτοξείδωση και πιο συγκεκριμένα παρατηρείται η έκθεση

των πράσινων χρωστικών στο φως να αλλάζει χρώμα (προς χρυσαφί). Όλα αυτά οδηγούν τις πράσινες χρωστικές στην αποικοδόμησή τους προς άχρωα προϊόντα, λόγω διάσπασης του πορφυρινικού δακτυλίου τους (Psomiadou & Tsimidou 2002β).

1.10.4 Αντιοξειδωτικά

Οι λιπόφιλες και υδρόφιλες φαινολικές ενώσεις χαρακτηρίζουν τα κύρια αντιοξειδωτικά του ελαιολάδου. Παρότι οι λιπόφιλες φαινολικές ενώσεις, όπως είναι οι τοκοφερόλες, περιέχονται και σε άλλα έλαια, ορισμένες υδρόφιλες φαινόλες διακρίνονται μόνο στο ελαιόλαδο.

1.10.5 Τοκοφερόλες

Οι τοκοφερόλες έχουν βιταμινική δράση και ανήκουν στις α-, β-, γ- και δ-τοκοφερόλες. Συνήθως, όταν αναφερόμαστε στη βιταμίνη Ε, εννοούμε την α-τοκοφερόλη, καθώς αυτή έχει την ισχυρότερη βιταμινική δράση. Η αντιοξειδωτική ικανότητά τους αυξάνεται από το α- προς το δ- ομόλογο, ενώ η βιταμινική τους δράση αυξάνεται αντίστροφα. Κατά τη διαδικασία της επεξεργασίας των ελαίων, χάνεται ένα σημαντικό μέρος των τοκοφερολών. Παρόλα αυτά, το ποσοστό που παραμένει συμβάλλει στην αύξηση της διάρκειας ζωής του εξευγενισμένου ελαίου. Η α-τοκοφερόλη βρίσκεται συνήθως στην ελεύθερη μορφή της, και η συγκέντρωσή της στα έλαια ποικίλει ανάλογα με την ποικιλία της ελιάς και τους τεχνολογικούς παράγοντες. Το ελαιόλαδο περιέχει μικρές ποσότητες β-, γ- και δ-τοκοφερόλης. Η συγκέντρωση της α-τοκοφερόλης πιθανόν να συνδέεται με την υψηλή περιεκτικότητα σε χλωροφύλλη (Grams & Eskins 1972). Με την ωρίμανση του καρπού παρατηρείται η μείωση της συγκέντρωσης της τοκοφερόλης (Beltran et al., 2005). Η απώλεια των τοκοφερολών προκαλούνται από τον εξευγενισμό και την υδρογόνωση (Andrikopoulos et al., 1989).

1.10.6 Πολικά φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου

Το πολικό φαινολικό κλάσμα του ελαιολάδου είναι ένα πολύπλοκο μείγμα ενώσεων με διαφορετικές χημικές δομές που προέρχεται από την επεξεργασία του ελαίου με μείγμα μεθανόλης και νερού. Αυτές οι φαινολικές ενώσεις συνδέονται με την σταθερότητα και τις βιολογικές ιδιότητες του ελαίου. Κατά την επεξεργασία του ελαιοκάρπου, αυτές οι ενώσεις απελευθερώνονται ή δημιουργούνται και κατανέμονται μεταξύ της υδατικής

και της λιπαρής φάσης, ενώ ένα μέρος από αυτές παγιδεύεται στη στερεή φάση. Η ποσότητα αυτών των φαινολικών συστατικών που κατανέμεται μεταξύ των δύο φάσεων εξαρτάται από τη διαλυτότητά τους σε αυτές τις φάσεις.

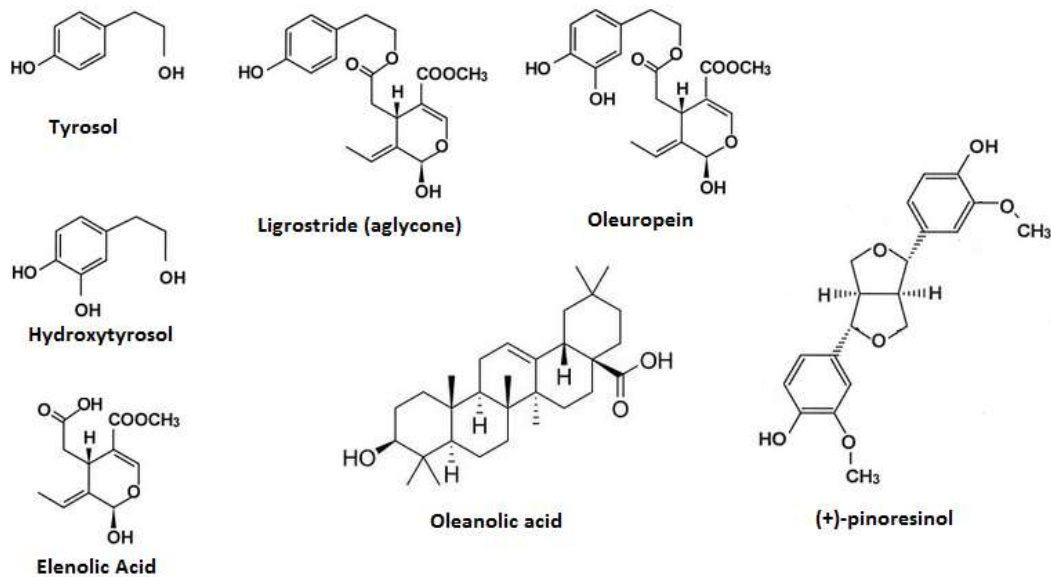
Οι πολικές φαινολικές ενώσεις διαλύονται ελάχιστα στη λιπαρή φάση, με αποτέλεσμα μόνο ένα μικρό ποσοστό τους να εισέρχεται σε αυτήν. Συνήθως, η συγκέντρωσή τους στο ελαιόλαδο, ανάλογα με την ποικιλία της ελιάς και άλλους παράγοντες, κυμαίνεται από 50 έως 1.000 μικρογραμμάρια ανά γραμμάριο ελαίου (Montedoro et al., 1992α). Στην ελαιοπυρήνα, η οποία είναι ένα πολυφασικό σύστημα, τα αντιοξειδωτικά διαχωρίζονται σε διαφορετικές θερμοδυναμικές φάσεις ανάλογα με τη συγγένειά τους προς την κάθε μία. Οι ποσότητες των αντιοξειδωτικών που διανέμονται στις τρεις φάσεις (έλαιο, νερό και στερεά) εξαρτώνται από την πολικότητά τους, την παρουσία επιφανειοδραστικών ουσιών, τη θερμοκρασία, καθώς και τη σύνθεση και την αναλογία των φάσεων. Είναι κρίσιμο να προσδιορίζεται η αναλογία αυτών των ενώσεων σε μείγματα ελαίου και νερού, καθώς η συγκέντρωσή τους ενισχύει τη σταθερότητα, το άρωμα και τις θρεπτικές ιδιότητες του ελαίου. Στο ελαιόλαδο έχουν ταυτοποιηθεί τουλάχιστον 36 διαφορετικές φαινολικές ενώσεις, οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν σε ομάδες σύμφωνα με τη χημική τους δομή, όπως παρουσιάζεται παρακάτω (Tasioula-Margari & Ologeri 2001, Carrasco-Pancorbo et al., 2005):

- **Φαινολικά οξέα:** Αυτά κατηγοριοποιούνται σε τρεις υποομάδες: τα παράγωγα του βενζοϊκού οξέος, τα παράγωγα του κινναμωμικού οξέος και άλλα φαινολικά οξέα και τα παράγωγά τους. Τα βενζοϊκά οξέα έχουν χημική δομή C6-C1, ενώ τα κινναμωμικά έχουν δομή C6-C3.
- **Φαινολικές αλκοόλες:** Αυτές διαθέτουν μια υδροξυλομάδα συνδεδεμένη με έναν υποκαταστάτη του αρωματικού δακτυλίου μιας φαινόλης.
- **Σεκοϊριδοειδή:** Αυτή η κατηγορία ξεχωρίζει λόγω της παρουσίας ελενολικού οξέος ή των παραγώγων του στη μοριακή της δομή.
- **Φλαβονοειδή:** Χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη ενός βενζολικού δακτυλίου συνδεδεμένου με έναν χρωμανικό δακτύλιο (παράγωγα του φλαβανίου).

- **Λιγνάνες:** Αυτές σχηματίζονται μέσω της συμπύκνωσης αρωματικών αλδευδών. Η ακριβής δομή πολλών από αυτές τις ενώσεις παραμένει ανεπαρκώς γνωστή. Οι κυρίαρχες φαινολικές ενώσεις στο ελαιόλαδο είναι τα σεκοϊριδοειδή.

Οι φαινολικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν πρώτες στο παρθένο ελαιόλαδο ήταν τα φαινολικά οξέα, τα οποία περιλαμβάνουν το καφεϊκό, βανιλικό, συριγγικό, π- και ο-κουμαρικό, πρωτοκατεχικό, φερουλικό, ομοβανιλικό, σιναπικό και π-υδροξυβενζοϊκό οξύ. Σύμφωνα με τους Servili και συνεργάτες (2004), το γαλλικό οξύ υπάρχει επίσης στο παρθένο ελαιόλαδο. Τα φλαβονοειδή περιλαμβάνουν ενώσεις όπως η λουτεολίνη, η απιγενίνη και η ρουτίνη, καθώς και ανθοκυανίνες όπως η κυανιδίνη και οι γλυκοζίτες της δελφινιδίνης (Servili et al., 2009). Τα παράγωγα της 1,4-βενζοπυρόνης, που είναι άφθονα στα φωτοσυνθετικά κύτταρα, είναι κίτρινες χρωστικές (Havsteen 1983). Αυτά τα παράγωγα μπορούν να υπάρχουν είτε σε ελεύθερη μορφή, είτε ως γλυκοζίτες ή μεθυλιωμένα παράγωγα, και κατηγοριοποιούνται σε φλαβόνες, φλαβονόλες, φλαβανόνες, ισοφλαβόνες και φλαβανόλες. Ο δακτύλιος της πυρόνης μπορεί να ανοίξει, σχηματίζοντας χαλκόνες, ή να μετατραπεί σε φουράνιο.

Οι λιγνάνες περιλαμβάνουν την 1-πινορεσινόλη και την 1-ακετοξυ-πινορεσινόλη (Owen et al., 2000). Στο παρθένο ελαιόλαδο, τα φαινολικά οξέα, οι φαινολικές αλκοόλες και τα φλαβονοειδή ανευρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ τα σεκοϊριδοειδή και οι λιγνάνες αποτελούν το κύριο μέρος των πολικών φαινολικών συστατικών. Οι Servili και συνεργάτες (2004) αναφέρουν ότι τα παράγωγα των σεκοϊριδοειδών, όπως οι εστέρες 3,4-DHPEA-EDA και 3,4-DHPEA-EA, είναι οι κύριες φαινολικές ενώσεις στα έλαια με υψηλή περιεκτικότητα σε πολικά φαινολικά συστατικά, ενώ τα φαινολικά οξέα και οι φαινολικές αλκοόλες είναι οι πιο σημαντικές ενώσεις στα έλαια με χαμηλή περιεκτικότητα σε πολικά φαινολικά συστατικά.



Εικόνα 1.6: παρουσιάζονται οι κυριότερες φαινολικές ενώσεις του ελαιολάδου (πηγή: <https://el.gov-civ-guarda.pt/phenol>)

1.10.6.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών στο ελαιόλαδο

Το φαινολικό κλάσμα αλλά και η συγκέντρωση των επιμέρους πολικών φαινολικών συστατικών είναι καθολικά αποδεκτό πως διαφέρουν μεταξύ των ελαιολάδων (Gimeno et al., 2002). Τα παραπάνω επηρεάζονται σημαντικά από τους παρακάτω παράγοντες: (Carrasco-Pancorbo et al., 2005, Del Caro et al., 2006)

ι. Ποικιλία και γεωγραφική περιοχή

Ο τόπος και η περιοχή όπου καλλιεργείται η ελιά αλλά και η ποικιλία της έχουν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στη σύσταση του φαινολικού κλάσματος του ελαιολάδου (Cerretani et al., 2005). Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις παρατηρήσεις των Gomez-Alonso et al., (2002) οι οποίοι αναφέρουν ότι οι συγκεντρώσεις των επιμέρους φαινολικών συστατικών διέφεραν σημαντικά μεταξύ διαφόρων ισπανικών ποικιλιών. Επιπλέον, οι La Scalia et al., (2017) παρατήρησαν ότι η περιεκτικότητα του ελαιολάδου σε σεκοϊριδοειδή, όπως η ελαιασίνη, διαφοροποιείται ανάλογα με την ποικιλία, ενώ οι Vinha et al., (2005) αναφέρουν ότι παρθένα ελαιόλαδα που είχαν προκύψει από

ελαιόκαρπο διαφορετικών ποικιλιών αλλά από τον ίδιο τόπο είχαν παρόμοια σύσταση σε φαινολικά συστατικά.

ii. Γεωργικές τεχνικές καλλιέργειας της ελιάς

Οι γεωργικές τεχνικές επηρεάζουν σημαντικά την συγκέντρωση των επιμέρους φαινολικών συστατικών, χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η άρδευση που γίνεται κατά την καλλιέργεια της ελιάς (Tovar et al., 2001, Romero et al., 2002). Αδιαμφισβήτητο είναι πως η ιδανική, για το κάθε έδαφος, λίπανση των ελαιοδέντρων μπορεί να ενισχύσει τα επίπεδα των φαινολικών στο ελαιόλαδο και τελικά να παραχθεί καλύτερης ποιότητας ελαιόλαδο (Tekaya et al., 2013).

iii. Ηλικία του δέντρου της ελιάς

Έχει παρατηρηθεί σύμφωνα με τους Cicerale et al., (2008) πως τα νεαρότερα δέντρα - ηλικίας 4 έως 5 ετών- παρήγαγαν ελιές με χαμηλότερη συγκέντρωση φαινολικών συστατικών σε σύγκριση με γηραιότερα δέντρα ηλικίας 6 έως 7 ετών.

iv. Βαθμός ωριμότητας του ελαιοκάρπου

Ανάλογα με το στάδιο ωρίμανσης διακρίνονται διαφορετικές συγκεντρώσεις φαινολικών συστατικών (Esti et al., 1998, Brenes et al., 1999, Gutierrez et al., 1999, Gimeno et al., 2002, Gomez-Rico et al., 2006). Με την πάροδο του χρόνου και την ωρίμανση του καρπού η ολική συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών μειώνεται (Bonoli et al., 2004, Tripoli et al., 2005, Alagna et al., 2012).

v. Επεξεργασία του ελαιοκάρπου για την παραγωγή ελαιολάδου

Φυσικά το ελαιοτριβείο και όλη η διαδικασία παραγωγής του ελαιολάδου από την συγκομιδή μέχρι να παραχθεί το ελαιόλαδο θεωρείται κρίσιμη. (Giovacchino et al., 1994, Ranalli et al., 1999, Gimeno et al., 2002, Cerretani et al., 2005, Frankel et al., 2013). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν ορισμένα παρθένα ελαιόλαδα που παραλήφθηκαν με χρήση διφασικού συστήματος φυγοκέντρησης και παρατηρήθηκε πως διέθεταν σημαντικά υψηλότερη περιεκτικότητα σε φαινολικά συστατικά, σε σχέση με έλαια που παραλήφθηκαν με χρήση τριφασικού συστήματος (Gimeno et al., 2002, Altieri et al., 2013). Η προσθήκη νερού είναι αυτή που διαφοροποιεί τις δυο αυτές

τεχνικές εφόσον με την προσθήκη νερού στο τριφασικό σύστημα φυγοκέντρισης απομακρύνονται οι φαινόλες κατά την επεξεργασία.

vi. Αποθήκευση του ελαιολάδου

Με την πάροδο του χρόνου τα φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου μειώνονται, επομένως ένα ελαιόλαδο που έχει αποθηκευτεί έχει μειωμένα φαινολικά συστατικά σε σχέση με ένα φρέσκο ελαιόλαδο (Brenes et al., 2001, Gutierrez & Fernandez 2002, Okogeri & Tasioula-Margari 2002).

1.11 Αλλοιώσεις Ελαιολάδου

Η υδρόλυση ή υδρολυτική τάγγιση και η οξείδωση ή οξειδωτική τάγγιση αποτελούν τις κυριότερες αλλοιώσεις του ελαιολάδου αλλά και των άλλων λιπαρών υλών. Οι δυο αυτές αλλοιώσεις λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικούς χρόνους και σημεία κατά την παραλαβή του ελαιολάδου. Πιο συγκεκριμένα, η υδρόλυση πραγματοποιείται πριν από την παραλαβή του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο, ενώ η οξείδωση παρατηρείται κυρίως μετά την παραλαβή του και ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής του σε ακατάλληλες συνθήκες. Η οξείδωση επηρεάζεται είτε απουσία είτε παρουσία φωτός διότι στη μεν περίπτωση πραγματοποιείται η αυτοοξείδωση του ελαίου (Psomiadou & Tsimidou 2002α) και στην άλλη πραγματοποιείται η λεγόμενη φωτοοξείδωση, αντίστοιχα (Psomiadou & Tsimidou 2002β).

Πέρα από το φως παρουσιάζονται πολλαπλοί παράγοντες που επηρεάζουν την οξείδωση των ελαίων όπως είναι το οξυγόνο, η θερμοκρασία, η παρουσία μετάλλων (καταλυτών), όπως και η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Η οξείδωση του ελαιολάδου επιταχύνεται σημαντικά από τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (λινελαϊκό, λινολενικό), καθώς είναι ασταθή και οξειδώνονται εύκολα. Το ελαιόλαδο, βέβαια, διακρίνεται για την ανθεκτικότητά του στην οξείδωση και αυτό οφείλεται στην χαμηλή περιεκτικότητά του σε λινολενικό και λινελαϊκό (Kiritsakis & Dugan 1985).

1.11.1. Υδρόλυση (λιπόλυση)

Η απελευθέρωση λιπαρών οξέων από τα τριγλυκερίδια αποτελούν την υδρόλυση, μια από τις βασικότερες αλλοιώσεις του ελαιολάδου και των άλλων λιπαρών υλών. Η αύξηση της οξύτητας, η αλλοίωση της γεύσης και γενικότερα η υποβάθμιση της ποιότητας και της εμπορικής αξίας του ελαιολάδου οφείλεται στην απελευθέρωση των λιπαρών οξέων και στην παρουσία τους σε ελεύθερη μορφή μέσα στο ελαιόλαδο. Η υδρόλυση των ελαίων επηρεάζεται από πολλαπλούς παράγοντες με κυριότερους αυτούς της υγρασίας, της θερμοκρασίας και της παρουσίας ενζύμων και μικροοργανισμών (Κυριτσάκης 2007).

1.11.2. Οξείδωση απουσία φωτός (αυτοξείδωση)

Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά επηρεάζονται αρνητικά από την οξείδωση και προκαλούν ανεπιθύμητες μεταβολές στην οσμή αλλά και τη γεύση του ελαιολάδου. Συχνά επηρεάζεται και το ιξώδες του ελαιολάδου καθώς επίσης μπορεί να μεταβληθούν κι άλλές φυσικές του ιδιότητες. Αυτό που ουσιαστικά προκαλεί η οξείδωση είναι η μείωση των απαραίτητων λιπαρών οξέων (λινελαϊκό και λινολενικό) και των λιποδιαλυτών βιταμινών κι ως εκ τούτου μειώνει και τη θρεπτική αξία των λιπαρών υλών. Ο μηχανισμός της αυτοξείδωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων, που προχωρεί δια μέσου του μηχανισμού των ελεύθερων ριζών, περιλαμβάνει μια σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων. Ο χρόνος, οι συνθήκες αποθήκευσης των ελαίων κι άλλοι παράγοντες επηρεάζουν με ανάλογο ρυθμό την αυτοξείδωση, η οποία εξελίσσεται αυτοκαταλυτικά (Kiritsakis & Dugan 1984, Psomiadou & Tsimidou 2002α). Η αυτοξείδωση διακρίνεται από τρία χαρακτηριστικά στάδια: την έναρξη (initiation), τη διάδοση (propagation) και τον τερματισμό (termination). Οι δραστικές μορφές οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS), όπως το ανιόν σουπεροξειδίου (O_2^-), η ρίζα υδροξυλίου (OH^\bullet), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), οι ρίζες των υπεροξυ- (ROO^\bullet), το μονήρες οξυγόνο ($1 O_2$) και το ανιόν του υπεροξυ-νιτρώδους οξέος ($ONOO^-$) είναι προϊόντα της αυτοξείδωσης και της θερμικής οξείδωσης των λιπιδίων. Τα ίδια προϊόντα παρατηρούνται και κατά τις κυτταρικές οξειδωτικές αλλοιώσεις, με αποτέλεσμα όλα τα παραπάνω να έχουν άρρηκτη σχέση με πολλές ανθρώπινες ασθένειες όπως ο καρκίνος, οι καρδιοπάθειες και τα εγκεφαλικά επεισόδια (Briante et al., 2002, Fang et al., 2002).

1.11.3. Οξείδωση παρουσία φωτός (φωτοξείδωση)

Το ελαιόλαδο αλλοιώνεται σημαντικά από την φωτοξείδωση η οποία αποτελεί μια σημαντική αιτία αλλοίωσης των φυτικών ελαίων και ιδιαίτερα του ελαιολάδου. Η φωτοξείδωση σχετίζεται με την παρουσία ορισμένων χρωστικών. Η χλωροφύλλη και η φαιοφυτίνη είναι οι κυριότερες χρωστικές στα φυτικά έλαια οι οποίες προσδίδουν ένα χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα. Πολλές από αυτές τις χρωστικές εμφανίζουν μέγιστη απορρόφηση στο ορατό φάσμα ή κοντά στα όρια του με το υπεριώδες φως. Αυτή η απορρόφηση προκαλεί διέγερση των ηλεκτρονίων στο μόριό τους, οδηγώντας τα σε ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση. Η χλωροφύλλη και η φαιοφυτίνη, γνωστές και ως ευαισθητοποιητές, υπάρχουν τόσο σε απλή ή διεγερμένη κατάσταση (singlet, 1 sen.), όσο και σε τριπλή ή θεμελιώδη κατάσταση (triplet, 3 sen.). Το οξυγόνο, όπως και οι χρωστικές, εμφανίζεται τόσο σε διεγερμένη όσο και σε βασική κατάσταση, με τις δύο καταστάσεις να διαφέρουν ως προς την κατανομή των ηλεκτρονίων στην εξωτερική στοιβάδα του μορίου. Για την πραγματοποίηση της φωτοξείδωσης δεν είναι απαραίτητος ο σχηματισμός ελεύθερων ριζών. Το 1 O₂ προστίθεται απευθείας στον διπλό δεσμό του ακόρεστου λιπαρού οξέος, σχηματίζοντας υδροϋπεροξειδία. Η έναρξη της φωτοξείδωσης απαιτεί την έκθεση των ευαισθητοποιητών, όπως η χλωροφύλλη ή η φαιοφυτίνη, στο φως (άμεσο ηλιακό φως, διάχυτο φως δωματίου ή φως φθορισμού) (Kiritsakis & Shahidi 2017). Είναι χαρακτηριστική η καταλυτική δράση των χλωροφυλλών a και b και των φαιοφυτινών a και b στο ελαιόλαδο. Η ικανότητα της χλωροφύλλης να μεταφέρει ενέργεια από το φως στο οξυγόνο τριπλής ή θεμελιώδους κατάστασης (3 O₂) την καθιστά ικανή να δρα ως φωτοευαισθητοποιητής μετατρέποντάς το σε μονήρες ή διεγερμένης κατάστασης οξυγόνο (1 O₂), το οποίο αντιδρά με τα ακόρεστα λιπαρά οξέα σχηματίζοντας υδροϋπεροξειδία. Σύμφωνα με τους Rahmani & Csallani (1998) διαπιστώθηκε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της χλωροφύλλης στο ελαιόλαδο, τόσο πιο ευαίσθητο είναι αυτό στην φωτοξείδωση. Ωστόσο επισημαίνεται πως απουσία φωτός η χλωροφύλλη παρουσιάζει αντιοξειδωτική δράση, προστατεύοντας το ελαιόλαδο από την οξείδωση.

2. Νοθεία ελαιολάδου

Σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών του 2014/άρθρο 3 παράγραφος 8θ, η νοθεία ενός τροφίμου ορίζεται από την παρουσία ξένων προσμίξεων, που διαφοροποιεί τη φυσική κατάσταση του προϊόντος ή προκαλεί αλλαγές που προέρχονται από την επεξεργασία του, με οποιοδήποτε τρόπο (Γενικό Χημείο του Κράτους, 2014). Απλούστερα, νοθεία είναι η προσθήκη ουσιών στα τρόφιμα, των οποίων η χρήση απαγορεύεται, καθώς επίσης και η παρεκκλίνουσα περιεκτικότητα -μεγαλύτερη ή μικρότερη- ορισμένων σημαντικών συστατικών ακόμη κι αν επιτρέπεται η χρήση των συστατικών αυτών. Εφόσον, κάποιου τροφίμου η ετικέτα αναγράφει με ακρίβεια και σαφήνεια τη σύστασή του και όταν αυτή ταυτίζεται με την σύστασή του, τότε θεωρείται ως μη νοθευμένο.

Η νοθεία και γενικά η απάτη όσον αφορά τον κλάδο των τροφίμων και των ποτών είναι ένα συχνό πρόβλημα, διότι καταλήγει σε μία επικερδή οικονομική δραστηριότητα (Manning, 2016). Σύμφωνα με σχετικές έρευνες των τελευταίων ετών οι νοθείες σε διάφορα είδη προϊόντων αυξάνονται εκθετικά τα τελευταία χρόνια σε σχέση με παλιότερα (Meerza and Gustafson, 2020).

2.1 Νοθεία τροφίμων

Δυστυχώς τόσο σε παγκόσμιο επίπεδο αλλά ακόμη κι εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης οι απάτες στα τρόφιμα ακμάζουν όλο και συχνότερα. Ειδικότερα, οι νοθείες στα τρόφιμα αποτελούν ένα καρκίνωμα που αποτυπώνεται στη σύγχρονη κοινωνία δεδομένου μάλιστα της απουσίας ενός ενιαίου νομοθετικού πλαισίου για την καταπολέμηση του φαινομένου σε όλο το φάσμα του εμπορίου.

Η απάτη στα τρόφιμα περιλαμβάνει διάφορες καταστάσεις και πρακτικές, μεταξύ αυτών η νοθεία, που είναι ένας από τους κυριότερους προβληματισμούς για όλους τους εμπλεκόμενους στην αλυσίδα εφοδιασμού, σε όλα τα στάδια της επεξεργασίας του τροφίμου, από την παραγωγή στο χωράφι μέχρι το πιάτο του καταναλωτή.

Στην εφοδιαστική αλυσίδα των τροφίμων οι κυριότεροι τρόποι νόθευσης οποιουδήποτε προϊόντος περιλαμβάνουν την αντικατάσταση ή προσθήκη ή αφαίρεση ενός ή και παραπάνω συστατικών (Lopez et al., 2014; van Ruth et al., 2018), καθώς και την

υστερόβουλη παραποίηση ή αλλοίωση των προϊόντων για οικονομικό κέρδος (Meerza and Gustafson, 2020).

Επιπλέον, μπορεί να προστεθούν ένα ή περισσότερα συστατικά σε ένα τρόφιμο για να αυξηθεί η ποσότητά του, είτε όταν το προϊόν βρίσκεται σε αρχικό στάδιο της επεξεργασίας του (νωπό) είτε αργότερα στην επεξεργασμένη του μορφή (π.χ. μετά από θέρμανση), γεγονός που ενδεχομένως μπορεί να οδηγήσει σε ελάττωση ή και απώλεια της ποιότητας και της διατροφικής του αξίας. (Srivastana, 2015).

Η περισσότερο διαδεδομένη μορφή παραποίησης τροφίμων έχει ως κύριο στόχο να ωφεληθούν οικονομικά οι εμπλεκόμενοι και συμπεριλαμβάνει την εκούσια αντικατάσταση ή προσθήκη μιας ουσίας σε ένα προϊόν, προκειμένου να ελαττωθεί το κοστολόγιο παραγωγής ή να ενισχυθεί η φαινομενική του αξία (Manning & Soon, 2014).

Σύμφωνα με την ισχύουσα Εθνική Νομοθεσία (Ν. 4235/2014), ως παραποιημένα-νοθευμένα τρόφιμα θεωρούνται «τα τρόφιμα στα οποία έχουν προστεθεί υλικά, χαμηλότερης αξίας, με σκοπό το οικονομικό όφελος ή τη βελτίωση της εμφάνισης των τελικών προϊόντων, που δεν ανταποκρίνονται πραγματικά». Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή, που έχει ως στόχο τις εξετάσεις διαφόρων περιπτώσεων νοθείας στα τρόφιμα, έχει ορίσει τέσσερα λειτουργικά κριτήρια:

- I. Παραβίαση της Ενωσιακής Νομοθεσίας περί Τροφίμων
- II. Πρόθεση/Σκοπιμότητα: Αφορά σε περιπτώσεις όπου η παραβίαση της νομοθεσίας γίνεται με πρόθεση. Η πρόθεση αποτελεί το μοναδικό στοιχείο που διακρίνει την «πράξη» από το «σφάλμα». Η εσκεμμένη απόκρυψη πληροφοριών συγκαταλέγεται στις προμελετημένες προσπάθειες εξαπάτησης των καταναλωτών.
- III. Οικονομικό όφελος: Η πιο συνηθισμένη περίπτωση νοθείας στα τρόφιμα αφορά την προσπάθεια απόκτησης οικονομικού οφέλους ή κέρδους με την ευρύτερη έννοια. Αυτός που διαπράττει την απάτη στοχεύει γενικά να επωφεληθεί οικονομικά από την πράξη αυτή.
- IV. Εξαπάτηση καταναλωτή: Είναι προφανές ότι η απάτη στα τρόφιμα είναι ένα πολύπλοκο ζήτημα με πολλές και διαφορετικές περιφεριακές παραμέτρους και

συνθήκες. Δεδομένης της πολυπλοκότητάς του, είναι δύσκολο να διατυπωθεί ένας ακριβής ορισμός που να καλύπτει τα πάντα.

Ωστόσο, για λόγους απλοποίησης, τα περισσότερα περιστατικά απάτης στον τομέα των τροφίμων δύναται να ταξινομηθεί στις επόμενες τρεις διακριτές κατηγορίες:

- Αντικατάσταση ενός ή περισσότερων συστατικών του τροφίμου: Η αντικατάσταση ενός ή περισσότερων συστατικών του τροφίμου συμβαίνει όταν αντικαθίστανται εξ ολοκλήρου ή μερικώς μία ή περισσότερες ουσίες του τροφίμου με άλλες ουσίες που συνήθως έχουν μικρότερη εμπορική αξία και ποιότητα. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα νοθείας με αντικατάσταση ενός συστατικού είναι η προσθήκη μελαμίνης σε βρεφικές τροφές γάλακτος για την ψευδή αύξηση της πρωτεϊνικής σύστασης ή η προσθήκη κιτρικού οξέος σε χυμό λεμονιού για την ψευδή αύξηση της οξύτητάς του. (Moore et al., 2012).
- Προσθήκη ενός ή περισσότερων συστατικών του τροφίμου: Η προσθήκη ουσιών, συνήθως τεχνητών, με σκοπό να μην ανιχνευθεί από τον καταναλωτή η παρουσία συστατικών χαμηλής ποιότητας, αποτελεί μια άλλη μορφή νοθείας. Παραδείγματα περιλαμβάνουν την προσθήκη του τεχνητού χρώματος Red Sudan σε πάπρικα χαμηλής ποιότητας για να βελτιωθεί η εμφάνιση του προϊόντος, χρωματικά, καθώς και την προσθήκη γλυκαντικών ουσιών ή ζάχαρης σε χυμό ρόδι κακής ποιότητας για να καλυφθεί η έντονα ξινή και στυφή γεύση του. (Moore et al., 2012).
- Αφαίρεση ενός ή περισσότερων συστατικών του τροφίμου: Έχουν σημειωθεί περιπτώσεις νοθείας όπου αφαιρούνται συστατικά με έντονα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και υψηλή διατροφική αξία, για να χρησιμοποιηθούν σε άλλα προϊόντα που θα προσφέρουν μεγαλύτερο κέρδος. Ένα συνηθισμένο παράδειγμα είναι η αφαίρεση των μη πολικών συστατικών από την πάπρικα, όπως τα λιπίδια και οι αρωματικές ενώσεις, για την παραγωγή αρωματικών εκχυλισμάτων. Στη συνέχεια, η χαμηλής ποιότητας πάπρικα πωλείται, είναι δε υποβαθμισμένη καθώς έχουν αφαιρεθεί από αυτήν τα συστατικά που της χαρίζουν την ιδιαιτερότητά της. (Meerza and Gustafson, 2020).

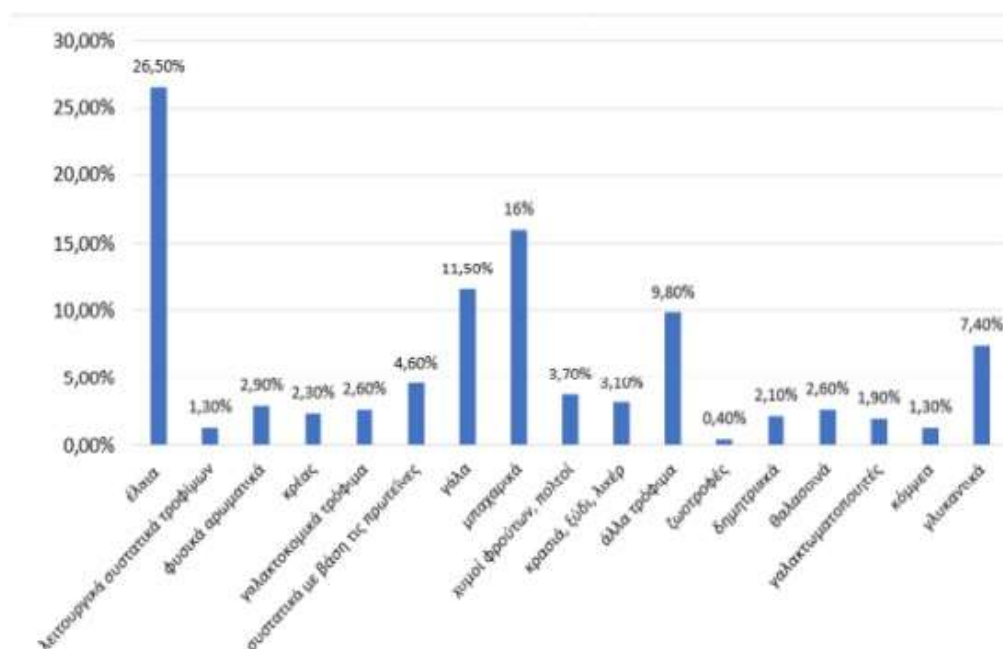
Κρίνεται επιτακτικό να σημειωθεί ότι οι πρακτικές νοθείας των τροφίμων, οι οποίες περιλαμβάνουν τη χρήση ουσιών ή συστατικών χαμηλότερης διατροφικής αξίας και ποιότητας, καθώς και τη χρήση μη εδωδίων προϊόντων όπως η μελαμίνη, μπορεί να επιφέρουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του καταναλωτικού κοινού. (Meerza and Gustafson, 2020).

2.2. Νοθεία τροφίμων και χαρακτηριστικά παραδείγματά της

Ένα εμβληματικό παράδειγμα όπου η νοθεία των τροφίμων επέφερε σοβαρούς κινδύνους για την υγεία του καταναλωτικού κοινού αποτελεί το σκάνδαλο εντοπισμού μελαμίνης σε γάλα στην Κίνα. (Meerza and Gustafson, 2020). Συγκεκριμένα, η μελαμίνη είναι μια χημική ουσία που συνήθως χρησιμοποιείται στην παραγωγή πλαστικών προϊόντων, αλλά εντοπίστηκε σε ποσότητες σε βρεφική σκόνη γάλακτος. Η κινεζική κυβέρνηση εξέδωσε ανακοίνωση για την ανάκληση των νοθευμένων προϊόντων στις 11 Σεπτεμβρίου του 2008. Ωστόσο, πριν από αυτό το μέτρο, περισσότερα από 290,000 βρέφη είχαν ήδη δηλητηριαστεί από την κατανάλωση των μολυσμένων βρεφικών τροφών, με τουλάχιστον έξι μωρά να έχουν χάσει τη ζωή τους. Η κατανάλωση μελαμίνης προκαλεί σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία, συμπεριλαμβανομένων των πετρών στα νεφρά, νεφρικής ανεπάρκειας και θανάτου, καθώς και επιβλαβείς επιπτώσεις στο κεντρικό νευρικό σύστημα. Οι οικονομικές απώλειες για τις εταιρίες που εμπλέκονταν στο σκάνδαλο ήταν τεράστιες, με την κινεζική κυβέρνηση να επιβάλλει αυστηρές κυρώσεις σε φυσικά και νομικά πρόσωπα που ήταν υπεύθυνα για τα γεγονότα (Xiu & Klein, 2010; Li & Chow, 2017).

Στις αρχές του 2013, η Ευρωπαϊκή Ένωση αντιμετώπισε μια σοβαρή περίπτωση απάτης του καταναλωτικού κοινού. Πιο συγκεκριμένα, τρόφιμα που προωθούνταν ως προϊόντα βοδινού κρέατος αποδείχθηκε ότι περιείχαν κρέας αλόγου σε ποσοστό που υπερέβαινε το 80%. Η εν λόγω δραστηριότητα πραγματοποιούνταν με τη συναίνεση των προμηθευτών κρέατος. Παρότι οι αρχικές ανησυχίες των ειδικών για ενδεχόμενους κινδύνους για τη δημόσια υγεία λόγω ουσιών όπως η φαινυλοβουταζόνη δεν επιβεβαιώθηκαν, το αντίκτυπο στην οικονομία ήταν σημαντικό, καθώς χρειάστηκε σημαντική δαπάνη δημόσιων πόρων για τη διεξαγωγή έρευνας και την αποκατάσταση της εμπιστοσύνης του καταναλωτικού κοινού.

Εκτός από τις πολύ σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία των καταναλωτών, οι περιπτώσεις νοθείας των τροφίμων μπορούν επίσης να προκαλέσουν ανησυχίες για διάφορους κοινωνικούς, πολιτιστικούς ή θρησκευτικούς λόγους. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η ανησυχία που προκαλείται από τη νοθεία προϊόντων κρέατος στους καταναλωτές λόγω των θρησκευτικών τους πεποιθήσεων. Η κατανάλωση χοιρινού κρέατος είναι απαγορευμένη για τους πιστούς Μουσουλμάνους, και η ανακάλυψη ότι ένα προϊόν κρέατος έχει νοθευτεί με χοιρινό κρέας μπορεί να προκαλέσει σοβαρές ανησυχίες και δυσαρέσκεια σε αυτόν το τμήμα του πληθυσμού (Premanandh, 2013). Στο γράφημα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα καταγεγραμμένα περιστατικά νοθείας για τη χρονική περίοδο 1980 – 2012, ανά κατηγορία τροφίμου.



Εικόνα 2.1: Εμφανίζονται οι κατηγορίες τροφίμων που νοθεύονται συχνότερα (Johnson, 2014).

Σύμφωνα με τα καταγεγραμμένα περιστατικά νοθείας παρατηρείται πως περισσότερα από το ¼ αφορούν περιπτώσεις απάτης με τρόφιμο-στόχο τα έλαια. Αυτό οφείλεται στη συνεχή αύξηση της ζήτησης και της αξίας των ελαίων υψηλής ποιότητας και διατροφικής αξίας, όπως το εξαιρετικά παρθένο και το παρθένο ελαιόλαδο (Gomez et al., 2016). Η κυριότερη τεχνική που χρησιμοποιείται για να παραποιηθούν το εξαιρετικά παρθένο και το παρθένο ελαιόλαδο είναι η ανάμειξή τους με φυτικά έλαια χαμηλότερης αξίας και διατροφικής αξίας, όπως το σογιέλαιο. Αυτή η διαδικασία είναι

ιδιαίτερα διαδεδομένη, κυρίως στην Κίνα (Flavia et al., 2020). Ένα σημαντικό ποσοστό των περιπτώσεων νοθείας αφορά το γάλα, όπου τα κύρια περιστατικά περιλαμβάνουν τη νοθεία με νερό ή ουρία στην Ινδία, την αραιώση της γάλακτος σκόνης με πληρωτικά όπως η μαλτοδεξτρίνη στη Νότια Αμερική, καθώς και την αντικατάσταση των γαλακτικών λιπών με φυτικά έλαια στην ίδια περιοχή. Τέλος, ένα σημαντικό ποσοστό των υποθέσεων απάτης στα τρόφιμα αφορά τη νοθεία των μπαχαρικών, όπου χαμηλής ποιότητας και οικονομικής αξίας μπαχαρικά αντικαθίστανται από διάφορες φθηνότερες πληρωτικές ουσίες. (Johnson, 2014).

2.3. Η νοθεία στα έλαια

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα εδώδιμα έλαια και λίπη αντιπροσωπεύουν μια κατηγορία τροφίμων που έχει υποστεί σημαντικές επιπτώσεις από περιστατικά νοθείας, ιδίως τα τελευταία χρόνια. Η αυξημένη ζήτηση για αυτού του είδους τρόφιμα συνδέεται με την εκτεταμένη χρήση τους στην επισιτιστική βιομηχανία και στη μαγειρική στο σπίτι, καθώς και με τη σημασία τους για μια ισορροπημένη διατροφή. Συνήθως τα ανώτερης ποιότητας ελαιόλαδα νοθεύονται με εδώδιμα φυτικά έλαια χαμηλότερης διατροφικής αξίας και ποιότητας. Ωστόσο, το 2008 στην Ευρωπαϊκή Ένωση προκάλεσε αίσθηση η διακίνηση νοθευμένου ηλιέλαιου από την Ουκρανία, το οποίο περιείχε ορυκτέλαια, προς αρκετές χώρες (Tahkara et al., 2015). Η κύρια αιτία για την οποία το ελαιόλαδο αποτελεί ένα από τα πιο συχνά νοθευμένα τρόφιμα είναι η υψηλή εμπορική του αξία, η οποία οδηγεί σε συνεχή αύξηση της τιμής του. Αυτή η οικονομική αξία προέρχεται από τα εξαιρετικά οργανοληπτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά του, καθώς και από την ανώτερη διατροφική του αξία σε σύγκριση με άλλα εδώδιμα φυτικά έλαια. Η νοθεία του ελαιολάδου δεν είναι ένα νέο φαινόμενο, αλλά ήρθε στο προσκήνιο τη δεκαετία του 1980 λόγω ενός περιστατικού στην Ισπανία, το οποίο είχε ως αποτέλεσμα περίπου 20.000 περιπτώσεις τροφικής δηλητηρίασης και 400 θανάτους από την κατανάλωση νοθευμένου ελαιολάδου (Jimeno, 1982, Posada et al., 1987).

Λόγω της σπουδαιότητάς της, η νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου έχει μελετηθεί περισσότερο σε σύγκριση με άλλα έλαια (Rodriguez et al., 2019). Το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο υψηλής ποιότητας παράγεται συνήθως από την εκχύλιση των ελιών μέσω ψυχρής έκθλιψης, μιας μηχανικής διαδικασίας που διασφαλίζει τη διατήρηση των ευαίσθητων χημικών συστατικών του ελαίου. Δεν είναι σπάνιο το φαινόμενο όπου υψηλής ποιότητας ελαιόλαδο αναμιγνύεται με χαμηλότερης ποιότητας εξευγενισμένα ελαιόλαδα. Τα εξευγενισμένα ελαιόλαδα μπορεί να περιέχουν συστατικά χαμηλής διατροφικής αξίας, όπως τα trans λιπαρά οξέα, τα οποία απουσιάζουν από το ελαιόλαδο που παράγεται μέσω ψυχρής έκθλιψης. Συνεπώς το παραγόμενο μίγμα ελαιολάδων είναι χαμηλότερης ποιότητας. Η ανίχνευση της νοθείας είναι μια περίπλοκη διαδικασία, ιδιαίτερα στην περίπτωση του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου, όπου χρησιμοποιούνται έλαια με παρόμοια χημική σύσταση (Maggio et al., 2010). Η νοθεία ελαίων με υψηλή εμπορική και οικονομική αξία, μέσω της ανάμιξής τους με φθηνότερα έλαια, είναι μια συνηθισμένη πρακτική στην απάτη των τροφίμων. Στην περίπτωση του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου, το φαινόμενο της νοθείας είναι έντονο, με συχνές περιπτώσεις ανάμιξής του με φθηνότερα σπορέλαια όπως ηλιέλαιο, αραβοσιτέλαιο, σογιέλαιο, πυρηνέλαιο και φοινικέλαιο (Salah & Nofal, 2020), καθώς και έλαια ξηρών καρπών (πχ. έλαιο φιστικιού) και ιδιαίτερα φουντουκέλαιου (Abbas & Beaten, 2016 Maggio et al., 2010). Η χημική σύσταση του ελαιολάδου επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως η ποικιλία της ελιάς, η γεωγραφική περιοχή καλλιέργειας, οι εδαφολογικές και περιβαλλοντικές συνθήκες, καθώς και το στάδιο ωρίμανσης του καρπού κατά τη συγκομιδή (Meerza & Gustafson, 2020). Για την ανίχνευση της νοθείας των εδωδιμων φυτικών ελαίων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα κύρια και τα δευτερεύοντα χημικά συστατικά τους. Κάθε έλαιο έχει μοναδική χημική σύσταση, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναγνώριση του είδους και της προέλευσής του. Ωστόσο, εξαιρέσεις αποτελούν τα εξευγενισμένα έλαια, τα οποία έχουν υποστεί επεξεργασία για να παραποιηθεί η χημική τους σύσταση (Maggio et al., 2010). Η μοναδική σύνθεση των λιπαρών οξέων του ελαιολάδου αποτελεί ένα από τα κύρια μέσα για τον εντοπισμό της νοθείας με άλλα φυτικά έλαια, όπως το έλαιο καρύδας, το σογιέλαιο και το έλαιο ελαιοκράμβης (canola), εάν η νοθεία αυτή παραμένει κάτω από το 5% (Abbas & Beaten, 2016).

2.3.1. Κυριότεροι τρόποι νοθείας

Τα πυρηνέλαια, το αραβοσιτέλαιο, το φυστικέλαιο, το σησαμέλαιο, το ηλιέλαιο, το σογιέλαιο και τα ιχθυέλαια είναι ανάμεσα στα κύρια έλαια που έχουν εντοπιστεί σε περιπτώσεις νοθείας ελαιόλαδου. Επιπλέον, έχουν αναφερθεί περιπτώσεις νοθείας με μικρές ποσότητες ορυκτελαίων, ρετσινέλαιου, χοιρινού λίπους (λαρδί), καθώς και άλλων ζωικών λιπών. Σπάνια παρατηρείται νοθεία ελαιόλαδου με εστεροποιημένα ελαιόλαδα, τα οποία προέρχονται από την εστεροποίηση της γλυκερίνης με λιπαρά οξέα (Γεωργιάδου, 2013; Σπανός, 2013; Shi et al., 2019). Φυσικά επιλέγονται τα εν λόγω έλαια προκειμένου να επιτευχθεί νοθεία του ελαιόλαδου λόγω της χαμηλής τιμής τους, η οποία επιτρέπει τη μεγιστοποίηση του κέρδους (Azadmard Damirichi & Torbati, 2015).

2.4. Σημαντικές περιπτώσεις νοθευμένων ελαιολάδων

Περίπου 185 δείγματα εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου που πωλούνταν στην Καλιφόρνια αναλύθηκαν από ερευνητές του Πανεπιστημίου της Καλιφόρνια και επιβεβαιώθηκε ότι το 73% των δειγμάτων που διέθεταν πέντε κορυφαίες ετικέτες εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου (τέσσερις από αυτές με ιταλική προέλευση) που είχαν εισαχθεί στις Ηνωμένες Πολιτείες, είτε έφεραν λανθασμένες πληροφορίες στην ετικέτα τους, είτε ήταν νοθευμένα (Duraipandian et al., 2019). Το 2018, η Ελλάδα εξήγαγε εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο το οποίο εντοπίστηκε από τις Δανέζικες αρχές και χαρακτηρίστηκε ως νοθευμένο ύστερα από σχετικό έλεγχο. Περίπου 15.000 λίτρα ηλιέλαιου είχαν αναμειχθεί με πράσινη χρωστική ουσία, ώστε να έχουν την όψη ελαιόλαδου. Το περιστατικό αυτό είχε αντίκτυπο και σε καταστήματα τροφίμων σε γειτονικές χώρες, όπως η Ολλανδία, η Γερμανία και το Βέλγιο (Mörsberger, 2019). Το 2012, οι ιταλικές αρχές ανακάλυψαν ότι η μεγαλύτερη εταιρεία παραγωγής ελαιόλαδου χρησιμοποιούσε παραπλανητικές ετικέτες, πωλώντας εισαγόμενο ελαιόλαδο χαμηλής ποιότητας ως εγχώριο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο. Το 2015, οι ιταλικές αρχές καταπολέμησης της νοθείας τροφίμων εξέτασαν τις κορυφαίες ιταλικές εταιρείες παραγωγής ελαιόλαδου και διαπίστωσαν ότι 9 από τα 12 πιο δημοφιλή εμπορικά σήματα είχαν εσφαλμένες ετικέτες, προωθώντας ελαιόλαδο χαμηλής ποιότητας ως εξαιρετικά παρθένο. Επιπλέον, επισημάνθηκε ότι ορισμένοι παραγωγοί χρησιμοποιούσαν χημικές ουσίες με σκοπό να μεταμορφώσουν το ελαφρύ ελαιόλαδο

χαμηλής ποιότητας και να κρύψουν τυχόν ελαττώματα στη γεύση και το άρωμα (βελτίωση οργανοληπτικών χαρακτηριστικών). Μια έρευνα που πραγματοποιήθηκε από το Νοέμβριο του 2015 έως το Φεβρουάριο του 2016, αναφορικά με τα εδώδιαμα έλαια, έδειξε ότι το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο ήταν η κατηγορία που κατάσχεται συχνότερα λόγω συμμετοχής του σε περιπτώσεις απάτης στα τρόφιμα. Ειδικότερα, λόγω σκόπιμης νοθείας κατασχέθηκαν 7.000 τόνοι ελαιόλαδου (Meerza & Gustafson, 2020). Στην Ισπανία, αποκαλύφθηκε η υπόθεση νοθείας ισπανικού ελαιόλαδου με μετουσιωμένο κραμβέλαιο (colza), το οποίο ήταν προορισμένο για βιομηχανική χρήση. Η κατανάλωση αυτού του νοθευμένου ελαίου οδήγησε σε χιλιάδες ασθενείς και ανάγκασε πολλούς να ζητήσουν ιατρική βοήθεια, μερικές φορές ακόμη και με θανατηφόρες συνέπειες (Σπανός, 2013).

2.4.1 Ανάκληση νοθευμένων εδωδιμων ελαίων

Στην Ελλάδα, ο αρμόδιος κρατικός οργανισμός για τον εντοπισμό περιστατικών απάτης και νοθείας στα τρόφιμα, καθώς και για την ανάκλησή τους, είναι ο Ενιαίος Φορέας Ελέγχου Τροφίμων (Ε.Φ.Ε.Τ), που ενεργεί υπό την αιγίδα του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων. Οι έρευνες που διεξάγονται αποκαλύπτουν ότι η Ελλάδα αντιμετωπίζει σοβαρά προβλήματα με τη νοθεία των τροφίμων. Μέσω ενδεδειγμένων ελέγχων, το Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης παρατηρεί ότι τα ποσοστά νοθείας σε προϊόντα, ζώα και φυτά κυμαίνονται από 20 έως 50%. Ταυτόχρονα, το Γενικό Χημείο του Κράτους πραγματοποιεί καθημερινούς ελέγχους με σκοπό την ανίχνευση νοθευμένων τροφίμων, εντοπίζοντας περιπτώσεις απάτης ακόμη και σε γνωστά προϊόντα ονομαστικής προέλευσης όπως η φάβα Σαντορίνης, τα φασόλια Καστοριάς, τα κεράσια Έδεσσας και άλλα, με ποσοστά που φτάνουν έως και 80%. Ο Ε.Φ.Ε.Τ. αλλά και το Κέντρο Ελέγχου και Πρόληψης Νοσημάτων οφείλουν να καταγγέλλουν επίσης παρόμοια περιστατικά (Γεωργιάδου, 2013). Μια από τις μεγαλύτερες αποκαλύψεις νοθείας διενεργήθηκε και βγήκε στο «φως» της δημοσιότητας το 2020, όπου ο Ε.Φ.Ε.Τ διεξήγαγε ελέγχους για την προστασία των καταναλωτών και την αυθεντικότητα του *Ελληνικού Ελαιολάδου* και ανακάλυψε διάφορα δίκτυα μη σύννομης διακίνησης νοθευμένων ελαιολάδων. Μετά από αναλύσεις, διαπίστωσε ότι προϊόντα που πωλούνταν ως εξαιρετικά παρθένα

ελαιόλαδα ήταν στην πραγματικότητα σπορέλαια χρωματισμένα κατάλληλα με χρωστικές ουσίες και αγνώστης προέλευσης. Παρόμοιοι έλεγχοι διενεργούνται ενδελεχώς κάθε χρόνο σε διάφορες χρονικές περιόδους και δυστυχώς πάντα τα αποτελέσματα των αναλύσεων μας παρουσιάζουν και νέες νοθείες.

Συνεπώς, χωρίς κανέναν βεβιασμό καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως και στη χώρα μας οι περιπτώσεις νοθείας ελαιολάδου είναι πολυάριθμες. Στο βωμό του οικονομικού οφέλους και της κερδοφορίας θυσιάζονται τόσο οι έννομες οδηγίες που οφείλουν να ακολουθούν όλοι οι έμποροι ελαιολάδου αλλά ακόμη και η υγεία των καταναλωτών αδιαφορώντας για τις συνέπειες που πιθανώς προκαλέσουν τα παραποιημένα αυτά έλαια. Αξίζει ωστόσο να σημειωθεί πως σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, ο Ε.Φ.Ε.Τ. απαίτησε την άμεση ανάκληση/απόσυρση του συνόλου της εκάστοτε παρτίδας του μη συμβατού ή νοθευμένου προϊόντος από την εσωτερική αγορά. Σε κάθε περίπτωση βέβαια επισημαίνεται πως οι έλεγχοι θα πρέπει να είναι συχνότεροι και πιο ενδελεχείς με γνώμονα κυρίως την υγεία και την ασφάλεια των καταναλωτών αλλά και τη διασφάλιση μια έννομης αγοράς.

2.5. Επιπτώσεις εξαιτίας νοθευμένων τροφίμων

Η απάτη στα τρόφιμα και η παραποίηση τροφίμων αποτελούν σημαντικά ζητήματα λόγω των αρνητικών τους επιπτώσεων τόσο σε άτομα όσο και στην κοινωνία συνολικά. Οι συνέπειες της παραποίησης τροφίμων μπορεί να επηρεάσουν την οικονομία, την υγεία του καταναλωτικού κοινού και να οδηγήσουν σε νομικά μέτρα. κ.α. Σύμφωνα με το άρθρο 281 του Ποινικού Κώδικα σχετικά με τη νοθεία των τροφίμων, «όποιος παρασκευάζει ή επεξεργάζεται τρόφιμα, ποτά, φάρμακα ή άλλα προϊόντα με τρόπο που η χρήση τους μπορεί να προκαλέσει βλάβη στην υγεία ή κίνδυνο για τη ζωή των καταναλωτών, καθώς και όποιος διακινεί τέτοια προϊόντα, τιμωρείται με φυλάκιση τουλάχιστον τριών μηνών». Εκτός από τη φυλάκιση, η Εθνική Νομοθεσία (Ν. 4235/2014) προβλέπει την επιβολή υψηλών χρηματικών προστίμων, που κυμαίνονται από 15.000 έως 80.000 ευρώ, για τους υπεύθυνους παραγωγής και διάθεσης νοθευμένων τροφίμων.

2.5.1 Επιπτώσεις στην οικονομία

Σύμφωνα με την εκτίμηση της Grocery Manufacturers Association, η απάτη και η νοθεία στα τρόφιμα προκαλούν στην παγκόσμια βιομηχανία τροφίμων οικονομικές ζημιές της τάξης των 10-15 δισεκατομμυρίων δολαρίων ετησίως, επηρεάζοντας περίπου το 10% των προϊόντων που διακινούνται στο εμπόριο (Manning, 2016). Τα σκάνδαλα που αφορούν τη νοθεία των τροφίμων, πέρα από τις άμεσες οικονομικές συνέπειες για τα εμπλεκόμενα μέλη, δημιουργούν αμφιβολίες που κλονίζουν την εμπιστοσύνη των καταναλωτών, οδηγώντας τους να στραφούν σε άλλα προϊόντα ή εταιρείες. Εκτιμάται ότι η νοθεία των τροφίμων κοστίζει στις επιχειρήσεις από 2% έως 15% των ετήσιων εσόδων τους, λόγω χαμένων πωλήσεων και ενδεχόμενων χρεοκοπιών, ιδιαίτερα αν υπάρξουν αρνητικές επιπτώσεις για τη δημόσια υγεία (Johnson, 2014).

2.5.2. Επιπτώσεις στην υγεία

Η κατανάλωση ποιοτικών τροφίμων παρέχει στον άνθρωπο τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά και ενέργεια για την ανάπτυξη, την αύξηση και τη συντήρηση των λειτουργιών του οργανισμού. Επιπλέον, οι σωστές διατροφικές συνήθειες συνδέονται με οφέλη για την υγεία. Αντίθετα, τα νοθευμένα τρόφιμα, λόγω της χαμηλής τους ποιότητας, μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά το σώμα και την υγεία του καταναλωτή (Srivastava, 2015). Η διασφάλιση της υγείας του καταναλωτικού κοινού είναι πρωταρχικός στόχος στον έλεγχο των τροφίμων. Παρόλο που οι έλεγχοι επικεντρώνονται κυρίως στους φυσικούς κινδύνους ή σε εκείνους που προκύπτουν μη εσκεμμένα στην εφοδιαστική αλυσίδα (π.χ. αλλοίωση από μικροοργανισμούς, φθορά της συσκευασίας κατά τη διακίνηση), τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί η συνειδητοποίηση από τους καταναλωτές, τη βιομηχανία και τις αρχές για την ανάγκη ελέγχου της απάτης, της νοθείας και της εγκληματικής αμέλειας στα τρόφιμα (Tahkaraa et al., 2015). Ταυτόχρονα, υπάρχει ανησυχία ότι σε ορισμένες περιπτώσεις η νοθεία στα τρόφιμα μπορεί να είναι πιο επικίνδυνη από τις τυπικές απειλές για την ασφάλεια των τροφίμων (φυσικές, χημικές και βιολογικές). Η νοθεία μπορεί να ενέχει κινδύνους για τη δημόσια υγεία που είναι μη συμβατικοί και συχνά δύσκολο να ανιχνευθούν (Tahkaraa et al., 2015). Η συχνή κατανάλωση νοθευμένων τροφίμων έχει

συνδεθεί με την εμφάνιση συμπτωμάτων όπως πονοκέφαλοι, γαστρεντερικές διαταραχές, μυϊκοί πόνοι και υπνηλία. Στην Ινδία, το βούτυρο και το ghee (διαυγασμένο βούτυρο με καταγωγή από την αρχαία Ινδία) συχνά προστίθεται έλαιο αργεμώνης, το οποίο είναι εξαιρετικά τοξικό. Αυτό το έλαιο μπορεί να προκαλέσει υδρωπικία, μία πάθηση που χαρακτηρίζεται από τη συσσώρευση υγρών σε διάφορα σημεία του σώματος, και μπορεί ακόμη να προκαλέσει παράλυση των άκρων. Η παραποίηση τροφίμων με χρήση τεχνητών χρωμάτων με σκοπό τη βελτίωση της εμφάνισής τους ενδέχεται να εμφανίσει καρκινογόνες ιδιότητες. Επίσης, έχουν καταγραφεί περιπτώσεις εντερικών διαταραχών σε καταναλωτές που καταναλώνουν επανειλημμένα ζάχαρη άχνης και άλλα τρόφιμα που έχουν νοθευτεί με σόδα πλυσίματος (Srivastava, 2015). Η κατανάλωση παραπονημένου γάλακτος και προϊόντων από αυτό, τα οποία περιέχουν νερό, άμυλο, ουρία ή λιπαρές ουσίες, μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο πεπτικό σύστημα. Η κατανάλωση παραπονημένης ζάχαρης άχνης με προσθήκη κιμωλίας μπορεί να οδηγήσει σε λοιμώξεις του στομάχου, ενώ η χρήση πιπεριού που περιέχει τεχνητά χρώματα, όπως Sudan Red ή σκόνη τούβλων έχει συσχετισθεί με τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου στο αίμα και τους πνεύμονες. Πολυάριθμες περιπτώσεις παραποίησης που έχουν συσχετιστεί με την εμφάνιση ασθενειών και διαταραχών στην υγεία των καταναλωτών περιλαμβάνουν την κατανάλωση παραπονημένου βουτύρου που περιέχει μαργαρίνη ή άμυλο (υπεύθυνη για δηλητηριάσεις), την πρόσληψη παραπονημένου μελιού με σιρόπι φρουκτόζης ή ζάχαρη από ζαχαροκάλαμο (που προκαλεί στομαχικές διαταραχές), την κατανάλωση παραπονημένων ανθρακούχων ποτών που περιέχουν φύλλα αλουμινίου (που συνδέονται με την εμφάνιση άσθματος και πνευμονικών διαταραχών), και την κατανάλωση παραπονημένου παγωτού που περιέχει απορρυπαντικές ουσίες, η οποία μπορεί να προκαλέσει δερματικές παθήσεις και προβλήματα στους πνεύμονες και άλλα παρόμοια (Srivastava, 2015). Παραπονημένοι οίνοι στην Ιταλία με μεθανόλη το 1986 είχε αποτέλεσμα των θάνατο 23 ανθρώπων (Tahkaraa et al., 2015). Συμπερασματικά, έχει επιβεβαιωθεί η σύνδεση μεταξύ της κατανάλωσης παραπονημένων φυτικών εδώδιμων ελαίων και της πρόκλησης διαταραχών στην υγεία των καταναλωτών. Συγκεκριμένα, αναφέρεται το Σύνδρομο Τοξικού Ελαίου της Ισπανίας και το Σύνδρομο Ισπανικού Ελαιολάδου, λόγω της παραποίησης μη βρώσιμου κραμβέλαιου που

πωλείται ως εξευγενισμένο βρώσιμο έλαιο ή ακόμα και ως ελαιόλαδο (Azadmard-Damirichi and Torbati, 2015) να αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα. Επιπροσθέτως, η νοθεία του ελαιολάδου με άλλους τύπους ελαίων, όπως εκείνα που προέρχονται από σπόρους, όσπρια ή ξηρούς καρπούς, μπορεί να έχει σοβαρές συνέπειες αν καταναλωθεί από άτομα με τροφικές αλλεργίες (Johnson, 2014). Στην Ισπανία το 1981, παραποιήθηκε βρώσιμο έλαιο με λάδι από οχήματα, και το προκύπτον τοξικό προϊόν προκάλεσε ασθένεια σε περισσότερους από 20.000 ανθρώπους και προκάλεσε τον θάνατο 1663 ατόμων (Tahkaraa et al., 2015).

2.6 Μέθοδοι για τον έλεγχο γνησιότητας του ελαιολάδου που περιλαμβάνονται στα διεθνή πρότυπα

Οι παλαιότερες επίσημες μεθοδολογίες, που δεν χρησιμοποιούνται πλέον, περιλάμβαναν μετρήσεις ορισμένων χημικών και φυσικών παραμέτρων, όπως η τιμή του ιωδίου, ο προσδιορισμός του δείκτη διάθλασης και ειδικές χρωματικές αντιδράσεις, όπως οι εξής: Δοκιμή Carocci-Buzzi, Δείκτης Bellier-Marcille, Δοκιμή ανίχνευσης τσαγιελαίου, Ανίχνευση σπορελαίων με τη δοκιμή Bellier, Δείκτης Vizern-Gullot, Αντίδραση με πυκνό νιτρικό οξύ - Αντίδραση Συνοδινού – Κώνστα (Κυριτσάκης Α. , 2007)

Οι σημερινές μέθοδοι για τον έλεγχο της γνησιότητας του ελαιολάδου στηρίζονται σε δύο σημεία:

- Στην ιδιαίτερη χημική σύσταση του ελαιολάδου.
- Στις αλλαγές που συμβαίνουν σε ορισμένα συστατικά του ελαιολάδου λόγω της επεξεργασίας του (Angerosa, Campestre, & Giasante, 2006)

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται συγκεντρωτικά οι τρόποι με τους οποίους νοθεύεται συνήθως το ελαιόλαδο καθώς και η μέθοδος με την οποία μπορεί να ανιχνευτεί νοθεία.

Πίνακας 2.1: Οι συνηθισμένοι τρόποι νόθευσης του ελαιολάδου και τι προσδιορίζεται ώστε να ανιχνευθεί η εκάστοτε νοθεία. (Κυριτσάκης Α. , 2007)

Προσθήκη άλλων ελαίων	Προσθήκη πυρηνελαίων	Προσθήκη ραφιναρισμένων ελαίων
Προσδιορισμός στερολών	Προσδιορισμός ερυθροδιόλης και ουβαόλης	Προσδιορισμός trans λιπαρών οξέων
Προσδιορισμός κορεσμένων λιπαρών οξέων στην 2-θέση των τριγλυκεριδίων	Προσδιορισμός κηρών	Προσδιορισμός Στιγμασταδιενίου
Προσδιορισμός ΔECN42	Προσδιορισμός αλειφατικών αλκοολών	Απορρόφηση στο Υπεριώδες
Προσδιορισμός λιπαρών οξέων		
Προσδιορισμός trans λιπαρών οξέων		

3. Ανίχνευση νοθείας του ελαιόλαδου

Η οικονομία όλων των χωρών γύρω από τη Μεσόγειο στηρίζεται αδιαμφισβήτητα σε έναν πολύ σημαντικό βαθμό στο εμπόριο ελαιόλαδου (Gomez et al., 2016), ενώ τα τελευταία χρόνια κι άλλες χώρες διαφόρων ηπείρων των οποίων το κλίμα είναι ευνοϊκό, τείνουν να αυξάνουν τις ελαιοκαλλιέργειές τους (Arvanitoyannis & Vlachos, 2007). Οι ευρωπαϊκές χώρες διαθέτουν το ελαιόλαδο ως βασικό έλαιο όχι μόνο στη διατροφή τους αλλά και για κάθε χρήση. Όλο και περισσότερο μάλιστα το ελαιόλαδο γίνεται ακόμη πιο δημοφιλές λόγω των εξαιρετικών οργανοληπτικών χαρακτηριστικών και των ευεργετικών ιδιοτήτων του για την υγεία των καταναλωτών (Gouveia et al., 2017; Francisco et al., 2019).

Όπως έχουμε αναλύσει και στην ενότητα 1 με βάση τις φυσικοχημικές και οργανοληπτικές ιδιότητες του ελαιολάδου αλλά και σύμφωνα με τα πρότυπα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, το ελαιόλαδο στο εμπόριο διακρίνεται σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- α) το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο (extra virgin olive oil - EVOO),
- β) το παρθένο ελαιόλαδο (virgin olive oil - VOO) και
- γ) το ελαιόλαδο λαμπάντε (lampante olive oil - LOO).

Εξειδικευμένες ομάδες οργανοληπτικής αξιολόγησης κατατάσσουν το ελαιόλαδο σε μία από τις παραπάνω κατηγορίες με βάση τη γεύση του (flavor) και το άρωμά του. Ωστόσο, η υποκειμενικότητα των αποτελεσμάτων στην εν λόγω δραστηριότητα είναι σαφώς αυξημένη, όπως επίσης και οι καταρτισμένοι που πραγματοποιούν οργανοληπτικό έλεγχο. Ως εκ τούτου ο συγκεκριμένος τρόπος αξιολόγησης κρίνεται αμφισβητήσιμος (Manzanares et al., 2019). Βέβαια, το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου (International Olive Council) και η Ευρωπαϊκή Κοινότητα (European Community) έχουν μεριμνήσει για τον καθορισμό συγκεκριμένων παραγόντων βάσει των οποίων ένα ελαιόλαδο κατατάσσεται σε μία από τις προαναφερθείσες κατηγορίες. Οι παράγοντες αυτοί αφορούν φυσικοχημικές παραμέτρους όπως η συγκέντρωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων στο έλαιο, η τιμή του υπεροξειδίου και οι συντελεστές

εξάλειψης συγκεκριμένης υπερϊώδους ακτινοβολίας (K232 και K270) (Manzanares et al., 2019).

Σαφώς οι περιπτώσεις νοθείας και οι επισημάνσεις φιαλών ελαιολάδου με εσφαλμένη ετικέτα αυξάνονται σημαντικά και αναλογικά με την αύξηση της τιμής και της ζήτησης του ελαιολάδου, ανά εποχή (Gomez et al., 2016; Manzanares et al., 2019). Τονίζεται, ωστόσο, πως δεν πρέπει να λαμβάνεται αφήφιστα, εκτός από την υγεία και την ασφάλεια του καταναλωτικού κοινού, και η εμπιστοσύνη του απέναντι στην αγορά ελαιολάδου, γεγονός που προκαλεί σοβαρές ανησυχίες στις σχετιζόμενες εταιρείες κι όχι μόνο, αφού συνήθως το αντίκτυπο μετά από την δημοσιότητα μιας νοθείας που ελέγχθηκε παρουσιάζεται τόσο στην ‘εικόνα’ της εν λόγω εταιρείας όσο και στα ποσοστά πωλήσεών της.

Επομένως, προκειμένου να αποφευχθούν όλα τα παραπάνω κρίνεται αναγκαίο να αναπτυχθούν νέες αναλυτικές μέθοδοι: σύγχρονες, ταχύτατες, μη επεμβατικές που θα παρέχουν αξιόπιστα αποτελέσματα σχετικά με την ανίχνευση και την ποσοτικοποίηση της νοθείας και την εξακρίβωση της αυθεντικότητας του ελαιόλαδου, ενώ συγχρόνως δεν θα έχουν μεγάλο κόστος. Με σκοπό την ανίχνευση της νοθείας χρησιμοποιούνται αναλυτικές μέθοδοι οι οποίες στηρίζονται στην ταυτοποίηση ή/και στην ποσοτικοποίηση ενός ή περισσότερων, κύριων ή δευτερευόντων συστατικών του ελαιολάδου (Azadmard-Damirchi & Torbati, 2015). Για edώδιμα έλαια προκειμένου να επιτευχθεί η ανίχνευση πιθανής νοθείας χρησιμοποιούνται η αέρια χρωματογραφία (GC) και η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (ή πίεσης) (HPLC) οι οποίες είναι οι ακριβέστερες, εγκεκριμένες αναλυτικές μέθοδοι. Για ακόμη πιο έγκυρα αποτελέσματα οι παραπάνω χρωματογραφικές μέθοδοι όταν χρησιμοποιούνται συνδυαστικά με φασματοσκοπικές μεθόδους όπως η φασματοσκοπία μάζας (π.χ. GC-MS) (Shi et al., 2019). Η συνεχής βελτίωση των αναλυτικών μεθόδων κρίνεται αναγκαία μιας και το ελαιόλαδο είναι ένα προϊόν με ιδιαίτερα πολύπλοκη χημική σύσταση. Ευχής έργο θα ήταν επίσης και η ανάπτυξη νέων αναλυτικών μεθόδων που σχετίζονται με το ελαιόλαδο που θα πρόσφεραν πιο ακριβή, έγκυρα αποτελέσματα αλλά και σε μικρό χρονικό διάστημα.

Τέτοιες αναλυτικές μέθοδοι είναι:

- Φασματοσκοπία μάζας με τη χρήση νέων ιοντίζουσων πηγών
- Η απευθείας ανάλυση σε πραγματικό χρόνο (Vaclavik et al., 2009)
- Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR spectroscopy) (Jafari et al., 2009)
- Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) (Lerma-Garcia et al., 2010 & Meenu et al., 2019)
- Φασματοσκοπία Raman (Heise et al., 2005)
- Αναλυτικές τεχνικές φθορισμού (Meenu et al., 2019)
- Θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης (Chiavaro et al., 2009).

Εν κατακλείδι, τα τελευταία χρόνια εξετάζεται η ανάπτυξη οργάνων – αισθητήρων όπως η ηλεκτρονική «μύτη» ή η ψηφιακή απεικόνιση (digitalimaging) με στόχο τη μέγιστη δυνατή μείωση του χρόνου ανάλυσης αλλά και την υποκειμενικότητας (Meenu et al., 2019) καθώς επίσης ελέγχεται και η πιθανή συνεισφορά της τεχνητής νοημοσύνης AI.

3.1 Χρωματογραφικές Μέθοδοι

Η αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography - GC) και η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography – HPLC) είναι οι κύριες χρωματογραφικές μέθοδοι κι αποτελούν τη βάση για μια έγκυρη ανάλυση και την πρώτη σκέψη για ανίχνευση μιας νοθείας ελαιολάδου-κι όχι μόνο. Οι εν λόγω τεχνικές όχι μόνο διακρίνονται για την πολύ υψηλή ακρίβεια που παρέχουν αλλά ταυτόχρονα παρουσιάζουν χαμηλά όρια ανίχνευσης για τους συγκεκριμένους δείκτες των οποίων η ποσοτικοποίηση θα συμβάλει στον έλεγχο της νοθείας του ελαιολάδου. Πιο συγκεκριμένα, η αέρια χρωματογραφία συμβάλλει στον προσδιορισμό συγκεκριμένων ενώσεων-δεικτών όπως τα τριγλυκερίδια, οι τοκοφερόλες, οι τοκοτριενόλες, το πολικό κλάσμα, οι φαινολικές ενώσεις και οι πυροφωφυτίνες. Αντίθετα, η HPLC χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον προσδιορισμό άλλων ενώσεων-δεικτών όπως οι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων (FAMES), των στερολών (π.χ. καμπεστερόλη και

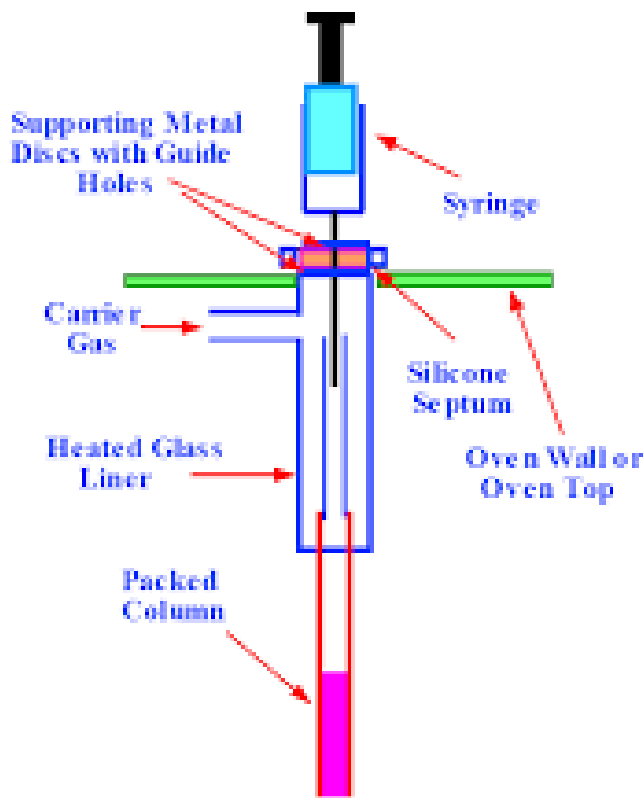
στιγμαστερόλη), της τριακυλογλυκερόλης, του στιγμασταδιένιου και διαφόρων πτητικών ενώσεων (Meenu et al., 2019).

3.1.1 Αέρια Χρωματογραφία (Gas Chromatography)

Σε ένα τρόφιμο-δείγμα πραγματοποιείται ανάλυση στις υπό μελέτη ενώσεις του, που ενδιαφέρουν τον αναλυτή. Για το λόγο αυτό, ειδικά στα τρόφιμα, γίνεται χρήση της αέριας χρωματογραφίας με σκοπό τον προσδιορισμό της ταυτότητας (ποιοτική ανάλυση) και της ποσότητας (ποσοτική ανάλυση) των ενώσεων που ερευνώνται. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για ανάλυση στερεών, υγρών αλλά και αερίων δειγμάτων (Boshagh & Rostami, 2020). Αυτό που ουσιαστικά επιτυγχάνεται μέσω της οργανολογίας της αέριας χρωματογραφίας είναι ο διαχωρισμός των συστατικών ενός δείγματος-τροφίμου μεταξύ δύο φάσεων, της κινητής και της στατικής φάσης. Η κινητή φάση αποτελείται από ένα αδρανές αέριο (φέρων αέριο) το οποίο καθώς διανύει μέσα στα σωληνάκια μια πορεία παρασύρει και μεταφέρει τα μόρια του δείγματος σε μία θερμαινόμενη στήλη. Βέβαια, η κινητή φάση για να θεωρείται κατάλληλη και να διευκολύνει την μέθοδο της χρωματογραφίας θα πρέπει να διαθέτει ορισμένα χαρακτηριστικά. Πιο συγκεκριμένα, ένα αέριο για να θεωρηθεί ιδανικό και κατάλληλο ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κινητή φάση στην αέρια χρωματογραφία θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από χαμηλό ιξώδες και να είναι αδρανές ως προς τα μόρια των ενώσεων των οποίων εξετάζεται ο διαχωρισμός, προκειμένου να αποφεύγονται αντιδράσεις μεταξύ κινητής φάσης και δείγματος, ώστε να αποφευχθούν τυχόν αλλοιώσεις στα αποτελέσματα. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα αδρανή αέρια στην GC είναι το ήλιο, το άζωτο, το αργό και το υδρογόνο. Ο αναλυτής επιλέγει ποιο είναι κατάλληλο με βάση το είδος του ανιχνευτή. Το ήλιο είναι ενδεχομένως το πιο δημοφιλές αδρανές αέριο εφόσον παρουσιάζει συμβατότητα με πολλούς ανιχνευτές, είναι πιο ασφαλές από το υδρογόνο ενώ ταυτόχρονα είναι το ίδιο αποτελεσματικό. Επομένως, επιλέγεται όλο και πιο συχνά ως κινητή φάση.

Ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID – Flame Ionization Detector) και ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας αποτελούν κατηγορίες ανιχνευτών που εξασφαλίζουν σύντομο χρόνο ανάλυσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με άλλους ανιχνευτές,

όταν χρησιμοποιείται ως κινητή φάση φέρον αέριο το ήλιο ή το υδρογόνο, εξαιτίας του χαμηλού μοριακού βάρους και της αυξημένης ροής τους (Chemistry Libre Texts, 2020). Σχετικά με τη στατική φάση, αυτή μπορεί να αποτελείται από ένα στερεό υλικό στο οποίο οι αναλυόμενες ουσίες συγκρατούνται μέσω φυσικής προσρόφησης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η χρωματογραφική τεχνική να αναφέρεται ως χρωματογραφία αερίου-στερεού. Η χρωματογραφική μέθοδος χαρακτηρίζεται ως χρωματογραφία αερίου-υγρού εφόσον η στατική φάση που θα επιλεγεί είναι υγρό το οποίο τοποθετείται πάνω σε ένα αδρανές υλικό και επομένως βασίζεται στην κατανομή του αναλύτη μεταξύ της αέριας κινητής και της υγρής στατικής φάσης (Chemistry Libre Texts, 2020). Προκειμένου να αναλυθεί ένα δείγμα από τρόφιμο σε αέριο χρωματογράφο θα πρέπει το δείγμα να βρίσκεται σε υγρή μορφή, άρα θα πρέπει να έχει αραιωθεί και του έχουμε δώσει με την αντίστοιχη διαδικασία την κατάλληλη μορφή που μπορεί να επεξεργαστεί ο χρωματογράφος. Το κατάλληλα επεξεργασμένο δείγμα, που είναι πλέον έτοιμο, εισέρχεται μέσω εμβόλου σε μικροσύριγγα και αποχύνεται μέσα στη στήλη. Η έγχυση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε χειροκίνητα είτε με τη βοήθεια αυτόματου δειγματολήπτη σε πιο νέους χρωματογράφους. Τελικώς, το δείγμα εισέρχεται στον προθερμασμένο θάλαμο έγχυσης. Λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας του θαλάμου το δείγμα όπου εξατμίζεται μερικώς ή πλήρως ανάλογα με το σημείο βρασμού του εκάστοτε δείγματος. Έπειτα, το εξατμισμένο δείγμα παρασύρεται από την κινητή φάση, δηλαδή το φέρον αέριο και εισαγάγεται στην τριχοειδή στήλη μέσα στο θάλαμο θέρμανσης. Επειδή είναι επιτακτικό το δείγμα να επέλθει μέσα από την τριχοειδή στήλη χωρίς να αφήνονται «υπολείμματα», η θερμοκρασία του θαλάμου θέρμανσης είναι αρκετά υψηλή ώστε να εξασφαλιστεί η πλήρης εξάτμιση του δείγματος και να επιτευχθεί ο παραπάνω σκοπός. Πριν το δείγμα περάσει στον ανιχνευτή πρόκειται να διαχωριστεί μέσα στην κατάλληλη τριχοειδή στήλη. Κατόπιν, ο ανιχνευτής θα δημιουργήσει ξεχωριστό ηλεκτρικό σήμα για κάθε ανιχνευόμενη ουσία. Αυτό το σήμα θα μεταφερθεί στο καταγραφικό μηχάνημα, το οποίο θα επιτρέψει την ανάγνωση του χρωματογραφήματος και, κατά συνέπεια, την εξαγωγή συμπερασμάτων (Λέκας και Βλάχου, 2012).



Σχήμα 3.1: Αέριος χρωματογράφος: βασικά μέρη του (class uor)

Τελικά, λαμβάνουμε σχήματα, τις λεγόμενες «κορυφές χρωματογραφήματος», από τις οποίες συνάγουμε σημαντικές πληροφορίες. Υπολογίζοντας το εμβαδό των κορυφών του χρωματογραφήματος οδηγούμαστε στην ποσοτική ανάλυση των προσδιοριζόμενων ουσιών (Λέκας & Βλάχου, 2012). Η αέρια χρωματογραφία αποτελεί αναλυτική τεχνική που προσφέρει ακριβή αποτελέσματα και διαθέτει χαμηλό όριο ανίχνευσης (Limit of Detection) για πολλά διαφορετικά συστατικά. Η αέρια χρωματογραφία είναι ιδανική για δείγματα των οποίων τα συστατικά που θέλουμε να προσδιορίσουμε είναι πτητικές οργανικές ενώσεις, λόγω της μεγάλης ευαισθησίας της μεθόδου, ακόμα και σε συγκεντρώσεις της τάξης των partsperbillion (ppt) ή ακόμη και partspertrillion (ppt). Όπως είναι προφανές δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα δείγματος, ενώ ταυτόχρονα η εν λόγω μέθοδος είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στον διαχωρισμό των ουσιών που εξετάζονται από τα πολύπλοκα μίγματα τους. Τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες βελτίωσης και εκσυγχρονισμού της μεθόδου με θετικά αποτελέσματα. Ως εκ τούτου έχει μειωθεί σημαντικά ο χρόνος έκλουσης και ανάλυσης

καθώς και του κόστους της διαδικασίας (Μπακέας, 2008). Ωστόσο, οι προδιαγραφές της στήλης περιορίζει σημαντικά την ευρεία χρήση της μεθόδου. Ειδικότερα, η στήλη χρησιμοποιείται βάσει ορισμένων πρωτοκόλλων για την διατήρηση της εύρυθμης λειτουργίας της. Συχνά οι οδηγίες αυτές δεν συγκλίνουν με τις απαιτήσεις μιας ανάλυσης, όπως για παράδειγμα σε δείγματα των οποίων οι ενώσεις που πρόκειται να προσδιοριστούν είναι πτητικές και απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες (μεγαλύτερες των 380°C). Επιπλέον, σε ορισμένες λειτουργίες του χρωματογράφου στις οποίες αυξάνεται σημαντικά η θερμοκρασία, αυξάνεται και η ατμοσφαιρική πίεση του αναλυτή. Κατά συνέπεια η αέρια χρωματογραφία εφαρμόζεται κυρίως σε θερμικά σταθερές ενώσεις και σε ενώσεις των οποίων σημείο βρασμού που δεν υπερβαίνει τους 500°C. Τέλος, επισημαίνεται πως αφενός το δείγμα χρειάζεται συνήθως κατεργασία πριν να είναι έτοιμο προς ανάλυση, αφετέρου καθίσταται επιτακτικό τα συστατικά των δειγμάτων που πρόκειται να επεξεργαστούν και κατ'επέκταση, ύστερα, να αναλυθούν, να μην αντιδρούν με τα υλικά της επιλεγμένης στήλης (Chemistry Libre Texts, 2020).

3.1.1.1 Ανίχνευση νοθειών ελαιολάδου με αέρια χρωματογραφία

Όταν κάποιος συλλογιέται για οποιαδήποτε παραποίηση ελαιολάδων αυτόματα του έρχεται στο νου η αέρια χρωματογραφία, αφού αδιαπραγμάτευτα αποτελεί μία από τις βασικότερες αναλυτικές μεθόδους για τον προσδιορισμό της νοθείας των ελαιολάδων. Το προφίλ των trans λιπαρών οξέων χρησιμοποιήθηκαν ως δείκτης ανίχνευσης της νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με άλλα εδώδιμα φυτικά έλαια (Jabeuret al., 2016). Σημειώνεται πως στην ίδια έρευνα των Jabeur et al, (2016) παρουσιάζεται η αέρια χρωματογραφία (GC) να συνεισφέρει σημαντικά στην ανίχνευση της νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου. Στη συμβολή αυτή βοηθούν έλαια που υπάρχουν πιθανώς στο δείγμα -όπως το πυρηνέλαιο, σογιέλαιο, ηλιέλαιο, αραβοσιτέλαιο και φοινικέλαιο- ως δείκτες για τον έλεγχο της νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου. Οι σημαντικότεροι δείκτες που καταδεικνύουν νοθεία με άλλα φυτικά έλαια είναι αφενός η χημική σύσταση του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου και αφετέρου το προφίλ των λιπαρών οξέων του. Ως δείκτες χρησιμοποιούνται συγκεκριμένα λιπαρά οξέα, προκειμένου να είναι γνώριμες οι ενώσεις που πρόκειται προσδιοριστούν. Υποψίες αναδύονται για νοθεία με έλαιο φυσιτικού εφόσον τα

ποσοστα σε εικοσανοϊκό, δοκοσανοϊκό και τετρακοσανοϊκό οξύ είναι υψηλότερα από τα αναμενόμενα. Ταυτοποιείται νοθεία με έλαιο ελαιοκράμβης όταν εμφανίζονται υψηλότερα από τα αναμενόμενα επίπεδα λινολενικού, 11-εικοσενοϊκού, ερουκικού και νευρονικού οξέος.

Συνήθως τα τελικά αποτελέσματα καθορίζονται σε σημαντικό βαθμό από το είδος (τύπος) του ανιχνευτή που χρησιμοποιείται κατά την χρωματογραφική ανάλυση. Σε μια άλλη έρευνα για την ανίχνευση νοθείας ελαιολάδου των Srigley et al, (2016) χρησιμοποιήθηκε κατά την αέρια χρωματογραφία ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID). Σε αυτήν την έρευνα χρησιμοποιήθηκαν 88 δείγματα συνολικά, τα οποία θεωρούνταν εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο. Ύστερα από ενδελεχή εξέτασή τους παρατηρήθηκε πως ενώ η παραπάνω μέθοδος ήταν συμβατή για να προσδιορίσει νοθείες με έλαιο ελαιοκράμβης, έλαιο φιστικιού, αραβοσιτέλαιο, ηλιέλαιο, σογιέλαιο και φοινικέλαιο σε ποσοστό μεγαλύτερο ή ίσο του 10%, δυστυχώς δεν προτείνεται για την ανίχνευση παραπονήσεων με έλαιο φουντουκιού. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της παρόμοιας χημικής σύστασης του ελαίου φουντουκιού με το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο. Επιπροσθέτως, το έλαιο φουντουκιού έχει υψηλή περιεκτικότητα σε ελαϊκό και λινελαϊκό οξύ, τα οποία είναι από τα κυριότερα ελαιικά οξέα του ελαιολάδου, ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει παρόμοια περιεκτικότητα σε τριακυλογλυκερόλη και σε ολική στερόλη με το ελαιόλαδο. Επομένως είναι καθολικά προφανές πως το φουντουκέλαιο χρησιμοποιείται πολύ συχνά σε πολυάριθμες περιπτώσεις νοθείας στα ελαιόλαδα λόγω των σημαντικών ομοιοτήτων των δύο ελαίων όσον αφορά το προφίλ των λιπαρών οξέων τους.

Παρά την αυξημένη ομοιότητα του ελαιολάδου και του ελαίου φουντουκιού όσον αφορά τα λιπαρά τους οξέα, αυτό δεν σημαίνει ότι δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε μια πιθανή νοθεία με άλλον τρόπο. Προκειμένου λοιπόν να προσδιοριστεί η νοθεία με έλαιο φουντουκιού κατευθύνονται οι ερευνητές τόσο προς τον προσδιορισμό της αρωματικής ένωσης ‘φιλμπερτόνη’ (filbertone) η οποία είναι υπεύθυνη για τη γεύση των φουντουκιών και στα οποία είναι παρούσα σε υψηλές συγκεντρώσεις όσο και προς την ανάλυση του κλάσματος των λιπιδίων τους (Abbas & Baeten, 2016).

Οι Cercaci et al, (2003) ερεύνησαν 11 διαφορετικά δείγματα ελαιολάδων προερχόμενα από τη Μεσόγειο και χρησιμοποίησαν ως μέθοδο ανάλυσής τους την αέρια χρωματογραφία με σκοπό την ανίχνευση της νοθείας του ελαιολάδου με έλαιο φουντουκιού. Η ειδοποιός διαφορά μεταξύ του ελαιολάδου και του φουντουκέλαιου είναι οι ελεύθερες και οι εστεροποιημένες στερόλες, επομένως οι ερευνητές επέλεξαν ως ουσίες-δείκτες το στερολικό κλάσμα του ελαιολάδου. Τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά κι έδειξαν επιτυχή ανίχνευση της νοθείας από την εν λόγω μέθοδο εφόσον το έλαιο του φουντουκιού βρισκόταν σε ποσοστό μεγαλύτερο του 10% στο τελικό μίγμα. Συχνά στην αέρια χρωματογραφία όταν πρόκειται για ανίχνευση νοθείας ελαιολάδων χρησιμοποιούνται ως ουσίες-δείκτες χημικές ενώσεις όπως η καμπεστερόλη και η στιγμαστερόλη που ανήκουν στην οικογένεια των στερολών.

Τα παραπάνω βρήκαν εφαρμογή το 2010 από την έρευνα των Al-Ismail et al, οι οποίοι χρησιμοποίησαν την καμπεστερόλη και την στιγμαστερόλη για την ανίχνευση της νοθείας του ελαιολάδου με αραβοσιτέλαιο, σογιέλαιο, ηλιέλαιο και βαμβακέλαιο σε συγκεντρώσεις 5, 10 και 20% στο συνολικό δείγμα. Τα αποτελέσματα ήταν σίγουρα ελπιδοφόρα, αφού ακόμη και σε δείγματα με πολύ χαμηλή συγκέντρωση νοθείας, υπήρχε η δυνατότητα ανίχνευσής του.

Αργότερα, το 2014, οι Jabeuret et al, ερευνήθηκε η νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου με αραβοσιτέλαιο αξιοποιώντας την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Αξίζει, φυσικά, να επισημανθεί πως σε δείγμα που αναλύθηκε, το ποσοστό του αραβοσιτελαίου που υπήρχε μέσα στο ελαιόλαδο ήταν μόλις 1% και ανιχνεύθηκε! Ως ουσία-δείκτης είχε επιλεγεί η στιγμαστεινόλη για τον προσδιορισμό της νοθείας. Η ίδια ανάλυση πραγματοποιήθηκε και με ουσία-δείκτη την καμπεστερόλη. Σε αυτήν την περίπτωση παρατηρήθηκε πως ήταν αυξημένο το όριο ανίχνευσης της μεθόδου καθώς έπρεπε η περιεκτικότητα του αραβοσιτελαίου στο συνολικό δείγμα να είναι πάνω από 4% προκειμένου να εντοπιστεί η νοθεία.

Το πρώτο έτος του 21^{ου} αιώνα (2000), οι Webster et al, ερεύνησαν δείγματα παρθένου και εξευγενισμένου ελαιολάδου εξετάζοντας τη σύνθεση των n-αλκανίων τους. Στόχος τους ήταν να επιβεβαιώσουν την πιθανώς μοναδική σύσταση κάθε ελαίου κι επομένως να εξετάσουν εάν θα μπορούσε το σύνολο των υδρογονανθράκων να χρησιμοποιηθεί

για την ανίχνευση της νοθείας του ελαιόλαδου. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποίησαν τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας. Τελικά, επιβεβαιώθηκε πως το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο διαθέτει αλκάνια τα οποία αποτελούνται από υδρογοναναθρακικές αλυσίδες των 23-33 ατόμων άνθρακα.

3.1.2 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (HPLC)

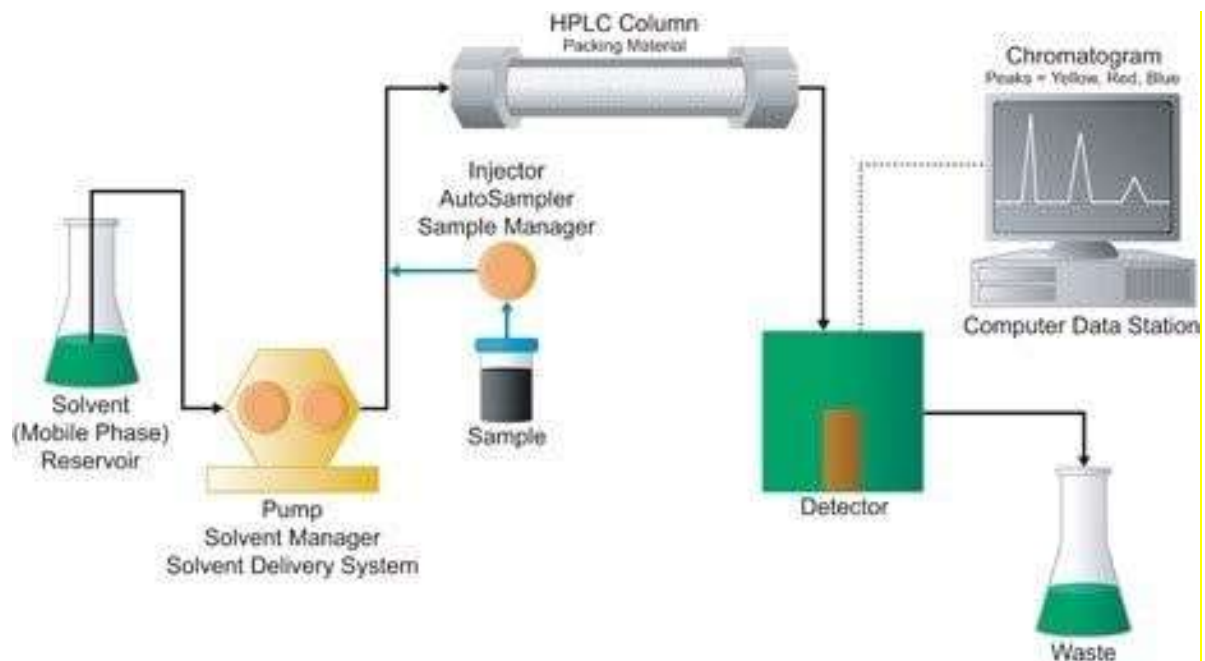
Η μέθοδος της χρωματογραφίας στήλης έχει πλέον με την πάροδο των ετών εξελιχθεί σημαντικά και πλέον ‘ακούει’ στο όνομα «Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης ή Πίεσης (HPLC)». Τη σημερινή εποχή η HPLC αποτελεί την πιο συχνά χρησιμοποιούμενη χρωματογραφική μέθοδο ανάλυσης. Βρίσκει πολυάριθμες εφαρμογές σε ένα ευρύτατο φάσμα αναλύσεων, αλλά ειδικά όταν πρόκειται για τον προσδιορισμό και την ποσοτική ανάλυση περίπλοκων μειγμάτων (Sabourian et al., 2020). Στην εν λόγω χρωματογραφία, η υγρή κινητή φάση διαβιβάζεται διαμέσου της στατικής φάσης με τη βοήθεια αδρανών διαλυτών, όπως οργανικοί διαλύτες, νερό ή ρυθμιστικά διαλύματα. Η στατική φάση αποτελείται από σωματίδια πολύ μικρής διαμέτρου, που λόγω της μεγάλης αντίστασής τους, επιτυγχάνουν υψηλή διαχωριστική απόδοση. Τα υλικά της στατικής φάσης μπορεί να είναι πυριτική πηκτή ή πολυμερείς ενώσεις. Για να επιτευχθεί η μεταφορά της υγρής κινητής φάσης, εφαρμόζεται ελεγχόμενη πίεση, η οποία μπορεί να φτάσει έως και τις 400 ατμόσφαιρες (Chem Libre Texts, 2020).

Οι χρωματογραφικοί διαχωρισμοί που επιτυγχάνονται με την μέθοδο της Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (HPLC) εξαρτώνται από το είδος της στατικής φάσης που χρησιμοποιείται κι επηρεάζεται από τις αρχές της προσρόφησης και κατανομής, της ανταλλαγής ιόντων ή της μοριακής διήθησης. Τα κύρια όργανα και τα βασικά εξαρτήματα ενός συστήματος HPLC συν-λειτουργούν αρμονικά μέσω κατάλληλων συνδέσεων, συγκροτώντας ένα ενιαίο σύνολο. Τα υπομέρη αυτά είναι: α) οι υάλινες φιάλες (δεξαμενές) για τους διαλύτες της κινητής φάσης, β) ο θάλαμος ή εγχυτήρας για την εισαγωγή του δείγματος, γ) η στήλη ανάλυσης για τη διαχωριστική διαδικασία του δείγματος, δ) οι αντλίες πίεσης που ρυθμίζουν τη ροή των διαλυτών, μαζί με την πολυ-βαλβίδα που επιτρέπει την ανάμειξη και τον προγραμματισμό της

ροής και τα ηλεκτρονικά εξαρτήματα που ελέγχουν τη λειτουργία τους, ε) ο ανιχνευτή ή οι ανιχνευτές που ανιχνεύουν και καταγράφουν τα διαχωρισμένα συστατικά του δείγματος, στ) ο ολοκληρωτής (integrator) ή ο υπολογιστής που επεξεργάζεται τα δεδομένα των αναλύσεων και ζ) ο καταγραφέας που καταγράφει/σχηματίζει το χρωματογράφημα.

Τα κύρια όργανα που συνιστούν το υγροχρωματογράφο (LC) είναι ο θάλαμος εισαγωγής του δείγματος, η στήλη ανάλυσης και οι αντλίες πίεσης για τη ροή των διαλυτών και στη συνέχεια ακολουθούν ο υπολογιστής και ο καταγραφέας, οι οποίοι συνθέτουν μαζί το σύστημα πληροφοριών (Data Systems) (Βασιλειάδου, 2012).

Το πρώτο βήμα της HPLC είναι η έγχυση του δείγματος δηλαδή η εισαγωγή του υπό μορφή διαλύματος δείγμα, με μικροσύριγγα, στον ειδικό μεταλλικό θάλαμο (εγχυτής). Ωστόσο, το διάλυμα-δείγμα μπορεί να παραμείνει στο θάλαμο αναμονής του εγχυτή και να μην οδηγηθεί απευθείας στη στήλη. Εν συνεχεία, κι πόσον όλα καθίστανται έτοιμα ο αναλυτής απελευθερώνει τους διαλύτες εντός του θαλάμου αναμονής κι έτσι παραλαμβάνεται το δείγμα κι οδηγείται προς τη στήλη. Σημειώνεται βέβαια πως ο χρωματογραφικός διαχωρισμός ξεκινά ήδη με την εισαγωγή του δείγματος στη στήλη. Έπειτα από την εισαγωγή του δείγματος στην κορυφή της στήλης, η κινητή φάση με τη βοήθεια των διαλυτών μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος. Τα εν λόγω συστατικά του δείγματος κινούνται με διαφορετική ταχύτητα έκλουσης το καθένα για πολλαπλούς λόγους και τελικώς εξέρχονται σταδιακά από τη στήλη και οδεύουν προς τον ανιχνευτή. Με την έναρξη της αλληλεπίδρασης της κινητής και της στατικής φάσης ξεκινά και ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος. Ο διαχωρισμός στηρίζεται σε πολλαπλές αιτίες με κυριότερες τις διαφορετικές φυσικές ιδιότητες των συστατικών. Πιο συγκεκριμένα, ο διαχωρισμός βασίζεται στο σημείο ζέσεως, την πολικότητα, το ηλεκτρικό φορτίο, το μέγεθος μορίων κλπ., που διαφοροποιούν την φυσικοχημική συγγένεια κάθε συστατικού ως προς τις δύο φάσεις (Κοντογιάννης, 2016).



Σχήμα 3.2: Απεικόνιση της οργανολογίας της Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης ή Απόδοσης (HPLC) (πηγή: uor)

Επομένως, είναι καθολικά αποδεκτό πως η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης ή Πίεσης (HPLC) είναι μία αναλυτική μέθοδος χρωματογραφίας με πολλαπλά πλεονεκτήματα. Αρχικά, διευκολύνει σημαντικά τον άνθρωπο διότι είναι μια αρκετά αυτοματοποιημένη μέθοδος. Εν συνεχεία, τονίζεται πως η παροχή ακριβών αποτελεσμάτων και η εμφάνιση μεγάλης ευαισθησίας ακόμη και σε πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης είναι υψίστης σημασίας. Επιπλέον, είναι αφενός μια ταχύτατη μέθοδος κι αφετέρου έχει τη δυνατότητα να επεξεργάζεται ταυτόχρονα παραπάνω από ένα δείγμα. Τελευταίο αλλά όχι λιγότερο σημαντικό, διαθέτει ένα πολύ βασικό πλεονέκτημα: η χρήση πολύ μικρότερων σωματιδίων στο υλικό της στήλης επιτρέπει τη δημιουργία μεγαλύτερης επιφάνειας επαφής κι αλληλεπίδρασης μεταξύ της στατικής φάσης και των μορίων των συστατικών του δείγματος που διέρχονται, γεγονός που οδηγεί σε καλύτερο και πιο αποτελεσματικό διαχωρισμό των συστατικών μέσα στο μείγμα (Chem Libre Texts, 2020).

3.1.2.1. Ανίχνευση νοθειών ελαιόλαδου με HPLC

Δεδομένων κι όλων των παραπάνω πλεονεκτημάτων της αναλυτικής χρωματογραφικής μεθόδου HPLC αξίζει να αναφερθούν ορισμένα βιβλιογραφικά παραδείγματα εφαρμογής της μεθόδου στην ανίχνευση νοθείας εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου. Το 2004, λοιπόν, οι Zabaras & Gordon είχαν ως στόχο να ελέγξουν τα όρια ανίχνευσης της νοθείας που προσφέρει η μέθοδος της HPLC σε δείγματα εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου τα οποία είχαν αναμιχθεί με έλαιο φουντουκιού. Οι ερευνητές εστίασαν στα πολικά συστατικά των ελαίων κι έτσι τα χρησιμοποίησαν ως ουσίες-δείκτες. Αναλυτικότερα, χρησιμοποίησαν την τεχνική της αντίστροφης φάσης στην υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης, όπου η πολικότητα της κινητής φάσης είναι μεγαλύτερη από αυτή της στατικής φάσης, σε συνδυασμό με ανιχνευτή φασματοφωτομετρίας υπεριώδους-ορατού φάσματος (UV-Vis). Τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά και κατέστησαν τη μέθοδο ως κατάλληλη για την ανίχνευση παραποιημένου εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου ακόμη και αν η πιθανή νοθεία με φουντουκέλαιο αγγίζει μόλις το 5% του συνολικού δείγματος. Παράλληλα, επισημαίνεται πως η ακρίβεια της μεθόδου είναι σημαντικά υψηλή.

Ωστόσο, παλιότερα, οι Salivaras & Mc Curdy, το 1992, χρησιμοποίησαν την ίδια μέθοδο για να εξετάσουν πιθανή νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με έλαιο ελαιοκράμβης και τα αποτελέσματα δεν ήταν τόσο ικανοποιητικά, αφού τα όρια ανίχνευσης δεν σημειώθηκε να είναι τόσο χαμηλά όπως παραπάνω. Αντιθέτως, προκειμένου να ανιχνευθεί νοθεία έπρεπε το έλαιο ελαιοκράμβης να υπερβαίνει το 7.5% στο συνολικό δείγμα. Πιθανολογήθηκε πως αυτό συμβαίνει διότι είναι σημαντική η ομοιότητα που παρατηρείται στη σύνθεση των λιπαρών οξέων των δύο εξεταζόμενων ελαίων.

Η νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου με ηλιέλαιο είναι επίσης πολύ διαδεδομένη κι εξετάστηκε το 2015, από τους Bakre et al., οι οποίοι χρησιμοποίησαν τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης ανεστραμμένης φάσης. Ειδικότερα, οι ερευνητές εξέτασαν δείγματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις ηλιελαίου και πιο συγκεκριμένα ανέλυσαν μίγματα με τελική συγκέντρωση ηλιέλαιου σε ελαιόλαδο 5, 10, 15 και 20%, ενώ ως ουσία-δείκτης επέλεξαν την α-τοκοφερόλη. Τα αποτελέσματα έδειξαν μια γραμμική αύξηση της α-τοκοφερόλης σε 67 δείγματα που

περιείχαν πρόσθετα, δηλαδή ηλιέλαιο. Ενώ, σημειώθηκε πως αυτή η μέθοδος είναι ικανή να ανιχνεύσει την ανάμιξη εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με ηλιέλαιο, ακόμα και όταν το ηλιέλαιο αποτελεί μόλις το 5% του συνολικού μείγματος ελαίων.

Οι Jabeur et al., 2014, θέλοντας να εξετάσουν την πιθανή νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με γενικότερα άλλα φυτικά εδάσματα έλαια χρησιμοποίησαν την HPLC ως αναλυτική μέθοδο για την ανίχνευσή της. Το λινολενικό οξύ θεωρήθηκε ως το ιδανικότερο λιπαρό οξύ για να επιλεγεί ως ουσία-δείκτης. Τα αποτελέσματα έδωσαν σημαντικές πληροφορίες για διάφορα έλαια. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρεται πως νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με σογιέλαιο μπορούσε να ανιχνευθεί όταν αυτό περιεχόταν στο συνολικό μείγμα σε ποσοστό μεγαλύτερο του 5%. Ακόμη, με την ίδια μέθοδο, την HPLC, αλλά χρησιμοποιώντας ως ουσίες-δείκτες το προφίλ των trans λιπαρών οξέων που περιεχόταν στα έλαια κατάφεραν να ανιχνεύουν νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με σογιέλαιο, αραβοσιτέλαιο και ηλιέλαιο όταν η συγκέντρωσή τους στο τελικό δείγμα ανερχόταν σε 3, 2 και 4%, αντίστοιχα.

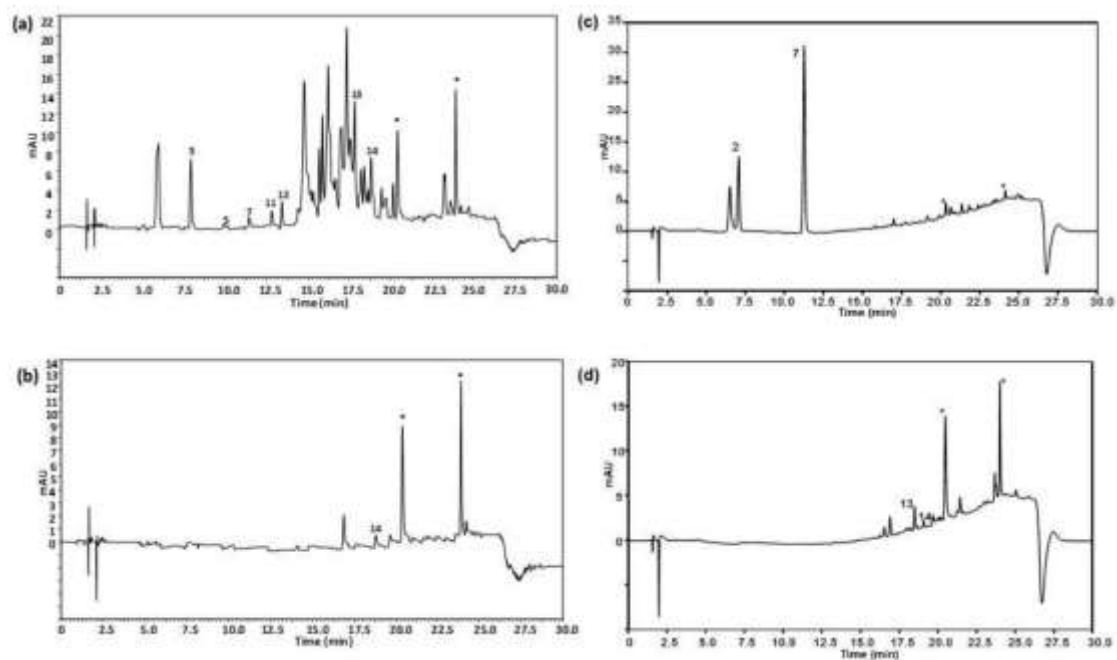
Το 2004, στην μελέτη των Christopoulou et al., ερευνήθηκε η νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με άλλα φυτικά εδάσματα έλαια με τη μέθοδο της HPLC και χρησιμοποίησαν ως ουσίες-δείκτες τις τριακυλογλυκερόλες. Σε αυτή την έρευνα διαπιστώθηκε πως ο συνδυασμός της μεθόδου HPLC και των τριακυλογλυκερολών ήταν ιδανική για την ανίχνευση της νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με έλαια όπως το σογιέλαιο, έλαιο καρυδιού, έλαιο ελαιοκράμβης, πυρηνέλαιο, έλαιο φιστικιού και σιναπέλαιο όταν η συνολική συγκέντρωσή τους στο τελικό μίγμα ήταν πάνω από 5%. Σημειώνεται βέβαια πως η ανίχνευση νοθείας με αμυγδαλέλαιο και φουντουκέλαιο δεν επετεύχθη σε τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις.

Λίγα χρόνια αργότερα, το 2010, οι τριακυλογλυκερόλες χρησιμοποιήθηκαν ως ουσίες-δείκτες και από τους Fasciotti & Pereira Netto για την ανίχνευση της νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με σογιέλαιο. Οι εν λόγω ερευνητές εστίασαν στην μελέτη και τα όρια ανίχνευσης νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με εξευγενισμένα ελαιόλαδα, σογιέλαιο και μίγματα αυτών που μπορούν να εντοπιστούν από την HPLC.

Το 2018 οι Carranco et al, εφάρμοσαν τη μέθοδο της HPLC συνδυαστικά με ανιχνευτή UV με σκοπό να εξετάσουν τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά την νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με άλλα εδώδιμα φυτικά έλαια χαμηλότερης διαθρεπτικής και οικονομικής αξίας. Η έρευνα υπέδειξε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα, εφόσον η νοθεία μπορούσε να εντοπιστεί ακόμη και όταν στο συνολικό κλάσμα του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου είχε προστεθεί διαφορετικό έλαιο σε ποσοστό μόλις λίγο παραπάνω από 2,5 %.

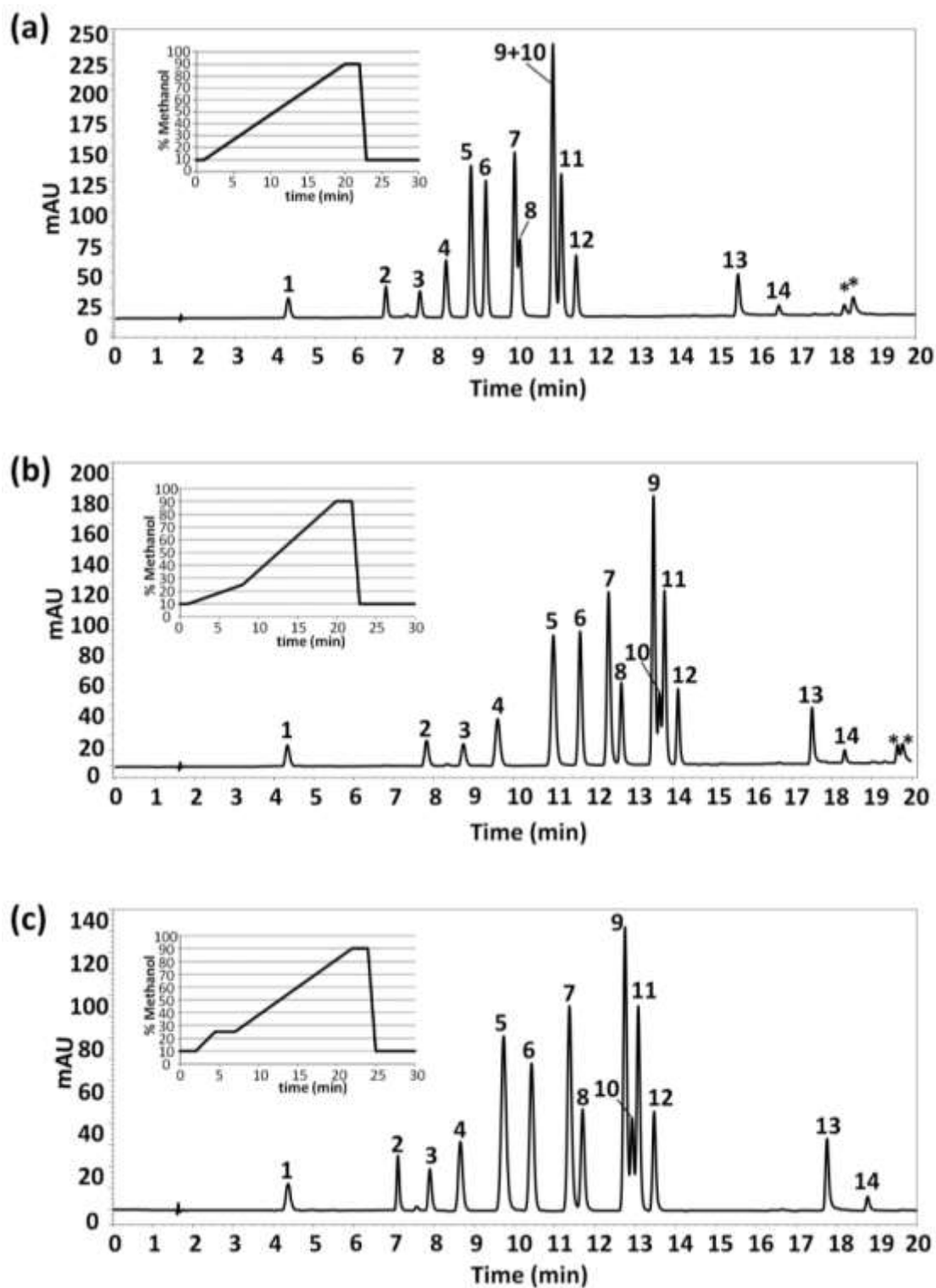
Ένα χρόνο μετά, το 2019, διεξήχθη μια ακόμη μελέτη από τους Criado-Navarro et al., οι οποίοι συνδύασαν τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας με τη διαδοχική φασματοφωτομετρία μάζας (LC-MS/MS) και ως ουσίες-δείκτες χρησιμοποιήθηκαν τα γλυκεροφωσfolιπίδια (GPL) για την ανάλυση των προς εξέταση ελαιολάδων. Ειδικότερα, ερεύνησαν την ανίχνευση της νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με τρεις διαδεδομένες εμπορικές ετικέτες ελαιόλαδου, το παρθένο ελαιόλαδο, το εξευγενισμένο ελαιόλαδο και του πυρηνέλαιο. Από τα πρώτα συμπεράσματα που συνήγαγαν και αφορούσε τον ποιοτικό έλεγχο/προσδιορισμό ήταν πως το προφίλ των GPL (ουσίες-δείκτες που χρησιμοποιήθηκαν) των ελαιολάδων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης ποιότητας και ανίχνευσης της νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με έλαια χαμηλότερης ποιότητας. Αυτός συμβαίνει διότι παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση των γλυκεροφωσφορατιδικών οξέων (PAs) και των γλυκεροφωσφατιδυλοαιθανολαμινών (PEs). Αναλυτικότερα, τα PAs βρέθηκαν σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα παρθένα ελαιόλαδα και σε υψηλές συγκεντρώσεις στα δείγματα εξευγενισμένων ελαιολάδων, οδηγώντας στο παραπάνω συμπέρασμα που κατέληξαν οι ερευνητές.

Τέλος, οι Calvano et al., το 2010, διενεργήθηκε μια μελέτη σχετικά με την ανίχνευση της νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με έλαιο φουντουκιού, το οποίο όπως έχει προαναφερθεί πολλάκις και παραπάνω, ανιχνεύεται με μερική δυσκολία. Χρησιμοποιήθηκε η ίδια αναλυτική μέθοδος και ως ουσίες-δείκτες τέθηκαν σε εφαρμογή τα πολικά συστατικά των ελαίων. Τελικά, συμπέραναν πως μέσω της μεθόδου αυτής είναι δυνατή η ανίχνευση της νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου όταν το έλαιο φουντουκιού βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο ή ίσο του 5% στο δείγμα.



Εικόνα 3.1: Παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα HPLC-UV όσον αφορά τις στερόλες για (α) δείγμα έξτρα παρθένου ελαιολάδου στα 47 ελαιόλαδα που αναλύθηκαν (δεν προσδιορίζεται ο τύπος ελιάς). (β) δείγμα ηλιελαίου (γ) δείγμα σογιέλαιου και (δ) δείγμα αραβοσιτέλαιου. Ανίχνευση UV: $\lambda = 280 \text{ nm}$ (Πηγή: <https://www.mdpi.com/2297-8739/3/4/33>)

Προκειμένου να αναλυθούν και να προσδιοριστούν τα παραπάνω –κι όχι μόνο– γραφήματα οφείλει ο αναλυτής να μπορεί να προσδιορίσει τις εμφανιζόμενες κορυφές. Επομένως, αξίζει να τονιστούν και οι ενώσεις που εμφανίζονται σε κάθε κορυφή ξεχωριστά, και διευκολύνουν τον αναλυτή στην διερεύνηση της νοθείας.



Εικόνα 3.2: Χρωματογραφήματα (HPLC-UV) ενός μείγματος πολυφαινόλων (~25 mg/L σε νερό) υπό διαφορετικές συνθήκες έκλουσης βαθμίδωσης. Ανίχνευση UV: λ 280 nm. Αναγνώριση κορυφής: 1 ομογεντισικό οξύ, 2 (+)-ένυδρη κατεχίνη, 3 τυροσώλη, 4, 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ, 5 καφεϊκό οξύ, 6 συριγγικό οξύ, 7 βανιλίνη, 8 σύριγγαλδεϋδη, 9 π-κουμαρικό οξύ, 10 σιναπικό οξύ, 11, φερουλικό οξύ,

12 βερατρικό οξύ, 13 καμπερόλη, και 14 rosmanol. Όπου εμφανίζεται «*» το σύστημα κορυφώνεται (πηγή: <https://www.mdpi.com/2297-8739/3/4/33>).

3.2 Φασματοφωτομετρικές Μέθοδοι

Η φασματοσκοπία και η φασματοφωτομετρία είναι πεδία που εξετάζουν το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα που εκπέμπει μια πηγή ακτινοβολίας, καλύπτοντας ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων. Η φασματοφωτομετρία συγκεκριμένα ασχολείται με την «μέτρηση του φωτός» σε σχέση με το πώς αυτό απορροφάται, διέρχεται ή εκπέμπεται από μια χημική ουσία ή το διάλυμά της. Οι φασματοφωτομετρικές τεχνικές επιτρέπουν την μέτρηση της απορρόφησης που εμφανίζει μια δέσμη μονοχρωματικού φωτός καθώς διέρχεται μέσα από ένα διάλυμα με γνωστή ή άγνωστη συγκέντρωση μιας ουσίας. Η φασματοσκοπία χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης συγκεκριμένων ουσιών σε διαλύματα, για την αναγνώριση διάφορων χημικών ενώσεων και για την παρακολούθηση της εξέλιξης χημικών αντιδράσεων. (Ανδρικόπουλος, 2015).

3.2.1 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Η τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας στηρίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, προκαλώντας τη μετάβασή τους σε ανώτερες ενεργειακές στάθμες που σχετίζονται με δονήσεις ή περιστροφές. Οι απορροφήσεις στο φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR) προκύπτουν από την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το ηλεκτρικό δίπολο των μορίων (Stuart, 2004). Κάθε μόριο έχει τη δυνατότητα να απορροφά μόνο συγκεκριμένες συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας. Το φάσμα που δημιουργείται από αυτήν την απορρόφηση είναι μοναδικό και μπορεί να αξιοποιηθεί για την αναγνώριση της μοριακής σύνθεσης μιας άγνωστης ένωσης, και ως εκ τούτου, για τον προσδιορισμό της ταυτότητας της ίδιας της ένωσης (Banwell & Ma Cash 1994, Yang & Irudayaraj, 2003). Συνεπώς, υπάρχει μια άμεση σχέση ανάμεσα στη θέση των απορροφήσεων στο υπέρυθρο φάσμα και στις χημικές δομές των μορίων (Argyri, et al., 2014). Το υπέρυθρο τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος καλύπτει το εύρος από το πέρασ του ορατού φάσματος

έως την περιοχή των μικροκυμάτων, δηλαδή μεταξύ 0,7 μm και 300 μm (ή 10 - 14.000 cm^{-1}). Αυτή η περιοχή χωρίζεται σε τρεις υποπεριοχές, που αποτελούν τις κύριες ζώνες ενδιαφέροντος για την υπέρυθρη (IR) φασματοσκοπία. Οι τρεις βασικές υποπεριοχές του υπέρυθρου φάσματος είναι οι εξής:

1. Το εγγύς υπέρυθρο (NIR - near-infrared) φάσμα, που καλύπτει το εύρος από 0,75 έως 2,5 μm , αντιστοιχώντας σε κυματαριθμούς 14.000 έως 4.000 cm^{-1} .
2. Το μέσο υπέρυθρο (MIR - mid-infrared) φάσμα, το οποίο εκτείνεται από 2,5 έως 25 μm , με κυματαριθμούς που κυμαίνονται από 4.000 έως 400 cm^{-1} .
3. Το άπω υπέρυθρο (FIR - far-infrared) φάσμα, που εκτείνεται από 25 έως 300 μm , καλύπτοντας κυματαριθμούς από 400 έως 10 cm^{-1} .

Στο μέσο υπέρυθρο φάσμα (MIR), παρατηρούνται οι κύριες μεταβολές στις δονήσεις των μορίων ως αποτέλεσμα της απορρόφησης ακτινοβολίας (Theophanides, 2002; Κουή, 2005). Σε αντίθεση με τις παραδοσιακές αναλυτικές μεθόδους, η φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) αποτελεί μία γρήγορη και μη καταστροφική τεχνική που δεν απαιτεί τη χρήση εξειδικευμένων αναλώσιμων ή αντιδραστηρίων. Αυτή η μέθοδος επιτρέπει στους χρήστες να συλλέγουν πλήρη φάσματα σε ελάχιστο χρόνο, μόλις σε λίγα δευτερόλεπτα, διευκολύνοντας παράλληλα την αξιολόγηση ενός μεγάλου αριθμού δειγμάτων τροφίμων (Ammor et al., 2009).

3.2.1.1 Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι ως μέσο ανίχνευσης της νοθείας του ελαιόλαδου

Οι Torrecilla et al., (2010) χρησιμοποίησαν τη φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) για να ποσοτικοποιήσουν την πρόσμιξη του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με κατώτερης ποιότητας ελαιόλαδα. Η τεχνική αυτή αποδείχθηκε αποτελεσματική για τον εντοπισμό της νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου τόσο με εξευγενισμένα ελαιόλαδα όσο και με εξευγενισμένα πυρηνέλαια, δείχνοντας εξαιρετικά χαμηλά όρια ανίχνευσης, τα οποία ανέρχονται μόλις στο 0.6% και 1.4%, αντίστοιχα. Η ίδια μέθοδος εφαρμόστηκε και για τον εντοπισμό της νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με αραβοσιτέλαιο, σογιέλαιο, ηλιέλαιο και έλαιο φουντουκιού. Τα κορεσμένα και ακόρεστα λιπαρά οξέα των ελαίων θεωρήθηκαν

ιδανικά και χρησιμοποιήθηκαν ως ουσίες-δείκτες. Η μέθοδος μπορούσε να ανιχνεύσει τη νοθεία όταν το ποσοστό του αραβοσιτελαίου, του σογιέλαιου, του ηλιέλαιου και του ελαίου φουντουκιού ήταν μεγαλύτερο από 10%, 5%, 5% και 10% αντίστοιχα, στο συνολικό δείγμα. Η τεχνική της ανάλυσης της φασματοσκοπίας ορατού έχει επίσης χρησιμοποιηθεί από τους Meenu και συνεργάτες τους (2019), με σκοπό τον εντοπισμό της παραποίησης του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με άλλα εδώδιμα φυτικά έλαια, παρέχοντας ακριβή αποτελέσματα. Σε μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Vanstone et al, (2018), διερευνήθηκε η χρήση της φασματοσκοπίας εγγύς υπέρυθρου (NIR) ως μέθοδος ανάλυσης για την εντοπισμό παραποίησης του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με άλλα εδώδιμα φυτικά έλαια. Το εύρος των εξεταζόμενων φασμάτων κυμαίνονταν μεταξύ $12,000-4,000\text{ cm}^{-1}$, με τη μέθοδο να διαθέτει διακριτική ικανότητα της τάξης των 8 cm^{-1} . Τα δείγματα ελαίων υποβλήθηκαν σε προθέρμανση στους $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 6 λεπτά πριν από την ανάλυση. Τα αποτελέσματα απέδειξαν ότι η μέθοδος μπορεί να ανιχνεύσει την παραποίηση όταν το συνολικό ποσοστό αραβοσιτελαίου, ηλιέλαιου, σογιέλαιου και κραμβέλαιου υπερβαίνει το 20%, 20%, 15% και 10%, αντίστοιχα, στο τελικό μείγμα.

Ομοίως το 2015 οι Mendes et al, εφάρμοσαν τη μέθοδο της NIR φασματοσκοπίας, με την οποία έλεγξαν 60 διαφορετικά δείγματα εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου τα οποία είχαν νοθευτεί με σογιέλαιο σε γνωστές συγκεντρώσεις. Με τη λήψη φασμάτων από $12,000$ έως $4,000\text{ cm}^{-1}$ και επιλέγοντας διακριτική ικανότητα στα 4 cm^{-1} , κατέστη δυνατό να ανιχνευθεί η νοθεία μόλις σε 1.76% των συνολικών δειγμάτων. Μολονότι, κατά την επανάληψη των αναλύσεων μέσω της φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier, με φάσματα από το εύρος 4000 έως 350 cm^{-1} , το όριο ανίχνευσης της μεθόδου αυξήθηκε και η νοθεία εντοπίστηκε στο 4.89% των δειγμάτων (Mendes et al., 2015).

3.2.1.2 Ανίχνευση νοθειών ελαιόλαδου με φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Για τον διαχωρισμό μεταξύ ελαιόλαδων διαφορετικών κατηγοριών αλλά και ελαιόλαδων από διάφορα φυτικά έλαια όπως ηλιέλαιο, αραβοσιτέλαιο, ελαίου ελαιοκράμβης ή ελαίου σόγιας συχνά χρησιμοποιείται η λήψη φασμάτων, μέσω της

φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier – αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (FTIR-ATR). Έχει παρατηρηθεί ότι οι χαρακτηριστικές φασματικές ταινίες των τριγλυκεριδίων που περιέχουν ακόρεστα λιπαρά οξέα αποτελούν τον κύριο μηχανισμό διάκρισης. Επιπλέον, τα παραληφθέντα αποτελέσματα κατέδειξαν ότι η τεχνική FTIR-ATR μπορεί να αποτελέσει μία αποτελεσματική αναλυτική μέθοδο για τον έλεγχο των μειγμάτων ελαίων που περιλαμβάνουν ελαιόλαδο. Ακόμη και στις περιπτώσεις που είναι δυνατή μόνο η ημι-ποσοτικοποίηση, η μέθοδος είναι κατάλληλη για τη διάκριση εδώδιμων μειγμάτων ελαίων. Η διακριτική ικανότητα της μεθόδου επιτρέπει τον καθορισμό της αναλογίας του ελαιόλαδου σε ένα μείγμα φυτικών ελαίων ($>$ ή $<$ 50% w/w), κριτήριο που πληροί τις απαιτήσεις της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας (Mata et al., 2012). Η φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR) συνδυαστικά με χημειομετρικές τεχνικές, εφαρμόζεται από διάφορους ερευνητές όπως παρατίθενται παρακάτω: για την ανίχνευση της νοθείας του ελαιόλαδου με φουντουκέλαιο -το οποίο είναι από τα πιο δύσκολα έλαια να ανιχνευθεί- σε ποσοστό ακόμα και κάτω του 10% (Beaten et al., 2005; Groseljet et al., 2008), με ηλιέλαιο και αραβοσιτέλαιο (Ozdemir & Ozturk, 2007), με ηλιέλαιο (Tay et al., 2002), με αραβοσιτέλαιο, φουντουκέλαιο, έλαιο σόγιας και ηλιέλαιο (Kasemsumran et al., 2005).

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) έχει εφαρμοστεί ακόμα και σε δείγματα των οποίων το νόθευμα ήταν σε πολύ χαμηλό ποσοστό, ακόμη και κάτω του 5%. Η εν λόγω μέθοδος επιτυγχάνει την ταυτοποίηση της αυθεντικότητας εξαιρετικού παρθένου ελαιόλαδου όταν έχει αναμιχθεί με άλλα έλαια σύμφωνα με διάφορους ερευνητές. Πιο συγκεκριμένα, καταφέρνει να ανιχνεύει πιθανές νοθείες με ηλιέλαιο, αραβοσιτέλαιο, σογιέλαιο και φουντουκέλαιο σύμφωνα με τους Lerma-Garcia και τους συνεργάτες τους, το 2010, με ηλιέλαιο και αραβοσιτέλαιο όταν αυτά βρίσκονται σε ποσοστό άνω του 5% σύμφωνα με τους Gurdeniz & Ozen, το 2009, με ηλιέλαιο και σογιέλαιο με όριο ανίχνευσης το 6% και σησαμέλαιο και αραβοσιτέλαιο με όριο ανίχνευσης το 9% σύμφωνα με τον Vlachos και τους συνεργάτες τους το 2006. Προφανώς, συνάγεται το συμπέρασμα πως η συζήτηση αφορά μια αναλυτική μέθοδο η οποία εξελίσσεται διαρκώς και αποκτά όλο και περισσότερες εφαρμογές σε πολλαπλούς τομείς της ανάλυσης για την νοθεία των τροφίμων.

3.2.2 Φασματοσκοπία σκέδασης Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια μέθοδος που βασίζεται στη μη-ελαστική σκέδαση του φωτός κι ονομάστηκε έτσι προς τιμήν του C.V. Raman, ο οποίος παρατήρησε για πρώτη φορά αυτό το φαινόμενο το 1928. Αυτή η τεχνική αξιοποιεί την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη για να παράγει τις φασματικές πληροφορίες. Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στη σκέδαση φωτός που είναι ανελαστική, δηλαδή, όταν ένα φωτόνιο συγκρούεται με ένα μόριο, η ενέργειά του αλλάζει. Κατά τη διαδικασία αυτή, τα φωτόνια που συγκρούονται με τα μόρια μεταδίδουν ή απορροφούν ενέργεια από αυτά. Αυτό οδηγεί σε μια διαφορά μεταξύ της ενέργειας του φωτονίου που προσπίπτει και της ενέργειας του φωτονίου που διαχέεται. Αυτή η ενεργειακή διαφορά παραμένει σταθερή και αναπληρώνεται είτε με την αύξηση είτε με τη δαπάνη της ενέργειας του μορίου. Η μεταβολή αυτή αποτυπώνεται ως αλλαγή στις περιστροφικές ή δονητικές καταστάσεις των μορίων.

Η ενέργεια του φωτονίου παρέχει κρίσιμες πληροφορίες για την ενεργειακή κατάσταση ολόκληρου του μορίου ή συγκεκριμένων τμημάτων του. Όπως και η υπέρυθρη φασματοσκοπία, έτσι και η φασματοσκοπία Raman συνεχίζει να εξελίσσεται και να βελτιστοποιείται καθώς η τεχνολογία των υπολογιστών προοδεύει. Η πρόοδος στην πληροφορική επιτρέπει την καλύτερη ανάλυση και ερμηνεία των φασματικών δεδομένων, βελτιώνοντας την ακρίβεια και την αποδοτικότητα της μεθόδου (Ράπτης, 2016). Η φασματοσκοπία Raman είναι μια γρήγορη και μη επεμβατική αναλυτική τεχνική που δεν απαιτεί καμία προετοιμασία του δείγματος για την εφαρμογή της. Κάθε ουσία παράγει ένα μοναδικό φάσμα Raman, το οποίο αντιστοιχεί στο "μοριακό της αποτύπωμα". Οι ζώνες στο φάσμα Raman αντιπροσωπεύουν τις δονήσεις των δεσμών συγκεκριμένων μοριακών ομάδων, και γι' αυτό τα φάσματα Raman μπορούν να αποκαλύψουν λεπτομέρειες σχετικά με τη μοριακή δομή των δειγμάτων (Philippidis et al., 2016).

3.2.2.1 Η μέθοδος της φασματοσκοπίας Raman ως μέσο ανίχνευσης της νοθείας του ελαιολάδου

Στην έρευνά τους, οι López-Díez et al, (2003) εξέτασαν την ικανότητα της φασματοσκοπίας Raman σε συνδυασμό με χημειομετρικές τεχνικές να ανιχνεύει την

παραποίηση του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με έλαιο φουντουκιού. Το φάσμα που μελετήθηκε κυμαινόταν στους κυματαριθμούς $12,000 - 4,000 \text{ cm}^{-1}$, με τη μέθοδο να διαθέτει διακριτική ικανότητα 8 cm^{-1} . Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η φασματοσκοπία Raman είναι μια αξιόπιστη αναλυτική τεχνική, η οποία μπορεί να διακρίνει διάφορα έλαια με παρόμοια χημική σύσταση.

Οι Zhang et al, (2011 a & b) βασίστηκαν στον συνδυασμό της φασματοσκοπίας Raman και της χημειομετρίας για να εξετάσουν τη νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με σογιέλαιο, αραβοσιτέλαιο, έλαιο ελαιοκράμβης και ηλιέλαιο. Οι Mendes et al., (2015) ερεύνησαν 60 δείγματα εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου που είχαν νοθευτεί με διάφορες γνωστές συγκεντρώσεις σογιέλαιου. Ως αναλυτική μέθοδος χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία Raman στο εύρος μεταξύ $3500-500 \text{ cm}^{-1}$. Η μέθοδος είχε διακριτική ικανότητα 4 κυματαριθμών ανά cm^{-1} . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ανίχνευση της νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με σογιέλαιο παρουσίασε μόλις 1,57% σφάλμα. Η εφαρμογή της φασματοσκοπίας Raman ως εργαλείο για την ανίχνευση της νοθείας με άλλα φυτικά έλαια, όπως το αραβοσιτέλαιο και το ηλιέλαιο, εξετάστηκε λεπτομερώς από τους Philippidis et al, (2016). Αυτοί, μεταξύ άλλων, δημιούργησαν ένα δονητικό φάσμα που περιέχει χρήσιμες πληροφορίες για τη διάκριση των ελαίων.

Η ίδια ομάδα ερευνητών που μελέτησε τη νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου από την Κρήτη με ηλιέλαιο, αποφάσισε να συγκρίνει την αποτελεσματικότητα δύο φασματοσκοπικών μεθόδων, της φασματοσκοπίας Raman και της ορατής φασματοσκοπίας (360/400 -700/800 nm). Αναφορικά με το φασματοφωτόμετρο Raman, το επιλεγμένο εύρος φάσματος κυμαινόταν μεταξύ $12.000-4.000$ κυματαριθμών cm^{-1} , ενώ η διακριτική ικανότητα της μεθόδου ορίστηκε στους 4 κυματαριθμούς cm^{-1} . Κατά τη λειτουργία του, χρησιμοποιήθηκε λέιζερ ρυθμισμένο στα 786nm, ως πηγή φωτός. Στο φασματοφωτόμετρο ορατού, το επιλεγμένο εύρος φάσματος ήταν μεταξύ 400-800nm, με διακριτική ικανότητα ορισμένη στα 2nm. Τα αποτελέσματα απέδειξαν ότι η φασματοσκοπία Raman ήταν αποτελεσματικότερη στην ανίχνευση της νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με ηλιέλαιο. Παρουσίασε χαμηλότερο όριο ανίχνευσης (3,5%) σε σύγκριση με τη φασματοσκοπία ορατού (5,5%), για τα ίδια δείγματα (Philippidis et al.,2016).

3.2.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

(NuclearMagneticResonance)

Η φασματοσκοπία NMR (Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού) βασίζεται στις ιδιότητες των πυρήνων των ατόμων, όπως η μαγνητική τους ροπή και το σπιν των στοιχειωδών σωματιδίων τους. Το σπιν ενός πυρήνα προκύπτει από τον αριθμό των νουκλεονίων (πρωτονίων και νετρονίων) που περιέχει. Κατά συνέπεια, η δυνατότητα ενός πυρήνα να διαθέτει σπιν σχετίζεται με τους ατομικούς και μαζικούς αριθμούς του. Για παράδειγμα, ορισμένα άτομα έχουν πυρήνες με σπιν, όπως το ^1H , το ^2H , το ^{13}C , το ^{15}N και το ^{31}P , ενώ άλλα, όπως το ^{12}C , το ^{14}C και το ^{16}O , δεν διαθέτουν αυτήν την ιδιότητα και δεν μπορούν να μελετηθούν μέσω NMR. Η φασματοσκοπία NMR εξετάζει μόνο τα ασύζευκτα πυρηνικά σπιν. Όταν οι πυρήνες των ατόμων με σπιν υποβάλλονται σε ένα ισχυρό στατικό μαγνητικό πεδίο και εκτίθενται σε ακτινοβολία, διεγείρονται και κατά τη διαδικασία της αποδιέγερσης εκπέμπουν σήμα το οποίο καταγράφεται από τον ανιχνευτή (Γεωργακοπούλου, 2018 & Ζουμπουλάκης, 2019).

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) έχει γίνει εξαιρετικά χρήσιμη στην επιστήμη των τροφίμων τα τελευταία χρόνια. Παρέχει πολύτιμα δεδομένα, καθιστώντας την ένα σημαντικό εργαλείο για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση περίπλοκων υδαρών μειγμάτων, όπως το ελαιόλαδο (Olmo-Cunillera et al., 2019). Πρόκειται για μια γρήγορη και μη καταστρεπτική μέθοδο ανάλυσης, η οποία είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην ανίχνευση νοθείας στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, προσφέροντας ταυτόχρονα ακριβή αποτελέσματα. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή είναι συγκριτικά πιο ακριβή από άλλες αναλυτικές τεχνικές (Meenu et al., 2019).

3.2.3.1 Η μέθοδος της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

(NMR) ως αρωγός στις μελέτες ανίχνευσης της νοθείας του ελαιολάδου

Στην έρευνα των García-González et al. το 2004, εφαρμόστηκε η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) για τον εντοπισμό της νοθείας στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο με φουντουκέλαιο. Αυτή η αναλυτική μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τους πυρήνες των ατόμων ^1H και ^{13}C , προκειμένου να συλλεχθούν τόσο ποιοτικές όσο και ποσοτικές χημικές πληροφορίες από τα δεδομένα

συντονισμού. Τα φάσματα του ^1H αποκάλυψαν σημαντικά στοιχεία για κρίσιμες ενώσεις όπως τα λιπαρά οξέα, τις αλδεΐδες, τα τερπένια και τις στερόλες των ελαίων. Η ανάλυση του ^{13}C παρείχε πληροφορίες σχετικά με την κατανομή των ακυλομάδων στο τμήμα της γλυκερόλης των ελαίων. Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι η μέθοδος είναι αξιόπιστη για την ανίχνευση νοθείας ελαιολάδου με φουντουκέλαιο όταν το ποσοστό του φουντουκέλαιου στο δείγμα υπερβαίνει το 8%.

Οι Fragaki et al. το 2005, βασιζόμενοι στις ιδιότητες του πυρήνα ^{31}P , χρησιμοποίησαν τη φασματοσκοπία NMR για να μελετήσουν τη νοθεία σε 34 δείγματα εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου από διάφορες περιοχές της Ελλάδας. Τα δείγματα αυτά είχαν αναμιχθεί με διάφορες συγκεντρώσεις εξευγενισμένων και λαμπάντε ελαιολάδων. Η νοθεία μπορούσε να εντοπιστεί όταν το ποσοστό των προσμείξεων ήταν πάνω από 5%. Στη μέθοδο αυτή βασίστηκε και ο Dais το 2009, για να διερευνήσει την ανίχνευση νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου με άλλα φυτικά έλαια.

Η μελέτη των Torrecilla et al. το 2010 εξέτασε τη νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου με αραβοσιτέλαιο, σογιέλαιο, ηλιέλαιο και φουντουκέλαιο. Συμπεραίνεται ότι η νοθεία μπορεί να ανιχνευθεί μέσω NMR όταν τα εν λόγω έλαια βρίσκονται στο τελικό μείγμα σε ποσοστά άνω του 10%, 5%, 5% και 10% αντίστοιχα. Η μέθοδος αυτή λάμβανε υπόψη την περιεκτικότητα των ελαίων σε κορεσμένα λιπαρά οξέα, ελαϊκό και λινελαϊκό οξύ και ανέλυσε τα δεδομένα από τις φασματοσκοπίες ^{31}P NMR και ^1H NMR.

Στην έρευνα των Jiang et al. το 2018, η φασματοσκοπία ^1H NMR χρησιμοποιήθηκε για τον εντοπισμό της νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου με σογιέλαιο. Τα ευρήματα έδειξαν ότι η νοθεία μπορούσε να ανιχνευθεί όταν το ποσοστό του σογιέλαιου στο τελικό δείγμα υπερέβαινε το 4,5%. Επιπλέον, για την ανίχνευση νοθείας του ελαιολάδου έχουν προταθεί αναλυτικά πρωτόκολλα που χρησιμοποιούν φασματοσκοπία πολυπυρηνικής υψηλής ανάλυσης (high-resolution multinuclear) NMR για τα άτομα ^1H , ^{13}C και ^{31}P (Dais & Hatzakis, 2013).

Στον ακόλουθο πίνακα, παρατίθενται οι μελέτες που αναφέρθηκαν προηγουμένως, οι οποίες εξετάζουν τη νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου με άλλα έλαια, και οι κύριες αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν, όπως GC, HPLC, NIR, FTIR,

Raman, NMR και UV. Οι μελέτες που επιλέχθηκαν να σχολιαστούν είναι μετά το 2000, για να εξασφαλιστούν τα πιο πρόσφατα και αξιόπιστα αποτελέσματα.

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται συνοπτικά οι ερευνητικές εργασίες που αναλύθηκαν για να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την αποτελεσματικότητα των συγκεκριμένων αναλυτικών μεθόδων στην ανίχνευση της νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου με χαμηλότερης ποιότητας ελαιόλαδα ή με εδώδιμα φυτικά έλαια μικρότερης εμπορικής και διατροφικής αξίας. Οι αναλυτικές μέθοδοι μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε χρωματογραφικές και φασματοσκοπικές. Ειδικότερα, οι χρωματογραφικές τεχνικές διακρίνονται σε αέρια (GC) και υγρή (HPLC) χρωματογραφία, ανάλογα με την κινητή φάση που χρησιμοποιείται. Οι φασματοσκοπικές αναλυτικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τη φασματοσκοπία Raman, τη φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).

Οι χρωματογραφικές τεχνικές παρέχουν χαμηλότερα όρια ανίχνευσης της νοθείας σε σύγκριση με τις φασματοσκοπικές μεθόδους και προσφέρουν αξιόπιστα αποτελέσματα. Όταν συνδυάζονται με άλλες χημειομετρικές ή αναλυτικές τεχνικές (όπως GC/MS ή HPLC-UV), παρέχουν πληροφορίες υψηλής ακρίβειας. Παρόλα αυτά, η οργανολογία των χρωματογραφικών μεθόδων είναι πιο σύνθετη και απαιτεί καλά εκπαιδευμένο προσωπικό για την εφαρμογή τους. Αντίθετα, οι φασματοσκοπικές μέθοδοι επιτρέπουν τη γρήγορη εξαγωγή συμπερασμάτων με ελάχιστη ή καθόλου προετοιμασία των δειγμάτων, καθιστώντας τις πιο απλές και λιγότερο απαιτητικές από πλευράς εργασίας.

Πίνακας 3.1: Παρουσιάζονται οι αναλυτικές μέθοδοι σχετικά με τα νοθεύματα που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραποίηση του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου, τα συμπεράσματα-παρατηρήσεις που συνήγαγαν οι ερευνητές καθώς και η αντίστοιχη βιβλιογραφία της κάθε έρευνας (ερευνητές & έτος).

Αναλυτική μέθοδος	Νοθεύματα	Παρατηρήσεις	Βιβλιογραφία
GC	πυρηνέλαιο, σογιέλαιο, ηλιέλαιο, αραβοσιτέλαιο και φοινικέλαιο	Ανιχνεύεται νοθεία με πυρηνέλαιο, σογιέλαιο, ηλιέλαιο, αραβοσιτέλαιο και φοινικέλαιο Συνολική ποσότητα στο δείγμα ήταν μεγαλύτερη ή ίση από 10, 3, 3, 2 και 10% αντίστοιχα	Jabeur et al., 2016
GC	ελαιόλαδο, πυρηνέλαιο, φοινικέλαιο, σογιέλαιο, ηλιέλαιο και αραβοσιτέλαιο	Ανιχνεύεται νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με 2% κοινό ελαιόλαδο, 0.4% πυρηνέλαιο, 1% φοινικέλαιο, 0.2% σογιέλαιο, 0.5% ηλιέλαιο και 0.1% αραβοσιτέλαιο	Jabeur et al., 2016
GC	έλαιο ελαιοκράμβης	Πολύ μεγαλύτερες τιμές από τα αναμενόμενα ποσοστά εικοσανοϊκού, δοκοσανοϊκού και τετρακοσανοϊκού οξέος συνιστούσαν ένδειξη νοθείας του ελαιόλαδου με έλαιο φιστικιού, ενώ υψηλότερα επίπεδα λινολενικού, 11-εικοσενοϊκού, ερουκικού και 78 νευρονικού οξέος υποδείκνυαν νοθεία με έλαιο ελαιοκράμβης	Yang et al., 2013
GC	έλαιο ελαιοκράμβης, έλαιο φιστικιού, αραβοσιτέλαιο,	Ανιχνεύεται νοθεία με έλαιο ελαιοκράμβης, έλαιο φιστικιού, αραβοσιτέλαιο, ηλιέλαιο, σογιέλαιο	Srigley et al., 2016

	ηλιέλαιο, σογιέλαιο, έλαιο φουντουκιού και φοινικέλαιο	και φοινικέλαιο όταν αυτά βρίσκονται σε ποσοστό μεγαλύτερο ή ίσο του 10%. Αδυναμία ανίχνευσης της νοθείας με έλαιο φουντουκιού	
GC	έλαιο φουντουκιού	Ανιχνεύεται νοθεία με έλαιο φουντουκιού όταν αυτό βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 10% στο τελικό μίγμα	Cercaci et al., 2003
GC	αραβοσιτέλαιο, σογιέλαιο, ηλιέλαιο και βαμβακέλαιο	Ανιχνεύεται νοθεία με αραβοσιτέλαιο, σογιέλαιο, ηλιέλαιο και βαμβακέλαιο, όταν βρίσκονται σε ποσοστό άνω του 5%	Al-Ismail et al., 2010
GC	αραβοσιτέλαιο	Ανιχνεύεται νοθεία με αραβοσιτέλαιο όταν αυτό βρίσκεται σε ποσοστό 1%	Jabeur et al., 2014
HPLC	Σογιέλαιο, αραβοσιτέλαιο και ηλιέλαιο	Ανιχνεύεται νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με σογιέλαιο σε ποσοστό άνω του 5%, αραβοσιτέλαιο 2% και ηλιέλαιο 4%	Jabeur et al., 2014
HPLC	έλαιο φουντουκιού	Ανιχνεύεται νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με έλαιο φουντουκιού όταν αυτό βρίσκεται σε ποσοστό άνω του 5%	Zabaras & Gordon, 2004
HPLC	ηλιέλαιο	Ανιχνεύεται νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με ηλιέλαιο όταν αυτό βρίσκεται σε ποσοστό άνω του 5%	Bakre et al., 2015
HPLC	σογιέλαιο, έλαιο καρυδιού, έλαιο ελαιοκράμβης,	Ανιχνεύεται νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου όταν η	Christopoulou et al., 2004

	πυρηνέλαιο, έλαιο φιστικιού και σιναπέλαιο	συγκέντρωσή τους στο μίγμα ήταν πάνω από 5%	
HPLC-UV	Εδώδιμα έλαια	Ανιχνεύεται νοθεία όταν στο συνολικό κλάσμα του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου είχε προστεθεί διαφορετικό έλαιο σε ποσοστό άνω του 2.5 %	Carranco et al., 2018
Φασματοσκο πία UV-Vis	αραβοσιτέλαιο, σογιέλαιο, ηλιέλαιο και ελαίου φουντουκιού	Ανιχνεύεται νοθεία με αραβοσιτέλαιο, σογιέλαιο, ηλιέλαιο και ελαίου φουντουκιού όταν αυτά βρίσκεται σε ποσοστό άνω του 10, 5, 5, και 10%, αντίστοιχα	Torrecilla et al., 2010
φασματοσκο πία εγγύς υπέρυθρου (NIR)	αραβοσιτελαίου, του ηλιέλαιου, του σογιέλαιου και του κραμβέλαιου	Ανιχνεύεται νοθεία όταν το συνολικό ποσοστό του αραβοσιτελαίου, του ηλιέλαιου, του σογιέλαιου και του κραμβέλαιου υπερέβαινε στο τελικό μίγμα το 20, 20, 15 και 10%, αντίστοιχα	Vanstone et al., 2018
RAMAN	Σογιέλαιο	Ανιχνεύεται νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου με ποσοστό σφάλματος μόλις 1.57 %.	Mendes et al., 2015
RAMAN	Ηλιέλαιο	Ανιχνεύεται νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου όταν αυτό βρίσκεται σε ποσοστό άνω του 3.5%	Philippidis et al., 2016
Φασματοσκο πία ορατού (UV)	Ηλιέλαιο	Ανιχνεύεται νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιόλαδου όταν αυτό βρίσκεται σε ποσοστό άνω του 5.5%	Philippidis et al., 2016
NMR	Έλαιο φουντουκιού	Ανιχνεύεται νοθεία του ελαιόλαδου όταν αυτό βρίσκεται σε ποσοστό άνω του 8%	GarcíaGonzález et al., 2004

NMR	Έλαιο λαμπάντε	Ανιχνεύεται νοθεία του ελαιολάδου όταν αυτό βρίσκεται σε ποσοστό άνω του 5%	Fragaki et al., 2005
NMR	Σογιέλαιο	Ανιχνεύεται νοθεία του ελαιολάδου όταν αυτό βρίσκεται σε ποσοστό άνω του 4.5%	Jiang et al., 2018
NMR	αραβοσιτέλαιο, σογιέλαιο, ηλιέλαιο και έλαιο φουντουκιού	Ανιχνεύεται νοθεία του ελαιολάδου με αραβοσιτέλαιο, σογιέλαιο, ηλιέλαιο και έλαιο φουντουκιού όταν αυτά βρίσκονταν σε ποσοστό άνω του 10, 5, 5 και 10 %, αντίστοιχα	Torrecilla et al., 2010
FT-MIR	Έλαιο φουντουκιού	Ανιχνεύεται νοθεία έξτρα παρθένου ελαιολάδου σε ποσοστό κάτω του 10%	Groselj et al., 2008
FTIR	ηλιέλαιο, αραβοσιτέλαιο, σογιέλαιο και έλαιο φουντουκιού	Ανιχνεύεται νοθεία όταν αυτά βρίσκονταν σε ποσοστό άνω του 5%	Lerma-Garcia et al., 2010
Υπέρηχοι	Κοινό έλαιο τηγανίσματος	Ανιχνεύεται νοθεία του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου με μεγάλη ακρίβεια, όταν το νόθευμα βρισκόταν σε ποσοστό άνω του 5%.	Zarezadehet al., 2020

Ολοκληρώνοντας την ενότητα αυτή είναι καθολικά αποδεκτά ορισμένα συμπεράσματα σχετικά με τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την ανίχνευση της νοθείας του εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου. Αξίζει επομένως να παρατεθεί ένας ακόμη γενικός πίνακας, ο οποίος θα αναλύει συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της κάθε δημοφιλούς μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε.

Πίνακας 3.2.α: Παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της μεθόδου της αέρια χρωματογραφίας GC.

GC	
ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
Υψηλή ευαισθησία και αποτελεσματικότητα	Η μεγάλη θερμοκρασία του θαλάμου μπορεί να υποβαθμίσει/παραποιήσει το υπό εξέταση δείγμα
Ακρίβεια	
Ταχύς διαχωρισμός και ανάλυση του δείγματος	
Απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος	
Μερική προετοιμασία του δείγματος	
Μη επεμβατική	
Υψηλή αναπαραγωγικότητα	

Πίνακας 3.2.b: Παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της μεθόδου HPLC.

HPLC	
ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
Προσιτή μεθοδολογία	Δαπανηρή τεχνική
Έγκυρα αποτελέσματα	Χρονοβόρα εξαγωγή δειγμάτων
Ταχύτατη και υψηλή διακριτική ικανότητα	Δυσκολία ανάπτυξης νέων μεθόδων

Πίνακας 3.2.c: Παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της μεθόδου της RAMAN.

RAMAN	
ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
Μη επεμβατική μέθοδος	Το λέιζερ υψηλής έντασης μπορεί να προκαλέσει θερμική υποβάθμιση του δείγματος
Δεν απαιτείται προετοιμασία του δείγματος	Ο φθορισμός του δείγματος μπορεί να επηρεάσει το φάσμα Raman
Κατάλληλη για μικρή ποσότητα δείγματος	
Δυνατότητα ανάλυσης συσκευασμένων δειγμάτων	
Ταχεία μέθοδος	

Πίνακας 3.2.d: Παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της μεθόδου στο IR.

IR	
ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
Δεν απαιτείται προετοιμασία του δείγματος	Χρονοβόρα ανάλυση των παραγόμενων δεδομένων και δημιουργία των μοντέλων βαθμονόμησης
Μη καταστρεπτική και ταχεία μέθοδος	
Υψηλή αναπαραγωγικότητα	

Πίνακας 3.2.e: Παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της μεθόδου στο NMR.

NMR	
ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
Σύντομος χρόνος ανάλυσης	Υψηλό κόστος οργανολογίας και αναλώσιμων υλικών
Εύκολη προετοιμασία δείγματος	Χαμηλός βαθμός ευαισθησίας
Μη καταστρεπτική μέθοδος	

4. Οργανοληπτικός έλεγχος

4.1 Οργανοληπτικός έλεγχος τροφίμων

Οργανοληπτικός έλεγχος είναι η εξέταση των τροφίμων με τις αισθήσεις. Οι οργανοληπτικές ιδιότητες ενός τροφίμου είναι τα χαρακτηριστικά του τα οποία, μπορούν να περιγραφούν κατά τη διάρκεια της κατανάλωσης και της αξιολόγησής του, όπως η γεύση, το άρωμα και η υφή. Ο οργανοληπτικός έλεγχος είναι ουσιώδες μέρος της διαδικασίας ποιοτικού ελέγχου ενός τροφίμου και αποτελεί μια επιστημονική μέθοδο για την ανάλυση και ερμηνεία των χαρακτηριστικών των προϊόντων που αντιλαμβάνεται ο άνθρωπος. Οι ιδιότητες των τροφίμων που ανιχνεύονται μέσω των αισθήσεων, γνωστές ως «υποκειμενικές μέθοδοι εξέτασης», επηρεάζουν την επιλογή του τροφίμου πολύ περισσότερο από τη διατροφική του σύσταση και αξία. Για παράδειγμα, ένα τρόφιμο μπορεί να διαθέτει υψηλή διατροφική αξία, αλλά η συσκευασία του μπορεί να μην προσελκύει τους καταναλωτές. Επίσης, εάν τα τρόφιμα δεν έχουν επιθυμητή ή ευχάριστη οσμή και γεύση, είναι δύσκολο να προτιμηθούν από τους καταναλωτές.

Η εμφάνιση, το χρώμα, η οσμή και η γεύση ενός τροφίμου αποτελούν αποφασιστικούς παράγοντες για την κρίση του. Η ανάγκη για την ποιοτική αξιολόγηση των τροφίμων με τη βοήθεια των αισθήσεων δημιούργησε και διαφοροποίησε με την πάροδο του χρόνου τον οργανοληπτικό έλεγχο τροφίμων. Ο οργανοληπτικός έλεγχος τροφίμων αξιολογεί τα τρόφιμα βάσει των χαρακτηριστικών τους που γίνονται αντιληπτά με τα μάτια, τη μύτη, την αφή, το στόμα και την ακοή. Η οργανοληπτική εξέταση περιλαμβάνει την αξιολόγηση και ανακοίνωση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από την ανάλυση μέσω των αισθήσεων, πραγματοποιούμενη με ειδικές μεθόδους υπό συνθήκες που εξασφαλίζουν την επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Για αυτόν τον σκοπό, χρησιμοποιούνται δοκιμαστές οι οποίοι εφαρμόζουν συγκεκριμένες μεθόδους, αξιολογούν τα αποτελέσματα των δοκιμών τους με τη χρήση στατιστικών μεθόδων, έχουν υποβληθεί σε ειδική εκπαίδευση και ελέγχουν τις αισθητηριακές τους ικανότητες σε τακτά χρονικά διαστήματα. Οι δοκιμαστές μπορούν να συγκριθούν με ένα εξαιρετικά ευαίσθητο, πολύπλοκο και αναντικατάστατο όργανο μέτρησης. Η οργανοληπτική εξέταση ενός προϊόντος πραγματοποιείται όχι σύμφωνα με τις

προσωπικές επιθυμίες ή προτιμήσεις του δοκιμαστή, αλλά σύμφωνα με προκαθορισμένες μεθόδους με τις οποίες προσδιορίζονται οι διαφορές που υπάρχουν στα προϊόντα και που γίνονται αντιληπτές με τις αισθήσεις.

4.2 Κατηγορίες οργανοληπτικής εξέτασης

Οι ομάδες οργανοληπτικής εξέτασης μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες:

1. Τους εξαιρετικά εκπαιδευμένους κριτές
2. Τις εκπαιδευμένες μικρές ομάδες των εργαστηρίων στις μονάδες παραγωγής
3. Τις μεγάλες ομάδες των καταναλωτών

Η ομάδα οργανοληπτικής εξέτασης αποτελεί αναλυτικό όργανο και η αξία της εξαρτάται από την αντικειμενικότητα, την ακρίβεια και την επαναληψιμότητα της κρίσης των μελών της. Η γενική συμπεριφορά, το ενδιαφέρον και η συγκινησιακή ποιότητα κατάστασής τους, μαζί με την εκπαίδευση, είναι αυτά που καθορίζουν την ποιότητα της κρίσης τους.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση των δοκιμαστών και οφείλονται σ' αυτούς τους ίδιους και πιο συγκεκριμένα αφορά:

- **Ηλικία:** Στον οργανοληπτικό έλεγχο μπορούν να συμμετέχουν άτομα κάθε ηλικίας. Σημειώνεται, ωστόσο, ότι τα νέα άτομα έχουν περισσότερους γευστικούς κάλυκες. Επίσης, με την πάροδο της ηλικίας μειώνεται η ευαισθησία στην οσμή και τη γεύση.
- **Φύλο:** Το φύλο των δοκιμαστών φαίνεται πως δεν επηρεάζει θετικά ή αρνητικά την ικανότητα για οργανοληπτικό έλεγχο.
- **Κάπνισμα:** Το κάπνισμα δεν είναι απαγορευτικός παράγοντας για τη συμμετοχή σε οργανοληπτικές δοκιμές. Ωστόσο, οι καπνιστές – δοκιμαστές πρέπει να απέχουν από το κάπνισμα για μία τουλάχιστον ώρα πριν τη συμμετοχή σε οργανοληπτικές δοκιμές. Πρέπει ακόμα να σημειωθεί πως δε συνιστάται η απαγόρευση του καπνίσματος στους καπνιστές γιατί

παρατηρήθηκε πως τα άτομα αυτά, στην αντίθετη περίπτωση, χάνουν κάθε προθυμία για συμμετοχή σε οργανοληπτικές δοκιμές. Τέλος, σε περιπτώσεις καπνιστών που τους απαγορεύτηκε το κάπνισμα, παρατηρήθηκε πως τα άτομα αυτά έγιναν περισσότερο ευαίσθητα στην οσμή και γεύση της σήψης.

- **Υγεία:** Η υγεία των δοκιμαστών πρέπει να είναι άριστη. Σημειώνεται πως ακόμη και ένα κοινό κρυολόγημα παίζει καθοριστικό ρόλο για τη δυνατότητα της σωστής άσκησης της οργανοληπτικής εξέτασης.
- **Σωματική υγιεινή:** Η υγιεινή του σώματος είναι σημαντικός παράγοντας για μια σωστή οργανοληπτική εξέταση. Δεν πρέπει το σώμα να αναδίδει δυσάρεστες οσμές που είναι αποτέλεσμα κακής σωματικής υγιεινής. Δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται αρώματα, κολόνιες, κρέμες, σπρέι κ.λπ. Τα χέρια των δοκιμαστών πρέπει να πλένονται πριν την έναρξη της οργανοληπτικής εξέτασης, αλλά σε καμία περίπτωση δε μπορεί να χρησιμοποιούνται μέσα καθαρισμού που αναδίδουν οσμές.

Η εκπαίδευση των δοκιμαστών είναι κρίσιμη για την ακριβή και αξιόπιστη εκτέλεση του οργανοληπτικού ελέγχου.

4.3 Εκπαίδευση Δοκιμαστών

Για να διασφαλιστεί η ακρίβεια και η συνέπεια στον οργανοληπτικό έλεγχο, οι δοκιμαστές πρέπει να εκπαιδευτούν σωστά ώστε να μπορούν να αξιοποιούν αποτελεσματικά τις αισθήσεις τους. Η εκπαίδευσή τους περιλαμβάνει διάφορα στάδια. Κυριότερα από αυτά είναι η γνώση των ‘Βασικών Γεύσεων’. Οι δοκιμαστές πρέπει πρώτα να μάθουν να αναγνωρίζουν τις τέσσερις βασικές γεύσεις:

- **Γλυκό:** Η γεύση που προκαλείται κυρίως από σάκχαρα και κάποιους αλκοόλες.
- **Αλμυρό:** Προκαλείται από την παρουσία αλάτων, όπως το χλωριούχο νάτριο.
- **Ξινό:** Προέρχεται από την παρουσία οξέων, όπως το κιτρικό ή το ξυδιούχο οξύ.
- **Πικρό:** Προκαλείται από ορισμένες χημικές ενώσεις, όπως καφεΐνη και φαινόλες.

Οι δοκιμαστές οφείλουν επίσης, να αναγνωρίζουν ‘αποκλίσεις στην οσμή’. Ειδικότερα, πρέπει να αναπτύξουν την ικανότητα να διακρίνουν τις διαφορετικές αποκλίσεις στην οσμή. Η ικανότητα αυτή είναι εξαιρετικά σημαντική, καθώς η οσμή παίζει καθοριστικό ρόλο στη συνολική αίσθηση της γεύσης.

Επιπλέον, διαθέτουν σημαντική αντίληψη απέναντι στις αλληλεπιδράσεις οσμής και γεύσης. Οι δοκιμαστές εκπαιδεύονται να κατανοούν πώς οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ οσμής και γεύσης επηρεάζουν την αντίληψη της συνολικής γεύσης. Για παράδειγμα, η μυρωδιά μπορεί να ενισχύσει ή να αλλάξει την αίσθηση της γεύσης ενός τροφίμου.

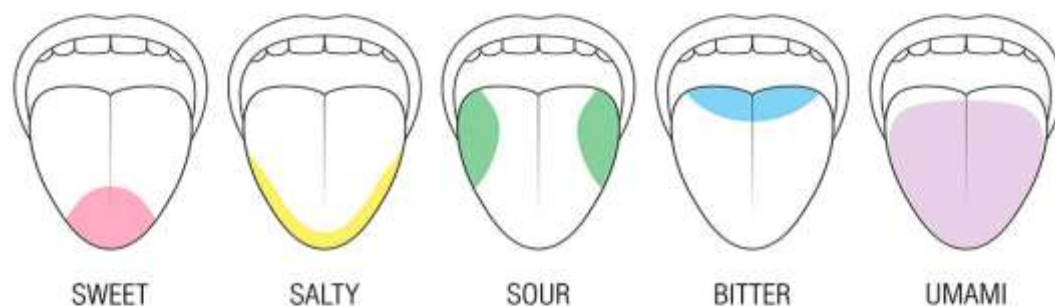
Δεν ξεχνούν, φυσικά, τις αποκλίσεις άλλων αισθήσεων. Οι δοκιμαστές εκπαιδεύονται να αναγνωρίζουν και να αξιολογούν αποκλίσεις στις άλλες αισθήσεις που επηρεάζουν την εμπειρία κατανάλωσης, όπως η υφή και η αίσθηση στο στόμα.

Τέλος πάντα μεριμνούν για τη χρήση της αίσθησης της γεύσης με ιδιαίτερο τρόπο. Η αίσθηση της γεύσης είναι εξαιρετικά σημαντική στον ποιοτικό έλεγχο των τροφίμων και γίνεται αντιληπτή σε τέσσερις βασικές αποκλίσεις και παρακάτω φαίνεται πώς χωροθετούνται στα σημεία της γλώσσας:

- **Γλυκό:** Τοποθετημένοι κυρίως στο μπροστινό μέρος της γλώσσας.
- **Πικρό:** Εντοπίζεται κυρίως στο πίσω μέρος της γλώσσας.
- **Ξινό:** Υποδοχείς βρίσκονται κυρίως στα πλαϊνά της γλώσσας.
- **Αλμυρό:** Τοποθετημένοι κυρίως στα μπροστινά και πλαϊνά μέρη της γλώσσας.

Οι υποδοχείς αυτών των γεύσεων είναι κατανεμημένοι σε διαφορετικές θέσεις στη γλώσσα, επιτρέποντας την αντίληψη των συγκεκριμένων γεύσεων με μεγαλύτερη ακρίβεια. Αυτοί οι ειδικοί υποδοχείς συμβάλλουν στην αναγνώριση και αξιολόγηση των γευστικών αποκλίσεων στα τρόφιμα.

Αυτή η ανάλυση βοηθά τους δοκιμαστές να κατανοήσουν και να εκτελούν πιο αποτελεσματικά τον οργανοληπτικό έλεγχο.



Εικόνα 4.1: Θέσεις της γλώσσας που βρίσκονται οι γευστικοί κάλυκες.

<https://chem.noesis.edu.gr/basic-taste-bases>

4.4 Διαδικασία Οργανοληπτικού Ελέγχου

Η διαδικασία ολοκλήρωσης του οργανοληπτικού ελέγχου περιλαμβάνει μια σειρά από στάδια και μεθόδους που εξασφαλίζουν την αξιόπιστη και λεπτομερή αξιολόγηση των τροφίμων. Παρακάτω αναλύεται η διαδικασία και οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στον οργανοληπτικό έλεγχο. Η διαδικασία ολοκλήρωσης Οργανοληπτικού Ελέγχου ξεκινά με τη σύλληψη ή υποδοχή του ερεθίσματος, μέσω των αισθητηρίων οργάνων, όπως τα μάτια, η μύτη και η γλώσσα. Οι δοκιμαστές χρησιμοποιούν τις αισθήσεις τους για να εντοπίσουν τα χαρακτηριστικά του τροφίμου. Στη συνέχεια, αναγνωρίζεται το ερέθισμα. Επομένως, μετά τη σύλληψη, οι δοκιμαστές πρέπει να αναγνωρίσουν το ερέθισμα, δηλαδή να κατανοήσουν και να αναγνωρίσουν τι είναι αυτό που αντιλαμβάνονται. Έπειτα, επέρχεται η τακτοποίηση (ή εμβάθυνση) του ερεθίσματος στον εγκέφαλο. Σε αυτό το στάδιο, το ερέθισμα οργανώνεται και ταξινομείται στον εγκέφαλο, δίνοντας στους δοκιμαστές τη δυνατότητα να αναλύσουν και να ερμηνεύσουν την εμπειρία τους. Ύστερα, η διατήρηση (ή αποθήκευση) του ερεθίσματος στον εγκέφαλο. Οι πληροφορίες από το ερέθισμα αποθηκεύονται στη μνήμη, επιτρέποντας στους δοκιμαστές να θυμούνται και να συγκρίνουν τα χαρακτηριστικά του τροφίμου με προηγούμενες εμπειρίες. Σαφώς κρίνεται σημαντική, η περιγραφή ή απόδοση του ερεθίσματος στον έξω κόσμο. Σε αυτό το στάδιο, οι

δοκιμαστές περιγράφουν τα χαρακτηριστικά του τροφίμου χρησιμοποιώντας λέξεις και όρους που καθιστούν την εμπειρία κατανοητή και αναγνωρίσιμη σε άλλους. Τέλος, κρίνεται απαραίτητη η αξιολόγηση ή κρίση του ερεθίσματος όπου οι δοκιμαστές αξιολογούν ή κρίνουν το ερέθισμα, δίνοντας μια συνολική αξιολόγηση του τροφίμου βάσει των αισθητηριακών τους εντυπώσεων.

4.5 Η σχέση Οργανοληπτικού και Ποιοτικού Ελέγχου

Ο οργανοληπτικός έλεγχος τροφίμων αξιολογεί τα τρόφιμα βάσει των χαρακτηριστικών τους που γίνονται αντιληπτά με τις αισθήσεις, όπως η όραση, η όσφρηση, η αφή, η γεύση και η ακοή. Η οργανοληπτική εξέταση περιλαμβάνει την αξιολόγηση και γνωστοποίηση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από την εξέταση μέσω των αισθήσεων, πραγματοποιούμενη με ειδικές μεθόδους υπό συνθήκες που εξασφαλίζουν την επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται δοκιμαστές, οι οποίοι εφαρμόζουν ακριβείς μεθόδους, αξιολογούν τα αποτελέσματα των δοκιμών με τη χρήση στατιστικών μεθόδων, έχουν υποβληθεί σε ειδική εκπαίδευση και ελέγχουν τις αισθητηριακές τους ικανότητες σε τακτά χρονικά διαστήματα. Οι δοκιμαστές μπορούν να συγκριθούν με ένα εξαιρετικά ευαίσθητο, πολυσύνθετο και αναντικατάστατο όργανο μέτρησης. Η οργανοληπτική εξέταση ενός προϊόντος πραγματοποιείται όχι βάσει των προσωπικών προτιμήσεων ή επιθυμιών του δοκιμαστή, αλλά σύμφωνα με προκαθορισμένες μεθόδους που καθορίζουν τις διαφορές που υπάρχουν στα προϊόντα και που γίνονται αντιληπτές με τις αισθήσεις.

4.5.1 Ρόλος της Οργανοληπτικής Εξέτασης στον Ποιοτικό Έλεγχο

Παρά την πρόοδο και την εισαγωγή νέων οργάνων και συσκευών στον ποιοτικό έλεγχο των τροφίμων, ο οργανοληπτικός έλεγχος διατηρεί την αξία και τη σημασία του. Οι ενόργανες αναλύσεις είναι πιο αξιόπιστες όταν συνδυάζονται με την οργανοληπτική εξέταση, καθώς τα εργαστηριακά όργανα μπορούν να προσδιορίσουν μεμονωμένα συστατικά, ενώ η οργανοληπτική εξέταση παρέχει μια συνολική αίσθηση του προϊόντος, μια ικανότητα που παραμένει αποκλειστικό προνόμιο του ανθρώπου.

4.5.2 Μέθοδοι Οργανοληπτικής Εξέτασης

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι οργανοληπτικής εξέτασης, καθεμία από τις οποίες έχει τα δικά της πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Καμία μέθοδος δεν είναι κατάλληλη για όλες τις περιπτώσεις. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου εξαρτάται από τον σκοπό της εξέτασης και τις πληροφορίες που επιδιώκουμε να συλλέξουμε. Οι κύριες κατηγορίες των οργανοληπτικών εξετάσεων περιλαμβάνουν δοκιμές προτίμησης/αποδοχής, όπου αυτές οι δοκιμές βασίζονται στην προσωπική αίσθηση κάθε μέλους της ομάδας και χρησιμοποιούνται για να εκφράσουν την προτίμησή τους. Οι καταναλωτές αξιολογούν το προϊόν και εκφράζουν αν τους αρέσει ή όχι. Υπάρχουν, επιπρόσθετα, οι δοκιμές διάκρισης, οι οποίες χρησιμοποιούνται για να προσδιοριστεί αν υπάρχει διαφορά μεταξύ των προϊόντων που έχουν παραχθεί με διαφορετικές πρώτες ύλες ή τεχνολογίες. Η απάντηση του δοκιμαστή δεν πρέπει να επηρεάζεται από το αν του αρέσει το προϊόν ή όχι. Και τέλος, γίνεται αναφορά και για τις περιγραφικές δοκιμές, οι οποίες λαμβάνουν χώρα με σκοπό να καθοριστεί η φύση και η ένταση των διαφορών μεταξύ των προϊόντων. Οι δοκιμαστές περιγράφουν λεπτομερώς τα χαρακτηριστικά του προϊόντος.

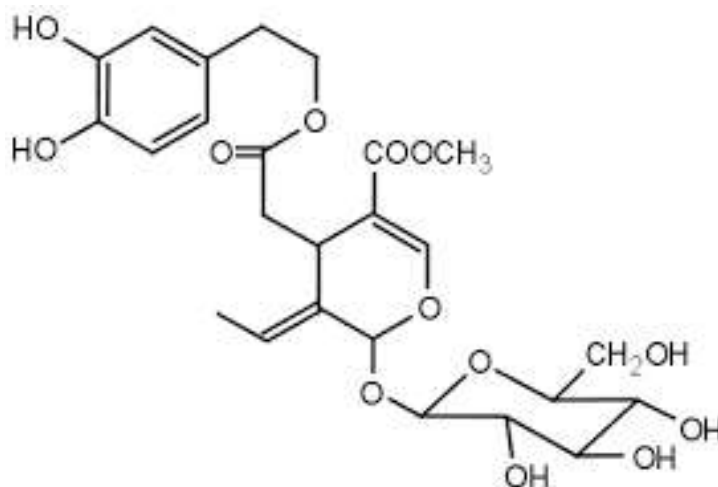
4.6 Συστατικά ελαιολάδου που συμβάλλουν στη διαμόρφωση του αρώματος και της γεύσης του

Το σαπωνοποιήσιμο κλάσμα του ελαιολάδου αποτελείται κυρίως από τριγλυκερίδια, τα οποία όταν διασπώνται, παράγουν ελεύθερα λιπαρά οξέα που καθορίζουν την οξύτητα του ελαιολάδου. Τα τριγλυκερίδια συμβάλλουν στην λιπαρή υφή και αίσθηση κατά την αφή και τη γεύση. Η γεύση και το χαρακτηριστικό άρωμα του ελαιολάδου οφείλονται κυρίως στα πτητικά συστατικά που υπάρχουν στο μη σαπωνοποιήσιμο μέρος του, όπως οι αλειφατικοί και αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οι αλειφατικές και τερπενικές αλκοόλες, οι αλδεΐδες, οι κετόνες, οι εστέρες, καθώς και τα παράγωγα του φουρανίου και του θειοφαινίου (Fedeli, 1977) (Κυριτσάκης Α., 2007). Το χρώμα του ελαιολάδου εξαρτάται από τις χρωστικές ουσίες που περιέχει, όπως τα καροτένια και οι χλωροφύλλες (ΕΦΕΤ, 2015). Στις επόμενες δύο παραγράφους θα αναλυθούν οι χημικές ουσίες που συμβάλλουν στη γεύση και το άρωμα του ελαιολάδου, καθώς και

ο βιοχημικός μηχανισμός παραγωγής ορισμένων πτητικών συστατικών που επηρεάζουν το άρωμά του.

4.6.1 Άρωμα και γεύση

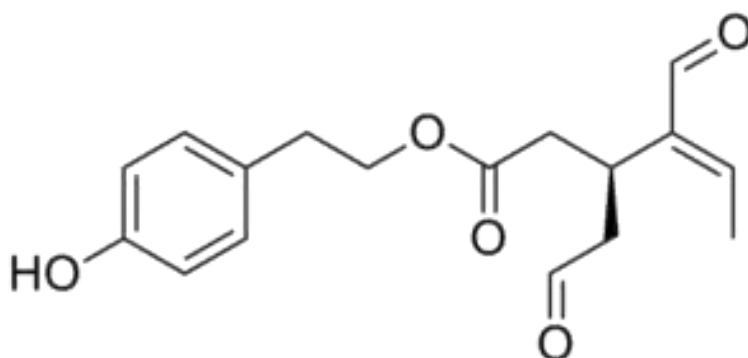
Τα επίπεδα των πτητικών συστατικών ποικίλλουν ανάλογα με την ποικιλία του ελαιόδεντρου, την περιοχή καλλιέργειας και το στάδιο ωρίμανσης του καρπού. Τα χαρακτηριστικά που διακρίνουν το άρωμα του παρθένου ελαιολάδου περιλαμβάνουν (α) την φρουτώδη μυρωδιά που θυμίζει ελιά και (β) την μυρωδιά των πράσινων φύλλων, η οποία παραπέμπει σε φρεσκοκομμένα φύλλα ή άγουρους καρπούς ελιάς (Χαλασταρά, 2008). Οι αλδεΐδες και οι αλκοόλες (είτε ελεύθερες είτε ως εστέρες) με έξι άτομα άνθρακα (όπως η εξανάλη, η trans-2-εξενάλη και η 1-εξανόλη) έχουν άρωμα που θυμίζει φρεσκοκομμένα φύλλα, άγουρα φρούτα ή λαχανικά, καθώς και φρεσκοκομμένο γρασίδι. Οι ενώσεις αυτές, ειδικά οι αλδεΐδες (που αποτελούν περίπου το 50% και 75% των πτητικών συστατικών στον πράσινο και στο μαύρο ελαιόκαρπο αντίστοιχα), συμβάλλουν έντονα στο άρωμα του υψηλής ποιότητας παρθένου ελαιολάδου, καθώς η συγκέντρωσή τους είναι πολύ υψηλότερη από το κατώφλι ανίχνευσής τους σε ένα άοσμο έλαιο (Χαλασταρά, 2008). Ορισμένα φαινολικά συστατικά επηρεάζουν τη γεύση, όπως η υδροξυτυροσόλη, η τυροσόλη, το καφεϊκό οξύ, το π-κουμαρικό οξύ και το π-υδροξυβενζοϊκό οξύ. Ωστόσο, κάποια από αυτά (όπως η υδροξυτυροσόλη) όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις, μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελαιολάδου (Morello, Motilva, Tovar, & Romero, 2004) (Κυριτσάκης Α., 2007). Η πικρή γεύση του ελαιολάδου αποδίδεται κυρίως σε συγκεκριμένους εστέρες της υδροξυτυροσόλης που σχηματίζονται κατά την υδρόλυση της ελευρωπαΐνης.



Σχήμα 4.2 : Η ελευρωπαΐνη

<http://www.chemspider.com/ChemicalStructure.4444876.html?rid=fe3e7e6d-d3bf-4433-8b8c-787195f97c41>

Επιπλέον, η αλδεϋδική μορφή της αγλυκόνης της ελευρωπαΐνης συμβάλλει επίσης στην πικρή γεύση (Mateos, Cert, Perez-Camino, & Garcia, 2004). Ο Beauchamp και οι συνεργάτες του (2005) ονόμασαν "ελαιοκανθάλη" (oleocanthal) τη διαλδεϋδική μορφή της αγλυκόνης της ελευρωπαΐνης, η οποία προκαλεί το χαρακτηριστικό κάψιμο και τσούξιμο στο λαιμό κατά την κατανάλωση φρέσκου παρθένου ελαιολάδου. Η ονομασία "oleocanthal" συνδυάζει τις λέξεις "oleo" (ελιά), "canth" (κάψιμο) και "al" (αλδεϋδη) (Beauchamp, Keast, Morel, Lins, & Han, 2005).



Σχήμα 4.3 : Η διαλδεϋδική μορφή της αγλυκόνης της ελευρωπαΐνης (ελαιοκανθάλη).

<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.9998012.html?rid=b199390a-1b7e-43f9-90dc8432c50ffa19>

4.6.2 Σχηματισμός των πτητικών συστατικών που συνεισφέρουν στο χαρακτηριστικό άρωμα του ελαιολάδου.

Η δημιουργία των πτητικών συστατικών στον ελαιόκαρπο, τα οποία συμβάλλουν στο χαρακτηριστικό άρωμα του ελαιολάδου, οφείλεται σε μια αλληλουχία ενζυμικών αντιδράσεων. Η ταχύτητα αυτών των αντιδράσεων εξαρτάται από το pH και τη θερμοκρασία. Αρχικά, το λινελαϊκό οξύ (Δ9,12 Δεκαοκταδιενοϊκό οξύ) διασπάται μέσω της δράσης της λιποξυγενάσης, σχηματίζοντας το 13-υδρο-υπερόξυ-9,11-δεκαοκταδιενοϊκό οξύ (13-Hydroperoxy-9,11-octadecadienoate) σύμφωνα με την αντίδραση: $\text{linoleate} + \text{O}_2 \rightarrow \text{13-hydroperoxyoctadeca-9,11-dienoate}$.

Το 13-υδρο-υπερόξυ-9,11-δεκαοκταδιενοϊκό οξύ στη συνέχεια, μέσω ενζυμικής οξειδωσης, αποδομείται σε εξανάλη με τη δράση της λυάσης. Αυτή η αλδεϋδη μπορεί να αναχθεί ενζυμικά σε 1-εξανόλη (σχήμα 4-16) (Κυριτσάκης Α., 2007). Η δράση της λυάσης οδηγεί στην παραγωγή ενώσεων μικρού μοριακού βάρους, όπως η 2-(E)-εξανάλη και η εξανάλη (Παναγάκου, 2010). Με παρόμοιο τρόπο, από το αντίστοιχο υδροϋπεροξειδίο του λινολενικού οξέος (Δ9,12,15 Δεκαοκτατριενοϊκό οξύ) προκύπτει η cis-3-εξανάλη (Z-3-εξανάλη), η οποία με τη δράση ισομεράσης μετατρέπεται σε trans-2-εξανάλη (E-3-εξανάλη). Η ενζυμική αναγωγή αυτών των αλδεϋδών παράγει τη cis-3-εξενόλη και την trans-2-εξενόλη.

Τα προαναφερθέντα πτητικά συστατικά μπορούν επίσης να προκύψουν από την υδρόλυση των τριγλυκεριδίων και των φωσφολιπιδίων. Υπάρχει μια άλλη ενζυμική οδός στην οποία, εκτός από τη λιποξυγενάση και τη λυάση, εμπλέκεται και μια ακυλυδρολάση. Η ακυλυδρολάση καταλύει την υδρόλυση των τριγλυκεριδίων και των φωσφολιπιδίων σε λιπαρά οξέα (Κυριτσάκης Α., 2007).

4.7 Ορολογίες οργανοληπτικού ελέγχου στο ελαιόλαδο

Οργανοληπτικές ιδιότητες όπως είναι για παράδειγμα η φρουτώδης γεύση και η απουσία οργανοληπτικών ατελειών πρόκειται να αναλυθούν εκτενέστερα. Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά έχουν καθοριστεί από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιοκομίας μέσω ενός εξειδικευμένου λεξικού για την περιγραφή των ακόλουθων ιδιοτήτων.

Φρουτώδες (fruity)

Μίγμα γευστικών και οσφρητικών αισθήσεων που προέρχονται από υγιείς, φρέσκες ελιές, είτε ώριμες είτε άγουρες. Η φρουτώδης γεύση γίνεται αντιληπτή είτε απευθείας από τη μύτη είτε από την οπισθορινική οδό. Αυτή η ιδιότητα είναι η πιο σημαντική στην οργανοληπτική αξιολόγηση, καθώς αν δεν ανιχνευτεί, το ελαιόλαδο που δοκιμάζεται δεν θα ταξινομηθεί ως εξαιρετικό ή παρθένο.

Πικρό (bitter)

Χαρακτηριστική γεύση του ελαιόλαδου που προέρχεται από πράσινες ελιές ή από ελιές που αρχίζουν να αλλάζουν χρώμα. Η πικράδα μπορεί να είναι είτε πιο ευχάριστη είτε λιγότερο, ανάλογα με την έντασή της. Σε καμία περίπτωση δεν θεωρείται ελάττωμα. Η πικράδα γίνεται αντιληπτή από τις γευστικές θηλές που σχηματίζουν το γευστικό λάμδα της γλώσσας, καθώς αυτές οι γευστικές θηλές σχηματίζουν ένα κεφαλαίο «Λ» με την κορυφή προς το άκρο της γλώσσας.

Πικάντικο (pungent)

Αίσθηση ερεθισμού στον λαιμό, η πιπεράτη γεύση που προέρχεται από ελαιόλαδα που παράγονται στις αρχές της ελαιοκομικής περιόδου κυρίως από άγουρες ελιές. Αυτή η αίσθηση προκαλείται από τη δράση φαινολικών ενώσεων στο άκρο του τριδύμου νεύρου και εξαλείφεται λίγα δευτερόλεπτα μετά τη δοκιμή. Η ένταση του πικάντικου μειώνεται όσο ωριμάζει το ελαιόλαδο. Δεν πρέπει να συγχέεται αυτή η αίσθηση καψίματος με αυτή του ταγγού, όπου εκείνη η αίσθηση είναι πολύ πιο ενοχλητική και διαρκεί για πολύ περισσότερο χρόνο.

4.8 Το γευστικό προφίλ του ελαιόλαδου στην Πελοπόννησο

Σύμφωνα με το Παράρτημα II του εκτελεστικού κανονισμού (ΕΕ) 2022/2104 της Επιτροπής, ο επικεφαλής της ομάδας δοκιμαστών της επιτροπής γευσιγνωσίας που έχει εξουσιοδοτηθεί για την αξιολόγηση των οργανοληπτικών ιδιοτήτων των παρθένων ελαιόλαδων σύμφωνα με το άρθρο 10 του εκτελεστικού κανονισμού (ΕΕ) 2022/2105, μπορεί να επιβεβαιώσει ότι τα ελαιόλαδα που αξιολογούνται πληρούν τους ορισμούς και τις τιμές που αντιστοιχούν αποκλειστικά στους ακόλουθους όρους, ανάλογα με την

ένταση και την αντίληψη των ιδιοτήτων τους. Στις θετικές ιδιότητες (φρουτώδες, πικρό και πικάντικο), ανάλογα με την ένταση της αντίληψης, κατηγοριοποιούνται ως:

- Απαλό, όταν η μέση τιμή της ιδιότητας είναι $\leq 3,0$
- Μεσαίο, όταν η μέση τιμή της ιδιότητας είναι $3,0 < \text{Μέση τιμή} \leq 6,0$
- Έντονο, όταν η μέση τιμή της ιδιότητας είναι $> 6,0$

➤ **Άγουρο Φρουτώδες (Green Fruity)**

Αναφέρεται στο σύνολο των οσφρητικών αισθήσεων που θυμίζουν πράσινο ελαιόκαρπο. Εξαρτάται από την ποικιλία της ελιάς και προέρχεται από πράσινο, υγιές και φρέσκο ελαιόκαρπο. Γίνεται αντιληπτό είτε άμεσα από τη μύτη είτε από την οπισθορρινική οδό.

➤ **Ωριμο Φρουτώδες (Ripe Fruity)**

Αναφέρεται στο σύνολο των οσφρητικών αισθήσεων που θυμίζουν ώριμο ελαιόκαρπο, εξαρτάται από την ποικιλία της ελιάς και προέρχεται από υγιές και φρέσκο ελαιόκαρπο. Γίνεται αντιληπτό είτε άμεσα από τη μύτη είτε από την οπισθορρινική οδό.

➤ **Ισορροπημένο Έλαιο**

Όταν δεν παρουσιάζει έλλειψη ισορροπίας. Έλλειψη ισορροπίας νοείται η αίσθηση όσφρησης, γεύσης και αντίληψης του πικάντικου όπου η μέση τιμή της ιδιότητας του πικρού και του πικάντικου δεν υπερβαίνει περισσότερο από 2,0 μονάδες τη μέση τιμή της ιδιότητας του φρουτώδους.

➤ **Ήπιο Ελαιόλαδο**

Όταν η μέση τιμή της ιδιότητας του πικρού και του πικάντικου είναι μικρότερες ή ίσες με 2,0.

4.8.1 Κύρια αρνητικά χαρακτηριστικά του ελαιόλαδου

➤ **Ατροχάδο - Μούργα (fusty/muddy sediment)**

Χαρακτηριστική οσμή και γεύση που προέρχεται από ελιές αποθηκευμένες σε σωρούς που βρίσκονται σε προχωρημένο στάδιο αναερόβιας ζύμωσης ή από ελαιόλαδο που έχει παραμείνει σε επαφή με το ίζημα (μούργα) που καθιζάνει σε βαρέλια ή δεξαμενές φύλαξης.

➤ **Μουχλιασμένο - Νοτισμένο - Χωματίλα (musty - humid - earthy)**

Χαρακτηριστική οσμή και γεύση που προέρχεται από ελιές που έχουν προσβληθεί από μύκητες και ζυμομύκητες λόγω αποθήκευσης των καρπών σε υγρό μέρος επί πολλές ημέρες ή από ελαιόλαδο που προέρχεται από ελιές που έχουν συλλεχθεί με χώμα ή λάσπες και δεν έχουν πλυθεί σωστά.

➤ **Κρασώδες – ξιδάτο - όξινο (winey – vinegary – acid)**

Χαρακτηριστική οσμή και γεύση που θυμίζει κρασί ή ξύδι, προκύπτει από τον σχηματισμό οξικού οξέος, οξικού αιθυλεστέρα και αιθανόλης ως αποτέλεσμα αερόβιας ζύμωσης των ελιών ή από κατάλοιπα ελαιόπαστας σε μιτάφια που δεν έχουν πλυθεί σωστά.

➤ **Ταγγό (rancid)**

Χαρακτηριστική οσμή και γεύση που προκύπτει από την οξειδωση του ελαιόλαδου λόγω παρατεταμένης επαφής με τον ατμοσφαιρικό αέρα.

➤ **Παγόπληκτες Ελιές (παγωμένο ξύλο) (Frostbitten olives (wet wood))**

Χαρακτηριστική οσμή και γεύση από ελιές που έχουν πληγεί από παγετό ενώ βρίσκονται ακόμα στο δέντρο.

4.8.1.2 Δευτερεύοντα χαρακτηριστικά που μπορούν να αναγνωρίσουν οι γευστιγνώστες

➤ **Ψημένο ή Καμένο (heated or burnt)**

Χαρακτηριστική οσμή και γεύση που προκύπτει από υπερβολική ή παρατεταμένη θέρμανση κατά την παραγωγή του ελαιόλαδου, ιδιαίτερα κατά τη μάλαξη της ελαιόπαστας.

➤ **Άχυρο-ξύλο (Hay-wood)**

Χαρακτηριστική οσμή και γεύση που προέρχεται από αφυδατωμένες ελιές λόγω ξηρασίας, θυμίζουν αποξηραμένο χόρτο.

➤ **Χονδροειδές (Rough)**

Πηχτή και ζυμώδης αίσθηση στο στόμα που δημιουργείται από παλαιά ελαιόλαδα.

➤ **Μεταλλικό (metallic)**

Χαρακτηριστική οσμή και γεύση που θυμίζει μέταλλο, προέρχεται από παρατεταμένη επαφή του ελαιόλαδου με μεταλλικές επιφάνειες κατά τη διαδικασία της θραύσης των ελαιόκαρπων, της μάλαξης, της πίεσης ή της αποθήκευσης.

➤ **Λιπαντικά (Greasy)**

Οσμή και γεύση που θυμίζει πετρέλαιο, λιπαντικά ή ορυκτέλαιο, προκύπτει από ελλιπή απομάκρυνση υπολειμμάτων αυτών των ουσιών από τον εξοπλισμό εκθλίψεως στα ελαιουργεία.

➤ **Απόνερα (Vegetable water)**

Οσμή και γεύση που προσδίδεται στο ελαιόλαδο μετά από παρατεταμένη επαφή του με τα απόνερα του ελαιοτριβείου που έχουν υποστεί ζύμωση.

➤ **Άλμη (Brine)**

Οσμή και γεύση που προέρχεται από ελιές διατηρημένες σε αλατούχα διαλύματα.

➤ **Σπάρτο (Esparto)**

Χαρακτηριστική οσμή και γεύση που προκύπτει από ελιές που έχουν υποστεί έκθλιψη μέσα σε νέους σάκους από σπάρτο. Η γεύση διαφέρει ανάλογα με το αν οι σάκοι έχουν κατασκευαστεί από χλωρό ή ξηρό σπάρτο.

➤ **Σκουλήκι (Grubby)**

Οσμή και γεύση που προκύπτει από ελιές που έχουν προσβληθεί σε μεγάλο βαθμό από νύμφες του δάκου.

➤ **Αγγούρι (Cucumber)**

Οσμή και γεύση που δημιουργείται όταν το ελαιόλαδο παραμένει συσκευασμένο για μεγάλο χρονικό διάστημα σε ερμητικά κλειστά δοχεία, ειδικά σε λευκοσιδηρά. Αυτή η γεύση αποδίδεται στον σχηματισμό της 2,6-εννεανοδιενάλης και αποτελεί πρόδρομο του ταγγού.

4.9 Διαδικασία οργανοληπτικής αξιολόγησης ελαιόλαδου

Η ποιότητα του ελαιόλαδου καθορίζεται από τις οσφρητικές και γευστικές ιδιότητες και όχι από το χρώμα, όπως πολλοί λανθασμένα πιστεύουν. Για αυτή τη διαδικασία, χρησιμοποιείται ένα ειδικό γυάλινο ποτήρι, μπλε ή κόκκινο. Η διαδικασία της οργανοληπτικής αξιολόγησης ακολουθεί τα εξής βήματα:

1. Ρίχνουμε ελαιόλαδο στο ειδικό ποτήρι και το καλύπτουμε με ένα γυάλινο καπάκι.
2. Κρατάμε τον πάτο του ποτηριού με τη μια παλάμη για να θερμάνουμε το ελαιόλαδο, ενώ με την άλλη καλύπτουμε το στόμιο του ποτηριού και ανακινούμε κυκλικά για να απελευθερωθούν τα αρώματα.
3. Αφαιρούμε το καπάκι και φέρνουμε το ποτήρι κοντά στη μύτη μας.
4. Οσφραινόμαστε το δείγμα με αργές και βαθιές εισπνοές.
5. Στη συνέχεια, βάζουμε μια μικρή ποσότητα ελαιόλαδου στο στόμα και το διασκορπίζουμε σε όλη τη στοματική κοιλότητα χωρίς να το καταπιούμε. Τοποθετούμε τη γλώσσα πίσω από τα άνω δόντια και εισπνέουμε από το στόμα για να απελευθερωθούν τα αρώματα. Τέλος, καταπίνουμε μια μικρή ποσότητα ελαιόλαδου. Θα αισθανθούμε μια πικρή γεύση στο πίσω μέρος της γλώσσας και μια πικάντικη αίσθηση στον λαιμό.

Για να αφαιρέσουμε τη γεύση και να προχωρήσουμε στη δοκιμή του επόμενου δείγματος, χρησιμοποιούμε μια φέτα ξινόμηλου ή μια φέτα ψωμί και ξεπλένουμε το στόμα μας.



Εικόνα 4.4 Το ειδικό γευσιγνωστικό γυάλινο ποτήρι (<https://kalamatatastelab.uop.gr/education/>)

Το ειδικό γευσιγνωστικό γυάλινο ποτήρι, σύμφωνα με τις προδιαγραφές του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου (IOC), έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

1. Το σχέδιό του είναι κατασκευασμένο έτσι ώστε να εξασφαλίζει σταθερότητα και να αποτρέπει τη διαρροή του ελαιολάδου κατά τη γευσιγνωσία.
2. Η βάση του ποτηριού διανέμει ομοιόμορφα τη θερμοκρασία όταν τοποθετείται σε συσκευές θέρμανσης κατά τη διαδικασία της γευσιγνωσίας.
3. Η άνω διάμετρός του είναι στενή για να συγκεντρώνει τα αρώματα κοντά στη μύτη, καθιστώντας τα πιο εύκολα αναγνωρίσιμα.
4. Είναι χρωματισμένο με μπλε χρώμα για να μην είναι ορατό το χρώμα του ελαιολάδου, αποφεύγοντας έτσι τον προΐδεασμό του γευσιγνώστη.

5. Συμπεράσματα

Συγκριτικά με τα υπόλοιπα εδώδιμα φυτικά έλαια, το ελαιόλαδο αποτελεί τη λιπαρή ύλη με την υψηλότερη δημοτικότητα και εμπορική αξία. Πλεονεκτεί λόγω της υψηλής διατροφικής του αξίας, των εξαιρετών οργανοληπτικών του χαρακτηριστικών και ιδιαίτερων τεχνικών ιδιοτήτων που το καθιστούν τη σπουδαιότερη φυτική λιπαρή ύλη (Meenu et al., 2019). Σύμφωνα με τους ανωτέρω παράγοντες, τα ελαιόλαδα κατατάσσονται βάσει αυστηρών προδιαγραφών σε ποιοτικές κατηγορίες, με τα παρθένα και εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα να συνιστούν την κορωνίδα των εδώδιμων φυτικών ελαίων (IOC, 2019).

Τα φυτικά έλαια αποτελούν τον επικερδέστερο και ταχύτατα αναπτυσσόμενο βιομηχανικό κλάδο τροφίμων, ο οποίος όμως πλήττεται από όλο και περισσότερα σκάνδαλα νοθείας. Σύμφωνα με τις περιπτώσεις νοθείας και προσπάθειας εξαπάτησης του καταναλωτικού κοινού που έχουν εντοπιστεί την τελευταία δεκαετία, υποδεικνύεται ότι σχεδόν το 25% του συνόλου των περιπτώσεων νοθείας αφορά στα φυτικά έλαια (de Lange et al., 2013). Πρωταγωνιστική θέση σε αυτό το αρνητικό φαινόμενο κατέχει το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο, το οποίο για οικονομικούς κυρίως λόγους νοθεύεται με ελαιόλαδα χαμηλότερης ποιότητας ή με άλλα εδώδιμα φυτικά έλαια, τα οποία στερούνται των ιδιαίτερων οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του (Garcia-Gonzalez et al., 2018).

Προκειμένου να ανιχνευθεί η νοθεία των τροφίμων και των ελαίων ειδικότερα, έχουν αναπτυχθεί αναλυτικές μέθοδοι, οι οποίες βελτιστοποιούνται διαρκώς με σκοπό να παρέχουν με αμεσότητα και αξιοπιστία αποτελέσματα (Cavanna et al., 2020). Οι χρωματογραφικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι είναι οι πιο κοινές αναλυτικές τεχνικές για την ανίχνευση νοθείας στα βρώσιμα έλαια. Οι πιο διαδεδομένες χρωματογραφικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση νοθείας στο εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο είναι η αέρια χρωματογραφία (GC) και η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC). Ανάλογα με τις ουσίες-δείκτες, οι συγκεκριμένες αναλυτικές μέθοδοι μπορούν να συνδυαστούν με άλλες χημειομετρικές ή φασματοσκοπικές τεχνικές, όπως η αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (GC-MS) και η χρωματογραφία υδρόφιλης αλληλεπίδρασης (HILIC). Οι

διαφοροποιήσεις στις παραδοσιακές χρωματογραφικές τεχνικές διευκολύνουν τη μελέτη περισσότερων ουσιών-δεικτών, προσφέροντας χαμηλότερα όρια ανίχνευσης (LOD). Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η χρήση της HILIC για την ανίχνευση νοθείας στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο με προσθήκη φουντουκέλαιου. Αυτή η μέθοδος μπορεί να εντοπίσει τη νοθεία όταν το ποσοστό του φουντουκέλαιου είναι $\geq 5\%$ (Calvano et al., 2010), σε αντίθεση με την αέρια χρωματογραφία (Srigley et al., 2016) και την υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (Christopoulou et al., 2004), που μπορούν να ανιχνεύσουν τη νοθεία μόνο όταν το ποσοστό φουντουκέλαιου υπερβαίνει το 10% στο μείγμα.

Το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο έχει πολύπλοκη χημική σύνθεση, αλλά το προφίλ των λιπαρών οξέων του μοιάζει αρκετά με εκείνο ελαίων από ξηρούς καρπούς, όπως το φουντουκέλαιο και το αμυγδαλέλαιο. Τέτοιες ομοιότητες δυσκολεύουν την ανίχνευση της νοθείας του ελαιολάδου με αυτά τα έλαια, σε σύγκριση με άλλα φυτικά έλαια όπως το ηλιέλαιο και το αραβοσιτέλαιο. Για τα τελευταία, οι χρωματογραφικές μέθοδοι προσφέρουν πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης για τις ουσίες-δείκτες και επομένως για την νοθεία (Jabeur et al., 2014).

Τα τελευταία χρόνια, οι φασματοσκοπικές τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στις αναλύσεις τροφίμων για τον προσδιορισμό της ποιότητας και της οξειδωτικής σταθερότητας, καθώς και για την ταυτοποίησή τους, εξαιτίας της υψηλής ευαισθησίας και της άμεσης παροχής αποτελεσμάτων. Επιπλέον, επιτρέπουν την ανάλυση απευθείας στο δείγμα χωρίς να χρειάζεται προηγούμενη επεξεργασία. Σε σύγκριση με τις παραδοσιακές χρωματογραφικές μεθόδους, οι φασματοσκοπικές τεχνικές είναι συνήθως λιγότερο χρονοβόρες και πιο οικονομικές.

Για τους ανωτέρω λόγους, οι φασματοσκοπικές τεχνικές βελτιστοποιούνται ώστε να μπορούν να χρησιμοποιούνται είτε αυτόνομα, είτε σε συνδυασμό με άλλες αναλυτικές μεθόδους για τον έλεγχο της ποιότητας και την ανίχνευση της νοθείας στα τρόφιμα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των ερευνών που παρουσιάζονται στην παρούσα διπλωματική εργασία, οι φασματοσκοπικές τεχνικές σε ορισμένες περιπτώσεις εμφάνισαν όρια ανίχνευσης (LOD) έως και τέσσερις φορές υψηλότερα σε σύγκριση με

τις χρωματογραφικές τεχνικές για την ανίχνευση της νοθείας στο εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο με άλλα φυτικά έλαια (Vanstone et al., 2018).

Όπως και στις χρωματογραφικές μεθόδους, η νοθεία του ελαιολάδου με έλαια ξηρών καρπών (π.χ. φουντουκέλαιο) είναι δύσκολο να ανιχνευθεί λόγω της ομοιότητας στα ελεύθερα λιπαρά οξέα τους. Παρά το γεγονός ότι οι χρωματογραφικές τεχνικές έχουν χαμηλότερα όρια ανίχνευσης για τη νοθεία των τροφίμων, η περίπλοκη οργάνολογία, το υψηλό κόστος των αναλύσεων και η χρονοβόρα επεξεργασία των δειγμάτων, δημιουργούν την ανάγκη για τη βελτίωση των φασματοσκοπικών τεχνικών. Με αυτόν τον τρόπο, θα προστεθεί ένα ακόμη «εργαλείο» στην καταπολέμηση της απάτης στα τρόφιμα.

Βιβλιογραφία

54th International October Conference on Mining and Metallurgy (IOC M&M 2023)

<https://ioc.tfbor.bg.ac.rs/>

Abbas, O. & Baeten, V., 2016. Advances in the Identification of Adulterated Vegetable Oils, *Advances in Food Authenticity Testing*, pp. 519–542.

Alagna, F., Mariotti, R., Panara, F., Caporali, S. et al. (2012) Olive phenolic compounds: metabolic and transcriptional profiling during fruit development. *BMC Plant Biol* 12: 1.

Al-Ismail, K. M., Alsaed, A. K., Ahmad, R. & Al-Dabbas, M., 2010. Detection of olive oil adulteration with some plant oils by GLC analysis of sterols using polar column, *Food Chemistry*, 121(4), pp. 1255–1259.

Altieri, G. Di Renzo, G.C., Genovese, F. (2013) Horizontal centrifuge with screw conveyor (decanter): Optimization of oil/water levels and differential speed during olive oil extraction. *J Food Eng*, 119: 561-572.

Ammor M.S., Argyri A., Nychas G.-J.E., 2009. Rapid monitoring of the spoilage of minced beef stored under conventionally and active packaging conditions using Fourier transform infrared spectroscopy in tandem with chemometrics. *Meat Sci.* 81, 507-514.

Andrikopoulos, N., Hassapidou, M., Manoukas, A. (1989) The Tocopherol Content of Greek Olive Oils. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 46(4): 503-509.

Angerosa, F., Mostallino, R., Basti, C., Vito, R. (2001) Influence of malaxation temperature and time on the quality of virgin olive oils. *Food Chemistry*. 72: 19-28.

Antoun, N., Tsimidou, M. (1997) Gourmet olive oils: stability and consumer acceptability studies. *Food Research International*. 30: 131-136.

Argyri Anthoula A., Efstathios Z. Panagou and George - John Nychas, 2014. *Monitoring Microbial Spoilage of Foods by Vibrational Spectroscopy (FT-IR & Raman)*.

Arroyo-Manzanares Natalia, Franziska Gabriel, Azahara Caprio, Lourdes Arce, 2019. Use of whole electrophoretic profile and chemometric tools for the differentiation of three olive oil qualities. *Talanta*, 197, 175-180.

Arvanitoyiannis S. Ioannis and Vlachos Antonios, 2007. Implementation of Physicochemical and Sensory Analysis in Conjunction with Multivariate analysis towards Assessing Olive Oil Authentication/Adulteration. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 47:5, 441-498.

Azadmard-Damirichi, S. & Torbati, M., (2015), Adulterations in some edible oils and fats and their detection methods, *Journal of Food Quality and Hazards Control* 2, pp. 38-44.

Bakre, S. M., Gadmale, D. K., Toche, R. B., Gaikwad, V. B., (2015), Rapid determination of alpha tocopherol in olive oil adulterated with sunflower oil by reversed phase high-performance liquid chromatography, *Journal of Food Science and Technology* 52 (5), pp. 3093-3098.

Banwell, C.N. and E.M. Mccash. 1994. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. McGraw- Hill. London.

Beauchamp, G.K., Keast, R.S.J., Morel, D., Lin, J., Pika, J., Han, Q., Lee, C., Smith, A.B., Breslin, P.A.S. (2005) Phytochemistry: ibuprofen like activity in extra-virgin olive oil. *Nature*. 437: 45-46.

Bonoli M., Bendini A., Cerretani L., Lercker G., Toschi T.G. (2004) Qualitative and semi-quantitative analysis of phenolic compounds in extra virgin olive oils as a function of the ripening degree of olive fruits by different analytical techniques. *J Agric Food Chem* 52: 7026-7032

Boshagh, F. & Rostami, K., (2020), A review of measurement methods of biological hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*.

Braga, C., La Vecchia, C., Franceschi, S., Negri, S., Parpinel, M., De Carli, A., Decarli, A., Trichopoulos, D. (1998) Olive oil, other seasoning fats, and the risk of colorectal carcinoma. *Cancer* 82(3): 448-453.

- Brenes, M., Garcia, A., Garcia, P., Rios, J.J., Garrido, A. (1999) Phenolic compounds in Spanish olive oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47(9): 3535-3540.
- Briante, R., La Cara, F., Febbraio, F., Patumi, M. & Nucci, R. (2002) Bioactive derivatives from oleuropein by a biotransformation on *Olea europaea* leaf extracts. *Journal of Biotechnology*. 93:109-119.
- Calvano, C. D., Aresta, A. & Zambonin, C. G., (2010), Detection of hazelnut oil in extra-virgin olive oil by analysis of polar components by micro-solid phase extraction based on hydrophilic liquid chromatography and MALDI-ToF mass spectrometry, *Journal of Mass Spectrometry*, 45(9), pp. 981–988.
- Caponio, F., Gomes, T., Summo, C., Pasqualone, A. (2003) Influence of the type of olive-crusher used on the quality of extra virgin olive oils. *European Journal of Lipid Science & Technology*. 105: 201-206.
- Carranco, N., Farrés-Cebrián, M., Saurina, J. & Núñez, O., (2018), Authentication and Quantitation of Fraud in Extra Virgin Olive Oils Based on HPLC-UV Fingerprinting and Multivariate Calibration, *Foods*, 7(4), pp. 44.
- Carrasco-Pancorbo, A., Cerretani, L., Bendini, A., Segura-Carretero, A., GallinaToschi, T., Fernandez-Gutierrez, A. (2005) Analytical determination of polyphenols in olive oils. *Journal of Separation Science* 28(9-10): 837-858.
- Cercaci, L., Rodriguezestrada, M. & Lercker, G., (2003), Solid-phase extraction–thin-layer chromatography–gas chromatography method for the detection of hazelnut oil in olive oils by determination of esterified sterols, *Journal of Chromatography A*, 985(1-2), pp. 211–220.
- Cerretani, L., Bendini, A., Rotondi, A., Lercker, G. and Toschi, T.G. (2005) Analytical comparison of monovarietal virgin olive oils obtained by both a continuous industrial plant and low-scale mill. *European Journal of Lipid Science and Technology* 107(2): 93-100.
- Chemistry Libre Texts, (2020), Gas Chromatography. Διαθέσιμο στο: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Module

s_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Chromatography/Gas_Chromatography (Τελευταία επίσκεψη 30/11/2020).

Chiavaro, E., Vittadini, E., Rodriguez-Estrada, M. T., Cerretani, L., Capelli, L., & Bendini, A., 2009. Differential scanning calorimetry detection of high oleic sunflower oil as an adulterant in extra-virgin olive oil. *Journal of Food Lipids*, 16, 227–244.

Christopoulou, E., Lazaraki, M., Komaitis, M. & Kaselimis, K., (2004), Effectiveness of determinations of fatty acids and triglycerides for the detection of adulteration of olive oils with vegetable oils, *Food Chemistry*, 84(3), pp. 463–474.

Cicerale, S., Conlan, X.A., Sinclair, A.J., Russel S.J. Keast (2008) Chemistry and Health of Olive Oil Phenolics. *Critical reviews in Food Science and Nutrition* 49(3): 218-236.

Contreras-Grámez, M.M., Rodríguez Pérez, C., García Salas, P., Segura Carretero A. (2014) Polyphenols from the Mediterranean diet: Structure, analysis and health evidence. In: *Occurrences, Structure, Biosynthesis, and Health Benefits Based on Their Evidences of Medicinal Phytochemicals in Vegetables and Fruits*, 141-209.

Criado-Navarro I, Mena-Bravo, A, Calderón-Santiago M, Priego-Capote, F., (2019), Determination of glycerophospholipids in vegetable edible oils: Proof of concept to discriminate olive oil categories, *Food Chemistry*, 299.

Dais, P. & Hatzakis, E., (2013), Quality assessment and authentication of virgin olive oil by NMR spectroscopy: A critical review, *Analytica Chimica Acta*, 765, pp. 1–27.

Dais, P., (2009), 31P NMR spectroscopy on olive oil quality control and authentication, *INFORM - International News on Fats, Oils and Related Materials*, 20(11), pp. 725-728.

Damechki, M., Sotiropoulou, S., Tsimidou, M. (2001) Antioxidant and pro-oxidant factors in oregano and rosemary gourmet olive oils. *Fasc. 52*: 207-213

De la Lastra C., Barranco, M.D., Motilva, V., Herrervas, J.M. (2001) Mediterranean diet and health: Biological importance of olive oil. *Current Pharmaceutical Design* 7(10) 933-950.

- De Lorgeril, M., Salen, P., Martin, J.L., Monjaud, I., Delaye, J., Mamelle, N. (1999) Mediterranean diet, traditional risk factors, and the rate of cardiovascular complications after myocardial infarction. *N Engl J Med* 341: 1054-1061.
- Del Caro, A., Vacca, V., Poiana, M., Fenu, P., et al. (2006) Influence of technology, storage and exposure on components of extra virgin olive oil (Bosana cv) from whole and de-stoned fruits. *Food Chem* 98: 311-316.
- Di Giovacchino, L., Sestili, S., Di Vincenzo, D. (2002) Influence of olive processing on virgin olive oil quality. *European Journal of Lipid Science & Technology*. 104: 587-601.
- Di Giovacchino, L., Solinas, M. & Miccoli M. (1994) Effect of extraction systems on the quality of virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71: 1189-1194.
- Duraipandian, S., Petersen, J. C. & Lassen, M., (2019), Authenticity and Concentration Analysis of Extra Virgin Olive Oil Using Spontaneous Raman Spectroscopy and Multivariate Data Analysis, *Applied Sciences*, 9, pp. 2433.
- EFSANDA Panel. (2011) Scientific Opinion on the substantiation of health claims related to polyphenols in olive and protection of LDL particles from oxidative damage. *EFSA J*, 9: 2033. doi:10.2903/j.efsa.2011.2033.
- Esti, M., Cinquanta, L., and La Notte, E. (1998). Phenolic Compounds in Different Olive Varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46(1): 32- 35.
- Fang, Y.Z., Yang, S., Wu, G. (2002) Free radicals, antioxidants, and nutrition. *Nutrition* 18(10): 872-879.
- Fasciotti, M., & Pereira Netto, A. D., (2010), Optimization and application of methods of triacylglycerol evaluation for characterization of olive oil adulteration by soybean oil with HPLC–APCI–MS–MS, *Talanta*, 81(3), pp.1116–1125.
- Flavia T. Borghi, Priscilla C. Santos, Francine D. Santos, Marcia H.C. Nascimento, Thanya Correa, Mirelly Cesconetto, Andre A. Pires, Araceli V.F.N. Ribeiro, Valdemar Lacerda Jr, Wanderson Romao, Paulo R. Filgueiras, 2020. Quantification and classification of vegetable oils in extra virgin olive oil samples using a portable near-

infrared spectrometer associated with chemometrics. *Microchemical Journal* 159, 105544.

Fortes, C., Forastiere, F., Farchi, S., Mallone, S., Trequattrinni, T., Anatra, F., Schmid, G., Perucci, C.A. (2003) The protective effect of the Mediterranean diet on lung cancer. *Nutrition and Cancer* 46(1): 30-37.

Fragaki, G., Spyros, A., Siragakis, G., Salivaras, E. & Dais, P., (2005), Detection of Extra Virgin Olive Oil Adulteration with Lampante Olive Oil and Refined Olive Oil Using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Multivariate Statistical Analysis, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(8), pp. 2810–2816.

Francisco, V., Ruiz-Fernández, C., Lahera, V., Lago, F., Pino, J., Skaltsounis, L., Gonz´alez- Gay, M. A., Mobasheri, A., Gómez, R., Scotece, M., & Gualillo, O., 2019. Natural molecules for healthy lifestyles: Oleocanthal from extra virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67(14), 3845–3853.

Frankel, E., Bakhouch, A., Lozano-Sánchez, J., Segura-Carretero, A. et al. (2013) Literature review on production process to obtain extra virgin olive oil enriched in bioactive compounds. Potential use of byproducts as alternative sources of polyphenols. *J Agric Food Chem* 61: 5179-5188.

Gandul-Rojas, B., Minguez-Mosquera, M. (1996) Chlorophyll and Carotenoid Composition in Virgin Olive Oils From Various Spanish Olive Varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 72(1): 31-39.

García-González, D. L., Mannina, L., D’Imperio, M., Segre, A. L. & Aparicio, R., (2004), Using ¹H and ¹³C NMR techniques and artificial neural networks to detect the adulteration of olive oil with hazelnut oil, *European Food Research and Technology*, 219(5), pp. 545–548.

Gimeno, E., Castellote, A.I., Lamuela-Raventos, R.M., De La Torre, M.C., Lopez-Sabater, M.C. (2002) The effects of harvest and extraction methods on the antioxidant content (phenolics, α-tocopherol and β-carotene) in virgin olive oil. *Food Chemistry*. 78: 207-211.

Gomez-Alonso, S., Salvador, M.D., Fregapane, G. (2002) Phenolic compounds profile of Cornicabra virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50(23): 6812-6817.

Gómez-Rico, A., Inarejos-García, A., Salvador, M.D., Fregapane, G. (2009) Effect of malaxation conditions on phenol and volatile profiles in olive paste and the corresponding virgin olive oils (*Olea europaea* L. cv. Cornicabra). *Journal of Agricultural & Food Chemistry*. 57: 3587-3595

Gouvinhas, I., Machado, N., Sobreira, C., Domínguez-Perles, R., Gomes, S., Rosa, E., & Barros, A., 2017. Critical review on the significance of olive phytochemicals in plant physiology and human health. *Molecules*, 22(11).

Grams G., Eskins, K. (1972) Dye-sensitized Photooxidation of Tocopherols: Correlation Between Singlet Oxygen Reactivity and Vitamin E Activity. *Biochemistry* 11(4): 606-608.

Grasso, S., Siracusa, L., Spatafora, C., Renis, M., Tringali, C. (2006) Hydroxytyrosol lipophilic analogues: Enzymatic synthesis, radical scavenging activity and DNA oxidative damage protection. *Bioorganic Chemistry* 35(2): 137-152.

Grocery Manufacturers Association <https://www.gmabrands.com/>

Groselj, N., Marjan Vracko, M., Fernandez Pierna, J. A., Baeten, V., & Novic, M., 2008. The use of FT-MIR spectroscopy and counter-propagation artificial neural networks for tracing the adulteration of olive oil. *Acta Chimica Slovenia*, 55, 935–941.

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

Gutierrez, F., Fernandez, J.L. (2002) Determinant parameters and components in the storage of virgin olive oil. Prediction of storage time beyond which the oil is no longer of “extra” quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50(3): 571-577.

Gutierrez, F., Jimenez, B., Ruiz, A., Albi, M.A. (1999) Effect of olive ripeness on the oxidative stability of virgin olive oil extracted from the varieties picual and hojiblanca

and on the different components involved. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47(1): 121-127.

Hargrove, R.L., Etherton, T.D., Pearson, T.A., Harrison, E.H., Kris-Etherton, P.M. (2001) Low fat and high monounsaturated fat diets decrease human low density lipoprotein oxidative susceptibility in vitro. *The Journal of Nutrition* 131(6): 1758-1763

Havsteen, B. (1983) Flavonoids, a class of natural products of high pharmacological potency. *Biochemical Pharmacology* 32(7): 1141- 1148.

Heise, H. M., Damm, U., Lampen, P., Davies, A. N., & McIntyre, P. S., 2005. Spectral variable selection for partial least squares calibration applied to authentication and quantification of extra virgin olive oils using Fourier transform Raman spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 59, 1286–1294.

Herrera, M.D, Perez-Guerrero, C., Marhuenda, E., Ruiz-Gutierrez, V. (2001) Effects of dietary oleic-rich oils (virgin olive and high-oleic-acid sunflower) on vascular reactivity in Wistar-Kyoto and spontaneously hypertensive rats. *British Journal of Nutrition* 86: 349-357.

Hu, F.B. (2003) The Mediterranean diet and mortality-olive oil and beyond. *The New England Journal of Medicine* 348: 2595-2596.

Inarejos-García, A.M., Salvador, M.D., Fregapane, G. (2011) Effect of crushing on olive paste and virgin olive oil minor components. *European Food Research & Technology* 232: 441-451.

Jabeur, H., Zribi, A., Makni, J., Rebai, A., Abdelhedi, R. & Bouaziz, M., (2014), Detection of Chemlali Extra-Virgin Olive Oil Adulteration Mixed with Soybean Oil, Corn Oil, and Sunflower Oil by Using GC and HPLC, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(21), pp. 4893–4904.

Jafari, M., Kadivar, M., & Keramat, J., 2009. Detection of adulteration in Iranian olive oils using instrumental (GC, NMR, DSC) methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86, 103–110

- Jiang, X. Y., Li, C., Chen, Q.Q. & Weng, X.C., (2018), Comparison of ¹⁹F and ¹H NMR spectroscopy with conventional methods for the detection of extra virgin olive oil adulteration, *Grasas Y Aceites*, 69(2).
- Jimeno, S., (1982), The Spanish toxic symptoms, *Trends in Analytical Chemistry*, 1, pp. 4–6.
- Johnson, R., (2014), Food Fraud and “Economically Motivated Adulteration” of Food and Food Ingredients, Congressional Research Service.
- 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, 839–851.
- Kiosseoglou, V., Kouzounas, P. (1993). The Role of Diglycerides, Monoglycerides and Free Fatty Acids in Olive Oil Minor Surface-active Lipid Interaction With Proteins at Oil-water Interface. *Journal of Dispersion Science and Technology* 14(5): 527-531.
- Kiritsakis K., Rodríguez Pérez C., Gerasopoulos, D., Segura Carretero, A., An attempt to study and eliminate the loss of the phenolic content due to the water used during olive oil extraction, by replacing it with olive oil mill waste water or olive leaf water extract. 5th Euro-Global Summit and Expo on Food & Beverages. Alicante, Spain. 16-18/6/2015.
- Kiritsakis, A., Dugan, L. (1985) Studies in photooxidation of olive oil. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*. 62: 892-896.
- Kiritsakis, A., Shahidi, E. (2017) *Olives and Olive Oil as Functional Foods. A Book*, Wiley Co.
- Kok, F.J., Kromhout, D. (2004) Atherosclerosis-epidemiological studies on the health effects of a Mediterranean diet. *European Journal of Nutrition*, 43(1): 2-5.
- La Scalia, G., Micale, R., Cannizzaro, L., Marra, F. P. (2017) A sustainable phenolic compound extraction system from olive oil mill wastewater. *J. Clean. Prod.*, 142(Part 4): 3782–3788.

Lanzon, A., Albi, T., Cert, A., Gracian, J. (1994) The Hydrocarbon Fraction of Virgin Olive Oil and Changes Resulting From Refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 71(3): 285-291.

Lerma-Garcia, M. J., Ramis-Ramos, G., Herrero-Martinez, J. M., & Simo-Alfonso, E. F., 2010. Authentication of extra virgin olive oils by Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 118, 78–83.

Li, W. C. & Chow, C. F., (2017), Adverse child health impacts resulting from food adulterations in the Greater China Region, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 97, pp. 3897–3916.

Lopez M.I., Trullós E., Callao M.P., Ruisánchez I., 2014. Multivariate screening in food adulteration: Untargeted versus targeted modelling. *Food Chem.* 147, 177-181.

López-Díez, E. C., Bianchi, G. & Goodacre, R., (2003), Rapid Quantitative Assessment of the Adulteration of Virgin Olive Oils with Hazelnut Oils Using Raman Spectroscopy and Chemometrics, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(21), pp. 6145–6150.

Maggio, R. M., Cerretani, L., Chiavaro, E., Kaufman, T. S. & Bendini, A., (2010), A novel chemometric strategy for the estimation of extra virgin olive oil adulteration with edible oils, *Food Control*, 21(6), pp. 890–895.

Manning, L. & Soon, J. M., (2014), Developing systems to control food adulteration, *Food Policy*, 49, pp. 23–32.

Manning, L., (2016), Food fraud: policy and food chain, *Current Opinion in Food Science*, 10, pp. 16–21.

Mata A.P., Dominguez-Vidal A., Bosque-Sendra J.M., Ruiz-Medina A., Cuadros-Rodriguez L., Ayora-Canada M., 2012. Olive oil assessment in edible oil blends by means of ATR-FTIR and chemometrics. *Food Control* 23, 449-455.

Meenu, M., Cai, Q. & Xu, B., (2019), A critical review on analytical techniques to detect adulteration of extra virgin olive oil, *Trends in Food Science & Technology*, 91, pp. 391-408.

Meerza, S. I. A. & Gustafson, C. R., (2020), Consumers' Response to Food Fraud: Evidence from Experimental Auctions, *Journal of Agricultural and Resource Economics*, 45(2), pp. 219–23.

Mendes, T. O., da Rocha, R. A., Porto, B. L. S., de Oliveira, M. A. L., dos Anjos, V. de C. & Bell, M. J. V., (2015), Quantification of Extra-virgin Olive Oil Adulteration with Soybean Oil: a Comparative Study of NIR, MIR, and Raman Spectroscopy Associated with Chemometric Approaches, *Food Analytical Methods*, 8(9), pp. 2339–2346.

Minguez-Mosquera, M., Gandul-Rojas, B., Garrido-Fernandez, J., Gallardo-Guerrero, L. (1990) Pigments Present in Virgin Olive Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 67(3): 192-196.

Montedoro, G.F., Servili, M., Baldioli, M., Miniati, E. (1992a) Simple and hydrolyzable phenolic compounds in virgin olive oil 1.Their extraction, separation and quantitative and semiquantitative evaluation by HPLC. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 40(9): 1571-1976.

Morello, J.R., Motilva, M.J., Tovar, M.J., & Romero, M.P. (2004) Changes in commercial virgin olive oil (cv Arbequina) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction. *Food Chemistry* 85: 357-364.

Mörsberger, F., (2019), Danish food inspectors discovered adulterated olive oil from Greece. Available in: <https://www.agrolab.com/en/agrolab-radar-2018-juli/1486-greek-olive-oil-sold-in-denmark-was-counterfeit.html>

Okogeri, O., Tasioula-Margari, M. (2002). Changes occurring in phenolic compounds and alpha-tocopherol of virgin olive oil during storage. *Journal of Agricultural Food and Chemistry* 50(5): 1077-1080.

Olmo-Cunillera, A., López-Yerena, A., Lozano-Castellón, J., Tresserra-Rimbau, A., Vallverdú-Queralt, A. & Pérez, M., (2019), NMR Spectroscopy: A Powerful Tool for the Analysis of Polyphenols in Extra Virgin Olive Oil, *Journal of the Science of Food and Agriculture*.

- Owen, R.W., Giacosa, A., Hull, W.E., Haubner, R., Spiegelhalder, B., Bartsch, H. (2000) The antioxidant/anticancer potential of phenolic compounds isolated from olive oil. *European Journal of Cancer* 36(10): 1235-1247.
- Ozdemir, D., & Ozturk, B., 2007. Near infrared spectroscopic determination of olive oil adulteration with sunflower and corn oil. *Journal Food and Drug Analysis*, 15, 40–47.
- Pastore, G., D’ Aloise, A., Lucchetti, S., Maldini, M. et al. (2014) Effect of oxygen reduction during malaxation on the quality of extra virgin olive oil (Cv. Carboncella) extracted through "two-phase" and "three-phase" centrifugal decanters. *LWT - Food Sci Technol*, 59: 163-172.
- Philippidis, A., Poulakis, E., Papadaki, A. & Velegrakis, M., 2016. Comparative Study using Raman and Visible Spectroscopy of Cretan Extra Virgin Olive Oil Adulteration with Sunflower Oil. *Analytical Letters*, 50(7), pp. 1182–1195
- Premanandh, J., (2013), Horse meat scandal - A wake-up call for regulatory authorities, *Food Control*, 34, pp. 568-569.
- Psomiadou E., Tsimidou M. (2002b) Stability of Virgin Olive Oil. 2. Photo-oxidation Studies. *J J. Agric. Food Chem* 50: 722-727.
- Psomiadou E., Tsimidou M.. (2002a). Stability of Virgin Olive Oil. 1. Autoxidation Studies. *J. Agric. Food Chem* 50: 716-721.
- Rahmani, M., Csallani, A.S. (1998) Role of minor constituents in the photooxidation of virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists’ Society* 75(7): 837-843.
- Ranalli, A., Ferrante, M.L., De Mattia, G., Costantini, N. (1999) Analytical evaluation of virgin olive oil of first and second extraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47(2): 417-424.
- Ranalli, A., Ferrante, M.L., De Mattia, G., Costantini, N. (1999) Analytical evaluation of virgin olive oil of first and second extraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47(2): 417-424.

Rodríguez, C. D., Gagneten, M., Farroni, A. E., Percibaldi, N. M. & Buera, M. P., (2019), FT-IR and untargeted chemometric analysis for adulterant detection in chia and sesame oils, *Food Control*, 105, pp. 78-85.

Romero, M.P., Tovar, M.J., Girona, J., Motilva, M.J. (2002) Changes in the HPLC phenolic profile of virgin olive oil from young trees (*Olea europaea* L. Cv. Arbequina) grown under different deficit irrigation strategies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50(19):, 5349-5354.

Sabourian, R., Mirjalili, S. Z., Namini, N., Chavoshy, F., Hajimahmoudi, M. & Safav, M., (2020), HPLC methods for quantifying anticancer drugs in human samples: A systematic review, *Analytical Biochemistry*.

Salah, W. A. & Nofal, M. (2020), Review of Some Adulteration Detection Techniques of Ed-ible Oils, *Journal of the Science of Food and Agriculture*.

Salido, S., Pérez-Bonilla, M., Adams, R.P., Altarejos, J. (2015) Phenolic Components and Antioxidant Activity of Wood Extracts from 10 Main Spanish Olive Cultivars. *Journal of Agricultural & Food Chemistry* 63: 6493-6500.

Salivaras, E. & McCurdy, A. R., 1992. Detection of olive oil adulteration with canola oil from triacylglycerol analysis by reversed-phase high-performance liquid chromatography, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69(9), pp. 935–938.

Salta, F.N., Mylona, A., Chiou, A., Boskou G., Andrikopoulos, N.K. (2007) Oxidative Stability of Edible Vegetable Oils Enriched in Polyphenols with Olive Leaf Extract. *Food Science and Technology International* 13(6): 413-421.

Salvador, M.D., Aranda, F., Gomez-Alonso, S. & Fregapane, G. (2003) Influence of extraction system, production year and area on Cornicabra virgin olive oil: a study of five crop seasons. *Food Chemistry* 80: 359-366.

Scarmeas, N., Stern, Y., Tang, M.X., Mayeux, R. and Luchsinger, J.A. (2006) Mediterranean diet and risk of Alzheimer's diseases. *Annals of Neurology* 59(6), 912-921.

Servili, M., Esposto, S., Fabiani, R., Urbani, S., Taticchi, A., Mariucci, F., Selvaggini, R., Montedoro, G.F. (2009) Phenolic compounds in olive oil: antioxidant, health and organoleptic activities according to their chemical structure. *Inflammopharmacology* 17(2): 76-84.

Servili, M., Esposto, S., Veneziani, G., Urbani, S., Taticchi, A., Di Maio, I., Selvaggini, R., Sordini, B., Montedoro, G. (2011) Improvement of bioactive phenol content in virgin olive oil with an olive-vegetation water concentrate produced by membrane treatment. *Food Chemistry* 124: 1308-1315.

Servili, M., Selvaggini, R., Esposto, S., Taticchi, A., Montedoro, G.F., Morozzi, G. (2004) Health and Sensory Properties of Virgin Olive Oil Hydrophilic Phenols: Agronomic and Technological Aspects of Production that Affect their Occurrence in the Oil. *Journal of Chromatography A* 1054(1-2): 113- 127.

Shi, J., Yuan, D., Hao, S., Wang, H., Luo, N., Liu, J. & Chen, Z., (2019), Stimulated Brillouin scattering in combination with visible absorption spectroscopy for authentication of vegetable oils and detection of olive oil adulteration, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 206, pp. 320– 327.

Singh, R.B., Dubnov, G., Niaz, M.A., Ghosh, S., Singh, R., Rastogi, S.S., Manor, O., Pella, D., Berry, E.M. (2002). Effect of an Indo-Mediterranean diet on progression of coronary artery disease in high risk patients (Indo-Mediterranean Diet Heart Study): a randomised single-blind trial. *Lancet* 360 (9344): 1455-1461.

Srigley, C. T., Oles, C. J., Kia, A. R. F., Mossoba, M. M., (2016), Authenticity Assessment of Extra Virgin Olive Oil: Evaluation of Desmethylsterols and Triterpene Dialcohols, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 93(2), pp. 171- 181.

Srivastava, S., (2015), Food adulteration affecting the nutrition and health of human beings, *Journal of Biological Sciences and Medicine*, 1(1), pp. 65-70.

Srivastava, S., (2015), Food adulteration affecting the nutrition and health of human beings, *Journal of Biological Sciences and Medicine*, 1(1), pp. 65-70.

- Stark, A.H., Madar, Z. (2002) Olive oil as a functional food: epidemiology and nutritional approaches. *Nutrition Reviews*, 60(6): 170-176.
- Stuart B., 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, ATTS Analytical Techniques in the Sciences Series, ISBN:978-0-470-85428-0.
- Tahkapaa, S., Maijala, R., Korkeala, H. & Nevas, M., 2015. Patterns of food frauds and adulterations reported in the EU rapid alarm system for food and feed and in Finland, *Food Control*, 47, pp. 175-184.
- Tasioula-Margari, M., Ologeri, O. (2001) Isolation and characterization of virgin olive oil phenolic compounds by HPLC/UV and GC/MS. *Journal of Food Science* 66(4): 530-534.
- 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, 99–103.
- Tekaya, M., Mechri, B., Bchir, A., Attia, F., Cheheb, H., Daassa, M., Hammami, M. (2013) Enhancement of Antioxidants in Olive Oil by Foliar Fertilization of Olive Trees. *J. Am. Oil Chem. Society* 90: 1377-1386.
- Theophanides T., 2002. Introduction to Infrared Spectroscopy, *Infrared Spectroscopy, Materials Science, Engineering and Technology*, T. Theophanides (Ed.), InTech, pp. 1-10.
- Torrecilla, J. S., Rojo, E., Domínguez, J. C. & Rodríguez, F., (2010), A Novel Method To Quantify the Adulteration of Extra Virgin Olive Oil with Low-Grade Olive Oils by UV–Vis, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(3), pp. 1679–1684.
- Tovar, M.J., Motilva, M.J., Romero, M.P. (2001) Changes in the phenolic composition of virgin olive oil from young trees (*Olea europaea* L. cv. Arbequina) grown under linear irrigation strategies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49(11): 5502-5508.

- Tripoli, E., Giammanco, M., Tabacchi, G., Di Majo, D., Giammanco, S., La Guardia, M. (2005) The phenolic compounds of olive oil: structure, biological activity and beneficial effects on human health. *Nutrition Research Reviews* 18: 98-112.
- Vaclavik, L., Cajka, T., Hrbek, V., & Hajslova, J., 2009. Ambient mass spectrometry employing direct analysis in real time (DART) ion source for olive oil quality and authenticity assessment. *Analytica Chimica Acta*, 645, 56–63.
- van Ruth S.M., Luning P.A., Silvis I.C.J., Yang Y., Huisman W., 2018. Differences in fraud vulnerability in various food supply chains and their tiers. *Food Control* 84, 375-381.
- Vanstone, N., Moore, A., Martos, P. & Neethirajan, S., (2018).Detection of the adulteration of extra virgin olive oil by near-infrared spectroscopy and chemometric techniques, *Food Quality and Safety*, 2(4), pp. 189–198.
- Vinha, A.F., Ferreres, F., Silva, B.M., Valentao, P., Goncalves, A., Pereira, J.A., Oliveira, M.B., Seabra, R.M., Andrade, P.B. (2005) Phenolic profiles of Portuguese olive fruits (*Olea europaea* L.): Influences of cultivar and geographical origin. *Food Chemistry* 89(4): 561-568.
- Visioli, F., Galli, C. (1998) The effect of minor constituents of olive oil on cardiovascular disease: New Findings *Nutr Rev* 56: 142.
- Visioli, F., Galli, C. (2002) Biological properties of olive oil phytochemicals. *Critical reviews in food science and nutrition* 42: 209-221.
- Vlachos, N., Skopelitis, Y., Psaroudaki, M., Konstantinidou, V., Chatzilazarou, A., & Tegou, E., 2006. Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. *Analytica Chimica Acta*, 573–574, 459–465.
- Webster, L., Simpson, P., Shanks, A. M. & Moffat, C. F., (2000), The authentication of olive oil on the basis of hydrocarbon concentration and composition, *The Analyst*, 125(1), pp. 97–104.

Willett, W.C., Sacks, F., Trichopoulou, A., Drescher, G., Ferro-Luzzi, A., Helsing, E., Trichopoulos, D. (1995). Mediterranean diet pyramid: a cultural model for healthy eating. American Journal of Clinical Nutrition 61(6): 1402S1406S.

Working principles for risk analysis for food safety for application by governments
CAC/gl 62-2007

Xiu, C. & Klein, K. K., (2010). Melamine in milk products in China: Examining the factors that led to deliberate use of the contaminant. Food Policy. 35, pp. 463–470.

Yang, H. and Irudayaraj, J., 2003. Rapid detection of foodborne microorganisms on food surface using Fourier transform Raman spectroscopy. J. Mol. Struct. 646: 35–43.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Αικατερινίδης Γ. (1998), Λαϊκός Πολιτισμός, Κρήτη, Ιστορία & Πολιτισμός Τόμος Β', Εκδόσεις TEAK ΚΡΗΤΗΣ, Κρήτη.

Ανδρικόπουλος Κ. Νικόλαος, 2015. Ανάλυση Τροφίμων: Θεωρία Μεθοδολογίας – Οργανολογίας και Εργαστηριακές Ασκήσεις. Β' Έκδοση. ISBN: 978-960- 87371-9-8.

Βασιλειάδου, Α., (2012), Πτυχιακή εργασία - Ιστορική αναδρομή και χημική ανάλυση, Ανώτατη Εκκλησιαστική Ακαδημία Θεσσαλονίκης Πρόγραμμα Σπουδών Διαχείρισης Εκκλησιαστικών Κειμήλιων.

Βαφοπούλου-Μαστρογιαννάκη, Α. (2003) Βιοχημεία τροφίμων. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.

Γενικό Χημείο του Κράτους <https://esyd.gr/anexartiti-archi-dimosion-esodon-geniko-chimeio-tou-kratous-chimiki-ypiresia-elefsinas/>

Γεωργακοπούλου, Ι., (2018). Διπλωματική εργασία, Μεταβολομική ανάλυση βιολογικών υγρών για την ανίχνευση βιοδεικτών, μέσω Φασματοσκοπίας NMR, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Γεωργιάδου, Δ., (2013). Πτυχιακή εργασία: Η νοθεία των τροφίμων, μελέτη περίπτωσης η νοθεία του ελαιόλαδου, ΑΤΕΙ Καλαμάτας.

Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου <https://www.internationaloliveoil.org/>

Εθνική Νομοθεσία 2014 <https://www.kodiko.gr/nomothesia/document/94102/nomos-4235-2014>

ΕΚΤΕΛΕΣΤΙΚΟΣ ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΕ) 2022/2105 ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ της 29ης Ιουλίου 2022 για τη θέσπιση κανόνων σχετικά με τους ελέγχους συμμόρφωσης των προδιαγραφών εμπορίας για το ελαιόλαδο και των μεθόδων ανάλυσης των χαρακτηριστικών ελαιολάδου

Επετηρίς του Κέντρου Ερεύνης της Ελληνικής Λαογραφίας, Τόμος 29-30 (1999-2003), 2004 Ακαδημία Αθηνών. Κέντρον Ερεύνης της Ελληνικής Λαογραφίας (Αθήνα: Ακαδημία Αθηνών, 2004)

ΕΦΕΤ <https://www.efet.gr/index.php/el/>

Ζουμπουλάκης, Π., (2019). Βασικές αρχές Φασματοσκοπίας μάζας και Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού, Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Καινοτομία, Ποιότητα και Ασφάλεια Τροφίμων».

Κοντογιάννης, Χ. (2016). Ενόργανη Ανάλυση Ι, Ανοιχτά ακαδημαϊκά μαθήματα, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Κυριτσάκης, Α.Κ. (2007) Τεχνολογία και έλεγχος ποιότητας ελαιολάδου και λιπαρών υλών. Εκδόσεις Copy City, Θεσσαλονίκη.

Κώδικας Τροφίμων και Ποτών <https://www.aade.gr/himeio/trofima-ylika-se-epafi-me-trofima/himeio/kodikas-trofimon-kai-poton>

Λέκας, Μ. και Βλαχου, Λ., (2012). Πτυχιακή Εργασία, Ανάπτυξη Ποιοτικής & Ποσοτικής Μεθοδολογίας Προσδιορισμού Αλκοόλης με Χρήση Αέριας Χρωματογραφίας, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Καβάλας.

Μπακέας, Ε., (2008). Αεριοχρωματογραφία (GasChromatography), Πανεπιστημιακές διαλέξεις, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Σπανός, Α., (2013). Πτυχιακή εργασία: Χημική σύσταση, ιδιότητες και επίδραση του ελαιόλαδου στην υγεία του ανθρώπου, ΑΤΕΙ Καλαμάτας.