

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:

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

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

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

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

#### I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τὸ φάσμα τῆς ἀπορροφῆσεως τῶν ἐλαίων εἰς τὴν ὄρατὴν περιοχὴν, 400-700 mμ, ἐξαρτᾶται κυρίως ἐκ τῆς περιεκτικότητος αὐτῶν εἰς καρβονοειδῆ, 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 ἑξαένια εἰς 374mμ. (1)

Τὸ ὑπεριώδες αὐτὸ φάσμα εἶναι τόσο χαρακτηριστικόν, ὥστε εἶναι δυνατόν νὰ προσδιορισθῇ ποσοτικῶς ἡ περιεκτικότης μείγματος μὴ συζυγῶν ἀκορέστων λιπαρῶν ὀξέων, ὡς λ. χ. ἐλαϊκοῦ, λινελαϊκοῦ, λινολενικοῦ, ἀραχιδονικοῦ κλπ., δι' ἰσομερείωσης αὐτῶν δι' ἐλάλας εἰς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν πρὸς τὰ ἀντίστοιχα συζυγῆ ἀκόρεστα ὀξέα. Ἡ ἰσομερείωσις αὐτὴ λαμβάνει συνήθως χώραν ἐφ' ὅσον οἱ διπλοὶ 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 δυνατόν 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



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 ταύτης.

Τὰ δείγματα ταῦτα ἐλήφθησαν ὑπὸ γεωπόνων τῆς Τραπεζῆς ἐκ τοῦ παρακρατήματος τῶν συνεταιρικῶν ἐλαιουργείων. Ἐκαστὸν 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 ἑλληνικὰ 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 φωτός τύπου Uvispek. Ἡ ρύθμισις τοῦ μήκους κύματος ἐγένετο ὡς πρὸς τὴν γραμμὴν 656,3mμ 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:

mμ	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 265-300mμ καὶ 0,2 γρ. ἐλαίου εἰς 100,0ml κυκλοεξανίου διὰ τὴν περιοχὴν 230-260mμ.

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 πίνακα 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	0,310	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 νὰ δοθῇ εἰκὼν πλέον παραστατικὴ 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 βαμβυκαλαίου πρὸ καὶ μετὰ τὴν ἀπόσμησιν αὐτοῦ.

## ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ

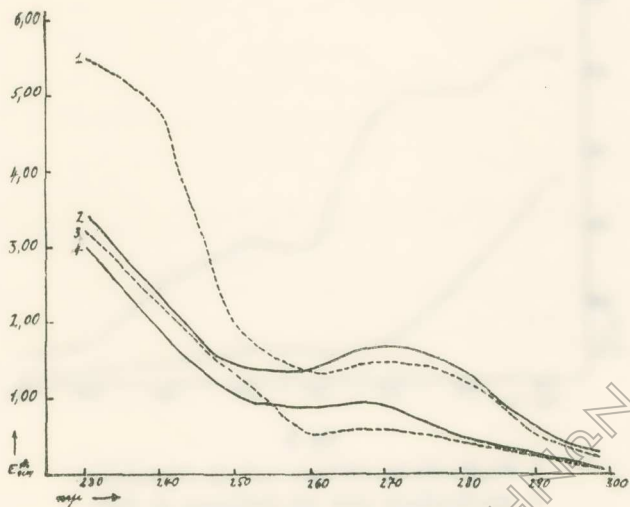
α) Ἡ εἰδικὴ ἀπορρόφησις  $E_{1\text{cm}}^{1\%}$  εἰς 270mμ τῶν μετὰ πάροδον ἔτους ἀπὸ τῆς παραλαβῆς των ἐξετασθέντων 47 δειγμάτων διεχωρίσθη εἰς ἑνδεκά περιοχὰς (cells) εὐρους 0,043 καὶ ὑπελογίσθη ἢ εἰς ἐκάστην περιοχὴν ἀντιστοιχοῦσα συχνότης μετρήσεων. Ὁ κατωτέρω πίναξ II παρέχει τὴν διανομὴν τῆς συχνότητος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

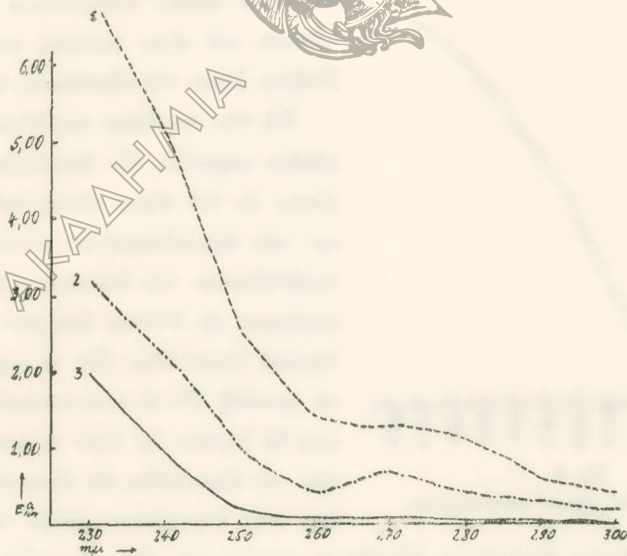
Διὰ νὰ καθορίσωμεν, ἐὰν μία σειρὰ μετρήσεων ἀκολουθῇ τὸν νόμον τῆς κανονικῆς διανομῆς (νόμος Gauss) καὶ ἐφ' ὅσον ὁ ἀριθμὸς τῶν μετρήσεων δὲν εἶναι μικρότερος τῶν 50, δυνάμεθα νὰ σχηματίσωμεν διάγραμμα ἐπὶ χάρτου πιθανοτήτων (probability paper) μὲ τετμημένην τὰ ὄρια τῶν περιοχῶν καὶ τεταγμένην τὰς ἀντιστοιχοῦσας 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.

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



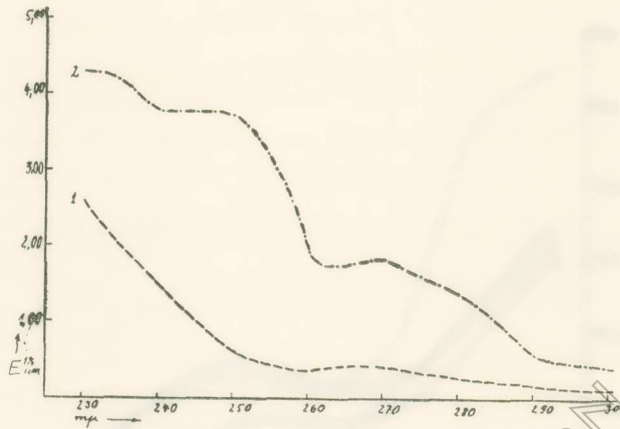
Σχ. 1.

1. 'Ελαιόλαδον παλαιόν κακής ποιότητος πρὸ τῆς ἀποσμῆσεως.
2. 'Ελαιόλαδον παλαιόν κακής ποιότητος μετὰ τὴν ἀπόσμησιν.
3. 'Ελαιόλαδον πρόσφατον καλής ποιότητος πρὸ τῆς ἀποσμῆσεως.
4. 'Ελαιόλαδον πρόσφατον καλής ποιότητος μετὰ τὴν ἀπόσμησιν.



Σχ. 2.

1. Πυρηνέλαιον ἐξευγενισμένον.
2. Μειγμα ἐλαιολάδου φρσικοῦ καὶ ἐλαιολάδου ἐξευγενισμένον.
3. 'Ελαιόλαδον πρόσφατον καλής ποιότητος.



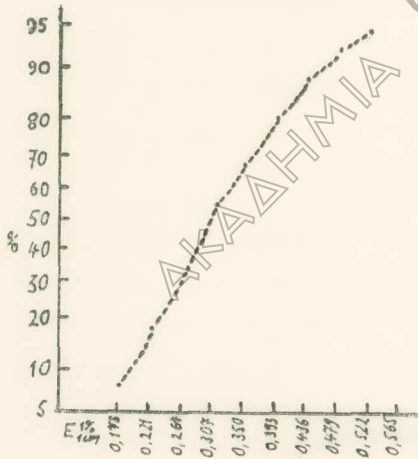
Σχ. 3.

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

ὅπου

- $\sigma$  = πρότυπον ἀποκλίσεως
- $\chi$  = ἡ τιμὴ μιᾶς παρατηρήσεως
- $\mu$  = 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.



Σχ. 4.

Διάγραμμα ἐπὶ χάριτον πιθανοτήτων.

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

Οἱ στατιστικοὶ ὑπολογισμοὶ ἔδωκαν τὰ ἀκόλουθα ἀποτελέσματα:

Εἰς τὴν παροῦσαν περίπτωσιν σχ. 1 ἡ ληφθεῖσα καμπύλη δὲν ἐμφανίζει οὐσιώδη ἀποκλίσιν 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 ποὺ ἐπεκράτουν κατὰ τὴν παραγωγὴν



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 ἑξαμήνου 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  $\infty$  καὶ παρνομαστὴν 40 διὰ πιθανότητα :

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

Ἐπειδὴ ἡ τιμὴ F δὲν ὑπερβλίνει 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 95<sup>0</sup>%, ἡ παρατηρηθεῖσα μικρὰ αὐξήσις 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 μετὰξὺ εἰδικῆς ἀπορροφῆσεως καὶ ἀριθμοῦ ὑπεροξειδίων, διότι ποσοστὸν περὶ τὸ 20% 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 ὑπόθεσις ἀντιστοιχίας.

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

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

1) Εἰδικὴ ἀπορρόφησις εἰς 270mμ.

Ἡ διακύμανσις τῆς εἰδικῆς ἀπορροφῆσεως  $(E_{1\text{cm}}^{10})$  εἰς τὰ φυσικὰ ἑλληνικὰ ἐλαιόλαδα μετὰ πάροδον ἔτους ἀπὸ τῆς ἐκθλίψεως, κυμαίνεται μετὰξὺ 0,096—0,524 εἰς ἀναλογίαν 95<sup>0</sup>% τῶν περιπτώσεων. Ἡ στατιστικὴ πρόβλεψις δι' ἀναλογίαν 99,7% 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 ἀπορρόφησιν κυμαινομένην περὶ τὰ κατώτατα ὅρια. Ἐπομένως εἶναι πολὺ πιθανὸν ὅτι κατὰ τὴν ἀλλοίωσιν τῶν ἐλαιῶν πρὸ τῆς ἐκθλίψεως ἢ εἰδικῆ ἀπορρόφησις τοῦ περιεχομένου ἐλαίου αὐξάνεται σημαντικῶς.

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

λείως ανεπαίσθητος, συνήθως έν επίπεδον μεταξύ 265 και 270mμ. 'Αντιθέτως εις τὰ έξευγενισμένα έλαια ή κορυφή εις 270mμ εΐναι σαφής. (πρβλ. σχ. 2 και 3).

2) *Εϊδική απορρόφησης εις 232mμ.*

'Η απορρόφησης εις τὸ μήκος αὐτὸ εις τὰ έξετασθέντα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ 2,0 και 5,0. Μεταξὺ τῆς απορροφήσεως εις 232mμ και 270mμ δέν υπάρχει αντιστοιχία. Δηλαδή ύψηλή απορρόφησης εις τήν μίαν περιοχήν δέν συνεπάγεται πάντοτε ύψηλήν απορρόφησης και εις τήν άλλην. Κατὰ τὸν έξευγενισμόν έλαιολάδων, περιεχόντων ύπεροξειδία, ή απορρόφησης εις τὸ μήκος αὐτὸ έλαττοῦται, έλαττουμένης ταυτοχρόνως και τῆς περιεκτικότητος εις ύπεροξειδία. 'Αντιθέτως εις βαμβακέλαιον έλεύθερον ύπεροξειδίων παρατηρεΐται αύξησης και εις τήν περιοχήν αὐτήν.

3) *'Αριθμὸς ύπεροξειδίων.*

'Ο αριθμὸς ύπεροξειδίων εις τὰ έξετασθέντα δείγματα κυμαίνεται μεταξύ 5,1 και 44,1. Μεταξὺ τοῦ αριθμοῦ αὐτοῦ και τῆς απορροφήσεως εις 270mμ οὐδεμία αντιστοιχία υπάρχει, ένῶ εις τήν περιοχήν 232mμ υφίσταται άσθενεστάτη θετική αντιστοιχία. Δηλαδή μόνον εις 20% τῶν περιπτώσεων, ύψηλὸς αριθμὸς τῶν ύπεροξειδίων συνεπάγεται ύψηλήν απορρόφησης εις τήν περιοχήν αὐτήν.

'Η άσθενής αὐτή αντιστοιχία δύναται νά αποδοθῆ εις τοὺς κατωτέρω λόγους: Δυνατὸν νά σχηματίζεται έλαττον ύδροῦπεροξειδίων εις ποικίλουςαν έκάστοτε αναλογίαν, τὸ όποϊον έν αντιθέσει πρὸς τὰ τοῦ λινελαϊκοῦ και λινολενικοῦ όξέος δέν παρουσιάζει απορρόφησης εις τήν περιοχήν αὐτήν, και

β) εις τήν πιθανήν μετατροπήν εις τήν συνήθη θερμοκρασίαν τῶν άρχικῶς σχηματιζομένων ύδροῦπεροξειδίων εις ένότητες με ίσχυράν απορρόφησης εις 270mμ.

4) *Δείκτης διαθλάσεως εις 40°.*

'Ο δείκτης διαθλάσεως τῶν έξετασθέντων δειγμάτων κυμαίνεται μεταξύ 1,4615—1,4630. Είς τὸ σημεϊον αὐτὸ δέον νά τονισθῆ ότι οὐδέν έκ τῶν αὐθεντικῶν τούτων δειγμάτων έδωκε θετικήν τινα αντίδρασιν έκ τῶν χρησιμοποιουμένων δια τήν άνίχνευσιν σπορελαίων ή έξευγενισμένου πυρηνελαίου αντίδρασις 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 *Iterg.*, **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 Ἄτρακτυλίδος τῆς βαφικῆς ἐν Ἑλλάδι, ἀπὸ Δημητρίου Ἀθ. Πάνου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κωνστ. Ἰσαακίδου.

Ἡ Ἄτρακτυλὶς ἢ βαφικὴ, καλουμένη κοινῶς κατὰ τὸν Ἕλληνα φυσιοδίφην Π. Γ. Γεννάδιον (1) καὶ «Σαφράνι» ἢ «Κνίκος», εἶναι ἐτήσιον φυτόν, τοῦ ὁποῦ ἡ 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 πολυαχοῦ 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 καταλαμβάνη 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 Ἄτρακτυλίδος ἀπαντᾷ ὡσαύτως καὶ εἰς Αἴγυπτον ὅπου ἀρχικῶς ἐχρησιμοποιοῦτο διὰ τὸν χρωματισμὸν τῶν ταινιῶν προσδέσεως τῶν ταριχευο-