

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.— Τὸ ὑπεριώδες φάσμα τῶν ἐλληνικῶν ἐλαιολάδων, ὑπὸ *Λυσιμάχου Νιννῆ καὶ Μαρίας Μπιρομπίλη -Νιννῆ*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Τὸ ὑπεριώδες φάσμα, ὁ δείκτης διαθλάσεως καὶ ὁ ἀριθμὸς ὑπεροξειδίων ἐλήφθησαν ἐπὶ 47 αὐθεντικῶν δειγμάτων ἐλαιολάδου. Ἐκ τῆς στατιστικῆς μελέτης τῶν ἀποτελεσμάτων καθωρίσθησαν τὰ κάτωθι ὄρια:

$$\text{Εἰδικὴ ἀπορρόφησις εἰς 270 m\mu.} \left(E \frac{1\%}{1 \text{ cm}} \right) = 0,096 - 0,524.$$

$$\text{» » » 232 m\mu.} \left(E \frac{1\%}{1 \text{ cm}} \right) = 2,0 - 5,0$$

$$\text{Δείκτης διαθλάσεως εἰς } 40^\circ = 1,4615 - 1,4630.$$

$$\text{Ἀριθμὸς ὑπεροξειδίων} = 5,1 - 44,1.$$

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τὸ φάσμα τῆς ἀπορροφῆσεως τῶν ἐλαίων εἰς τὴν ὄρατὴν περιοχὴν, 400-700 mμ, ἐξαρτᾶται κυρίως ἐκ τῆς περιεκτικότητος αὐτῶν εἰς καρτινοειδῆ, χλωροφύλλην καὶ διαφόρους ἄλλας χρωστικὰς.

Εἰς τὴν ὑπεριώδη περιοχὴν 210-400mμ τὸ φάσμα ἐξαρτᾶται κυρίως ἐκ τῆς περιεκτικότητος εἰς πολυακόρεστα συζυγῆ λιπαρὰ ὀξέα (συζυγῆ διένια, τριένια, τετραένια καὶ πενταένια) Οὕτω τὰ συζυγῆ διένια παρουσιάζουν μέγιστον ἀπορροφῆσεως εἰς 232mμ, τὰ τριένια εἰς 268mμ, τὰ τετραένια εἰς 315mμ, τὰ πενταένια εἰς 346mμ, καὶ τὰ ἐξαένια εἰς 374mμ. (1)

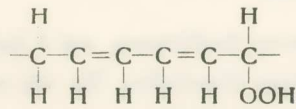
Τὸ ὑπεριώδες αὐτὸ φάσμα εἶναι τόσο χαρακτηριστικόν, ὥστε εἶναι δυνατὸν νὰ προσδιορισθῇ ποσοτικῶς ἡ περιεκτικότης μείγματος μὴ συζυγῶν ἀκορέστων λιπαρῶν ὀξέων, ὡς λ. χ. ἐλαϊκοῦ, λινελαϊκοῦ, λινολενικοῦ, ἀραχιδονικοῦ κλπ., δι' ἰσομερείσεως αὐτῶν δι' ἀλλάξεως εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν πρὸς τὰ ἀντίστοιχα συζυγῆ ἀκόρεστα ὀξέα. Ἡ ἰσομερείωσις αὐτὴ λαμβάνει συνήθως χώραν ἐφ' ὅσον οἱ διπλοῖ δεσμοὶ διαχωρίζονται ὑπὸ μιᾶς μεθυλενικῆς ὁμάδος. (2)

Τὰ φυσικὰ ἔλαια παρέχουν ὑπεριώδες φάσμα ἐξαρτώμενον ἐκ τῆς προελεύσεως ἢ κατεργασίας αὐτῶν. Οὕτω κατὰ τοὺς G. Wolff καὶ J. Wolff (3) εἶναι δυνατὸν ἐκ τῆς εἰδικῆς ἀπορροφῆσεως $E \frac{1\%}{1 \text{ cm}}$ εἰς 270 mμ νὰ γίνῃ διάκρισις τοῦ παρθένου ἐλαιολάδου ἀπὸ τοῦ ἐξευγενισμένου (ραφινέ), δεδομένου ὅτι κατὰ τὴν ἀπόσμησιν εἰς θερμοκρασία 150-200° παρατηρεῖται ἀΐξεις τῆς ὀπτικῆς ἀπορροφῆσεως ἀπὸ 0,150 ἀρχικῶς εἰς 0,860 ἕως 1,02 περίπου. Ἡ συνήθης ἐξουδετέρωσις τῶν ἐλαίων δὲν ἐπηρεάζει οὐσιωδῶς τὴν ἀπορρόφησιν.

Ἡ συνήθης βιομηχανικὴ ἀπόσμησις δὲν εἶναι ἡ μόνη αἰτία μεταγενεστέρου σχη-

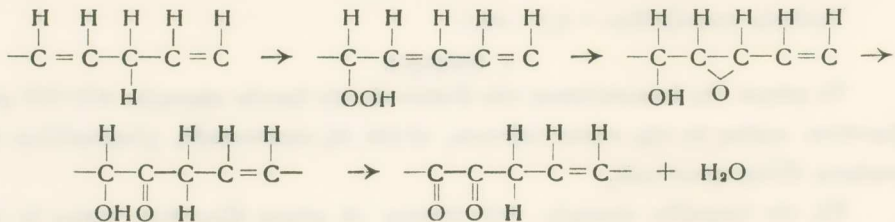
* L. N. NINNIS and M. BIRBILI-NINNI, *The ultraviolet spectrum of the Greek olive oils*

ματισμοῦ συζυγῶν ἐνώσεων εἰς τὰ ἔλαια. Οὕτω διὰ τεχνητῆς αὐτοξειδώσεως λινελαϊκοῦ μεθυλεστέρος καὶ κατανομῆς κατ' ἀντιροῆν ἀπεμονώθη ὑδροϋπεροξειδίου μετὰ χαρακτηριστικοῦ μεγίστου ἀπορροφῆσεως εἰς 232mμ (4) τῆς ἀκόλουθου συντάξεως:



Κατ' ἀνάλογον τρόπον ἀπεδείχθη ὅτι καὶ ὁ λινολενικός μεθυλεστήρ σχηματίζει διενοϊκὰ μονοϋδροϋπεροξειδία κατὰ τὰ πρῶτα στάδια τῆς τεχνητῆς αὐτοξειδώσεως. (5)

Περαιτέρω οἱ S. S. Chang καὶ F. A. Kummerow (6) μελετῶντες τὰ πολυμερῆ προϊόντα, τὰ σχηματιζόμενα κατὰ τὴν τεχνητὴν αὐτοξειδωσιν λινελαϊκοῦ αἰθυλεστέρος, υποθέτουν ὅτι σχηματίζεται δικετόνη τις κατὰ τὴν ἀκόλουθον σειρὰν ἀντιδράσεων:



Ἡ φασματομετρικὴ μελέτη τῆς τεχνητῆς αὐτοξειδώσεως τῶν φυσικῶν γλυκεριδίων τοῦ ἐλαιολάδου, ἀραχιδελαίου καὶ ἀμυγδαλελαίου ἀπέδειξεν ὅτι ταῦτα ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸν λινελαϊκὸν μεθυλεστέρα σχηματίζουν περισσοτέρας ἐνώσεις μὲ ἀπορρόφησιν εἰς 270mμ (7). Τοῦτο ἀποδίδεται εἰς τὸν σχηματισμὸν ἐνώσεων ἀναλόγων πρὸς τὰς δικετόνας. Αἱ ἐνώσεις αὗται δὲν ἀπομακρύνονται κατὰ τὸν ἐξευγενισμόν, τοιοῦτοτρόπως δὲ δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ληφθῆ καλῆς ποιότητος ἔλαιον δι' ἐξευγενισμοῦ ἔλαιου κακῆς ποιότητος.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω εἶναι φανερόν ὅτι διὰ τῆς φασματοσκοπικῆς ἐξετάσεως δείγματός τινος ἐλαιολάδου εἶναι δυνατὸν νὰ συμπληρωθῆ ἢ συνήθως χημικὴ ἀνάλυσις κατὰ τρόπον ἱκανοποιητικόν, δεδομένου ὅτι θὰ δύναται νὰ ἀνιχνευθῆ ἢ τυχὸν προσθήκη ἐξευγενισμένου ἢ ὀξειδωθέντος ἐκ παλαιώσεως ἢ ἀκαταλλήλων συνθηκῶν παραλαβῆς καὶ διατηρήσεως τοῦ ἔλαιου.

Προϋπόθεσις διὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς ἀναλυτικῆς αὐτῆς μεθόδου εἶναι ὁ καθορισμὸς τῶν ὁρίων διακυμάνσεως τῆς εἰδικῆς ὀπτικῆς ἀπορροφῆσεως τῶν ἑλληνικῶν ἐλαιολάδων εἰς τὰ πλέον χαρακτηριστικὰ μῆκη κύματος τοῦ ὑπεριώδους φάσματος. Ὡς εἶναι φανερόν τὰ εἰς τὴν ἀπορρόφησιν τῶν συζυγῶν διενίων καὶ τριενίων ἀντιστοιχοῦντα μῆκη κύματος τῶν 232 καὶ 270mμ εἶναι τὰ πλέον χαρακτηριστικὰ.

Τὸ πρόβλημα τῆς εὐρέσεως τῶν ὁρίων διακυμάνσεως φυσικοῦ τινος προϊόντος ἀπαιτεῖ τὴν ἐξέτασιν αὐθεντικῶν δειγμάτων ἀφ' ἑνὸς καὶ τὴν στατιστικὴν ἀξιοποίησιν τῶν ἀποτελεσμάτων ἀφ' ἑτέρου.

Τὰ χρησιμοποιηθέντα εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν αὐθεντικὰ δείγματα ἐλαιολά-

δου παρεχωρήθησαν εὐγενῶς ὑπὸ τοῦ διευθυντοῦ τεχνικῶν ὑπηρεσιῶν τῆς Α.Τ.Ε. κ. Χρ. Βασματζίδου καὶ τοῦ χημικοῦ κ. Κ. Φανουράκη, τοὺς ὁποίους εὐχαριστοῦμεν ἀπὸ τῆς θέσεως αὐτῆς.

Τὰ δείγματα ταῦτα ἐλήφθησαν ὑπὸ γεωπόνων τῆς Τραπεζῆς ἐκ τοῦ παρακρατήματος τῶν συνεταιρικῶν ἐλαιουργείων. Ἐκαστον δεῖγμα ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν μέσην σύστασιν τῆς ὅλης ποσότητος ἐλαιολάδου, ἣτις παρήχθη κατὰ τὴν ἐλαιουργικὴν περιόδον 1953-54. Ὡς ἐκ τούτου ἕκαστον δεῖγμα δύναται νὰ θεωρηθῆ ὅτι ἀντιπροσωπεύει τὴν μέσην σύστασιν τοῦ ἐλαιολάδου τῆς περιφερείας παραγωγῆς.

Ἐκτὸς τοῦ ὑπεριώδους φάσματος, ἐγένετο προσδιορισμὸς τοῦ δείκτου διαθλάσεως εἰς 40° καὶ τοῦ ἀριθμοῦ ὑπεροξειδίων. Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἀριθμοῦ ὑπεροξειδίων ἐγένετο ἀφ' ἐνὸς διὰ νὰ καθορισθοῦν τὰ ὅρια διακυμάνσεως τοῦ σημαντικοῦ αὐτοῦ χαρακτηριστικοῦ ἀριθμοῦ εἰς τὰ ἐλληνικὰ ἐλαιόλαδα καὶ ἀφ' ἑτέρου νὰ ἐξακριβωθῆ, ἐὰν ὑπάρχη ἄμεσος σχέσις μεταξὺ αὐτοῦ καὶ τοῦ ὑπεριώδους φάσματος ἐφ' ὅσον ὁ σχηματισμὸς ὑδροὑπεροξειδίων συνοδεύεται ἀπὸ παράλληλον σχηματισμὸν διενίων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

α') Χρησιμοποιηθέντα ὄργανα.

1) Φασματοφωτόμετρον ὑπεριώδους φωτὸς τύπου Unispek. Ἡ ρύθμισις τοῦ μήκους κύματος ἐγένετο ὡς πρὸς τὴν γραμμὴν 656,3μμ τοῦ ὑδρογόνου καὶ ὡς πρὸς πρότυπον διάλυμα χρωμικοῦ καλίου (8).

2) Ὀπτικὰ κύτταρα χαλαζίου πάχους 10mm.

3) Διαθλασίμετρον τύπου Abbé κατασκευῆς Zeiss μετὰ θερμοινομένων πρισμάτων καὶ θερμοστάτου ἀκριβείας $\pm 0,02^\circ$.

β') Χρησιμοποιηθεῖσαι ὕλαι.

1) Κυκλοεξάνιον E. Merck τῆς κάτωθι ὀπτικῆς ἀπορροφῆσεως εἰς στιβάδα 10mm ὡς πρὸς τὸν ἀέρα:

mm	240	230	225	220
Ἀπορρόφησις	0,001	0,130	0,230	0,360

2) Ἀντιδραστήρια E. Merck pro analysi.

γ') Χρησιμοποιηθεῖσαι μέθοδοι.

1) Ἡ εἰδικὴ ἀπορρόφησις $E_{1cm}^{1\%}$ ὑπελογίσθη ἐκ τῆς μετρηθείσης ἀπορροφῆσεως διαλύματος 1,000 γρ. ἐλαίου εἰς 100,0 ml κυκλοεξανίου διὰ τὴν περιοχὴν 265-300μμ καὶ 0,2 γρ. ἐλαίου εἰς 100,0ml κυκλοεξανίου διὰ τὴν περιοχὴν 230-260μμ.

2) Ὁ δείκτης διαθλάσεως ἐμετρήθη εἰς 40,0° ἐπὶ διηθημένου ἐλαίου.

3) Ὁ ἀριθμὸς ὑπεροξειδίων (χιλιοστοῖσοδύναμα ὑπεροξειδικοῦ ὀξυγόνου ἀνὰ χιλιόγραμμα ἐλαίου) ἐμετρήθη διὰ τῆς μεθόδου τῆς ἀναγραφομένης εἰς Α.Ο.С.С. (Cd 8-53) (2).

Τὰ ἀποτελέσματα ὄλων τῶν προσδιορισμῶν ἀναγράφονται εἰς τὸν πῖνακα I.

Ειδική απορρόφησης $E_{1cm}^{10\%}$
 $\mu\mu$

232	235	240	250	260	265	270	280	290	300
3,32	3,12	2,50	0,950	0,265	0,130	0,135	0,120	0,080	0,055
2,25	2,00	1,50	0,575	0,200	0,150	0,145	0,125	0,102	0,073
2,50	2,25	1,72	0,675	0,225	0,200	0,160	0,145	0,105	0,065
2,02	1,75	1,27	0,500	0,225	0,225	0,174	0,148	0,120	0,081
2,17	1,95	1,47	0,550	0,225	0,175	0,180	0,155	0,115	0,070
2,22	2,00	1,52	0,600	0,225	0,190	0,190	0,160	0,120	0,080
2,15	1,90	1,42	0,575	0,240	0,200	0,195	0,172	0,123	0,085
2,25	1,92	1,40	0,530	0,275	0,225	0,195	0,160	0,120	0,085
2,92	2,70	2,10	0,800	0,225	0,205	0,205	0,165	0,125	0,085
2,90	2,82	2,15	0,825	0,300	0,220	0,225	0,180	0,132	0,085
2,17	1,92	1,35	0,485	0,300	0,225	0,225	0,200	0,150	0,110
2,47	2,22	1,62	0,600	0,175	0,175	0,232	0,200	0,147	0,095
2,05	1,77	1,27	0,500	0,290	0,270	0,235	0,200	0,135	0,070
3,35	3,45	2,67	0,975	0,360	0,240	0,250	0,210	0,140	0,080
3,85	3,65	2,90	1,15	0,375	0,250	0,260	0,220	0,150	0,095
2,35	2,15	1,50	0,650	0,240	0,250	0,260	0,222	0,150	0,095
2,15	1,90	1,37	0,550	0,275	0,265	0,265	0,230	0,155	0,105
3,62	3,35	2,77	1,02	0,325	0,255	0,265	0,230	0,155	0,095
2,80	2,57	2,02	0,800	0,325	0,300	0,274	0,230	0,158	0,091
2,40	2,17	1,62	0,675	0,310	0,310	0,275	0,235	0,160	0,095
2,67	2,50	1,90	0,775	0,210	0,285	0,275	0,225	0,160	0,105
4,45	4,02	3,05	1,02	0,325	0,275	0,284	0,225	0,140	0,080
3,10	2,92	2,47	1,00	0,360	0,280	0,285	0,235	0,165	0,110
2,20	1,90	1,40	0,575	0,300	0,285	0,285	0,245	0,180	0,130
2,92	2,57	1,95	0,775	0,400	0,280	0,285	0,245	0,185	0,115
2,97	2,70	2,02	0,775	0,355	0,287	0,300	0,250	0,155	0,090
3,32	3,00	2,27	0,825	0,350	0,305	0,315	0,250	0,155	0,100
2,25	1,97	1,47	0,625	0,350	0,325	0,320	0,260	0,165	0,090
2,77	2,50	1,80	0,650	0,300	0,315	0,335	0,280	0,165	0,095
3,05	3,00	2,32	0,925	0,325	0,290	0,336	0,287	0,205	0,135
2,57	2,22	1,62	0,650	0,375	0,340	0,340	0,280	0,190	0,130
2,97	2,75	2,10	0,800	0,400	0,330	0,340	0,240	0,160	0,105
2,95	2,40	2,05	0,825	0,325	0,300	0,350	0,310	0,215	0,120
3,12	2,85	2,40	0,925	0,450	0,435	0,360	0,310	0,210	0,110
3,00	2,75	2,17	0,935	0,440	0,350	0,370	0,325	0,214	0,112
2,20	1,87	1,37	0,535	0,275	0,360	0,380	0,310	0,195	0,115
3,00	2,70	2,06	0,845	0,435	0,375	0,385	0,320	0,195	0,120
4,87	4,55	3,45	1,42	0,525	0,475	0,390	0,315	0,190	0,100
2,55	2,20	1,62	0,750	0,470	0,450	0,400	0,345	0,255	0,175
2,90	2,55	1,85	0,675	0,325	0,425	0,410	0,330	0,220	0,150
2,75	2,45	1,80	0,795	0,475	0,455	0,430	0,355	0,220	0,120
3,02	2,77	2,72	1,10	0,615	0,595	0,440	0,380	0,250	0,110
2,80	2,47	1,82	0,800	0,500	0,440	0,445	0,390	0,265	0,175
3,02	2,80	2,17	0,965	0,575	0,550	0,505	0,430	0,275	0,155
3,30	3,02	2,37	1,00	0,550	0,510	0,555	0,485	0,328	0,197
3,10	2,70	2,00	0,85	0,575	0,555	0,555	0,460	0,305	0,200
3,22	3,00	2,47	0,925	0,355	0,325	0,360	0,310	0,210	0,110

Διὰ τὰ δοθῆ εἰκὼν πλέον παραστατικῆ τῶν μεταβολῶν τὰς ὁποίας τὰ ἔλαια ὑφίστανται κατὰ τὸν ἐξευγενισμόν, παρέχονται κατωτέρω τὰ φάσματα ἀπορροφῆσεως ἔλαιολάδου προσφάτου καὶ πεπαλαιωμένου πρὸ καὶ μετὰ τὸν ἐξευγενισμόν, (πρβ. σχ. 1), πυρηνελαίου ἐξευγενισμένου, μείγματος ἐξευγενισμένου ἔλαιολάδου καὶ φυσικοῦ, ὡς καὶ ἐνὸς προσφάτου ἔλαιολάδου καλῆς ποιότητος. (πρβ. σχ. 2) Εἰς τὸ σχῆμα 3 περιλαμβάνεται τὸ φάσμα ἀπορροφῆσεως βαμβυκαελαίου πρὸ καὶ μετὰ τὴν ἀπόσμησιν αὐτοῦ.

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ

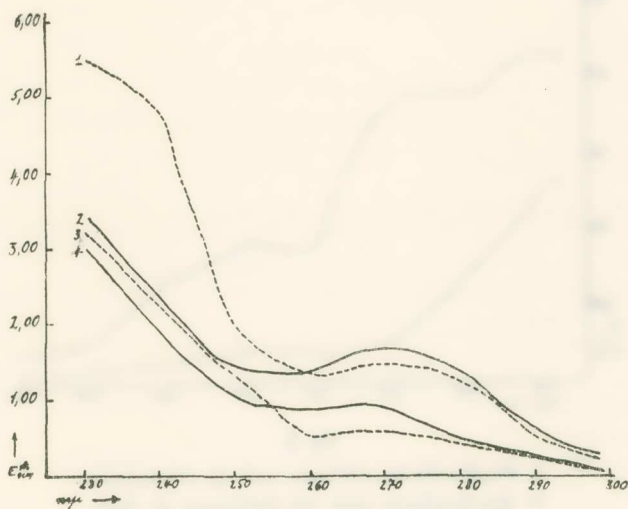
α) Ἡ εἰδικὴ ἀπορρόφησις $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ εἰς 270mμ τῶν μετὰ πάροδον ἔτους ἀπὸ τῆς παραλαβῆς των ἐξετασθέντων 47 δειγμάτων διεχωρίσθη εἰς ἕνδεκα περιοχὰς (cells) εὗρους 0,043 καὶ ὑπελογίσθη ἢ εἰς ἐκάστην περιοχὴν ἀντιστοιχοῦσα συχνότης μετρήσεων. Ὁ κατωτέρω πίναξ II παρέχει τὴν διανομὴν τῆς συχνότητος ἐμφανίσεως εἰς τὰς διαφόρους περιοχὰς (Frequency Distribution).

ΠΙΝΑΞ II.

Ὁρια περιοχῆς	Μέσον περιοχῆς	Συχνότης	Σχετικὴ συχνότης	Συνολικὴ συχνότης	Συνολικὴ σχετικὴ συχνότης
0,135 - 0,178	0,1565	III	0,0848	4	0,0848
0,178 - 0,221	0,1995	IIII	0,1060	9	0,1908
0,221 - 0,264	0,2425	IIIIII	0,1484	16	0,3392
0,264 - 0,307	0,2855	IIIIIIII	0,2120	26	0,5514
0,307 - 0,350	0,3285	IIIIII	0,1272	32	0,6787
0,350 - 0,393	0,3715	IIIIII	0,1272	38	0,8059
0,393 - 0,436	0,4145	III	0,0636	41	0,8695
0,436 - 0,479	0,4577	II	0,0424	43	0,9119
0,479 - 0,522	0,5005	I	0,0212	44	0,9331
0,522 - 0,565	0,5435	III	0,0636	47	1,0000

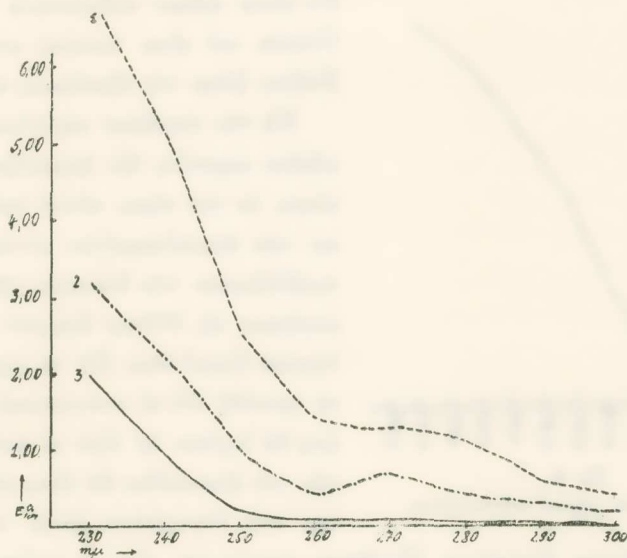
Διὰ τὰ καθορίσωμεν, ἐὰν μία σειρὰ μετρήσεων ἀκολουθῆ τὸν νόμον τῆς κανονικῆς διανομῆς (νόμος Gauss) καὶ ἐφ' ὅσον ὁ ἀριθμὸς τῶν μετρήσεων δὲν εἶναι μικρότερος τῶν 50, δυνάμεθα νὰ σχηματίσωμεν διάγραμμα ἐπὶ χάρτου πιθανοτήτων (probability paper) μὲ τετμημένην τὰ ὄρια τῶν περιοχῶν καὶ τεταγμένην τὰς ἀντιστοιχοῦσας συνολικὰς σχετικὰς συχνότητος (10). Εἰς τὸ διάγραμμα τοῦτο αἱ ὑποδιαίρεσεις τῆς τεταγμένης εἶναι χαρκαγμέναι κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νὰ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸν ἀντίστοιχον χῶρον τῆς καμπύλης κανονικῆς διανομῆς.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$



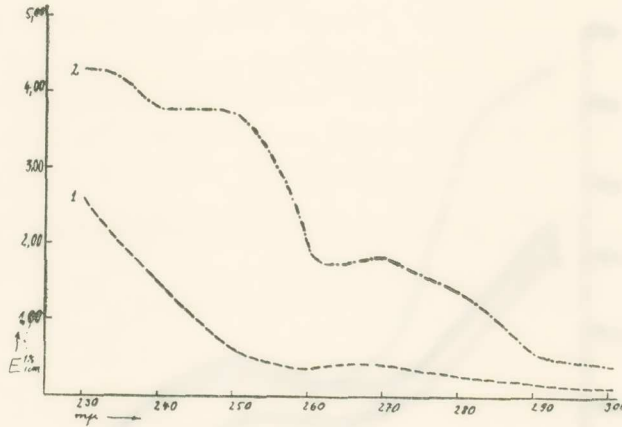
Σχ. 1.

1. ^οΕλαιόλαδον παλαιόν κακῆς ποιότητος πρὸ τῆς ἀποσμῆσεως.
2. ^οΕλαιόλαδον παλαιόν κακῆς ποιότητος μετὰ τὴν ἀπόσμησιν.
3. ^οΕλαιόλαδον πρόσφατον κακῆς ποιότητος πρὸ τῆς ἀποσμῆσεως.
4. ^οΕλαιόλαδον πρόσφατον κακῆς ποιότητος μετὰ τὴν ἀπόσμησιν.



Σχ. 2.

1. Πυρηνέλαιον ἐξευγενισμένον.
2. Μειγμα ἐλαιολάδου φρσικοῦ καὶ ἐλαιολάδου ἐξευγενισμένον.
3. ^οΕλαιόλαδον πρόσφατον καλῆς ποιότητος.



Σχ. 3.

- 1. Βαμβακέλαιον ουδέτερον πρὸ τῆς ἀποσμύσεως.
- 2. Βαμβακέλαιον μετὰ τὴν ἀπόσμησιν εἰς 200°.

ὅπου

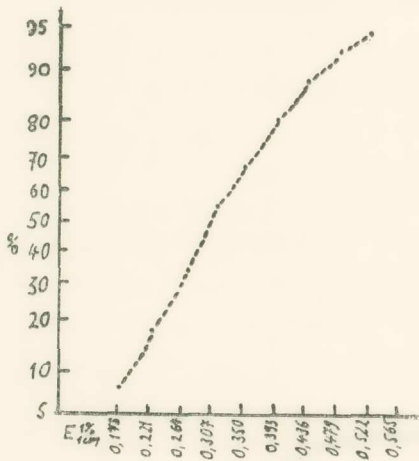
σ = πρότυπον ἀποκλίσεως

χ = ἡ τιμὴ μιᾶς παρατηρήσεως

μ = ἡ μέση τιμὴ

Ἐὰν ἡ προκύπτουσα καμπύλη δὲν ἀφίσταται οὐσιωδῶς τῆς εὐθείας, θεωρεῖται ὅτι κατὰ πᾶσαν πιθανότητα ἰσχύει ὁ νόμος Gauss, καὶ εἶναι δυνατὰ στατιστικαὶ προβλέψεις βάσει τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς.

Εἰς τὴν παροῦσαν περίπτωσιν σχ. 1 ἡ ληφθεῖσα καμπύλη δὲν ἐμφανίζει οὐσιώδη ἀποκλίσειν ἐκ τοῦ νόμου αὐτοῦ καὶ ἐπομένως βάσει τῶν ἀποτελεσμάτων αὐτῶν δυνάμεθα νὰ προβλέψωμεν τὴν διανομὴν τῆς ἐιδικῆς ἀπορροφῆσεως εἰς 270mμ ἀπείρων δειγμάτων ἐλληνικοῦ ἐλαιολάδου. Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ δέον νὰ τονισθῇ ὅτι αἱ στατιστικαὶ αὗται προβλέψεις θὰ ἰσχύουν ἐφ' ὅσον αἱ συνθῆκαι παραγωγῆς τοῦ ἐλαιολάδου θὰ εἶναι αἱ αὐταὶ με ἐκείνας πού ἐπεκράτουν κατὰ τὴν παραγωγὴν



Σχ. 4.

Διάγραμμα ἐπὶ χάριτον πιθανοτήτων.

τῶν ἐξετασθέντων δειγμάτων. (Συνθῆκαι παραγωγῆς εἶναι ὁ τρόπος καλλιέργειας, συλλογῆς, ἀποθηκεύσεως, ἡ τεχνικὴ τῆς ἐκθλίψεως τῶν ἐλαίων καὶ αἱ ἐπικρατούσαι κλιμακτολογικαὶ συνθῆκαι).

Οἱ στατιστικοὶ ὑπολογισμοὶ ἔδωκαν τὰ ἀκόλουθα ἀποτελέσματα:

Μέση τιμή μετρήσεων (average) = 0,310 = m Μέση μέτρησης (median) = 0,285

Ἐθροισμα τετραγώνων τῶν διαφορῶν ἐκάστης μετρήσεως X ἀπὸ τῆς μέσης τιμῆς

$$\Sigma(X - m)^2 = 0,52858$$

Βαθμοὶ ἐλευθερίας = 46

Πρότυπον διασπορᾶς (variance) $S^2 = 0,01149$

Πρότυπον ἀποκλίσεως (Standard deviation) $S = \sqrt{0,01149} = 0,1072$

Βάσει τῶν ἀνωτέρω :

Τὸ διάστημα $m \pm s$ θὰ περιέχῃ κατὰ προσέγγισιν τὰ 2/3 τῶν παρατηρήσεων.

» » $m \pm 2s$ » » 19/20 »

» » $m \pm 3s$ » » 997/1000 »

β'.) Μετρήσεις μετὰ πάροδον εξαμήνου ἀπὸ τῆς πρώτης σειρᾶς μετρήσεων.

(Ἡ σειρά αὕτη μὴ ἀναγκασμένη πρὸς ἐξοικονομητὴν χώρου ἔδωκε τὰ κάτωθι ἀποτελέσματα).

Μέση τιμή μετρήσεων $m = 0,325$

Μέση μέτρησης = 0,305

Ἐθροισμα τετραγώνων διαφορῶν $\Sigma(x - m)^2 = 0,5947$

Βαθμοὶ ἐλευθερίας = 47

Πρότυπον διασπορᾶς $S^2 = 0,01265$

Πρότυπον ἀποκλίσεως $S = \sqrt{0,01265} = 0,1125$

γ'.) Δοκιμὴ F τῶν δύο σειρῶν μετρήσεων.

$$F = \frac{0,01265}{0,01149} = 1,10$$

Ἀνώτατον ὄριον F δι' ἀριθμητὴν ∞ καὶ παρνομαστὴν 40 διὰ πιθανότητα :

$$90\% = 1,51. \quad 99\% = 1,80. \quad 99,9\% = 2,23.$$

Ἐπειδὴ ἡ τιμὴ F δὲν ὑπερβίνει τὰ ὡς ἄνω ὄρια δὲν ὑπάρχει διαφορὰ ποιότητος μεταξὺ τῶν δύο σειρῶν μετρήσεων.

δ'.) Δοκιμὴ t ἐπὶ τῆς μέσης τιμῆς τῶν δύο σειρῶν.

Διαφορὰ μέσων τιμῶν $0,325 - 0,310 = 0,015$

Πρότυπον διασπορᾶς δύο σειρῶν $S^2 = 0,01206$

» ἀποκλίσεως » » $S = 0,1098$

$$t = \frac{0,325 - 0,310}{0,1098} \sqrt{\frac{47 \times 48}{47 + 48}} = \frac{0,015}{0,1098} \times 4,87 = 0,65$$

Ἀνώτατον ὄριον t διὰ πιθανότητα 95% 99%

Βαθμοὶ ἐλευθερίας 60 2,00 2,66

» » 120 1,98 2,62

Ἐπειδὴ ἡ εὐρεθεῖσα τιμὴ $t=0,65$ ὑπολείπεται σημαντικῶς τῶν ἀνωτέρων ὀριακῶν τιμῶν διὰ πιθανότητα 95⁰%, ἡ παρατηρηθεῖσα μικρὰ ἀύξησης τῆς μέσης τιμῆς τῶν μετρήσεων μετὰ ἐξάμηνον παραμονὴν τῶν δειγμάτων δὲν εἶναι στατιστικῶς σημαντικὴ. Δηλαδή εὐρίσκεται ἐντὸς τῆς περιοχῆς τοῦ τυχαίου σφάλματος προσδιορισμοῦ τῆς μέσης τιμῆς.

ε'.) Δοκιμὴ ἀντιστοιχίας μεταξὺ εἰδικῆς ἀπορροφῆσεως εἰς 232mμ καὶ ἀριθμοῦ ὑπεροξειδίων.

$$\text{covariance} = 3,058$$

$$\text{correlation} = 0,449 = R$$

$$R^2 = 0,201$$

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται ὅτι ὑπάρχει πολὺ μικρὰ θετικὴ ἀντιστοιχία μεταξὺ εἰδικῆς ἀπορροφῆσεως καὶ ἀριθμοῦ ὑπεροξειδίων, διότι ποσοστὸν περὶ τὸ 20⁰% τῶν ἀπορροφῆσεων εἰς 232mμ δύναται νὰ θεωρηθῆται ὡς γραμμικῶς ἐξηρητημένον ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ ὑπεροξειδίων.

στ'.) Δοκιμὴ ἀντιστοιχίας μεταξὺ εἰδικῆς ἀπορροφῆσεως εἰς 270mμ καὶ ἀριθμοῦ ὑπεροξειδίων.

Κατ' αὐτὴν δὲν ἀπεδείχθη ἡ ὑπαρξίς ἀντιστοιχίας.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τοῦ πειραματικοῦ μέρους ἀφ' ἑνὸς καὶ τῆς στατιστικῆς ἀναλύσεως ἀφ' ἑτέρου, προκύπτουν τὰ κάτωθι συμπεράσματα :

1) Εἰδικὴ ἀπορρόφησης εἰς 270mμ.

Ἡ διακύμανσις τῆς εἰδικῆς ἀπορροφῆσεως $\left(E_{1\text{cm}}^{1^{\circ}} \right)$ εἰς τὰ φυσικὰ ἑλληνικὰ ἐλαιόλαδα μετὰ πάροδον ἔτους ἀπὸ τῆς ἐκθλίψεως, κυμαίνεται μεταξὺ 0,096—0,524 εἰς ἀναλογίαν 95⁰% τῶν περιπτώσεων. Ἡ στατιστικὴ πρόβλεψις δι' ἀναλογίαν 99,7⁰% τῶν περιπτώσεων καθορίζει εὐρύτερα ὅρια ἀπὸ 0,000—0,631. Πᾶσα ὑπέρβασις τοῦ ὀρίου αὐτοῦ εἶναι ἔνδειξις προσμείξεως ἢ ἐξευγενισμένου ἐλαιολάδου, ἢ ἰσχυρῶς ταγγισμένου ἐλαίου.

Δείγματα ἐλαίου ληφθέντα ἐξ ὕγιων ἐλαιῶν δι' ἐκθλίψεως ἐν τῷ Ἐργαστηρίῳ, ἔδειξαν ἀπορρόφησην κυμαινομένην περὶ τὰ κατώτατα ὅρια. Ἐπομένως εἶναι πολὺ πιθανὸν ὅτι κατὰ τὴν ἀλλοίωσιν τῶν ἐλαιῶν πρὸ τῆς ἐκθλίψεως ἢ εἰδικῆς ἀπορρόφησης τοῦ περιεχομένου ἐλαίου αὐξάνεται σημαντικῶς.

Ἐξ ὅλων τούτων εἶναι φανερόν ὅτι καλῆς ποιότητος παρθένον ἐλαιόλαδον πρέπει νὰ παρουσιάζη μικρὰν εἰδικὴν ἀπορρόφησην εἰς 270mμ. Ἐπίσης εἰς τὰ καλῆς ποιότητος ἔλαια, ἡ κορυφὴ τοῦ φάσματος ἀπορροφῆσεως εἰς τὸ μῆκος αὐτό, εἶναι τε-

λείως ανεπαίσθητος, συνήθως ἐν ἐπίπεδον μεταξύ 265 καὶ 270mμ. Ἀντιθέτως εἰς τὰ ἐξευγενισμένα ἔλαια ἡ κορυφή εἰς 270mμ εἶναι σαφής. (πρβλ. σχ. 2 καὶ 3).

2) *Εἰδικὴ ἀπορρόφῃς εἰς 232mμ.*

Ἡ ἀπορρόφῃς εἰς τὸ μῆκος αὐτὸ εἰς τὰ ἐξετασθέντα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ 2,0 καὶ 5,0. Μεταξὺ τῆς ἀπορροφήσεως εἰς 232mμ καὶ 270mμ δὲν ὑπάρχει ἀντιστοιχία. Δηλαδή ὑψηλὴ ἀπορρόφῃς εἰς τὴν μίαν περιοχὴν δὲν συνεπάγεται πάντοτε ὑψηλὴν ἀπορρόφῃς καὶ εἰς τὴν ἄλλην. Κατὰ τὸν ἐξευγενισμόν ἐλαιολάδων, περιεχόντων ὑπεροξειδία, ἡ ἀπορρόφῃς εἰς τὸ μῆκος αὐτὸ ἐλαττοῦται, ἐλαττουμένης ταυτοχρόνως καὶ τῆς περιεκτικότητος εἰς ὑπεροξειδία. Ἀντιθέτως εἰς βαμβάκῆλαιον ἐλεύθερον ὑπεροξειδίων παρατηρεῖται αὐξῆσις καὶ εἰς τὴν περιοχὴν αὐτήν.

3) *Ἀριθμὸς ὑπεροξειδίων.*

Ὁ ἀριθμὸς ὑπεροξειδίων εἰς τὰ ἐξετασθέντα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ 5,1 καὶ 44,1. Μεταξὺ τοῦ ἀριθμοῦ αὐτοῦ καὶ τῆς ἀπορροφήσεως εἰς 270mμ οὐδεμία ἀντιστοιχία ὑπάρχει, ἐνῶ εἰς τὴν περιοχὴν 232mμ ὑφίσταται ἀσθενεστάτη θετικὴ ἀντιστοιχία. Δηλαδή μόνον εἰς 20% τῶν περιπτώσεων, ὑψηλὸς ἀριθμὸς τῶν ὑπεροξειδίων συνεπάγεται ὑψηλὴν ἀπορρόφῃς εἰς τὴν περιοχὴν αὐτήν.

Ἡ ἀσθενὴς αὐτὴ ἀντιστοιχία δύναται νὰ ἀποδοθῇ εἰς τοὺς κατωτέρω λόγους:

Δυνατὸν νὰ σχηματίζεται ἐλαϊκὸν ὑδροὑπεροξειδίων εἰς ποικίλουςαν ἐκάστοτε ἀναλογίαν, τὸ ὅποσον ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὰ τοῦ λινελαϊκοῦ καὶ λινολενικοῦ ὄξεος δὲν παρουσιάζει ἀπορρόφῃς εἰς τὴν περιοχὴν αὐτήν, καὶ

β) εἰς τὴν πιθανὴν μετατροπὴν εἰς τὴν συνήθη θερμοκρασίαν τῶν ἀρχικῶς σχηματιζομένων ὑδροὑπεροξειδίων εἰς ἐνώσεις μὲ ἰσχυρὰν ἀπορρόφῃς εἰς 270mμ.

4) *Δείκτης διαθλάσεως εἰς 40°.*

Ὁ δείκτης διαθλάσεως τῶν ἐξετασθέντων δειγμάτων κυμαίνεται μεταξύ 1,4615—1,4630. Εἰς τὸ σημεῖον αὐτὸ δέον νὰ τονισθῇ ὅτι οὐδὲν ἐκ τῶν αὐθεντικῶν τούτων δειγμάτων ἔδωκε θετικὴν τινα ἀντίδρασιν ἐκ τῶν χρησιμοποιουμένων διὰ τὴν ἀνίχνευσιν σπορελαίων ἢ ἐξευγενισμένου πυρηνελαίου ἀντίδρασις Bellier—Carrocci—Buzi.

S U M M A R Y

Ultraviolet spectra, refraction indices and peroxide values on 47 samples of pure virgin olive oil were determined. Evaluating statistically the results obtained, the following limits were set.

Specific absorption coefficient at 270 mμ $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 0,096 \sim 0,524$

and at 230 mμ $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2,0 \sim 5,0$

Refraction index at 40°, 1,4615~1,4630

By using the above figures, we can detect the presence of refined olive oil, vegetable oils and ranzid olive oil in mixture with pure virgin olive oil.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. R. N. RIEMENSCHNEIDER, ἐν *Journal of the Amer. Oil Chem. Soc.*, **11**, 1954, σ. 518.
2. Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society.
3. G. καὶ J. WOLFF ἐν *Itegr.*, **6**, 1952 σ. 379.
4. O. S. PRIVETT, W. O. LUNDBERG καὶ C. NICKELL ἐν *Journ. of the Am. Oil Chem. Soc.* 1953, σ. 17.
5. O. S. PRIVETT, C. NICKELL, W. TOLBERG, R. PASCHKE, D. WHEELER καὶ W. LUNDBERG ἐν *Jour. of the Am. Oil Chem. Soc.*, 1954, σ. 23.
6. S. S. CHANG καὶ F. A. KUMMEROW ἐν *Jour. Am. Oil Chem. Soc.*, 1953, σελ. 403.
7. J. P. WOLFF ἐν *Rev. Franç. Corps Gras* 1954, 1 σ. 214.
8. M. MELLON ἐν *Analytical Absorption Spectroscopy* 1953 σ. 261.
9. CARL A. BENNET καὶ NORMAN L. FRANKLIN, *Statistical Analysis*, 1954, σ. 15 καὶ 92.
10. W. YODEN, *Statistical Methods for Chemists*, σ. 20 καὶ 25.

ΓΕΩΡΓΙΑ.— Πειραματικά δεδομένα ἐπὶ τῆς καλλιέργειας τῆς Ἴτρακτυλίδος τῆς βαφικῆς ἐν Ἑλλάδι, ὑπὸ Δημητρίου Ἀθ. Πάνου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κωνστ. Ἰσαακίδου.

Ἡ Ἴτρακτυλὶς ἢ βαφικὴ, καλουμένη κοινῶς κατὰ τὸν Ἕλληνα φυσιδίφην Π. Γ. Γεννάδιον (1) καὶ «Σαφράνι» ἢ «Κνίκος», εἶναι ἐτήσιον φυτόν, τοῦ ὁποῦ ἢ καλλιέργεια χρονολογεῖται ἀπὸ τριῶν καὶ πλέον χιλιετηρίδων ἕνεκα τῆς πολυειδοῦς χρήσεως τῶν προϊόντων του.

Τὸ φυτόν τοῦτο παρ' ὅτι εἶναι γηγενές τῶν ἀνατολικῶν Ἰνδιῶν (4), ἐκαλλιιεργεῖτο «ἐκπαλαι πολλαχοῦ τῆς Ἀνατολῆς διὰ τὰ βαφικά του ἄνθη καὶ τὰ ἐλαιούχα σπέρματά του», «πολιτογραφηθὲν» δὲ εἰς πλείστας χώρας, καλλιιεργεῖται εἰς τὰς «ξηρὰς καὶ αὐχμηρὰς» ἰδίᾳ περιοχὰς «ἐντατικῶς». Πράγματι ἐξακολουθεῖ τοῦτο νὰ καταλαμβάνῃ ἕκτασιν ἀνωτέραν τῶν 4 ἑκατομμυρίων στρεμμάτων εἰς τὰς Ἰνδίας (7), ἐντοπιζόμενον κυρίως περὶ τὴν ξηρὰν περιοχὴν τοῦ Deccan τῆς Βομβάης. Εἰς τὴν χώραν ταύτην, τὰ μὲν ἄνθη του ἐχρησιμοποιοῦντο ὡς πηγὴ «καρδαμίνης» ($C_{14}H_{16}O_7$), τῆς φυτικῆς ταύτης χρωστικῆς οὐσίας· ὁ δὲ σπόρος του διὰ τὴν παραγωγὴν ἐλαίου, τὸ ὅποῖον χρησιμοποιεῖται ποικιλοτρόπως, ἔτι διὰ παρασκευὴν φαγητῶν, φωτισμὸν καὶ ἄλλας ἀνάγκας. Οἱ ἐναπομένοντες τέλος μετὰ τὴν ἐκθλιψιν πλακοῦντες χρησιμοποιοῦνται ὡς τροφή τῶν ζώων καὶ κυρίως τῶν βοῶν, τῶν προβάτων καὶ τῶν χοίρων.

Ἡ καλλιέργεια τῆς Ἴτρακτυλίδος ἀπαντᾷ ὡσαύτως καὶ εἰς Αἴγυπτον ὅπου ἀρχικῶς ἐχρησιμοποιοῖτο διὰ τὸν χρωματισμὸν τῶν ταινιῶν προσδέσεως τῶν ταριχευο-