



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ
ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΑΘΗΝΩΝ

**ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΕΛΑΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕΣΩ
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ**

**ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ
ΟΛΙΚΟ ΠΟΙΟΤΙΚΟ ΕΛΕΓΧΟ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ**

ΤΜΗΜΑ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΑΡΜΑΚΟΓΝΩΣΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης

Απομόνωση Ανάπτυξη Παραγωγή και Έλεγχος Βιοδραστικών Φυσικών Προϊόντων

ΜΕΛΙΣΣΑΝΘΗ ΓΚΑΤΖΟΓΙΑ
ΓΕΩΠΟΝΟΣ-ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΟΣ

ΑΘΗΝΑ - ΙΟΥΛΙΟΣ 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ
ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΑΘΗΝΩΝ

**ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΕΛΑΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕΣΩ
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ**

**ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ
ΟΛΙΚΟ ΠΟΙΟΤΙΚΟ ΕΛΕΓΧΟ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ**



ΤΜΗΜΑ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΗΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΑΡΜΑΚΟΓΝΩΣΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης

Απομόνωση Ανάπτυξη Παραγωγή και Έλεγχος Βιοδραστικών Φυσικών Προϊόντων

ΜΕΛΙΣΣΑΝΘΗ ΓΚΑΤΖΟΓΙΑ

ΓΕΩΠΟΝΟΣ-ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΟΣ

ΑΘΗΝΑ - ΙΟΥΛΙΟΣ 2016

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Υπεύθυνος Καθηγητής : καθηγητής κ. Λέανδρος Αλέξιος Σκαλτσούνης

Μέλος : καθηγήτρια κ. Σοφία Μητάκου

Μέλος : επίκουρος καθηγητής κ. Νεκτάριος Αληγιάννης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Φθάνοντας πια στο τέλος των δύο αυτών χρόνων θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή μου, κ. Λέανδρο – Αλέξιο Σκαλτσούνη για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω αυτό το μεταπτυχιακό αλλά και να συμμετάσχω σε ένα τόσο καλά αναπτυγμένο και εξοπλισμένο εργαστήριο, εμπειρία που μου έδωσε πολλά εφόδια για την μετέπειτα πορεία μου.

Ευχαριστώ θερμά ακόμη , τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, την καθηγήτρια κ. Σοφία Μητάκου και τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Νεκτάριο Αληγιάννη, για το χρόνο που αφιέρωσαν για μένα και την πτυχιακή μου μελέτη.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ είναι λίγο για την βοήθεια του επίκουρου καθηγητή κ. Ευάγγελου Γκίκα. Χωρίς τη στήριξη, τις συμβουλές και τις καθοδηγήσεις του θα ήταν αδύνατη η ολοκλήρωση αυτής της μελέτης.

Θα ήταν αδύνατο να παραλείψω τον κ. Παναγιώτη Σταθόπουλο για τη συνεχή βοήθεια του τόσο στην εξοικείωση με τις εργαστηριακές τεχνικές όσο και στην θεωρητική επεξήγηση τους.

Ευχαριστώ ακόμη την κ. Δήμητρα Μπενάκη από το εργαστήριο Φαρμακευτικής Χημείας για την λήψη των φασμάτων NMR και τη βοήθεια της στην μελέτη τους και την κ. Στεφανουδάκη, από τον ΕΛΓΟ Δήμητρα στα Χανιά, για τη συνεργασία στις μετρήσεις ολικών φαινολών, οξύτητας, αριθμού υπεροξειδίων και σταθερών Κ αλλά και για τα οργανοληπτικά δεδομένα.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, το Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας και συγκεκριμένα τον κύριο Γ. Χρυσικό και τον κύριο Β. Γκίωνα για την χρήση του φωτόμετρου Near IR του εργαστηρίου τους και την καθοδήγηση τους, στη χρήση του οργάνου αλλά και στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Ακόμη ευχαριστώ την Α΄ Χημική Υπηρεσία του Γενικού Χημείου του Κράτους και συγκεκριμένα τη διευθύντρια της, κ. Δ. Τσίπη, την προϊσταμένη του Α΄ τμήματος κ. Θ. Κλαδά και τους αναλυτές που με εκπαίδευσαν στις μεθόδους μέτρησης οξύτητας , αριθμού υπεροξειδίων και σταθερών Κ για το ελαιόλαδο, την κ. Ο. Ρομπόκου, την κ. Σ. Ιωσηφίδου και τον Γ. Καρύγιαννη.

Ευχαριστώ επίσης το ελαιοτριβείο Ρενιέρη και την Ένωση Αγροτικών Συνεταιρισμών Πεζών Κρήτης για τα δείγματα ελαιολάδου και παραπροϊόντων ελαιοποίησης.

Ευχαριστώ όλο το δυναμικό του Εργαστηρίου της Φαρμακογνωσίας για την όποια βοήθεια που πάντα ήταν πρόθυμοι να μου παρέχουν.

Τέλος ευχαριστώ την οικογένεια μου για τη στήριξή της, οικονομική και ψυχολογική και για κάθε βοήθεια της, και το Σωτήρη για την ανεκτικότητα και την υπομονή του.

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ΠΑΒΕΤ ΟΛΑ.ΛΑ. με χρηματοδότηση ΕΣΠΑ.

Σημείωση: Το ιδεόγραμμα στο εσώφυλλο συμβολίζει το λάδι στη Γραμμική γραφή Β

Περιεχόμενα

Σκοπός της Εργασίας	10
Περίληψη.....	11
Abstract	12
1. Εισαγωγή	13
1.1 Ελιά.....	13
1.2 Ελαιοτριβείο	14
1.3 Ελαιόλαδο	15
2. Χημικό φορτίο	23
2.1 Φαινόλες	23
2.1.1. Ιριδοειδή	24
2.1.1.1. Ολευρωπεΐνη.....	25
2.1.1.2. Υδροξυτυροσόλη	26
2.1.1.3. Τυροσόλη	27
2.1.1.4. Ολεοκανθάλη	27
2.1.1.5.Ολεασίνη	28
2.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση φαινολικών συστατικών.....	29
2.2.1. Παρόμοιες μελέτες.....	30
3.Αναλυτικές Μέθοδοι που Χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη.....	30
3.1 MS – Φασματομετρία Μαζών	30
3.2 Near – IR	31
3.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).....	31
3.4. Χρωματογραφία	32
3.4.1.Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης.....	32
4.Πειραματικός Σχεδιασμός.....	35
4.1.Τύποι Πειραματικού Σχεδιασμού	36
4.1.1. Screening Design – Σχεδιασμός Σάρωσης	37
4.1.1.1. Plackett - Burman designs	37
4.1.2.Response Surface Design – Πειραματικός Σχεδιασμός τύπου Απόκρισης επιφάνειας	38
4.1.2.1.Κεντρικοί Σύνθετοι Σχεδιασμοί.....	38
(Central Composite Design –CCD)	38
4.2. Principal component analysis (PCA)– Ανάλυση κυρίων συνιστωσών.....	39
4.3.Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLS-DA)	39

5. Πειραματικό Μέρος	40
5.1. 1ο μέρος : Βελτιστοποίηση των συνθηκών ελαιοποίησης μέσω πειραματικού σχεδιασμού	40
5.1.1. Πίνακας (α) εκτέλεσης πειραμάτων.....	41
5.1.2. Εκχυλίσεις.....	44
5.1.3. Προετοιμασία δειγμάτων για HPLC	45
5.1.4. Ανάπτυξη αναλυτικής μεθοδολογίας PLC-DAD	46
5.1.5. Προσδιορισμός οξύτητας στο ελαιόλαδο	48
5.1.6. Προσδιορισμός Κ στο ελαιόλαδο.....	49
5.1.7. Μέτρηση αριθμού υπεροξειδίων στο ελαιόλαδο	50
5.1.8. Μέθοδος Folin Ciocalteu	51
5.1.9. Προσδιορισμός Οργανοληπτικών Χαρακτηριστικών.....	52
5.1.10. Επιφάνειες Απόκρισης	57
5.2. 2 ^ο μέρος: Συγκριτική Μελέτη Αναλυτικών Μεθόδων για τον ολικό ποιοτικό έλεγχο του ελαιοτριβείου	58
5.2.1. Συλλογή δειγμάτων	59
5.2.2. Προετοιμασία δειγμάτων για UPLC, LC-MS, NMR, HPTLC.....	59
5.2.3. Μεθοδολογία LC-HRMS	59
5.2.4. Μεθοδολογία TLC	60
5.2.5. Μεθοδολογία UPLC.....	60
5.2.6. Μεθοδολογία NMR	60
5.2.7. Μεθοδολογία NearIR	61
5.2.8. Επεξεργασία δεδομένων από κάθε αναλυτική μέθοδο	62
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	62
6.1. Πειράματα σάρωσης.....	62
6.1.1. Υδροξυτυροσώλη	63
6.1.2. Τυροσώλη	78
6.1.3. Ολεασίνη	79
6.1.4. Ολεοκανθάλη	80
6.1.5. Οξύτητα	81
6.1.6. Αριθμός Υπεροξειδίων (Α.Υ.).....	82
6.1.7. K ₂₃₂	83
6.1.8. K ₂₇₀	84
6.1.9. ΔΚ.....	85

6.1.10. Ολικές φαινόλες.....	86
6.1.11.Φρουτώδες.....	87
6.1.12.Πικρό	88
6.1.13.Πικάντικο.....	89
6.2. Μαθηματικά μοντέλα και παράμετροι από την επεξεργασία σχεδιασμού πειραμάτων επιφάνειας απόκρισης και οι βελτιστοποιημένες τιμές για κάθε επιθυμητό προϊόν	89
6.2.1.Υδροξυτυροσώλη	90
6.2.2.Τυροσώλη	101
6.2.3. Ολεασίνη	104
6.2.4.Ολεοκανθάλη	106
6.2.5.Ολικές Φαινόλες.....	107
6.2.6.Οξύτητα	111
6.2.7.Αριθμός Υπεροξειδίων (AY).....	114
6.2.8. K_{232}	117
6.2.9.Φρουτώδες.....	118
6.2.10.Πικρό	121
6.2.11.Πικάντικο.....	125
6.2.12.ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ	125
7. Αποτελέσματα πολυπαραμετρικής διαδικασίας ανάλυσης (PCA) ολικής ποιότητας ..	129
7.1.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗΡΤLC	129
7.1.1.Μαλακτήρας.....	129
7.1.1.1.Ελαιοζύμη.....	129
7.1.2.Decanter	132
7.1.2.1.Παραπροϊόν πυρήνα	132
7.1.2.2.Υδατικό παραπροϊόν (Κατσίγαρος).....	133
7.1.2.3.Ελαιόλαδο	133
7.1.3.Διαχωριστήρας.....	134
7.1.3.1.Υδατικό παραπροϊόν (Κατσίγαρος).....	134
7.1.3.2.Τελικό ελαιόλαδο	135
7.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ UPLC	136
7.2.1.Μαλακτήρας.....	136
7.2.1.1.Ελαιοζύμη.....	136
7.2.2.Decanter	137
7.2.2.1.Παραπροϊόν πυρήνα	137

7.2.2.2.Υδατικό παραπροϊόν (Κατσίγαρος).....	138
7.2.2.3.Ελαιόλαδο	139
7.2.3.Διαχωριστήρας.....	140
7.2.3.1.Υδατικό παραπροϊόν (Κατσίγαρος).....	140
7.2.3.2.Τελικό ελαιόλαδο	141
7.3.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ LCMS.....	142
7.3.1.Μαλακτήρας.....	142
7.3.1.1.Ελαιοζύμη.....	142
7.3.2.Decanter	143
7.3.2.1.Παραπροϊόν πυρήνα	143
7.3.2.2.Υδατικό παραπροϊόν (Κατσίγαρος).....	144
7.3.2.3.Ελαιόλαδο	145
7.3.3.Διαχωριστήρας.....	146
7.3.3.1.Υδατικό παραπροϊόν (Κατσίγαρος).....	146
7.3.3.2.Τελικό ελαιόλαδο	147
7.4.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ NMR	148
7.4.1.Μαλακτήρας.....	148
7.4.1.1Ελαιοζύμη.....	148
7.4.2.Decanter	149
7.4.2.1.Παραπροϊόν πυρήνα	149
7.4.2.2.Υδατικό παραπροϊόν (Κατσίγαρος).....	149
7.4.2.3.Ελαιόλαδο	150
7.4.3.Διαχωριστήρας.....	150
7.4.3.1.Υδατικό παραπροϊόν (Κατσίγαρος).....	150
7.4.3.2.Τελικό ελαιόλαδο	151
7.5.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ NIR.....	152
7.5.1.Μαλακτήρας.....	152
7.5.1.1.Ελαιοζύμη.....	152
7.5.2.Decanter	153
7.5.2.1.Παραπροϊόν πυρήνα	153
7.5.2.2.Υδατικό παραπροϊόν (Κατσίγαρος).....	154
7.5.2.3.Ελαιόλαδο	155
7.5.3.Διαχωριστήρας.....	156
7.5.3.1.Υδατικό παραπροϊόν (Κατσίγαρος).....	156

7.5.3.2.Τελικό ελαιόλαδο	157
8. Συμπεράσματα	158
9.ΑΝΑΦΟΡΕΣ	160

Σκοπός της Εργασίας

Καθότι το ελαιόλαδο είναι ένα από τα πλέον σημαντικά από οικονομική άποψη προϊόντα για τη χώρα μας, η βελτιστοποίηση της ποιότητας του και η ενίσχυση των φαρμακευτικών ιδιοτήτων του θα προσδώσουν μια επιπλέον αξία στο καθημερινό αυτό αγαθό. Σκοπός λοιπόν της εργασίας αυτής είναι να ξεχωρίσουν οι ανθρωπίνως εξαρτούμενες συνθήκες κατά τη διαδικασία της ελαιοποίησης οι οποίες επηρεάζουν το χημικό φορτίο, τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά ποιότητας αλλά και τη γεύση του ελαιολάδου. Στη συνέχεια, το ζητούμενο ήταν συμπεριλαμβάνοντας τις πληροφορίες αυτές σ ένα στατιστικό μοντέλο να μπορεί ο χρήστης να μάθει τις απαραίτητες συνθήκες για την παραλαβή του επιθυμητού προϊόντος σχετικά με την ποσότητα φαινολικών ουσιών (μεμονομένα αλλά και συνολικά), με κριτήρια ποιότητας όπως η οξύτητα και οι σταθερές οξειδωσης αλλά φυσικά και με την προτιμητέα γεύση αυτού.

Ο έλεγχος ποιότητας του ελαιολάδου προκειμένου η παραγωγή να είναι σταθερή και αξιόπιστη στον καταναλωτή είναι ακόμη ένα σημαντικό κομμάτι έρευνας για την ελληνική ελαιοπαραγωγή. Επειδή το ελαιόλαδο είναι ένα πολύπλοκο μίγμα ουσιών δεν είναι δυνατό να καθορισθεί επακριβώς ποιές από αυτές τις ουσίες επηρεάζουν την ποιότητα την γεύση, ούτε να αποκλειστεί με σιγουριά πως οι υπόλοιπες δεν έχουν καμία επίδραση. Για το λόγο αυτό μελετήθηκε η δυνατότητα ολικού ποιοτικού ελέγχου, δηλαδή στατιστική σύγκριση όλου του χημικού φορτίου, στο ελαιόλαδο και στα υποπροϊόντα της ελαιοποίησης με διάφορες αναλυτικές μεθόδους. Με τον τρόπο αυτό θα είναι δυνατή η έγκαιρη διάγνωση μιας μειονεκτικής παρτίδας κάτι που προσφέρει οικονομία στο ελαιοτριβείο καθώς η παραγωγή σταματά και δεν συνεχίζεται το σφάλμα και στο υπόλοιπο ελαιόλαδο, εξοικονομούνται αναλώσιμα, το κόστος συσκευασίας, ενέργεια και εργατικός χρόνος. Παράλληλα η ελαιοπαραγωγική μονάδα αυξάνει την αξιοπιστία της και την εμπιστοσύνη των πελατών της, συνεπώς και τα κέρδη της.

Φαίνεται λοιπόν πως υπάρχει πεδίο ανάπτυξης και αναβάθμισης της παραγωγής του ελαιολάδου και μέσω αυτής της εργασίας γίνεται ένα πρώτο βήμα μελέτης του τρόπου που μπορεί να πραγματοποιηθεί αυτή η αναβάθμιση.

Περίληψη

Προκειμένου να μελετηθεί με πειραματικό σχεδιασμό η βελτιστοποίηση των συνθηκών ελαιοποίησης, αναλύθηκαν ελαιόλαδα που παρήχθησαν κάτω από διαφορετικές αλλά ελεγχόμενες και προκαθορισμένες συνθήκες. Τα ελαιόλαδα εκχυλίστηκαν με σύστημα μεθανόλης νερού 80/20 και τα εκχυλίσματα τους αναλύθηκαν σε HPLC αντίστροφης φάσης. Ποσοτικοποιήθηκαν βάση καμπυλών αναφοράς προτύπων ουσιών οι μελετωμένες φαινόλες : ολεασίνη, ολεοκανθάλη, υδροξυτυροσόλη και τυροσόλη. Με τη μέθοδο folin ciocalteu μετρήθηκαν οι ολικές φαινόλες. Παράλληλα μετρήθηκε οξύτητα, αριθμός υπεροξειδίων, σταθερές οξειδωσης K και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών ενσωματώθηκαν σε μοντέλο με χρήση πειραματικού σχεδιασμού. Το μοντέλο τελικά έδωσε τη δυνατότητα προσδιορισμού των βέλτιστων συνθηκών ελαιοποίησης σύμφωνα με το ζητούμενο επιθυμητό ελαιόλαδο όσων αφορά φαινολικές ουσίες, φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και γεύση.

Στο δεύτερο κομμάτι της εργασίας μελετήθηκε ο ολικός ποιοτικός έλεγχος ελαιολάδου. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία ανά τακτά χρονικά διαστήματα σε όλα τα στάδια του ελαιοτριβείου από ελαιόλαδο και υποπροϊόντα ελαιοποίησης. Τα δείγματα αυτά εκχυλίστηκαν με μεθανόλη 1/1 w/v και στη συνέχεια τα εκχυλίσματα τους αναλύθηκαν με UPLC, HPTLC, H-NMR, Near IR και LC-MS. Τα αποτελέσματα μελετήθηκαν με πολυμεταβλητή ανάλυση PCA και προσδιορίστηκε ποια από τις αναλυτικές μεθόδους που προαναφέρθηκαν μπορεί να διαχωρίσει με τρόπο ξεκάθαρο μια φυσιολογική από μια μειονεκτική παρτίδα ελαιολάδου. Η μέθοδος Near IR φάνηκε πως δίνει τα πιο ξεκάθαρα αποτελέσματα.

Abstract

The purpose of this research is to study the optimization of olive oil production through experimental design, analysing olive oils produced under different but controlled and specified conditions. These olive oils were extracted using the methanol water 80/20 solvent system and their extracts were analysed in reverse phase HPLC. Oleacein, oleocanthal, hydroxytyrosol and tyrosol were quantified using reference substances standard curves. Total phenolic compounds using the FolinCiocalteu method were measured, alongside with acidity, peroxide value, K_{232} , K_{270} and organoleptic characteristics. The results were incorporated in a model using experimental design. That model allowed the determination of the optimal olive oil production conditions towards the desirable olive oil quality, regarding phenolic compounds, physicochemical characteristics and taste concerns.

The second part of this paper deals with the total olive oil quality control. For this purpose samples during all stages of the olive oil mill were taken, at regular intervals. These samples were extracted using methanol 1/1 w/v and the extracts were analysed in UPLC, HPTLC, H-NMR, Near-IR and LC-MS. The results were studied using multivariate analysis PCA and helped determine which analytical method of the ones mentioned above, can clearly distinguish between a normal and a disadvantageous olive oil batch. This paper concludes that the Near-IR method provides the most adequate results.

1. Εισαγωγή

1.1 Ελιά

Πολύ έχει απασχολήσει τις τελευταίες δεκαετίες την επιστημονική κοινότητα η ελιά, λόγω των βιοδραστικών συστατικών που εμπεριέχονται στα προϊόντα της. Ακόμη περισσότερα χρόνια βρίσκεται η ελιά στην καθημερινότητα της ελληνικής και μεσογειακής κοινωνίας παρέχοντας τροφή. Είναι όμως τόσα πολλά περισσότερα τα χρόνια που διαρκεί η ιστορία της, ξεκινώντας πριν καν ανακαλυφθεί η γραφή (Hurley, 1919), καθώς είναι ένα από τα αρχαιότερα καλλιεργούμενα δένδρα διεθνώς. Ο πρώτος πρόγονος του δένδρου της ελιάς όπως τη γνωρίζουμε σήμερα δεν έχει προσδιοριστεί επακριβώς. Πιστεύεται όμως πως προέρχεται είτε από το *Oleaster* που συναντάται σήμερα σε άγρια κατάσταση στις ευρωπαϊκές Μεσογειακές χώρες, στη βόρεια Αφρική και κοντά στη Μαύρη και την Κασπία θάλασσα, είτε από το *Oleachrysophylla*, το οποίο συναντάται σε χώρες της Τροπικής Αφρικής, προερχόμενα πιθανόν και τα δύο από κάποιο κοινό είδος που εξαπλωνόταν στη Σαχάρα και μετά την εποχή των παγετώνων εξαφανίστηκε (Standish, 1960) (Απόστολος Κ. Κυριτσάκης, 1988).

Η βοτανική ονομασία της ελιάς είναι *Olea europaea* και ανήκει στην οικογένεια των ελαιδών (*Oleaceae*) η οποία περιλαμβάνει γύρω στα 30 είδη. Κύρια χαρακτηριστικά του γένους *Olea* είναι η μακροζωία και η διατήρηση της παραγωγικότητας. Είναι δέντρο ανθεκτικό, μάλιστα έχει την ικανότητα να αναβλαστάνει ακόμη και μετά από πλήρη καταστροφή του υπέργειου τμήματος του. Είναι φυτό της υποτροπικής ζώνης και ευδοκίμει σε ξηροθερμικές περιοχές ακόμη και σε πετρώδη άγονα εδάφη παράγοντας καρπό, εξαπλώνοντας βαθύ ριζικό σύστημα. Εάν βέβαια βρεθεί σε γόνιμες αρδευόμενες περιοχές τότε παρουσιάζει μεγάλη απόδοση και γρήγορη ανάπτυξη. Η ελιά κινδυνεύει σε θερμοκρασίες μικρότερες από -9°C ακόμη και με νέκρωση (Hartmann and Bougas, 1970) παρόλο που για να ανθίσει και να καρποφορήσει έχει ανάγκη από χειμερινό ψύχος (Hartmann and Poelingis, 1957., Hartmann and Bougas, 1970). Όσον αφορά τα βοτανικά χαρακτηριστικά της, η ελιά είναι δένδρο αειθαλές. Ο κορμός είναι κυλινδρικός και ανώμαλος με εξογκώματα. Τα φύλλα είναι δερματώδη, ακέραια, βραχύμισχα, λογχοειδή. Τα άνθη είναι μικρά κιτρινοπράσινα με μικρό κάλυκα τεσσάρων οδόντων και αναπτύσσονται στις μασχάλες των φύλλων με μορφή βότρεων και βγαίνουν συνήθως σε βλαστούς του περασμένου χρόνου. Υπάρχουν τέλεια και ατελή άνθη. Η ελαιοπαραγωγή ακολουθεί κύκλο δύο ετών, με την καλή απόδοση να ακολουθείται από μια φτωχή. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως παρενιαυτοφορία, κάτι που αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για την ελαιοκομία (Απόστολος Κ. Κυριτσάκης, 1988).

1.2 Ελαιοτριβείο

Οποιαδήποτε και αν είναι η μέθοδος εξαγωγής του ελαιολάδου από τον ελαιόκαρπο τα βασικά στάδια επεξεργασίας του είναι σχεδόν τα ίδια, δηλαδή το σπάσιμο του ελαιοκάρπου και η μάλαξη της ελαιοζύμης με την οποία επιτυγχάνεται η συνενώση των μικρών ελαιοσταγονιδίων του μεσοκάρπου σε μεγαλύτερες σταγόνες . Τα άλλα στάδια διαφοροποιούνται ανάλογα με τον τύπο του ελαιοτριβείου. Η μάλαξη της ελαιοζύμης διαδραματίζει πολύ σπουδαίο ρόλο στην εξαγωγή του ελαιολάδου γι αυτό ο τρόπος με τον οποίο γίνεται και τα μηχανήματα που χρησιμοποιούνται επιδρούν σημαντικά στην απόδοση αλλά και την ποιότητα του ελαιολάδου το οποίο παραλαμβάνεται τελικά (Mendoza, 1975)

Στάδια επεξεργασίας ελαιοκάρπου στο ελαιοτριβείο

1. Παραλαβή ελαιοκάρπου : Ο ελαιόκαρπος μεταφέρεται στο ελαιοτριβείο , ζυγίζεται και παίρνει σειρά για επεξεργασία
2. Τροφοδοσία αποφύλλωση :Στην πρώτη φάση της επεξεργασίας ο ελαιόκαρπος τοποθετείται στη λεκάνη τροφοδοσίας του ελαιοτριβείου απ' όπου οδηγείται στο αποφυλλωτήριο. Η απομάκρυνση των φύλλων της ελιάς είναι επιβεβλημένη, γιατί η παραμονή τους και η σύνθλιψη τους μαζί με τον ελαιόκαρπο έχει σαν αποτέλεσμα να αποκτά το ελαιόλαδο πικρίζουσα γεύση και να εμπλουτίζεται με μεγάλη ποσότητα χλωροφύλλης η οποία κατά τη διάρκεια της διατήρησης του παρουσία φωτός επιδρά αρνητικά στην προστασία της ποιότητας. Είναι σημαντικό κατά τη διαδικασία αυτή να μη σπάσει ο ελαιόκαρπος κάτι το οποίο θα οδηγούσε σε απώλεια λαδιού.
3. Πλύσιμο : Το πλύσιμο του ελαιοκάρπου αποτελεί μία από τις πλέον απαραίτητες διεργασίες στην εξαγωγή του ελαιολάδου. Έχει ιδιαίτερη σημασία για την ποιότητα του λαδιού γιατί απομακρύνει ξένες ουσίες. Το πλύσιμο του ελαιοκάρπου γίνεται στο πλυντήριο.
4. Σπάσιμο – άλεση ελαιοκάρπου : Ο πλυμένος ελαιόκαρπος μεταφέρεται σε ελαιόμυλο η σε σπαστήρα. Το σπάσιμο του ελαιοκάρπου αποτελεί το πρώτο κύριο στάδιο της εξαγωγής λαδιού.
5. Μάλαξη : Η μάλαξη της ελαιοζύμης που προκύπτει από το σπάσιμο του ελαιοκάρπου αποτελεί το πιο βασικό στάδιο καθώς με αυτή συνενώνονται τα ελαιοσταγονίδια και διαχωρίζεται το λάδι από τα φυτικά υγρά. Η μάλαξη γίνεται σε ειδικούς μαλακτήρες που κατά κανόνα αποτελούνται από κάποια λεκάνη με διπλά τοιχώματα ώστε να κυκλοφορεί ζεστό νερό προς θέρμανση της ελαιοζύμης και ένα περιστρεφόμενο έλικα με πτερύγια. Είναι απαραίτητος ο εφοδιασμός του μαλακτήρα με θερμοστάτη ώστε η θερμοκρασία να μην ξεπεράσει τους 25°C καθώς θα καταστραφούν τα πτητικά συστατικά που είναι υπεύθυνα για το άρωμα και πιθανά θα αλλοιωθεί το χρώμα (κοκκίνισμα) και θα αυξηθεί η οξύτητα (Mendoza, 1975)
6. Παραλαβή του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη : Ο διαχωρισμός του ελαιολάδου από την ελαιοζύμη γίνεται με πίεση, φυγοκέντριση ή εκλεκτική

διήθηση. Η νεότερη τεχνική είναι με χρήση φυγοκέντρου (decanter) και η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στο διαφορετικό ειδικό βάρος του λαδιού από τα υπόλοιπα φυτικά υγρά. Στο στάδιο αυτό τα ελαιοτριβεία χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τα διφασικά και τα τριφασικά. Στα διφασικά δεν προστίθεται επιπλέον νερό στην ελαιοζύμη μετά τη μάλαξη ενώ στα τριφασικά προστίθεται ποσότητα νερού και ύστερα φυγοκεντρείται το μίγμα.

7. Τελικός διαχωρισμός – Καθαρισμός ελαιόλαδου : Το ελαιόλαδο είναι αναγκαίο να περάσει από τον ελαιοδιαχωριστήρα για τον τελικό του καθαρισμό. Ο ελαιοδιαχωριστήρας αποτελείται από ένα σταθερό κορμό και ένα κινητό τύμπανο το οποίο περιστρέφεται με μεγάλο αριθμό στροφών και έχει προσαρμοσμένους πάνω του πολλούς κωνικούς δίσκους. Η υγρή φάση κατανέμεται σε λεπτά στρώματα πάνω στην περιμετρική επιφάνεια κάθε δίσκου και έτσι γίνεται πιο αποτελεσματική η επίδραση της φυγοκεντρικής δύναμης με την οποία διαχωρίζεται τελικά το ελαιόλαδο από τα απόνερα και τις ξένες ύλες (Απόστολος Κυριτσάκης, 1988)

1.3 Ελαιόλαδο

Το ελαιόλαδο καλύπτει το 17-35 % του βάρους της νωπής σάρκας του ελαιοκάρπου και επηρεάζει με την παρουσία του τη συνεκτικότητα της. Είναι κυρίως μείγμα εστέρων της γλυκερίνης (τριγλυκερίδια) με τα ανώτερα λιπαρά οξέα, μερικά από τα οποία είναι ακόρεστα ενώ άλλα κορεσμένα. Εκτός από τα τριγλυκερίδια το ελαιόλαδο περιέχει μικρές ποσότητες και από άλλα συστατικά όπως : ελεύθερα λιπαρά οξέα, φωσφατίδια (λεκιθίνες), στερόλες, φαινόλες, τοκοφερόλες, χρωστικές και διάφορες ρητινοειδείς και ζελατινοειδείς ουσίες . Τα συστατικά αυτά χωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες, τα σαπωνοποιητά όπως είναι οι υδρογονάνθρακες και οι λιπαρές αλκοόλες και τα σαπωνοποιησίμα όπως είναι τα τριγλυκερίδια, τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και τα φωσφατίδια.(FrezzottiandManni, 1956, A. Κυριτσάκης, 1988).

Ως παρθένο ελαιόλαδο ορίζεται το έλαιο που προκύπτει με μηχανικά ή άλλα φυσικά μέσα από τον καρπό του ελαιόδεντρου υπό συνθήκες κυρίως θερμικές οι οποίες δεν αλλοιώνουν το λάδι και δεν εμπίπτει σε άλλες επεξεργασίες πέρα από πλύσιμο φυγοκέντρηση και φιλτράρισμα.

Τα βρώσιμα παρθένα ελαιόλαδα χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες :

- Έξτρα παρθένο ελαιόλαδο : Είναι το παρθένο ελαιόλαδο του οποίου η ελεύθερη οξύτητα εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ δεν ξεπερνά τα 0,8 γραμμάρια ανά 100 γραμμάρια.
- Παρθένο ελαιόλαδο : Είναι το παρθένο ελαιόλαδο του οποίου η ελεύθερη οξύτητα εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ δεν ξεπερνά τα 2 γραμμάρια ανά 100 γραμμάρια.

- Κοινό παρθένο ελαιόλαδο : Είναι το παρθένο ελαιόλαδο του οποίου η ελεύθερη οξύτητα εκφρασμένη σε ελαϊκό οξύ δεν ξεπερνά τα 3,3 γραμμάρια ανά 100 γραμμάρια.

Ταμειονεκτικά ,μη βρώσιμα ελαιόλαδα (οξύτητα που ξεπερνά τα 3,3) μετά από επεξεργασία προκειμένου να καταστούν βρώσιμα χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες :

- Ραφινέ ελαιόλαδο : Είναι το ελαιόλαδο το οποίο έχει υποστεί διαδικασίες εξευγενισμού με χημικά μέσα,(απόσμηση, εξουδετέρωση, αποχρωματισμό) οι οποίες όμως δεν οδηγούν σε αλλοίωση της δομής των τριγλυκεριδίων του. Η ελεύθερη οξύτητα του ραφινέ ελαιολάδου δεν ξεπερνά τα 0,3 γραμμάρια ανά 100 γραμμάρια.
- Ελαιόλαδο : Είναι το ελαιόλαδο το οποίο αποτελεί μίγμα παρθένου ελαιολάδου και ραφινέ ελαιολάδου και του οποίου η ελεύθερη οξύτητα δε ξεπερνά το 1 γραμμάριο ανα 100 γραμμάρια.
- Πυρηνέλαιο : Είναι το έλαιο που προκύπτει από την επεξεργασία των ελαιοπυρήνων με διαλύτες ή άλλα φυσικά μέσα και ανακατεύεται με οποιαδήποτε άλλη κατηγορία ελαιολάδου με ελεύθερη οξύτητα που δε ξεπερνά το 1 γραμμάριο ανά 100 γραμμάρια. Το πυρηνέλαιο χωρίζεται στο ακατέργαστο και στο ραφινέ το οποίο, όπως και το ελαιόλαδο,ραφινάρεται με χημικά μέσα ώστε να έχει ελεύθερη οξύτητα που δεν ξεπερνά τα 0,3 γραμμάρια ανά 100 γραμμάρια.

(InternationalOliveCouncil – www.internationaloliveoil.org, ΜαρίαΛαζαράκη, 2003)

Ποιοτικός Έλεγχος Ελαιολάδου

Τα κριτήρια ποιότητας για το ελαιόλαδο , σύμφωνα με τον Κανονισμό 2568/91 της Ευρωπαϊκής Ένωσης και σύμφωνα με το Εμπορικό Πρότυπο του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου είναι:

ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΠΑΡΘΕΝΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

1. Ελεύθερη οξύτητα
2. Αριθμός υπεροξειδίων
3. Απορρόφηση στο υπεριώδες
4. Οργανοληπτική αξιολόγηση
- 5.

ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

1. Ελεύθερη οξύτητα
2. Αριθμός υπεροξειδίων

3. Απορρόφηση στο υπεριώδες

ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΠΥΡΗΝΕΛΑΙΟΥ

1. Ελεύθερη οξύτητα
2. Αριθμός υπεροξειδίων
3. Απορρόφηση στο υπεριώδες

Για το παρθένο ελαιόλαδο λοιπόν είναι απαραίτητη και η οργανοληπτική του αξιολόγηση ως κριτήριο ποιότητας. Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του παρθένου ελαιολάδου έπειτα από γευστικές δοκιμές εξειδικευμένου προσωπικού κατατάσσονται στις ακόλουθες κατηγορίες :

ΘΕΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Φρουτώδες (fruity):

Συνδυασμός γευστικο-οσφραντικών αισθήσεων που προέρχονται από υγιείς, φρέσκες ελιές ώριμες ή άγουρες. Το φρουτώδες γίνεται αντιληπτό είτε απευθείας από τη μύτη είτε από το πίσω μέρος αυτής και εξαρτάται από την ποικιλία της ελιάς.

Η ιδιότητα αυτή είναι η πλέον σημαντική στην οργανοληπτική αξιολόγηση διότι εάν δεν γίνει αντιληπτή το δοκιμαζόμενο ελαιόλαδο δεν θα ταξινομηθεί ως εξαιρετικό ή παρθένο.

Πικρό (bitter):

Χαρακτηριστική γεύση ελαιολάδου που προέρχεται από πράσινες ελιές ή από ελιές που αρχίζει να αλλάζει το χρώμα τους. Η πικράδα μπορεί να είναι περισσότερο ή λιγότερο ευχάριστη, εξαρτώμενη από την έντασή της. Πάντως σε ουδεμία περίπτωση θα θεωρηθεί ελάττωμα.

Για το λόγο αυτό εάν η πικράδα γίνεται

αντιληπτή με ένταση μεγαλύτερη από το ήμισυ της κλίμακας πρέπει να δηλώνεται στο πιστοποιητικό ανάλυσης έτσι ώστε ο ενδιαφερόμενος να το γνωρίζει και να προβεί σε κάποιες ενέργειες (π.χ ανάμειξη) αν ο καταναλωτής ζητά λιγότερο πικρό.

**Πικάντικο
(pungent):**

Είναι η αίσθηση της ενόχλησης στο λαιμό, το πιπεράτο που προέρχεται από λάδια παραγόμενα στην αρχή της ελαιοκομικής περιόδου κυρίως από ανώριμες ελιές. Η αίσθηση αυτή προκαλείται από την δράση φαινολικών ουσιών πάνω στην άκρη του τριδύμου νεύρου και εξαλείφεται λίγα δευτερόλεπτα μετά την δοκιμή.

Η ένταση του πικάντικου μειώνεται κατά την διάρκεια της ωρίμανσης του ελαιολάδου. Δεν πρέπει να συγχέουμε αυτή την αίσθηση του πιασίματος με εκείνη του ταγγού όπου εκεί η αίσθηση είναι πολύ ενοχλητική και διατηρείται για πολύ περισσότερο χρόνο.

ΑΡΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Ατροχάδο (fusty): Χαρακτηριστική οσμή-γεύση ελαίου που έχει ληφθεί από ελιές αποθηκευμένες σε σωρούς και που έχουν υποστεί ένα προχωρημένο στάδιο αναερόβιας ζύμωσης

Μουχλιασμένο-νοτισμένο (musty-humidity): Χαρακτηριστική οσμή-γεύση ελαίου που έχει ληφθεί από ελιές που έχουν προσβληθεί από μύκητες και ζυμομύκητες μετά από παραμονή των καρπών σε υγρό μέρος επί πολλές ημέρες

Μούργα (muddy sediment): Χαρακτηριστική οσμή-γεύση ελαιολάδου που έχει έλθει σε επαφή με το κατακάθι που καθιζάνει στις δεξαμενές φύλαξής του. Για τον λόγο αυτό

συνιστάται η μετάγγιση του ελαιολάδου ύστερα από ένα εύλογο χρονικό διάστημα σε άλλο δοχείο φύλαξης λαμβάνοντας μέτρα ώστε η επαφή του με τον αέρα να είναι όσο το δυνατό λιγότερη

Κρασώδες-ξυδάτο (winey-vinegary): Χαρακτηριστική οσμή-γεύση ελαιολάδου που θυμίζει κρασί ή ξύδι. Η γεύση αυτή οφείλεται κυρίως στο σχηματισμό οξεικού οξέος, οξεικού αιθυλεστέρα και αιθανόλης

Μεταλλικό (metallic): Χαρακτηριστική γεύση που θυμίζει μέταλλα. Είναι χαρακτηριστικό ελαιολάδου που έχει έλθει σε παρατεταμένη επαφή με μεταλλικές επιφάνειες κατά την διάρκεια της θραύσης των ελαιοκάρπων, της μάλαξης, της πίεσης ή της αποθήκευσης

Ταγγό (rancid): Χαρακτηριστική οσμή-γεύση ελαιολάδου που έχει υποστεί μια διαδικασία οξείδωσης οφειλόμενη σε παρατεταμένη επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Αυτή η γεύση είναι αδύνατον να διορθωθεί

Ψημένο/καμμένο (heated or burnt): Χαρακτηριστική οσμή-γεύση ελαιολάδου που προέρχεται από υπερβολική ή και παρατεταμένη θέρμανση κατά την παραγωγή του και ιδιαίτερα κατά την θερμομάλαξη της ελαιόπαστας αν πραγματοποιηθεί σε ακατάλληλες συνθήκες.

Άχυρο-ξύλο (Hay-wood): Χαρακτηριστική οσμή-γεύση ορισμένων λαδιών που προέρχονται από ελιές σουφρωμένες-ξηρές και μας θυμίζουν ξηραμένο χόρτο.

Χονδροειδής (Rough): Αίσθηση χαρακτηριστική σε ορισμένα ελαιόλαδα των οποίων η πρόγευση προκαλεί μια αίσθηση πηχτή και ζυμώδη.

Λιπαντικά (Greasy): Οσμή-γεύση ελαιολάδου που θυμίζει πετρέλαιο, λιπαντικά ή ορυκτέλαιο. Οφείλεται στην ελλιπή απομάκρυνση υπολειμμάτων των ανωτέρω ουσιών από τον εξοπλισμό εκθλίψεως στα

ελαιουργεία.

- Απόνερα (Vegetable water):** Οσμής-γεύση που προσδίδεται στο ελαιόλαδο μετά από παρατεταμένη επαφή του με αυτά.
- Άλμη (Brine):** Οσμής-γεύση ελαιολάδου που προέρχεται από ελιές διατηρημένες σε αλατούχα διαλύματα.
- Σπάρτο (Esparto):** Χαρακτηριστική οσμής-γεύση ελαιολάδου που προέρχεται από ελιές που έχουν υποστεί έκθλιψη μέσα σε καινούργιους σάκκους από σπάρτο. Η γεύση αυτή μπορεί να διαφέρει ανάλογα αν πρόκειται για σάκκους που έχουν κατασκευαστεί από πράσινο ή ξηρό σπάρτο.
- Χωματίλα (Earthy):** Οσμής-γεύση ελαιολάδου που προέρχεται από ελιές που έχουν μαζευτεί με χώμα ή λάσπες και οι οποίες δεν έχουν πλυθεί.
- Σκουλήκι (Grubby):** Οσμής-γεύση ελαιολάδου που προέρχεται από ελιές που έχουν προσβληθεί σοβαρά από νύμφες του δάκου.
- Αγγούρι (Cucumber):** Οσμής-γεύση ελαιολάδου που δημιουργείται όταν είναι συσκευασμένο σε ερμητικά κλειστά δοχεία για πολύ χρόνο και ειδικά σε λευκοσιδηρά δοχεία. Η γεύση αυτή αποδίδεται στον σχηματισμό της 2-6 εννεανοδιενάλης.

(Μαρία Λαζαράκη, 2003)

Η ποιότητα του ελαιολάδου εκτός από την οργανοληπτική αξιολόγηση (panel test) προσδιορίζεται και με τη μέτρηση ορισμένων φυσικοχημικών παραμέτρων (οξύτητα, αριθμός υπεροξειδίων, συντελεστές απορρόφησης K270/K232/ΔK κ.α.)

Οι υπόλοιπες παράμετροι ελέγχου προσδιορίζονται με σκοπό να συγκεντρωθούν πληροφορίες για τη γνησιότητα του ελαιολάδου, δηλαδή μέσω αυτών ανιχνεύεται η παρουσία σπορευλαίων ή άλλων ξένων ελαίων στο υπό εξέταση ελαιόλαδο (σύσταση λιπαρών οξέων, trans λιπαρά, στερόλες κ.α.).

Προσδιορίζονται επιπροσθέτως, ορισμένες παράμετροι όπως τα μέταλλα, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες κ.α. από πιθανή περιβαλλοντική μόλυνση το ελαιολάδου ή πυρηνελαιίου.

Τα χαρακτηριστικά των ελαιολάδων συγκεντρωτικά, καθώς και οι πληροφορίες ορισμένων χρήσιμων παραμέτρων, αναφέρονται παρακάτω:

Χαρακτηριστικά του Ελαιολάδου

Χαρακτηριστικό	Ταυτότητα κάθε χαρακτηριστικού	Πληροφορίες που δίνει το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό	Παρατηρήσεις
1. Οξύτητα	Λιπαρά οξέα που βρίσκονται σε ελεύθερη κατάσταση κυρίως λόγω υδρόλυσης	Υψηλή οξύτητα συνήθως σημαίνει ότι το ελαιόλαδο προέρχεται από ταλαιπωρημένο ελαιόκαρπο ή ακατάλληλες συνθήκες ελαιοποίησης	Η οξύτητα υποδηλώνει υδρόλυση, οξειδωση ή ενζυματική δράση που υπέστη το ελαιόλαδο
2. Υπεροξειδία	Χημικές ενώσεις που δημιουργούνται από δράση του οξυγόνου στο ελαιόλαδο	Τα υψηλά υπεροξειδία υποδηλώνουν ότι το ελαιόλαδο έχει υποστεί οξειδωτικές ή άλλες αλλοιώσεις	Τα υψηλά υπεροξειδία συνδέονται με μείωση της διάρκειας ζωής του ελαιολάδου
3. Κηροί	Χημικές ενώσεις (εστέρες λιπαρών οξέων)	Ένδειξη παρουσίας πυρηνελαίου	Με την πάροδο του χρόνου αυξάνει η αρχική περιεκτικότητα τους στα υψηλής οξύτητας μειονεκτικά παρθένα ελαιόλαδα
4. Κορεσμένα λιπαρά οξέα στη θέση 2	Χημικές ενώσεις (λιπαρά οξέα τριγλυκεριδίων)	Παρουσία εστεροποιημένων «συνθετικών» ελαίων	Ανιχνεύεται με μέθοδο που βασίζεται σε ενζυματική δράση
5. Στιγμασταδιένια	Χημικές ενώσεις (στυρένια)	Ένδειξη παρουσίας ραφινέ ελαίων σε παρθένα ελαιόλαδα	Εντοπίζεται με την ευαίσθητη μέθοδο ανίχνευσης εξευγενισμένων ελαίων σε παρθένο ελαιόλαδο
6. ΔECN42	Διαφορά θεωρητικής και πειραματικής περιεκτικότητας τριγλυκεριδίων, με ισοδύναμο αριθμό ατόμων άνθρακα 42	Ένδειξη παρουσίας σπορελαίων	
7. K232	Συντελεστές απορρόφησης υπεριώδους σε μήκος κύματος 232nm	Δείκτης αρχικών σταδίων οξειδωσης	Ανιχνεύεται με φασματομετρική μέθοδο ελέγχου
8. K270	Συντελεστής απορρόφησης υπεριώδους σε μήκος κύματος 270 nm	Δείκτης προχωρημένου σταδίου οξειδωσης	Δεδομένου ότι ορισμένα ραφινέ σπορέλαια παρουσιάζουν υψηλές τιμές K270, η παράμετρος αυτή είναι δυνατόν να δίνει πληροφορία και για

			πιθανή νοθεία με σπορέλαια ή εξευγενισμένα ελαιόλαδα
9. ΔΚ	Μαθηματική σχέση υπολογισμού συντελεστών απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας		Δεδομένου ότι τα ραφινέ σπορέλαια έχουν υψηλές τιμές ΔΚ, η παράμετρος αυτή δίνει επιπλέον πληροφορίες για τυχόν νοθεία με σπορέλαια
10. Οργανοληπτική αξιολόγηση (panel test)	Στατιστική μέθοδος προσδιορισμού οργανοληπτικών χαρακτηριστικών		
11. Μυριστικό, Λινολενικό, Αραχιδικό, Εικοσενικό, Βεχενικό, Λιγνοκηρικό οξύ	Χημικές ενώσεις (λιπαρά οξέα)	Περιεκτικότητες μεγαλύτερες των ποσοστών των επιτρεπτών ορίων, υποδηλώνουν αντίστοιχα την παρουσία κάποιου σπορέλαιου	
12. Trans Ισομερή λιπαρά οξέα	Χημικές ενώσεις (λιπαρά οξέα)	Ένδειξη παρουσίας ραφινέ ελαίων σε παρθένο ελαιόλαδο	Επίσης ένδειξη δραστικών συνθηκών επεξεργασίας
13. Χοληστερόλη	Χημικές ενώσεις (στερόλη)	Πιθανή ένδειξη παρουσίας ζωικού λίπους	
14. Βρασικαστερόλη	Χημικές ενώσεις (στερόλη)	Πιθανή ένδειξη παρουσίας σπορελαίου	Συνήθως κραμβελαίου
15. Καμπεστερόλη	Χημικές ενώσεις (στερόλη)	Πιθανή ένδειξη παρουσίας σπορέλαιων	
16. Στιγμαστερόλη	Χημικές ενώσεις (στερόλη)	Πιθανή ένδειξη παρουσίας σπορέλαιων	
17. Συνολική β-σιτοστερόλη	Χημικές ενώσεις (στερόλη)	Πιθανή ένδειξη παρουσίας σπορέλαιων	Ορισμένα ελαιόλαδα και πυρηνέλαια παρουσιάζουν από τη φύση τους αποκλίσεις από τα όρια του κανονισμού
18. δ7-Στίγμαστενόλη	Χημικές ενώσεις (στερόλη)	Πιθανή ένδειξη παρουσίας σπορέλαιων	Ορισμένα ελαιόλαδα και πυρηνέλαια παρουσιάζουν από τη φύση τους αποκλίσεις από τα όρια του κανονισμού
19. Συνολικές στερόλες	Ποσότητα σε (mg) στερολών σε 1 κιλό ελαίου	Πιθανή ένδειξη παρουσίας σπορέλαιων ή και	

		πυρηνελαίων	
20. Ερυθροδιόλη και Ουβαόλη	Χημικές ενώσεις (τριτερπενικές διαλκοόλες)	Πιθανή ένδειξη παρουσίας πυρηνελαίου	Ορισμένα ελαιόλαδα και πυρηνέλαια παρουσιάζουν από τη φύση τους αποκλίσεις από τα όρια του κανονισμού
21. Αλογονωμένοι διαλύτες	Χημικές ενώσεις (φρέον, τριχλωρο αιθάνιο, τριχλωροαιθυλένιο, τετραχλωροαιθυλένιο...)	Επιμόλυνση του ελαιολάδου με διάφορες τοξικές ουσίες	Η μόλυνση μπορεί να οφείλεται στο υπερχλωριωμένο νερό, σε δοχεία από τοξικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν για αποθήκευση ελαιολάδων, στη χρήση ακατάλληλων χημικών κατά τον καθαρισμό ελαιουργικών μηχανημάτων

(infooil.gr/el/quality-criteria-olive/2011-04-08-9-12-08/143?tml=component)

2. Χημικό φορτίο

2.1 Φαινόλες

Φαινολικές ονομάζονται οι ενώσεις που φέρουν μια ή περισσότερες υδροξυλικές ομάδες άμεσα συνδεδεμένες με ένα βενζολικό δακτύλιο. Λόγω της παρουσίας του αρωματικού δακτυλίου το υδρογόνο του φαινολικού υδροξυλίου είναι ασταθές καθιστώντας τις φαινόλες ασθενή οξέα. Οι φαινόλες είναι φυσικά αντιοξειδωτικά και συναντώνται στο ελαιόλαδο σε σημαντικές ποσότητες προερχόμενες από τον καρπό και τα φύλλα της ελιάς. Η ταξινόμηση των φαινολικών ενώσεων γίνεται με διάφορους τρόπους. Ο πιο πρόσφατος διαχωρισμός τους γίνεται με βάση τον αριθμό των βενζολικών δακτυλίων που φέρουν στο μόριο τους. Έτσι προκύπτουν οι απλές φαινόλες που φέρουν ένα αρωματικό δακτύλιο, οι πολυφαινόλες με δυο αρωματικούς δακτυλίους και οι πολυφαινόλες με τρεις ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους (Vermerisetal., 2008). Επίσης υπάρχει και η κατηγορία των σεκοϊριδοειδών ενώσεων που απαντά αποκλειστικά σε φυτά της οικογένειας Oleaceae και περιλαμβάνει ενώσεις όπως η ολευρωπαΐνη και ο λιγκστροσιδής (Soler – Rivasetal., 2000).

Με μεθανολική/υδατική εκχύλιση του ελαιολάδου προκύπτει το πολυφαινολικό κλάσμα αυτού . Οι πολυφαινόλες του ελαιολάδου βελτιώνουν την οξειδωτική του σταθερότητα και συμβάλλουν στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του. Επίσης θεωρούνται ευεργετικές για την πρόληψη διάφορων χρόνιων παθήσεων (Boskouetal ., 2005, Ciceraleetal. , 2009). Η πλειονότητα των συστατικών που απαρτίζουν το κλάσμα αυτό είναι φλαβονοειδή, λιγνάνια, απλές φαινόλες και σεκοϊριδοειδή, με τις δύο τελευταίες κατηγορίες να κυριαρχούν (Kalogeropoulosetal ., 2014). Οι ισχυρισμοί

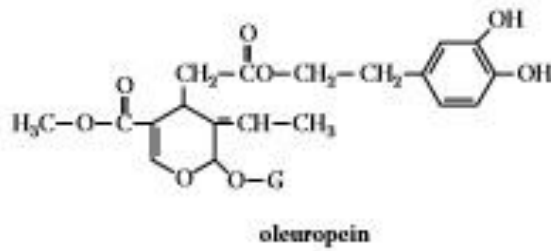
υγείας των φαινολικών συστατικών του ελαιολάδου προκύπτουν κυρίως λόγω της παρουσίας της μοναδικής κατηγορίας των σεκοϊριδοειδών που απαντώνται σε όλα τα μέρη του ελαιόδεντρου και μόνο στην οικογένεια *Oleaceae* (Boskouetal., 2005, Ciceraleetal., 2009, Nenadisetal., 2009). Οι πιο ισχυρά τεκμηριωμένοι ισχυρισμοί υγείας των πολυφαινολικών συστατικών του ελαιολάδου είναι η αντιοξειδωτική τους δράση και η προστασία έναντι στην οξείδωση των λιπιδίων του αίματος. Επιπλέον μελέτη χρειάζονται οι ισχυρισμοί για αντιφλεγμονώδη, αντικαρκινική, προστατευτική επί των πρωτεϊνών που συμμετέχουν στην αντίσταση έναντι του οξειδωτικού στρες, συμμετοχή στο λιπιδικό μεταβολισμό (Miro-Casasetal., 2003, Covasetal., 2006, Sacchi, R etal., 2014, Menendez, J.A.;etal., 2009, Konstantinidou, V.;etal., 2010, Bouallagui, Z.;etal., 2011, Gill, C.I.R.; etal., 2005, Hashim, Y.Z.H.-Y.; etal., 2005).

2.1.1. Ιριδοειδή

Τα ιριδοειδή είναι μονοτερπένια, που χαρακτηρίζονται από κυκλοπεντανο-(c)πυρανικό σύστημα δακτυλίων. Σαν φυσικά προϊόντα απαντώνται σπάνια σαν άγλυκα, συνήθως σαν γλυκοσίδες στη θέση 1, με διπλό δεσμό στη θέση 3-4 και με υποκαταστάτη στη θέση 4 ένα καρβοξυμεθύλιο ($\text{CH}_3\text{COO}-$). Εάν ανοίξει ο δακτύλιος του κυκλοπεντανίου σχηματίζονται τα σεκοϊριδοειδή, βιογενετικά συγγενείς ενώσεις με τα ιριδοειδή. (Βερυκοκίδου- Βισσαροπούλου Ε., 1997) Στην οικογένεια *Oleaceae*, συναντώνται συνήθως απλά σεκοϊριδοειδή και σεκοϊριδοειδή τα οποία είναι συζευγμένα με φαινολική ομάδα. Έχουν βασικό σκελετό, τον ολεοσίδη, που χαρακτηρίζεται από ένα εξωκυκλικό 8,9-ολεφινικό τμήμα και είναι συνδυασμός του ελενολικού οξέος με ένα γλυκοσιδικό τμήμα. Όταν ο ολεοσίδης είναι συζευγμένος με μια φαινολική μονάδα, όπως η υδροξυτυροσόλη ή η τυροσόλη, προκύπτουν αντίστοιχα, η ολεωρωπαΐνη και ο λιγκστροσίδης.

Από τα φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με την ολεασίνη, την ολεοκανθάλη, την τυροσόλη και την υδρόξυτυροσόλη. Θα αναφερθούμε όμως και στην ολεωρωπαΐνη ως πρόδρομη ένωση ορισμένων από αυτά αλλά και λόγω της σημαντικότητας της ως βασικού μεταβολίτη της ελιάς.

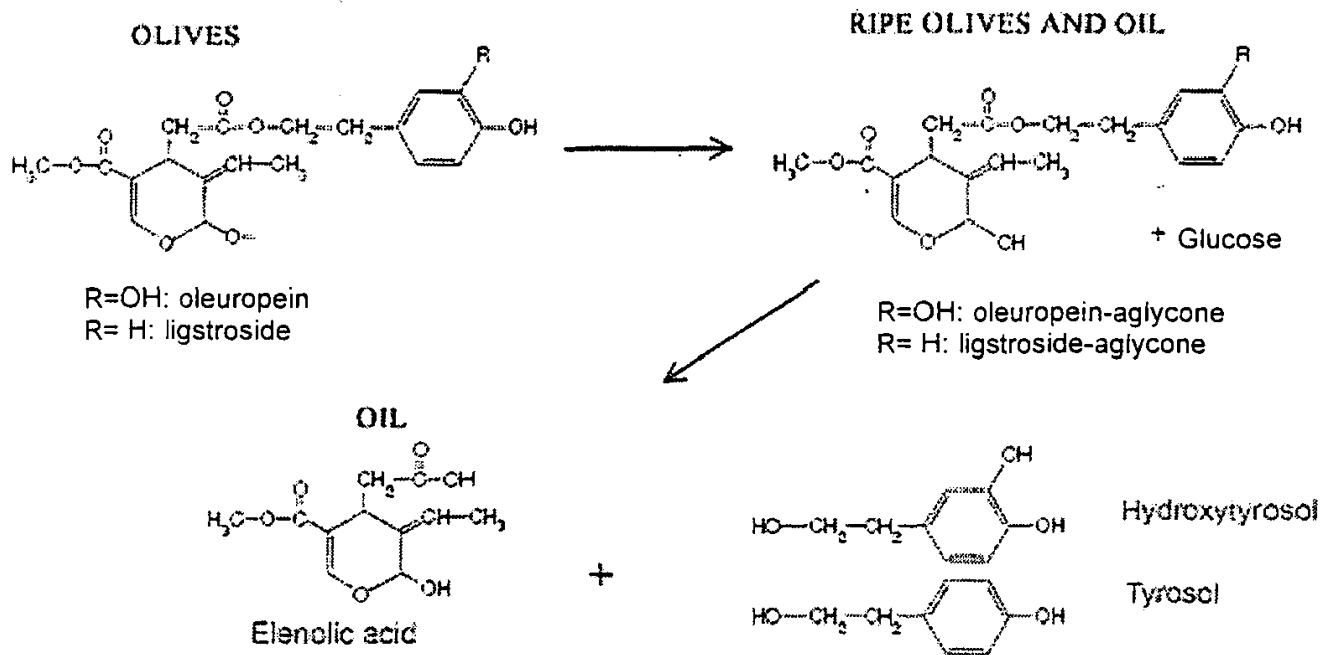
2.1.1.1. Ολευρωπεΐνη



Εικόνα 1: Το μόριο της ολευρωπεΐνης.(DimitriosBoskou, OliveOil 2009)

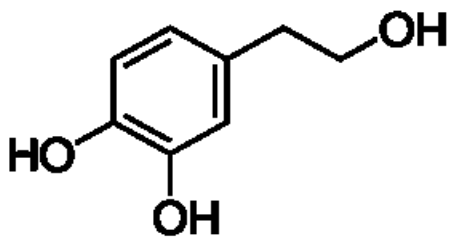
Η ολευρωπεΐνη ή ελαιοευρωπεΐνη ως ξεχωριστή ουσία ανακαλύφθηκε το 1908 από τους Bourquelot και Vintilesco στο ελαιόλαδο, οι οποίοι και της έδωσαν το χαρακτηριστικό της όνομα. Πολύ αργότερα, το 1960, οι Panizzi, Scarpati και Oriente υπέδειξαν ότι το μόριο της ουσίας αυτής περιέχει γλυκόζη, β-3,4-διυδροξυφαινυλαιθανόλη (υδροξυτυροσόλη) και ένα οξύ το οποίο είναι γνωστό ως ελενολικό οξύ (elenolic acid) (BourquelotEetal. 1908 ; GuisoMetal. 2005 ; PanizziLMetal.)

Η ολευρωπεΐνη είναι η κύρια πολυφαινόλη που βρίσκεται στην ελιά και με αυτή τη μορφή αλλά και ως το άγλυκο της και ανήκει στην κατηγορία των σεκοιριδοειδών. Στη φύση συσσωρεύεται στον ελαόκαρπο κατά τη φάση της ανάπτυξης σε ποσοστό 14% του καθαρού βάρους (Amiotetal. 1986). Όσο όμως ο ελαιόκαρπος πρασινίζει το ποσοστό μειώνεται και τελικά όταν γίνει σκουρόχρωμος εξαιτίας των ανθοκυανών η μείωση της ολευρωπεΐνης γίνεται ακόμη πιο εμφανής. Συνεπώς τα ποσοστά της ολευρωπεΐνης είναι μεγαλύτερα στα πρώτα στάδια της ωρίμανσης και στις πράσινες ποικιλίες ελιάς σε αντίθεση με τις μαύρες ποικιλίες. Στην ουσία αυτή οφείλεται και η πικρή γεύση στην ελιά. Όσο μειώνεται η συγκέντρωση της ολευρωπεΐνης παρατηρείται αύξηση σε άλλα συστατικά όπως είναι τα φλαβονοειδή, οι βερμπασκοσίδες ή οι απλές φαινόλες και ακόμη η μείωση της συνοδεύεται από ταυτόχρονη αύξηση σε άλλα συστατικά όπως είναι τα φλαβονοειδή, οι βερμπασκοσίδες ή οι απλές φαινόλες και ακόμη η μείωση της συνοδεύεται από ταυτόχρονη αύξηση των γλυκοσυλειωμένων δευτερογενών προϊόντων (Amiotetal. 1986, 1989 ; Biancoetal. 1993 ; SolerRivasetal. 2000). Στη φύση τα ποσοστά υδροξυτυροσόλης και τυροσόλης αυξάνονται καθώς ο καρπός ωριμάζει παράλληλα με την υδρόλυση μεγαλύτερων μορίων ενώ τα συνολικά ποσοστά φαινολικών συστατικών και τοκοφερολών μειώνονται (Climatoetal. 1990; Angerosaetal. 1995; Limirolietal. 1996; Estietal. 1998; Brenesetal. 1999; Gutierrezetal. 1999).



Εικόνα 2 : Σημαντικά βιοδραστικά μόρια της ελιάς και του ελαιολάδου(<http://www.google.com/patents/EP1844666A1?cl=en>)

2.1.1.2. Υδροξυτυροσόλη

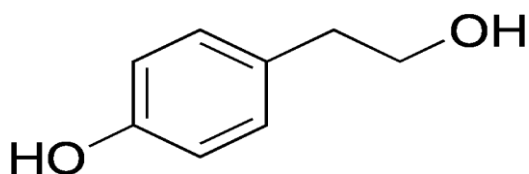


Εικόνα 3 : Το μόριο της υδρόξυτυροσόλης

Η υδροξυτυροσόλη είναι ένα από τα κύρια φαινολικά συστατικά του ελαιολάδου. Βρίσκεται στον καρπό αλλά και στα φύλλα της ελιάς. Τις προηγούμενες δεκαετίες είχε τεκμηριωθεί καλά πως αυτή η ουσία έχει οφέλη για την υγεία και ακόμη είχε βρεθεί σε προκλινικό στάδιο ένας προστατευτικός ρόλος έναντι ποικίλων ασθενειών. Σήμερα πια πολλές αναλύσεις δείχνουν σημαντικά αποτελέσματα σε σχέση με καρδιαγγειακές νόσους, καρκίνο και σύνδρομο επίκτητης ανοσολογικής ανεπάρκειας (AIDS). Οι μηχανισμοί δράσης περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων αντιοξειδωτικές και αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες. Η σημασία της υδρόξυτυροσόλης στην προστασία από την LDL χοληστερόλη και συνεπώς η συμβολή της στην μείωση των καρδιαγγειακών νοσημάτων έχει υπογραμμιστεί από τον Ευρωπαϊκό

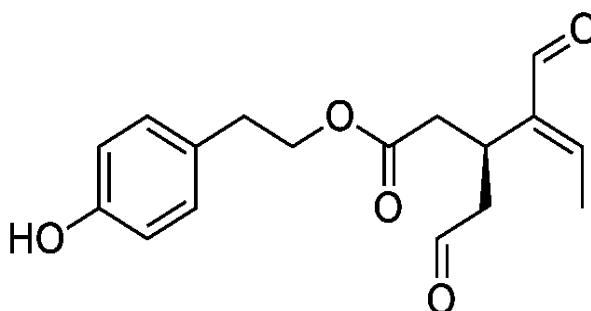
Οργανισμό Ασφάλειας Τροφίμων (EFSA), λέγοντας πως 5mg υδροξυτυροσόλης και παραγώγων της θα πρέπει να καταναλώνονται ημερησίως ώστε να επιτευχθεί αυτή η δράση. (Cristina Vilaplana-Pérez, *etal.*; 2014). Η υδροξυτυροσόλη μπορεί να βρίσκεται ως απλή ή εστεροποιημένη φαινόλη με το ελενολικό οξύ σχηματίζοντας την ολευρωπείνη και το άγλυκο της ή ως τμήμα του μορίου του βερμπασκοσίδη (Amiot *etal.* 1986 ; Servili *etal.* 1999b). Μπορεί ακόμη να εμφανιστεί σε διάφορες γλυκοσιδικές μορφές ανάλογα με το σε ποιον γλυκοσίδη συνδέεται η υδροξυλική ομάδα της (Bianco *etal.* 1998a,b; Ryan *etal.* 2001). Παρέχει υψηλή προστασία ενάντια στην υπεροξυνιτρικό - εξαρτώμενη νίτρωση της τυροσίνης και στην καταστολή του DNA από υπεροξυνιτρικά *in vitro* (Deiana *etal.*, 1999). Έχει επίσης αναφερθεί η παρεμποδιστική δράση της υδροξυτυροσόλης κατά της δημιουργίας των F2-ισοπροστανών κατά την *in vitro* οξειδωση (Salami *etal.*, 1995).

2.1.1.3. Τυροσόλη



Εικόνα 4 : Το μόριο της τυροσόλης

Η τυροσόλη φαίνεται πως είναι αποτελεσματική στην παρεμπόδιση της οξειδωσης της LDL χοληστερόλη και την πρόληψη της τροποποίησης του αποπρωτεϊκού τμήματος (Caruso *etal.*, 1999). Ακόμη, η τυροσόλη παρεμποδίζει την λευκοκυτταρική 5-λιποξυγενάση (De la Puerta *etal.*, 1999) και προστατεύει τα κύτταρα του εντερικού βλενογόνου από την κυτταροτοξική και τα κυτταροστατική επίδραση της οξειδωμένης LDL χοληστερόλης (Giovannini *etal.*, 1999).



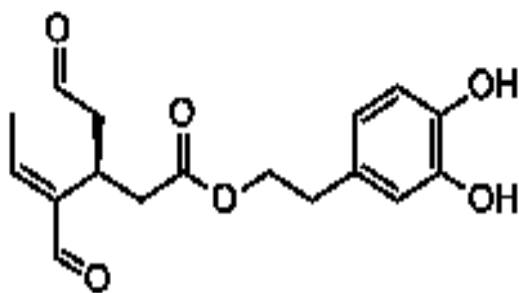
2.1.1.4. Ολεοκανθάλη

Εικόνα 5 : Το μόριο της ολεοκανθάλης

Η ολεασίνη και η ολεοκανθάλη ανήκουν και αυτές στην κατηγορία των σεκοιριδοειδών (Bendini, A *etal.*; 2007 ; Harwood, J *etal.*; 2000 ; Owen, R *etal.*, 2000). Οι ουσίες αυτές φαίνεται πως έχουν σημαντικό βιολογικό ενδιαφέρον και προσδίδουν στο ελαιόλαδο φαρμακευτικές ιδιότητες που μελετώνται ολοένα και περισσότερο.

Η ολεοκανθάλη έχει εξαιρετικό ενδιαφέρον λόγω των ωφελειών για την υγεία που διαθέτει. Έχει δράση ανάλογη της ιβουπροφένης και συνεπώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αντιφλεγμονώδες φάρμακο (Beauchamp, G. K; etal.; 2005). Αυτή η ιδιότητα της ολεοκανθάλης θεωρείται πως δίνει στο παρθένο ελαιόλαδο τη βιολογική του δράση, καθώς η φλεγμονή παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη πολυάριθμων χρόνιων ασθενειών όπως καρδιαγγειακές παθήσεις και ορισμένα είδη καρκίνου (Menendez, J.;etal.; 2008). Ακόμη φαίνεται πως η ολεοκανθάλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την θεραπεία της φλεγμονώδους εκφυλιστικής αρθροπάθειας. Η ολεοκανθάλη επίσης μπορεί να είναι σημαντικός παράγοντας για διάφορες νευροεκφυλιστικές νόσους όπως η νόσος Αλτσχάιμερ (Pitt, J et al.; 2009 .; Li, Wetal.; 2009). Η ολεοκανθάλη παραμένει σταθερή στα γαστρικά υγρά και διαδραματίζει αντιμικροβιακή δραστηριότητα ενάντια στο *Helicobacterpillory*, το οποίο φαίνεται πως είναι υπεύθυνο για πολλά γαστρικά έλκη και ορισμένους τύπους καρκίνου του πεπτικού (Romero, Cetal.; 2007). Τέλος έχει δειχθεί πως η ολεοκανθάλη μπορεί να ελέγχει τη γήρανση του δέρματος και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση κατεστραμμένου δέρματος (Estanove, Cetal.; 2007a) αλλά και πως μπορεί να μειώσει πολλές διαταραχές που προκαλούνται από το μεταβολικό σύνδρομο (Sauniere, J.F. 2007.; Estanove, Cetal.;2007b).

2.1.1.5. Ολεασίνη



Εικόνα 6 : Το μόριο της ολεασίνης

Η ολεασίνη έχει δείξει ιδιότητες παρόμοιες με αυτές της ολεοκανθάλης αν και τα σημαντικότερα ευρήματα γύρω από αυτήν έχουν να κάνουν με τις αντικαρκινικές ιδιότητες της έναντι του καρκίνου του μαστού (Menendez, Jetal.; 2008) και τις

ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες που ξεπερνούν ακόμη και την υδροξυτυροσώλη (Paiva-Martins, Fetal.; 2009).

2.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση

φαινολικών συστατικών

Η ποσότητα των φαινολικών ουσιών που συναντώνται στο ελαιόλαδο κυμαίνεται και εξαρτάται από τις καλλιεργητικές φροντίδες και τους περιβαλλοντολογικούς παράγοντες. Η συγκέντρωση τους επηρεάζεται από το στάδιο ανάπτυξης και τα μέρη του φυτού (καρποί, φύλλα, άνθη, σπέρματα) (Wangetal., 2000), ενώ ακόμη και το φαινόμενο της παρενιαυτοφορίας (καρποφορία κάθε δεύτερο χρόνο) των δενδροκομικών ειδών (το οποίο το παρουσιάζει και η ελιά) πιστεύεται ότι επιδρά στα επίπεδα των φαινολικών συστατικών (Ryanetal., 2003). Διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις των φαινολικών ενώσεων παρατηρούνται και μεταξύ ποικιλιών του ίδιου είδους αλλά και μέσα στην ίδια ποικιλία ανάλογα με την εποχή συγκομιδής (Ryanetal., 1999). Αύξηση των επιπέδων των φαινολικών ενώσεων στους ιστούς των φυτών μπορεί να προκαλέσει και η έλλειψη ή η περίσσεια ενός θρεπτικού στοιχείου. Έτσι η έλλειψη αζώτου οδηγεί συνήθως στη σύνθεση μεταβολιτών που περιέχουν αποκλειστικά άνθρακα στο μόριο τους (φαινολικές ενώσεις), εις βάρος μεταβολιτών που περιέχουν άζωτο (όπως τα αλκαλοειδή). Σε περίπτωση επάρκειας αζώτου ή ανεπάρκειας διαθέσιμου άνθρακα (π.χ. σε συνθήκες σκιάς) η περίσσεια αζώτου οδηγεί προς την κατεύθυνση σύνθεσης δευτερογενών μεταβολιτών οι οποίοι περιέχουν άζωτο στο μόριο τους (Gershenson, 1984). Περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως η υψηλή θερμοκρασία μπορεί να επηρεάσει τη σύνθεση των φαινολικών συστατικών (Riveroetal., 2000). Οι συνθήκες ξηρασίας μπορούν επίσης να προκαλέσουν μείωση της δραστηριότητας της οξειδάσης των πολυφαινολών (PPO) στην ελιά με αποτέλεσμα την αύξηση των επιπέδων των φαινολικών συστατικών στους ιστούς της (Sofotal., 2005). Οι προσβολές από εχθρούς και ασθένειες μπορεί να αυξήσουν τα επίπεδα των φαινολών στα φυτά καθώς αυτές συμμετέχουν στους μηχανισμούς επαγόμενης άμυνας. Η σύνθεση των φαινολικών ενώσεων μπορεί να επηρεασθεί και από τη γεωγραφική τοποθεσία στην οποία βρίσκεται ένα φυτό (Deiddaetal., 1994). Άλλοι αβιοτικοί παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν το φαινολικόπεριεχόμενο των φυτών είναι η ρύπανση, το έδαφος (Figueiredoetal., 2008) και οι θερμοκρασίες αποθήκευσης (Wangetal., 2001). Τέλος οι συνθήκες διατήρησης του καρπού πριν από την εξαγωγή του λαδιού και ο τύπος του ελαιουργείου που χρησιμοποιείται για την παραλαβή του ελαιολάδου μπορεί να επηρεάσουν την περιεκτικότητα σε φαινόλες (Montedoroetal, 1978).

2.2.1. Παρόμοιες μελέτες

Πρόσφατη μελέτη των Olusola Samuel Jolayemi et al , ασχολήθηκε με την επίδραση της ποικιλίας ελιάς, του χρόνου συγκομιδής και της θερμοκρασίας της μάλαξης στη χημική σύσταση του ελαιολάδου, όπως αυτή περιγράφεται από το φαινολικό προφίλ και το προφίλ των λιπαρών οξέων, σε ελαιόλαδο που παράγεται από διφασικό ελαιοτριβείο. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με πειραματικό σχεδιασμό ολικών παραγόντων (full factorial experimental design). Σημαντικότεροι παράγοντες φάνηκε πως είναι ο χρόνος συγκομιδής και η ποικιλία της ελιάς καθώς και οι αλληλεπιδράσεις αυτών. Η θερμοκρασία μάλαξης φάνηκε σημαντική για την συγκέντρωση της υδροξυτυροσόλης και της τυροσόλης, τα ποσοστά των οποίων αυξάνονταν και ανάλογα με την πρωίμηση της συγκομιδής.

Στην παρακάτω μελέτη αναλύθηκαν παράγοντες που αφορούν μόνο τις συνθήκες που επικρατούν εσωτερικά ενός διφασικού ελαιοτριβείου (όπως είναι αυτό του Ρενιέρη στη Λακωνία). Η ποικιλία της ελιάς δε μελετήθηκε καθώς όλα τα δείγματα προέρχονταν από Κορωνέικη ποικιλία.

3. Αναλυτικές Μέθοδοι που Χρησιμοποιήθηκαν στην

μελέτη

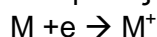
3.1 MS – Φασματομετρία Μαζών

Φασματομετρία Μαζών

Αρχή μεθόδου : Φορτισμένα μόρια ή μοριακά θραύσματα παράγονται χρησιμοποιώντας ποικιλία μεθόδων ιοντισμού σε περιοχή υψηλού κενού ή αμέσως πριν την εισαγωγή του δείγματος σε περιοχή υψηλού κενού. Τα ιόντα σχηματίζονται στην αέρια φάση έτσι ώστε να μπορούν να διαχειρισθούν με την εφαρμογή είτε ηλεκτρικού είτε μαγνητικού πεδίου για να είναι δυνατός ο προσδιορισμός των μοριακών τους βαρών.

Οργανολογία

- Το δείγμα εισάγεται στην πηγή του οργάνου με θέρμανση του στο έλος ενός δειγματολήπτικου αισθητήρα μέχρι να εξαερωθεί, υποβοηθούμενο από το υψηλό κενό εντός του οργάνου
- Από τη στιγμή που θα βρεθεί στην αέρια φάση, ο αναλυτής βομβαρδίζεται με ηλεκτρόνια που παράγονται από ένα νήμα ρηνίου ή βολφραμίου και επιταχύνονται προς ένα θετικό στόχο με ενέργεια 70 eV. Ο αναλυτής εισάγεται μεταξύ του νήματος και τους στόχου και τα ηλεκτρόνια προκαλούν ιονισμό ως ακολούθως :



- Επειδή τα ηλεκτρόνια που χρησιμοποιούνται είναι πολύ μεγαλύτερης ενέργειας από την ισχύ των δεσμών εντός του αναλύτη (4-7 eV), συνήθως επισυμβαίνει εκτεταμένη θραυσματοποίηση του αναλύτη.
- Δυο είδη συστήματος χρησιμοποιούνται συνήθως για τον διαχωρισμό των ιόντων με βάση τον λόγο μάζας προς φορτίο τους : Τα όργανα μαγνητικού τομέα και τα όργανα τετραπόλου.

Πηγές ιονισμού :

- Electron impact
- Chemical ionization
- ESI (Electrospray Ionization)
- APCI (Atmospheric Ionization)
- MALD (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization)

Αναλυτές :

- Απλό, τριπλό , τετράπολο
- Time of Light
- Orbitrap
- Linear ion trap

3.2 Near – IR

Η περιοχή του φάσματος εγγύς υπερέθρου (NearIR-NIR) εκτείνεται από το ανώτερο μήκος κύματος της ορατής περιοχής, που είναι περίπου 770nm μέχρι τα 2500 nm (13.000 έως 4000 cm^{-1}). Οι ταινίες απορρόφησης στην περιοχή αυτή είναι υπέρτονες ή συνδυασμοί θεμελιωδών ζωνών δονήσεων έκτασης στην περιοχή 3000 έως 1700 cm^{-1} . Οι δεσμοί συνήθως είναι οι C-N, N-H και O-H. Επειδή οι ζώνες είναι υπέρτονες ή συνδυασμοί, οι γραμμομοριακές τους απορροφητικότητες είναι χαμηλές και τα όρια ανίχνευσης είναι της τάξης του 0,1%. Σε αντίθεση με τη φασματομετρία μέσου υπερέθρου, οι σημαντικότερες χρήσεις της ακτινοβολίας εγγύς υπερέθρου αφορούν σε ποσοτικούς προσδιορισμούς ρουτίνας ουσιών όπως νερό, πρωτεΐνες, υδρογονάνθρακες μικρού μοριακού βάρους και λίπη σε προϊόντα βιομηχανιών γεωργικών προϊόντων, τροφίμων, χημικών και πετρελαίου. Χρησιμοποιούνται μετρήσεις διάχυτης ανάκλασης και διαπερατότητας. Το πρώτο είδος μετρήσεων χρησιμοποιείται κατά πολύ περισσότερο.

3.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού

Συντονισμού (NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NuclearMagneticResonance-NMR) βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

στην περιοχή των ραδιοσυνοτήτων από περίπου 4 έως 900 MHz. Σε αντίθεση με την απορρόφηση υπεριώδους ορατής και υπέρυθρης ακτινοβολίας, στη διαδικασία της απορρόφησης μετέχουν οι πυρήνες των ατόμων και όχι τα ηλεκτρόνια. Επιπλέον για τη δημιουργία των πυρηνικών ενεργειακών καταστάσεων που απαιτούνται για να υπάρξει απορρόφηση είναι απαραίτητη η τοποθέτηση του αναλύτη εντός ισχυρού μαγνητικού πεδίου. Το NMR είναι ένα από τα αποτελεσματικότερα εργαλεία που διαθέτει ο χημικός και ο βιοχημικός για τον προσδιορισμό της δομής χημικών ουσιών. Η τεχνική είναι επίσης χρήσιμη για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων που απορροφούν.

Χρησιμοποιούνται δυο γενικοί τύποι οργάνων NMR : τα φασματομέτρα συνεχούς κύματος και τα παλμικά ή φασματομέτρα μετασχηματισμού Fourier. Τα τελευταία κυριαρχούν πλέον σήμερα στην αγορά. Και στους δύο τύπους το δείγμα τοποθετείται εντός ισχυρού μαγνητικού πεδίου το οποίο έχει ένταση αρκετών tesla. Τα φασματομέτρα συνεχούς κύματος ομοιάζουν στη θεωρία με τα όργανα οπτικής απορρόφησης στο ότι καθώς η συχνότητα της πηγής κρατείται σταθερή, ενώ μεταβάλλεται η ένταση του πεδίου. Στα παλμικά όργανα το δείγμα ακτινοβολείται με περιοδικούς παλμούς ενέργειας στην περιοχή των ραδιοσυνοτήτων, οι οποίοι κατευθύνονται μέσα στα δείγμα σε διεύθυνση κάθετη προς το μαγνητικό πεδίο. Αυτοί οι παλμοί διέγερσης προκαλούν ένα αποσβεννυόμενο σήμα στο χρονικό διάστημα μεταξύ των παλμών. Στη συνέχεια με μετασχηματισμό Fourier το σήμα παρέχει φάσμα όμοιο με αυτό που λαμβάνεται με όργανο συνεχούς κύματος (ένταση ως προς συχνότητα)

3.4. Χρωματογραφία

Ο όρος χρωματογραφία αποδίδεται σε μια μεγάλη ποικιλία μεθόδων, οι οποίες βοηθούν το διαχωρισμό ουσιών με παραπλήσιες χημικές ιδιότητες από σύνθετα μίγματα. Πολλοί από τους διαχωρισμούς αυτούς είναι αδύνατο να πραγματοποιηθούν με άλλο τρόπο. Σε όλους τους χρωματογραφικούς διαχωρισμούς το δείγμα κινείται σε μια κινητή φάση η οποία μπορεί να είναι ένα αέριο, ένα υγρό ή ένα υπερκρίσιμο ρευστό. Στη συνέχεια η κινητή φάση εξαναγκάζεται να διέλθει μέσω μιας στατικής φάσης, η οποία είναι καθηλωμένη σε μια στήλη ή σε μια στερεά επιφάνεια. Οι δυο φάσεις επιλέγονται έτσι ώστε τα συστατικά του δείγματος κατανέμονται μεταξύ της κινητής και της στατικής φάσης σε διαφορετικό βαθμό. Τα συστατικά τα οποία κατακρατούνται ισχυρότερα από τη στατική φάση κινούνται αργά κατά τη ροή της κινητής φάσης. Αντίθετα, τα συστατικά τα οποία κατακρατούνται ασθενέστερα από τη στατική φάση, κινούνται ταχύτερα. Ως αποτέλεσμα αυτών των διαφορών στην ευκινησία, τα συστατικά του δείγματος διαχωρίζονται καταλαμβάνοντας το καθένα ξεχωριστές ζώνες όπου στη συνέχεια τα συστατικά αυτά μπορούν να προσδιοριστούν ποιοτικά ή και ποσοτικά (Αρχές ενόργανης ανάλυσης, 2010, Scoog)

3.4.1. Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης.

Η υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC) αποτελεί μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές χρωματογραφίας και είναι επέκταση της κλασσικής

χρωματογραφίας ανοιχτής στήλης. Η ανάπτυξη της οφείλεται στη βελτίωση της τεχνολογίας (χρήση Η/Υ, κατασκευή ανθεκτικών στηλών, χρήση νέων ανιχνευτών) και στις βελτιωμένες δυνατότητες που παρέχει έναντι των άλλων αναλυτικών μεθόδων. Η κλασική υγρή χρωματογραφία στήλης χρησιμοποιεί στήλες σχετικά μεγάλης διαμέτρου, πληρωμένες με μεγάλης διαμέτρου σωματίδια πληρωτικού υλικού και μικρές ταχύτητες ροής της κινητής φάσεως, που πετυχαίνονται λόγω βαρύτητας ή με τη χρησιμοποίηση αντλιών χαμηλής πίεσεως. Για το λόγο αυτό απαιτείται συχνά πολλή ώρα, ώρες ή και μέρες για ένα διαχωρισμό και τα συλλεγόμενα κλάσματα χρειάζονται περαιτέρω ξεχωριστή ανάλυση, κάτι που αυξάνει σημαντικά το χρόνο (Χατζηγιάννου,Θ.Π& Κουππάρης,Μ.Α(1990), Ενόργανη Ανάλυση). Στην HPLC χρησιμοποιούνται σύγχρονες αναλυτικές στήλες μικρότερης διαμέτρου που γεμίζονται με πληρωτικό υλικό κόκκων διαμέτρου 3-10μm, το οποίο και αποτελεί τη σταθερή φάση. Με αυτό τον τρόπο παράγεται υψηλή αντίσταση ροής λόγω της πυκνής συσκευασίας της στήλης και η κινητή φάση διέρχεται τη στήλη με πίεση (Γεωργαράκης,Μ. 2009). Η υγρή κινητή φάση που προαναφέρθηκε είναι τα δείγματα διαλυμένα σε κάποιο διαλύτη. Ο βαθμός αλληλεπίδρασης των διάφορων συστατικών με τη στατική φάση επηρεάζει το διαχωρισμό τους καθώς όσο μεγαλύτερη η αλληλεπίδραση τόσο ισχυρότερα κατακρατούνται τα συστατικά με αποτέλεσμα να κινούνται με μικρότερη ταχύτητα μέσα στη στήλη. Με την HPLC επιτυγχάνονται ταχύτεροι και καλύτερης απόδοσης διαχωρισμοί μιγμάτων.

Πλεονεκτήματα, μειονεκτήματα και κριτήρια επιλογής της μεθόδου

Βασικά κριτήρια για την επιλογή της Υγρής Χρωματογραφίας και ιδιαίτερα της HPLC ως μεθόδου ελέγχου ποιότητας είναι τα παρακάτω πλεονεκτήματα της :

- Η αναγκαιότητα υψηλής ικανότητας διαχωρισμού και εκλεκτικότητας στον παράλληλο προσδιορισμό περισσότερων δραστικών ουσιών σε ένα μίγμα ή στον προσδιορισμό προϊόντων διάσπασης, παράλληλα με τον προσδιορισμό της δραστικής ουσίας (π.χ. έλεγχος καθαρότητας, έλεγχος σταθερότητας).
- Η διαχωριστική ικανότητα των στηλών της HPLC είναι πολύ μεγαλύτερη από τις κοινές ανοιχτές στήλες.
- Η απλή προετοιμασία του δείγματος στη χρωματογραφία αντίστροφης φάσης.
- Τα περισσότερα υδατικά ή αλκοολικά υγρά σκευάσματα, μπορούν να αναλυθούν, είτε απ' ευθείας είτε μετά από αραίωση.
- Όπως και σε όλες τις άλλες χρωματογραφικές μεθόδους, έτσι και στη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας, τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από μία ανάλυση, είναι τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά και επομένως μπορεί να προσδιοριστεί, αφενός μεν η ποιότητα, αφετέρου δε η ποσότητα της δραστικής ουσίας. {Γεωργαράκης,Μ. (2009), Μέθοδοι ελέγχου φαρμάκων, Θεσσαλονίκη}
- Οι στήλες της HPLC χρησιμοποιούνται πολλές φορές χωρίς την ανάγκη αναγέννησης. Ο χρόνος ανάλυσης στην HPLC είναι μικρότερος
- Η οργανολογία της HPLC αυτοματοποιείται εύκολα και επομένως είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί μεγάλος αριθμός ποσοτικών αναλύσεων.

- Επειδή η όλη διαδικασία της ανάλυσης εξαρτάται από την οργανολογία και λιγότερο από την ικανότητα του χειριστή-αναλυτή, η επαναληψιμότητα είναι καλύτερη.
- Είναι δυνατή η ταυτόχρονη διεξαγωγή χρωματογραφικών αναλύσεων μιγμάτων διαφορετικής χημικής δομής (Αντωνίου, Κ. 2009)

Σαν μειονέκτημα της μεθόδου σε σχέση με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας και σε σχέση με τη μέθοδο της χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας μπορεί να θεωρηθεί είναι η αναγκαιότητα κάποιου χρόνου στη ρύθμιση του οργάνου κατά την επεξεργασία διαφόρων δειγμάτων, καθώς επίσης και το μεγάλο κόστος αγοράς του οργάνου και των διαλυτών (Γεωργαράκης, Μ. 2009).

HPLC- Χρωματογραφία κατανομής

Χρωματογραφία κατανομής εφαρμόζεται στην ανάλυση ομόλογων μη ιονικών ενώσεων. Η υγρή στατική φάση σχηματίζει λεπτό υμένιο στην επιφάνεια στερεού υποστρώματος. Ο διαχωρισμός βασίζεται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών του μίγματος μεταξύ της υγρής κινητής και της υγρής στατικής φάσης. Κατατάσσεται στη χρωματογραφία αντίστροφης φάσης όπου η στατική φάση που είναι λιγότερο πολική της κινητής, αποτελείται από διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) συζευγμένο με ομοιοπολικό δεσμό με αλκύλια, φαινύλια, αμινοομάδες, διόλες κ.α ενώ η κινητή φάση αποτελείται από μίγματα οργανικών διαλυτών (μεθανόλη, ακετονιτρίλιο) με υδατικά ρυθμιστικά διαλύματα ή νερό. Τα υλικά της συζευγμένης φάσης πλεονεκτούν ως προς τη σταθερότητα αλλά και τη συμβατότητα με μεγάλη ποικιλία εκλουστικών συστημάτων. Είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική HPLC και χρησιμοποιείται στο 80% περίπου των αναλυτικών εφαρμογών. (Pecsok, R.L&Shields& Cairns& Mc William (1976), Modern Methods of chemical Analysis., New York: J. Wiley, 2nd ed

Οργανολογία HPLC

Ένα τυπικό σύστημα οργάνου αποτελείται από:

- i) Δεξαμενή διαλυτών
- ii) Μία αντλία για την προώθηση διαλύτη με πίεση μέχρι 4000 psi και ροή μέχρι 10 ml/min.
- iii) Έναν εγχυτήρα βρόχου καθορισμένου όγκου μεταξύ 1 και 200 μl
- iv) Μια στήλη, που είναι συχνά σωλήνας από ανοξείδωτο χάλυβα πληρωμένος συνήθως με πηκτική διοξειδίου του πυριτίου (πυριτία) καλυμμένη με οκταδεκαλοσιλάνιο (ODS) με μέση διάμετρο σωματιδίων 3,5 ή 10 μm.
- v) Έναν ανιχνευτή, που είναι συνήθως ανιχνευτής υπεριώδους-ορατού (UV/Vis), αν και για εξειδικευμένες εφαρμογές είναι διαθέσιμο ένα μεγάλο εύρος ανιχνευτών.
- vi) Ένα σύστημα συλλογής δεδομένων, που μπορεί να είναι ένας υπολογιστικός ολοκληρωτής ή ένας υπολογιστής με λογισμικό κατάλληλο για την επεξεργασία των χρωματογραφικών δεδομένων.

- vii) Η στήλη συνδέεται με τον εγχυτήρα και τον ανιχνευτή με σωληνώσεις στενής εσωτερικής διαμέτρου, περίπου 0,2 mm, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί ο «νεκρός όγκος», δηλ. ο κενός χώρος στο σύστημα στον οποίο δεν γίνεται χρωματογραφία και μπορεί να προκαλέσει διεύρυνση των ζωνών λόγω της διαμήκουσ διαχύσης.
- viii) αυτόματο σύστημα έγχυσης του δείγματος
- ix) φούρνο στήλης
- x) Σύστημα για αναμιξη δύο ή περισσότερων διαλυτών σε χρονικά μεταβαλλόμενες αναλογίες ώστε να παράγουν μια κινητή φάση βαθμιδωτής έκλυσης (Watson,D.G 2011).

HUPLC είναι μια βελτιωμένη μέθοδος της HPLC στην οποία χρησιμοποιείται υλικό πλήρωσης της στήλης διαμέτρου 15 μm με αποτέλεσμα η πίεση να ανεβαίνει στα 15.000 psi. Επιτυγχάνεται με αυτό τον τρόπο ταχύτερος διαχωρισμός.

4.Πειραματικός Σχεδιασμός

Ο πειραματικός σχεδιασμός είναι ένας κλάδος της στατιστικής ο οποίος μας επιτρέπει να μελετήσουμε ένα πείραμα και να σχεδιάσουμε σωστά τα βήματα του. Πιο συγκεκριμένα δηλαδή μπορούμε να βγάλουμε άμεσο συμπέρασμα για το ποιες μεταβλητές είναι σημαντικές για το αποτέλεσμα του πειράματος καθώς και ποιο θα είναι αυτό το αποτέλεσμα μεταβάλλοντας τες μια ή και αλληλεπιδράσεις αυτών αν μεταβληθούν περισσότερες από μια τη φορά, αλλά και ποιες μη σημαντικές μεταβλητές μπορούν να αγνοηθούν. Αλληλεπίδραση προκύπτει όταν η επίδραση ενός παράγοντα a εξαρτάται ταυτόχρονα και από την τιμή ενός παράγοντα b ή από επίδραση μεγαλύτερης τάξης του ίδιου του a π.χ. ab ή a^2 . Είναι δυνατό ακόμη να καθοριστεί ποιες είναι οι κύριες επιδράσεις (main effects) και ποιες οι κύριες αλληλεπιδράσεις (interaction effects) και τι συμπεράσματα προκύπτουν για τις σχέσεις μεταξύ ανεξάρτητων και ελεγχόμενων μεταβλητών. Με αυτό τον τρόπο μπορεί κανείς να σχεδιάσει την πειραματική του πορεία ώστε να μπορεί να βγάλει ασφαλές συμπέρασμα με τον μικρότερο δυνατό αριθμό πειραμάτων και τις μικρότερες παρεκκλίσεις στα αποτελέσματα. Τέλος ο πειραματικός σχεδιασμός δίνει τη δυνατότητα μοντελοποίησης ενός πειράματος - διαδικασίας αποτυπώνοντας όλα τα δεδομένα σε μορφή εξίσωσης η οποία ισχύει για κάθε τέτοια διαδικασία (π.χ. ελαιόποιηση). Μπορούμε λοιπόν να βρούμε τις συνθήκες που θα χρησιμοποιήσουμε γνωρίζοντας ποιο θέλουμε να είναι το αποτέλεσμα.

Ο πειραματικός σχεδιασμός έχει κάποιες βασικές αρχές οι οποίες είναι οι εξής :

- Η επανάληψη (Replication)

Η επανάληψη των συνδιασμών των παραγόντων πρέπει να είναι ανεξάρτητη ώστε να μπορεί να εκτιμηθεί το τυχαίο πειραματικό σφάλμα. Με αυτό τον τρόπο εξασφαλίζεται ότι τα αποτελέσματα οφείλονται όντως μόνο σε διαφοροποίηση τιμών και δεν επηρεάζονται από τους πειραματικούς χειρισμούς.

- Η τυχαιότητα (Randomization)

Για να είναι επιτυχής ο πειραματικός σχεδιασμός πρέπει η σειρά των πειραμάτων να είναι τυχαία.

- Η ομαδοποίηση (Blocking)

Στόχος της ομαδοποίησης είναι η μείωση του πειραματικού σφάλματος. Τα δεδομένα κατατάσσονται σε ομάδες όσο το δυνατό πιο ομογενοποιημένες. Υπολογίζονται μεμονωμένα τα πειραματικά λάθη για κάθε ομάδα και τέλος αθροίζονται προς υπολογισμό του πειραματικού λάθους όλου του πειράματος. Η λογική της ομαδοποίησης βέβαια δεν συμφωνεί με αυτή της προαναφερθείσας τυχαιότητας.

- Η συγκριτική σχεδίαση

Για να εκτιμήσουμε πως επηρεάζει ένας παράγοντας μια διαδικασία πρέπει να παρατηρήσουμε τι συμβαίνει στη διαδικασία με τη μεταβολή αυτού του παράγοντα, εφόσον διατηρήσουμε τους υπόλοιπους (ελεγχόμενους και μη) σταθερούς.

Υπάρχει μια ακολουθία βημάτων τα οποία βοηθούν στη σωστή εκτέλεση μια διαδικασίας πειραματικού σχεδιασμού

- Ορισμός του προβλήματος και των στόχων της πειραματικής διαδικασίας.
- Επιλογή των σημαντικών μεταβλητών και των ακραίων τιμών αυτών.
- Επιλογή του κατάλληλου στατιστικού μοντέλου βάσει των στόχων του πειράματος και του αριθμού των μελετώμενων παραγόντων αλλά φυσικά και των διαθέσιμων χρόνου και οικονομικών πόρων.
- Εκτέλεση πειράματος και στατιστική ανάλυση.
- Έλεγχος των δεδομένων για το εάν συμφωνούν με τις προδιαγραφές του μοντέλου.
- Ερμηνεία των αποτελεσμάτων, συμπεράσματα και προτάσεις που μπορεί να οδηγήσουν μελλοντικά σε νέα πειράματα και πειραματικό σχεδιασμό. (Δημήτριος Κομίλης, Penn State STAT 503, NIST/SEMATECH, www.statsoft.com/textbook)

4.1. Τύποι Πειραματικού Σχεδιασμού

- Ένας παράγοντας τη φορά (onefactoratatime) : Από μια επιλεγμένη βάση συνδιασμού παραγόντων, μεταβάλλεται ο ένας παράγοντας σε διαφορετικές τιμές διατηρώντας τους άλλους σταθερούς στην τιμή βάσης. Η μέθοδος όμως αυτή δεν δίνει τη δυνατότητα μελέτης των αλληλεπιδράσεων και επιπλέον είναι κοστοβόρα όσων αφορά τον αριθμό πειραμάτων που χρειάζεται να πραγματοποιηθούν.
- Παραγοντικό Πείραμα (factorialexperiment) : Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η μελέτη της ταυτόχρονης εναλλαγής των επιπέδων πολλών παραγόντων τη

φορα. Η βασική αρχή είναι η μεταβολή k αριθμού παραγόντων σε δυο επίπεδα και με χρήση 2^k πειραμάτων υλοποιούνται όλοι οι συνδιασμοί πειραμάτων μεταξύ των παραγόντων αυτών. Γίνονται λοιπόν αντιληπτές και οι κύριες επιδράσεις (main effects) και οι αλληλεπιδράσεις (interaction effects).

Είναι φανερό πως καθώς αυξάνεται ο αριθμός k αυξάνεται ραγδαία και ο αριθμός των πειραμάτων που απαιτείται. Σε τέτοια περίπτωση είναι ορθή η χρήση ενός «κλασματικού παραγοντικού σχεδιασμού (fractional factorial designs). Υποθέτωντας πως μερικές υψηλής τάξης αλληλεπιδράσεις είναι αμελητέες, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ένα κλασματικό παραγοντικό σχεδιασμό με μικρότερο αριθμό πειραμάτων για να συμπεράνουμε τις κύριες επιδράσεις και τις χαμηλής τάξης αλληλεπιδράσεις. Συνήθως επιλέγεται ένας σχεδιασμός με αριθμό πειραμάτων 2^{k-1} για k παράγοντες. Τα παραγοντικά πειράματα μας βοηθούν και στο να σχηματίσουμε μια επιφάνεια απόκρισης όταν έχουμε δυο παράγοντες, με την οποία έστω και οπτικά μπορούμε να εντοπίσουμε τις βέλτιστες περιοχές.

4.1.1. Screening Design – Σχεδιασμός Σάρωσης

Ο σχεδιασμός σάρωσης είναι μια δημοφιλής μέθοδος που χρησιμοποιείται κυρίως στα αρχικά στάδια του πειραματικού σχεδιασμού. Με τη μέθοδο αυτή ουσιαστικά αναγνωρίζονται εκ πρώτης οι σημαντικοί παράγοντες. Τα screening designs είναι δημοφιλή λόγω του μικρού αριθμού πειραμάτων (runs) που απαιτούν, κάτι που ελαχιστοποιεί στο δυνατό το κόστος της έρευνας (JMP, A Business Unit of SAS, Design of experiments, Release 6)

4.1.1.1. Plackett - Burman designs

Το 1946, ο R.L. Plackett και ο J.P. Burman δημοσίευσαν το σήμερα δημοφιλές άρθρο τους "The Design of Optimal Multifactorial Experiments" στη Biometrika (vol. 33). Στο άρθρο αυτό περιγράφεται η δημιουργία πολύ οικονομικών σχεδιασμών με αριθμό πολλαπλάσιο του 4 αντί για δύναμη του 2. Οι σχεδιασμοί αυτοί είναι πολύ αποτελεσματικοί όταν αυτό που ενδιαφέρει κατά βάση είναι οι κύριες επιδράσεις. Οι σχεδιασμοί Plackett-Burman (PB) χρησιμοποιούνται για πειράματα σάρωσης γιατί σε ένα σχεδιασμό PB οι κύριες επιδράσεις συγχέονται σε μεγάλο βαθμό με τις αλληλεπιδράσεις δυο παραγόντων. Τα μοντέλα Plackett-Burman θεωρούνται ιδιαίτερα χρήσιμα, καθώς μπορούν να εκτιμήσουν την βαρύτητα διαφόρων παραγόντων, με τον ελάχιστο αριθμό πειραμάτων. Δεν μπορούν φυσικά να εκτιμήσουν την ύπαρξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ των παραγόντων αλλά για τον σκοπό όμως αυτό θα πραγματοποιηθούν τα πειράματα απόκρισης επιφάνειας στην συνέχεια. Τα πειράματα σάρωσης κατά την μεθοδολογία των Plackett-Burman απαιτούν την χρήση $v+1$ πειραμάτων όπου v είναι ο αριθμός των παραγόντων που μελετώνται πειραματικά. (Engineering Statistics Handbook)

4.1.2. Response Surface Design – Πειραματικός

Σχεδιασμός τύπου Απόκρισης επιφάνειας

Ο πειραματικός σχεδιασμός τύπου απόκρισης επιφάνειας είναι μια συλλογή από μαθηματικές και στατιστικές τεχνικές για το σχεδιασμό ενός εμπειρικού μοντέλου. Το μοντέλο αυτό είναι χρήσιμο όταν στόχος είναι να βελτιστοποιηθεί μια απόκριση η οποία όμως επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Μια σειρά πειραμάτων (runs) λαμβάνουν χώρα όπου οι ανεξάρτητες μεταβλητές μεταβάλλονται προκειμένου να προσδιοριστούν οι λόγοι για τις αλλαγές στην απόκριση (response). Σύμφωνα με τη μεθοδολογία απόκρισης επιφάνειας όλες οι παράμετροι εξετάζονται σε δυο επίπεδα, ένα υψηλό και ένα χαμηλό. Η επιλογή των επιπέδων αυτών γίνονται με εμπειρικό τρόπο ώστε να είναι ρεαλιστικές οι συνθήκες της εξεταζόμενης διαδικασίας. Χρησιμοποιείται επιπλέον και ένα μηδενικό επίπεδο, δηλαδή ένα επίπεδο στο οποίο οι τιμές των παραμέτρων βρίσκονται ενδιάμεσα των δυο ακραίων επιπέδων (υψηλό – χαμηλό). Και στο μηδενικό επίπεδο πραγματοποιούνται όλες οι επαναλήψεις των πειραματικών διαδικασιών. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί μια τέτοια διαδικασία υπάρχουν διαθέσιμα ποικίλα στατιστικά μοντέλα.

4.1.2.1. Κεντρικοί Σύνθετοι Σχεδιασμοί

(Central Composite Design – CCD)

Το μοντέλο CCD αποτελεί το δημοφιλέστερο μοντέλο σχεδιασμού και είναι φυσική επέκταση των παραγοντικών σχεδιασμών. Αποτελείται από :

- Το παραγοντικό τμήμα του σχεδιασμού, δηλαδή έναν πλήρη παραγοντικό σχεδιασμό ή κλάσμα αυτού όπου τα επίπεδα των παραγόντων είναι κωδικοποιημένα στις τιμές -1, +1,
- Κεντρικά σημεία στα οποία όλες οι μεταβλητές είναι είτε μηδενικές είτε στην ενδιάμεση τους τιμή σε σχέση με τις τιμές -1, +1.
- Το αξονικό τμήμα του σχεδιασμού, δηλαδή δυο αξονικά σημεία στον άξονα κάθε μεταβλητής του σχεδιασμού σε απόσταση a από το κέντρο του σχεδιασμού.

Τα παραγοντικά σημεία αντιπροσωπεύουν ένα σχεδιασμό βέλτιστης διασποράς για ένα μοντέλο πρώτης τάξης. Τα κεντρικά σημεία παρέχουν πληροφόρηση για την ύπαρξη κυρτότητας στο σύστημα. Η ύπαρξη κυρτότητας στο σύστημα δίνει τη δυνατότητα στα αξονικά σημεία να εκτιμήσουν τους δευτεροβάθμιους όρους. Η επιλογή των παραμέτρων a και ο αριθμός των κεντρικών σημείων είναι ιδιαίτερως σημαντική και οι συνθήκες του πειράματος είναι καθοριστικές για την επιλογή του a . Το μοντέλο CCD είναι ένας αποτελεσματικός σχεδιασμός για ακολουθιακό πειραματισμό, ενδείκνυται για συνδυασμό δυο έως πέντε παραγόντων και επιτρέπει ένα λογικό ποσό πληροφορίας για τον έλεγχο προσαρμογής, ενώ παράλληλα δεν απαιτεί μεγάλο αριθμό πειραμάτων (runs) (Π. Υψηλάντης, 2012). Καλύπτει την επιφάνεια του σχεδιασμού λεπτομερειακά στα πέντε επίπεδα $-a, -1, 0, +1, +a$. Το

μηδενικό επίπεδο δεν θεωρείται παρά ως αυτό στο οποίο όλες οι παράμετροι έχουν λάβει τιμές που βρίσκονται στο μέσο των ορίων στις οποίες μπορεί να κινηθεί η διαδικασία βελτιστοποίησης ενώ τα επίπεδα $-a$ και $+a$ απέχουν απόσταση 1.6 σε σχέση με τα σημεία -1 και $+1$ από το κεντρικό πειραματικό σημείο 0. Τα σημεία αυτά χρησιμοποιούνται για να διασφαλίσουν την περιστροφικότητα του συγκεκριμένου μοντέλου CCD καθώς διαφορετική απόσταση θα μπορούσε να οδηγήσει σε μεταβολή της επαναληπτικότητας του πειράματος. Με τον τρόπο αυτό διασφαλίζεται η συμμετοχή όλων των παραμέτρων σε παρόμοιο βαθμό. Μοντέλα χρησιμοποιούνται συχνά στις διαδικασίες ελέγχου βιομηχανικής παραγωγής με σκοπό την ανακάλυψη των βέλτιστων διαδικασιών παραγωγής.

4.2. Principal component analysis (PCA)– Ανάλυση

κυρίων συνιστωσών

Είναι ένας τρόπος εντοπισμού μοτίβων σε δεδομένα, και έκφρασης των δεδομένων με τέτοιο τρόπο ώστε να υπογραμμίζονται οι ομοιότητες και τις διαφορές τους. Καθώς μπορεί να είναι δύσκολο να εντοπιστούν μοτίβα σε πολλών διαστάσεων δεδομένα, ειδικά εάν δεν είναι διαθέσιμη κάποια γραφική παράσταση η PCA είναι ένα ισχυρό εργαλείο για την ανάλυση των δεδομένων αυτών. Το άλλο βασικό πλεονέκτημα της PCA είναι ότι μόλις βρεθεί το ζητούμενο μοτίβο είναι μετά δυνατό να συμπιεστούν τα δεδομένα μειώνοντας τον αριθμό των διαστάσεων χωρίς όμως μεγάλη απώλεια πληροφοριών (Lindsay Smith, ; 2002). Αυτή η μέθοδος εξυπηρετεί γιατί όταν είναι μεγάλος ο αριθμός των μεταβλητών, η μήτρα διασποράς είναι πολύ μεγάλη και συνεπώς δύσκολο να μελετηθεί και να ερμηνευτεί σωστά. Θα υπάρχουν πάρα πολλά ζεύγη συσχετίσεων μεταξύ των μεταβλητών που θα πρέπει να μελετηθούν. Εάν το σύνολο των δεδομένων είναι πολύ μεγάλο ακόμη και μια γραφική απεικόνιση των μπορεί επίσης να μην είναι ιδιαίτερα χρήσιμη. Για να ερμηνευτούν συνεπώς τα δεδομένα σε μια πιο ουσιαστική μορφή, είναι απαραίτητο να μειωθεί ο αριθμός των μεταβλητών σε λίγους ερμηνεύσιμους γραμμικούς συνδυασμούς των δεδομένων. Κάθε γραμμικός συνδυασμός θα αντιστοιχεί σε μια βασική συνιστώσα (Penn State Eberly College of Science, STAT 505).

4.3. Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLS-

DA)

Η PLS είναι ένας πολύπλευρος αλγόριθμος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη συνεχών ή διακεκομένων/κατηγορικών μεταβλητών. Η ταξινόμηση με PLS είναι η μέθοδος PLSDA έχει πολλές ευνοϊκές ιδιότητες για την αντιμετώπιση δεδομένων πολλών μεταβλητών. Μια από τις σημαντικότερες εκ των οποίων είναι το πώς αντιμετωπίζεται η μεταβλητή συγγραμμικότητα και η ικανότητα του μοντέλου να ταξινομεί τις προβλέψεις των ικανοτήτων των μεταβλητών μέσα σε ένα πολυπαραγοντικό πλαίσιο (<https://imdevsoftware.wordpress.com/tag/pls-da/>).

Η PLS-DA γίνεται με σκοπό να οξύνει το διαχωρισμό μεταξύ των ομάδων των παρατηρήσεων που προκύπτουν από τους παράγοντες της PCA ώστε να μεγιστοποιηθεί ο διαχωρισμός μεταξύ των τάξεων και να γίνει αντιληπτό το ποιος παράγοντας φέρει την πληροφορία που διαχωρίζει τις τάξεις. Η PLS-DA συνίσταται σε μια κλασική PLS παλινδρόμησης όπου η μεταβλητή απόκριση είναι

κατηγορηματική (αντικαθιστόμενη από ένα σετ μη σημαντικών μεταβλητών “dummyvariables” που περιγράφουν τις κατηγορίες) εκφράζοντας την ένταση της τάξης των στατιστικών μονάδων. Ως εκ τούτου, η PLS-DA δεν επιτρέπει άλλες υπεύθυνες μεταβλητές εκτός από αυτές που καθορίζουν τις ομάδες των ατόμων. Συνεπώς όλες οι μετρηθείσες μεταβλητές παίζουν τον ίδιο ρόλο σχετικά με την εκχώρηση της τάξης. Στην πραγματικότητα οι παράγοντες της PLS φτιάχτηκαν προσπαθώντας να συμβιβάσουν δυο σκοπούς : την περιγραφή του σετ των επεξηγηματικών μεταβλητών και την πρόβλεψη της απόκρισης αυτών. Η ταξινόμηση βάση PLS πρέπει ακόμη να επωφελείται από μια τέτοια ιδιότητα ώστε να μπορεί να κατευθύνει τη δημιουργία τυπολόγιων που θα έχουν μια εγγενή δύναμη πρόβλεψης. Αυτή η προσέγγιση μπορεί να πάει πέρα από την κλασσική μέθοδο ταξινόμησης SIMCA που λειτουργεί περισσότερο με την αλλαγή των μονάδων σε προκαθορισμένες κατηγορίες (<http://www.camo.com/resources/pls-da.html>).

5. Πειραματικό Μέρος

5.1. 1ο μέρος : Βελτιστοποίηση των συνθηκών

ελαιοποίησης μέσω πειραματικού σχεδιασμού

Η διαδικασία που μελετήθηκε ήταν η ελαιοποίηση (παραγωγή ελαιολάδου) σε ένα ελαιοτριβείο. Τα δείγματα ελαιολάδου ήταν όλα από το διφασικό ελαιοτριβείο Ρενιέρη στη Λακωνία και η ποικιλία της ελιάς ήταν Κορωνέικη. Μετά από συζήτηση με τους ελαιοπαραγωγούς αποφασίστηκαν ποιοι παράγοντες της διαδικασίας αυτής θα μελετηθούν προκειμένου να βρεθεί η επίδραση τους στο τελικό προϊόν (απόκριση) και πιο συγκεκριμένα η επίδραση τους στην ποσότητα φαινολικών συστατικών (ολεασίνη, ολεοκαθάλη, τυροσόλη και υδρόξυτυροσόλη), σε ποιοτικά χαρακτηριστικά όπως είναι η οξύτητα και οι K_{232} , K_{270} , αλλά και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά όπως έχουν προαναφερθεί. Ενσωματώθηκαν 5 επαναλήψεις του μέσου επιπέδου ώστε να εξεταστεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων και η ύπαρξη κάμψης (curvature) και εφαρμόστηκε επίσης η τεχνική της τυχαιοποίησης. Η στατιστική επεξεργασία πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό της DesignExpert 7 της εταιρίας λογισμικού StatEase. Τα φαινολικά συστατικά μελετήθηκαν με διαδικασία ανάλυσης HPLC ενώ το οι χημικές παράμετροι με διαδικασία φασματοφωτομέτρησης σε φασματοφωτόμετρο ορατού – υπεριώδους. Η διαδικασία εκτίμησης της γεύσης του ελαιολάδου πραγματοποιήθηκε με πάνελ γευσιγνωστών σύμφωνα με τις διαδικασίες που έχουν τεθεί από το διεθνές συμβούλιο ελαιολάδου στο οποίο συμμετείχαν 12 δοκιμαστές.

Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες παράμετροι,

Χρόνος παραμονής καρπού μεταξύ συγκομιδής και 1, 2, 3 ημέρες
έκθλιψης

Θερμοκρασία μαλακτήρα	24, 30, 35 °C
Χρόνος παραμονής στο μαλακτήρα	60, 80, 100 min
Ύπαρξη νερού στο διαχωριστήρα	Ναι, Όχι
Θερμοκρασία νερού στον διαχωριστήρα	32, 36, 40 °C
Όγκος νερού στον διαχωριστήρα	320, 540, 760 kg/h

5.1.1. Πίνακας (α) εκτέλεσης πειραμάτων

Ο πίνακας εκτέλεσης των πειραμάτων φαίνεται παρακάτω

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ		ΟΝΟΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ							
		Run #1	Run #2	Run #3	Run #4	Run #5	Run #6	Run #7	Run #8
Χρόνος παραμονής καρπού μεταξύ συγκομιδής και έκθλιψης	days	2	2	2	1	3	1	1	1
Θερμοκρασία μαλακτήρα	degrees	29.5	29.5	29.5	24	24	35	24	35
Χρόνος παραμονής στο μαλακτήρα	min	80	80	80	60	100	60	60	100
Ύπαρξη νερού στον διαχωριστήρα		no	yes	yes	no	no	no	yes	yes
Θερμοκρασία νερού στον	degrees	36	36	36	32	32	40	32	40

διαχωριστήρα									
Όγκος νερού στον διαχωριστήρα	kg/hr	540	540	540	720	720	360	360	720
G		0	0	0	1	1	1	-1	1
H		0	0	0	-1	1	1	-1	-1
J		0	0	0	1	-1	1	-1	-1
K		0	0	0	1	-1	-1	-1	-1
L		0	0	0	1	-1	-1	-1	1
	ΟΝΟΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ								
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ		Run #9	Run #10	Run #11	Run #12	Run #13	Run #14	Run #15	Run #16
Χρόνος παραμονής καρπού μεταξύ συγκομιδής και έκθλιψης	days	2	3	1	2	3	3	2	3
Θερμοκρασία μαλακτήρα	degrees	29.5	24	24	29.5	24	35	29.5	35
Χρόνος παραμονής στο μαλακτήρα	min	80	100	100	80	60	100	80	60
Ύπαρξη νερού στο διαχωριστήρα		yes	no	yes	yes	yes	yes	no	no
Θερμοκρασία νερού στον	degrees	36		40	36	40	32		

διαχωριστήρα									
Όγκος νερού στον διαχωριστήρα	kg/hr	540		720	540	360	360		
G		0	-1	-1	0	1	1	0	-1
H		0	-1	1	0	1	-1	0	-1
J		0	1	1	0	-1	1	0	-1
K		0	-1	1	0	1	1	0	1
L		0	1	-1	0	1	-1	0	-1
		ΟΝΟΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ							
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ		Run #17	Run #18	Run #19	Run #20				
Χρόνος παραμονής καρπού μεταξύ συγκομιδής και έκθλιψης	days	3	2	2	1				
Θερμοκρασία μαλακτήρα	degrees	35	29.5	29.5	35				
Χρόνος παραμονής στο μαλακτήρα	min	60	80	80	100				
Ύπαρξη νερού στο διαχωριστήρα		yes	no	no	no				
Θερμοκρασία νερού στον διαχωριστήρα	degrees	32							

Όγκος νερού στον διαχωριστήρα	kg/hr	720			
G		-1	0	0	-1
H		1	0	0	1
J		1	0	0	-1
K		-1	0	0	1
L		1	0	0	1

Τα δείγματα ελαιολάδου στάλθηκαν από το ελαιοτριβείο Ρενιέρη σε σφραγισμένα σκουρόχρωμα γυάλινα μπουκάλια.

Τα αποτελέσματα αναλύθηκαν βάσει των αποκρίσεων, οι οποίες όμως τροποποιήθηκαν κάθε φορά με παράγοντες ζύγισης προκειμένου να μην παρατηρείται μεγαλύτερο στατιστικό βάρος σε ορισμένα αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα εκτιμήθηκαν με ανάλυση διακύμανσης ANOVA. Η μελέτη της κάθε παραμέτρου έγινε ξεχωριστά και παρακάτω παρατίθενται τα αντίστοιχα διαγράμματα επικύρωσης για την κάθε μια. Λόγω της πολυπλοκότητας των αποτελεσμάτων, όπου παρατηρήθηκε συμβολή των *dumtmyvariables*, αγνοήθηκε.

5.1.2. Εκχυλίσεις

Οι εκχυλίσεις στα δείγματα του ελαιολάδου για το κομμάτι του πειραματικού σχεδιασμού έγιναν ως εξής :

1. Σε ζυγό ακριβείας 4 δεκαδικών ψηφίων ζυγίζεται περίπου 1g από τα δείγματα ελαιολάδου μετά από ανάδευση τους προς ομογενοποίηση και μεταφέρεται σε σωληνάκι falcon των 15ml.
2. Προστίθεται στα falcon 1ml εξάνιο και 2ml διάλυμα methanol/H₂O 80/20 v/v.
3. Τα δείγματα τοποθετούνται σε vortex για να γίνει η υγρή/υγρή εκχύλιση για 3min.
4. Στη συνέχεια τα δείγματα φυγοκεντρώνται στα 3000 rpm για 3min.
5. Έχουν προκύψει δυο φάσεις μέσα στα falcon. Με πιπέτα Pasteur αφερείται η κάτω/υδατική φάση που περιέχει τη μεγαλύτερη ποσότητα από το πολυφαινολικό κλάσμα του ελαιολάδου και μεταφέρεται σε καθαρά falcon όπου θα μεταφερθούν για κάθε δείγμα οι υδατικές φάσεις και των τριών εκχυλίσεων.
6. Στα αρχικά falcon, όπου υπάρχει μέσα η λιπαρή φάση, προστίθεται 2ml από το διάλυμα methanol/H₂O 80/20 v/v.
7. Επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία εκχύλισης από το βήμα 3 έως το βήμα 5 όπου και μεταφέρεται η υδατική φάση στα ίδια falcon που μεταφέρθηκε και από την πρώτη εκχύλιση.
8. Προστίθεται στην εναπομείνασα λιπαρή φάση και πάλι 2ml από το διάλυμα methanol/H₂O 80/20 v/v.

9. Επαναλαμβάνεται η ίδια εκχύλιση από το βήμα 3 έως το βήμα 5. Τα falcon με τη λιπαρή φάση πετιούνται και στα falcon με τη υδατική φάση που έχουν πλέον 6ml εκχύλισμα προστίθενται 6ml εξάνιο προκειμένου να γίνει απολίπανση.
10. Τα δείγματα τοποθετούνται σε vortex για να γίνει η υγρή/υγρή εκχύλιση για 3min
11. Στη συνέχεια τα δείγματα φυγοκεντρώνονται στα 3000 rpm για 3min.
12. Έχουν και πάλι προκύψει δυο φάσεις, η εξανική με τα υπολείμματα ελαιολάδου και η υδατική με τα φαινολικά συστατικά. Η πάνω φάση, η εξανική, αφαιρείται και πετιέται.
13. Τα εκχυλίσματα μεταφέρονται ξεχωριστά σε προζυγισμένα vials με ακρίβεια 5 δεκαδικών ψηφίων.
14. Τα vials με το πολυφαινολικό εκχύλισμα τοποθετούνται στο speedvac για να συμπυκνωθούν μέχρι ξηρού.
15. Μετά τη συμπύκνωση τα vials ζυγίζονται πάλι προκειμένου να βρεθεί το καθαρό βάρος, το βάρος δηλαδή του πολυφαινολικού εκχυλίσματος.
16. Τα ξηρά εκχυλίσματα αποθηκεύονται στους -20°C μέχρι να αναλυθούν.

Οι εκχυλίσεις για το κομμάτι του Ποιοτικού Ελέγχου στο ελαιοτριβείο έγιναν ως εξής :

1. Προσθήκη methanol 1/1 v/w σε όλα τα δείγματα.
2. Τα δείγματα τοποθετούνται σε vortex για να γίνει η υγρή/υγρή εκχύλιση για 3min.
3. Στη συνέχεια τα δείγματα φυγοκεντρώνονται στα 3000 rpm για 3min.
4. Αφαιρείται η υδατική φάση και μεταφέρεται σε erpendorfs.
5. Τα δείγματα που προορίζονται για NMR τοποθετούνται στο speedvac ώστε να συμπυκνωθούν μέχρι ξηρού και να επαναδιαλυθούν σε DMSO. Τα υπόλοιπα αποθηκεύονται στους -80°C.

5.1.3. Προετοιμασία δειγμάτων για HPLC

1. Στα vials με το ξηρό πολυφαινολικό εκχύλισμα προστίθενται 1500 μl methanol.
2. Τοποθετούνται σε υδατόλουτρο με υπερήχους για ελάχιστο χρόνο ώστε να διαλυθεί το εκχύλισμα αλλά να μην προλάβει να θερμανθεί.
3. Από κάθε vial αφαιρούνται 750μl και μεταφέρονται σε erpendorftubes.
4. Τα vials και τα erpendorftubes τοποθετούνται στο speedvac προς συμπύκνωση μέχρι ξηρού.
5. Μετά τη συμπύκνωση τα vials τοποθετούνται και πάλι στους -20°C ενώ στα erpendorftubes προστίθενται 75 μl methanol, 50μl συριγγκαλδεΐδη ως εσωτερικό πρότυπο και διαλύονται με τοποθέτηση στο υδατόλουτρο με υπερήχους. Προστίθενται στη συνέχεια 125μl H₂O και αναδεύονται.
6. Απο το καθένα μεταφέρονται 125μl σε vials HPLC μέσα σε incert.
7. Τέλος τα δείγματα τοποθετούνται ανά πεντάδες στο μηχάνημα της HPLC και χρωματογραφούνται με τα παρακάτω προγράμματα, ξεχωριστά για ολεασίνη/ολεοκανθάλη και ξεχωριστά για υδρόξυτυροσόλη/τυροσόλη (σαν QC χρησιμοποιείται τυροσόλη) :

H HPLC πραγματοποιήθηκε σε μηχάνημα ThermoFinnigan.

5.1.4. Ανάπτυξη αναλυτικής μεθοδολογίας PLC-DAD

Προκειμένου να ανιχνευτούν και να προσδιοριστούν ποσοτικά τα βιοδραστικά συστατικά του ελαιολάδου και να μελετηθούν με την πολυπαραμετρική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε σύστημα υγρής χρωματογραφίας ανάστροφης φάσης HPLC συνδεδεμένο με ανιχνευτή PDA. Η όλη χρωματογραφική διάταξη ήταν της εταιρίας ThermoScientific και αποτελούταν από: το σύστημα παροχής κινητής φάσης (αντλία), αυτόματο δειγματολήπτη και ανιχνευτή PDA. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση ήταν η DiscoveryHSC18 AnalyticalColumn 15cmx 4.6mm της εταιρείας Supelco, ενώ ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκαν οι διαλύτες H₂O, H₂O (0,2% CH₃COOH) και ACN. Χρησιμοποιήθηκαν 2 συστήματα έκλουσης A και B. Το A χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση της τυροσόλης και της υδρόξυτυροσόλης και το B για την ανίχνευση της ολεασίνης και της ολεοκανθάλης.

Σύστημα έκλουσης A:

Χρόνος (min)	H ₂ O (0,2% CH ₃ COOH) (%)	ACN (%)	Ροή (ml/min)	Ανίχνευση (nm)
0	98	2	1.0	
40	70	30	1.0	
45	70	30	1.0	280
50	98	2	1.0	

Η χρωματογραφία της υδρόξυτυροσόλης και της τυροσόλης πραγματοποιείται με θέρμανση της στήλης στους 40°C και σε όξινες συνθήκες – Νερό με προσθήκη 0,2% Acetic Acid (AA). Ο όγκος του δείγματος σε κάθε ένεση είναι 20μl. Η στήλη πλένεται με methanol μετά από κάθε δείγμα.

Σύστημα έκλουσης B:

Χρόνος (min)	H ₂ O (%)	ACN (%)	Ροή (ml/min)	Ανίχνευση (nm)
--------------	----------------------	---------	--------------	----------------

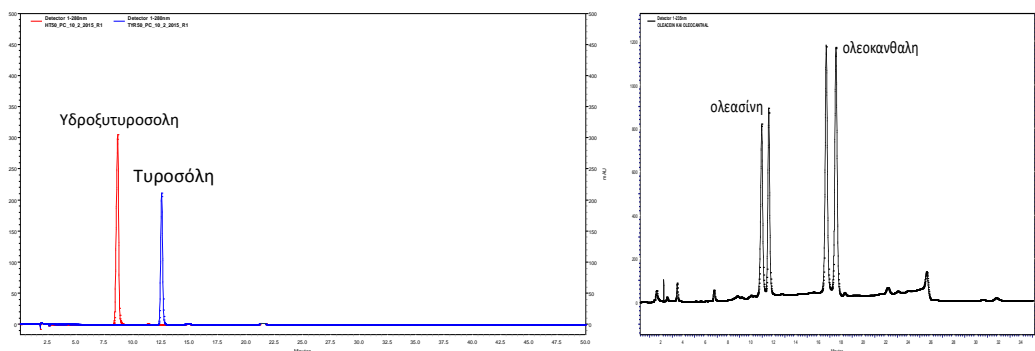
0	80	20	1.0
20	70	30	1.0
35	70	30	1.0
40	80	20	1.0

235

Η χρωματογραφία της ολεασίνης και της ολεοκανθάλης πραγματοποιείται χωρίς θέρμανση και ο όγκος του δείγματος σε κάθε ένεση είναι 10 μλ. Μετά από κάθε δείγμα η στήλη πλένεται με μεθανόλη.

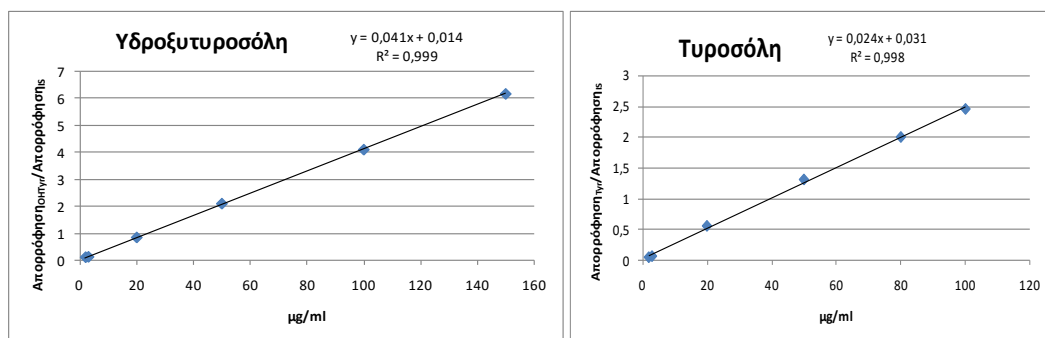
Η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων και η ολοκλήρωση των κορυφών γίνεται με το πρόγραμμα Chromquest.

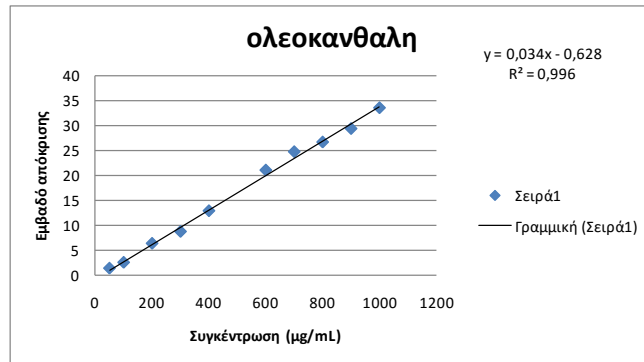
Παρακάτω δίνονται τα χρωματογραφήματα των τεσσάρων προαναφερόμενων δευτερογενών μεταβολιτών.



Εικόνα 7 : Αριστερά, το Χρωματογράφημα της Υδροξυτυροσώλης και της Τυροσώλης και Δεξιά, το Χρωματογράφημα της Ολεασίνης και της Ολεοκανθάλης.

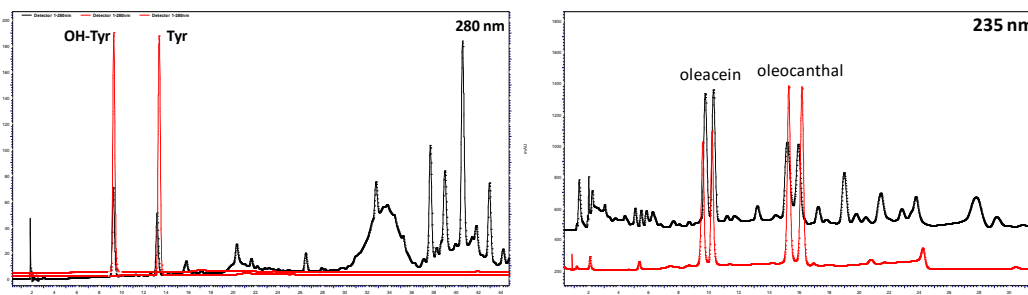
Χρησιμοποιώντας απομονωμένα καθαρά μόρια τυροσώλης, υδροξυτυροσώλης, ολεασίνης και ολεοκανθάλης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις έπειτα από διαδοχικές αραιώσεις πραγματοποιήθηκαν καμπύλες αναφοράς για τον ποσοτικό προσδιορισμό των παραπάνω δευτερογενών μεταβολιτών. Όπως φαίνεται από τα παρακάτω σχήματα και οι τρεις από τους τέσσερις μεταβολίτες που μέχρι τώρα έχουν μελετηθεί εμφανίζουν μια γραμμικότητα σε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων με τον συντελεστή συσχέτισης να κυμαίνεται από 0.999 έως 0.996.





Εικόνα 8 : Καμπύλες αναφοράς της Υδρόξυτυροσολής της Τυροσόλης και της Ολεοκανθάλης

Παρακάτω φαίνεται ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα ανάλυσης πολυφαινολικού κλάσματος σε ένα ελαιόλαδο. Ο προσδιορισμός των μορίων αυτών έγινε αντιπαραβάλλοντας το χρωματογράφημα UV του εξεταζόμενου εκχυλίσματος ελαιολάδου με χρωματογραφήματα UV από τα πρότυπα βιοδραστικά μόρια, που έχουν απομονωθεί από το ελαιόλαδο. Από την σύγκριση των χρόνων κατακράτησης και φασμάτων UV των προτύπων ουσιών και του εξεταζόμενου δείγματος πραγματοποιήθηκε ο ποιοτικός έλεγχος στο εξεταζόμενο δείγμα. Αντίστοιχα μελετήθηκε το σύνολο των δειγμάτων του ελαιολάδου που συμμετείχαν στην πολυπαραμετρική ανάλυση.



Εικόνα 9 : Χρωματογράφημα δείγματος ελαιολάδου. Στα 280 nm ανιχνεύεται η υδρόξυτυροσόλη και η τυροσόλη και στα 235 nm ανιχνεύεται η ολεασίνη και η ολεοκανθάλη.

Τα ελαιόλαδα που συμμετείχαν στο πρώτο μέρος του πειράματος αναλύθηκαν και ως προς την οξύτητά τους και διάφορες οξειδωτικές σταθερές καθώς και ως προς την ποσότητα ολικών φαινολικών συστατικών που περιέχουν.

5.1.5. Προσδιορισμός οξύτητας στο ελαιόλαδο

- Ζυγίζονται περίπου 10 g ελαιόλαδο σε ζυγό 4 δεκαδικών ψηφίων.
- Παρασκευάζεται ο διαλύτης : διαιθυλαιθέρας:αλκοόλη 1:1 v/v
- Ο διαλύτης εξουδετερώνεται με το NaOH 0,1M που θα χρησιμοποιηθεί στην ογκομέτρηση ώστε να μην αυξηθεί η οξύτητα από σφάλμα λόγω οξύτητας του

διαλύτη(προστίθεται δείκτης φαινολοφθαλεΐνη και πρέπει ο διαλύτης με προσθήκη NaOH να παραμένει ανεπαίσθητα ρόδινος).

- Το δείγμα αυτό του ελαιολάδου διαλύεται σε 100 ml εξουδετερωμένου διαλύτη.
- Προστίθεται φαινολοφθαλεΐνη.
- Ογκομετρείται με NaOH 0,1 M.
- Το τελικό σημείο είναι τη στιγμή που το διάλυμα γίνεται ρόδινο και παραμένει ρόδινο για 30sec.
- Η οξύτητα υπολογίζεται ως εξής : $A = V_{\text{ox}} \times M / 1000 \times 100 / m = V_{\text{ox}} \times M / 10 \times m$.

Όπου :

A = η οξύτητα

V = όγκος (ml) NaOH

c = συγκέντρωση (mol/ L) NaOH

M = μοριακό βάρος (g/mol) του ελαϊκού οξέως (282)

m = μάζα (g) του ελαιολάδου

5.1.6.Προσδιορισμός K στο ελαιόλαδο

Η K_{232} , χρησιμοποιείται ως δείκτης των πρωτογενών προϊόντων οξειδωσης (υπεροξειδία) και η K_{268} ως δείκτης των δευτερογενών προϊόντων οξειδωσης (αλδεΐδες, κετόνες). Κατά τη διαδικασία του ραφινάρισματος δημιουργούνται συζυγή διένια και τριένια που απορροφούν στα 232 nm και στα 268nm αντίστοιχα. Έτσι αν ένα ελαιόλαδο έχει αυξημένη σταθερά K_{232} είναι ύποπτο είτε για οξείδωση (προϊόντα πρωτογενούς οξειδωσης) είτε για νοθεία με ραφινέ λάδι (διένια). Αντίστοιχα αν βρεθεί αυξημένη η K_{268} το ελαιόλαδο είναι ύποπτο για νοθεία με ραφινέ λάδι (τριένια). Η μέτρηση των σταθερών K περιγράφεται παρακάτω :

- Βαθμονόμηση μήκους κύματος στο φωτόμετρο βάζοντας την τιμή 656,1 nm στο δευτέριο.
- Baseline στην περιοχή που με ενδιαφέρει (300-200 nm).
- Ξέπλυμα των κυψελίδων με ισοοκτάνιο και σκούπισμα των διαυγών τμημάτων με αιθανόλη.
- Τοποθετούνται και οι δυο κυψελίδες στο φωτόμετρο και μηδενίζεται η απορρόφηση της μπροστά σε σχέση με την πίσω (userbaseline).
- Σε ογκομετρική φιάλη των 25 ml ζυγίζονται 0,3 g(πυκνό) ελαιόλαδο σε ζυγό 4 δεκαδικών και αντίστοιχα σε δεύτερη ογκομετρική φιάλη ζυγίζονται 0,05 g (αραιό).
- Προστίθεται ισοοκτάνιο μέχρι τη χαραγή και στις δυο φιάλες.
- Ξεκινάω η φωτομέτρηση με το αραιό δείγμα.
- Γίνεται η μέτρηση στα 232 nm (A_{232}).

- Στη συνέχεια φωτομετρείται με το πυκνό δείγμα στα 264 , 268 και 272 nm (A_{264} , A_{268} , A_{272}).
- Προσδιορίζονται τις K :

$$K_{232} = (A_{232} \times 0,25)/m$$

$$K_{268} = (A_{268} \times 0,25)/m$$

$$\Delta K = ((A_{268} - (A_{272} + A_{264})/2)/m) \times 0,25$$

Όρια εξαιρετικά παρθένου ελαιολάδου

$$K_{268} \leq 0,22$$

$$K_{232} \leq 2,50$$

$$\Delta K \leq 0,01$$

Όρια παρθένου ελαιολάδου

$$K_{268} \leq 0,25$$

$$K_{232} \leq 2,60$$

$$\Delta K \leq 0,01$$

Η K_{268} αναφέρεται συνήθως ως K_{270} .

5.1.7. Μέτρηση αριθμού υπεροξειδίων στο ελαιόλαδο

Αρχή Μεθόδου

Το δείγμα διαλύεται σε μίγμα οξικού οξέος και χλωροφορμίου, προστίθεται διάλυμα ιωδιούχου καλίου και ογκομετρείται το ιώδιο που απελευθερώνεται με πρότυπο διάλυμα θειοθειικού νατρίου.

Προετοιμασία δείγματος

Τα μπουκάλια με το ελαιόλαδο πρέπει να είναι εντελώς γεμάτα και ερμητικά σφραγισμένα. Δεν πρέπει να έχουν έρθει σε επαφή με φως και θερμότητα. Δεν πρέπει να διηθούνται (ανακινούνται για ομογενοποίηση).

- Σε σφαιρική φιάλη ζυγίζονται 2g ελαιολάδου σε ζυγό 4 δεκαδικών. Προσθέτω 10 ml χλωροφόρμιο και 15 ml οξικό οξύ.
- Πραγματοποιείται ισχυρή ανάδευση και ύστερα προστίθεται 1 ml κορεσμένου ιωδιούχου καλίου .
- Πραγματοποιείται ισχυρή ανάδευση για 1 min.
- Τοποθετείται η σφαιρική 5min σε σκοτεινό μέρος.
- Προστίθενται 75 ml νερό φρέσκο.
- Προστίθεται λίγο άμυλο ως δείκτης.
- Πραγματοποιείται ογκομέτρηση με θειοθειικό νάτριο 0,01 N (αν ο αριθμός υπεροξειδίων βγει χαμηλότερος από 12 τότε ξαναογκομετρείται με 0,002 N). Το ισοδύναμο σημείο είναι μόλις αποχρωματιστεί εντελώς το διάλυμα.
- Υπολογίζεται ο αριθμός των υπεροξειδίων :

$$AY = (V \times N/m) \times 1000 \text{ meqO}_2 / \text{Kg}$$

$$\text{Πρέπει } AY \leq 20 \text{ meqO}_2 / \text{Kg}$$

Παρασκευή διαλύματος αμύλου 10g/l .

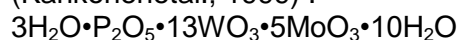
- Ζυγίζονται 0,5 g άμυλο
- Προστίθενται 10 ml κρύο νερό
- Αποχύνεται το διάλυμα σε 40 ml βραστό νερό και βράζω για ακόμη 3min

Παρασκευή κορεσμένου διαλύματος ιωδιούχου καλίου.

- Σε δοκιμαστικό σωλήνα γεμάτο με νερό προστίθεται ποσότητα ιωδιούχου καλίου υπό συνεχή ανάδευση μέχρι να δημιουργηθεί εμφανές ίζημα.

5.1.8. Μέθοδος Folin Ciocalteu

Η Μέθοδος αυτή προσδιορίζει την συγκέντρωση των ολικών φαινολικών συστατικών σε ένα δείγμα. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην μέτρηση της ολικής συγκέντρωσης των φαινολικών υδροξυλομάδων που βρίσκονται στα υπό ανάλυση δείγματα. Το φαινολικό ιον οξειδώνεται σε αλκαλικό περιβάλλον με ταυτόχρονη αναγωγή του φωσφορομολυβδαινικού και φωσφοροβολφραμικού συμπλόκου του αντιδραστηρίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το χρωματισμό του διαλύματος από κίτρινο σε μπλε. Το εξασθενές σύμπλοκο παρουσιάζει τις ακόλουθες δομές (Kahkonenetal.; 1999) :



και η απορρόφηση του μετράται στα 765nm. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε τιμές ισοδύναμες με αυτές κάποιας πρότυπης ουσίας όπως το γαλλικό ή το καφεϊκό οξύ. Εξασφαλίζεται λοιπόν έτσι η γραμμικότητα με βάση το νόμο Beer – Lambert και υπάρχει ένα μέτρο σύγκρισης των αποτελεσμάτων μεταξύ διαφορετικών μετρήσεων. Η μέθοδος FolinCiocalteu είναι μια απλή, ευαίσθητη και ακριβής μέθοδος προσδιορισμού ολικών φαινολών. Το μειονέκτημα της έγκειται στο γεγονός ότι δεν προσδιορίζει μόνο τα εκχυλιζόμενα φαινολικά συστατικά, αλλά και μεγαλομοριακές ενώσεις που περιέχουν στο μόριο τους φαινολική υδροξυλομάδα. Άλλες παρεμβατικές ουσίες αποτελούν τα σάκχαρα, οι αρωματικές αμίνες, το ασκορβικό οξύ και τα οργανικά οξέα, ενώ μερικές από τις μη φαινολικές ενώσεις που μπορεί να αντιδράσουν με το αντίδραστήριο αυτό είναι η βενζαλδεΐδη, το αμινοβενζοϊκό οξύ και η γλυκίνη. Επιπλέον, από τη συγκεκριμένη μέθοδο δίδεται μόνο μια απλή εικόνα για το ολικό ποσό των φαινολικών συστατικών σε ένα εκχύλισμα και δεν μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες για συγκεκριμένα επιμέρους φαινολικά συστατικά (Prioretal., 2005).

5.1.9. Προσδιορισμός Οργανοληπτικών

Χαρακτηριστικών

Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά μετρήθηκαν στον ΕΛΓΟ Δήμητρα στα Χανιά με τη μέθοδο του Panel Test.

ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Πεδίο εφαρμογής

Η περιγραφόμενη μέθοδος εφαρμόζεται μόνο για την ταξινόμηση παρθένων ελαιολάδων, σύμφωνα με την ένταση των ελαττωμάτων όπως προσδιορίζονται από μια ομάδα 8-12 δοκιμαστών επιλεγμένων και εκπαιδευμένων σαν μια ομάδα και σύμφωνα με την παρουσία ή μη του φρουτώδους.

Το panel χρησιμοποιείται σαν ένα «**δείγμα**» του συνόλου των καταναλωτών και ταυτόχρονα σαν ένα «**πραγματικό αναλυτικό όργανο**» για την μέτρηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του παρθένου ελαιολάδου.

Ποτήρι δοκιμών (I00C/T.20/Doc.no.5)

Περιγραφή :

- Μεγίστη σταθερότητα
- Βάση κατάλληλη για την θερμαντική μονάδα
- Στενό στόμιο που βοηθά την συγκέντρωση των πτητικών ουσιών με κανονικό χείλος και ύαλο ωρολογίου
- Σκουρόχρωμο γυαλί

Αίθουσα δοκιμών (IOOC/T.20/Doc.no.6)

Σκοπός: Να παρέχει στους δοκιμαστές ένα κατάλληλο και άνετο περιβάλλον, να διευκολύνει την εργασία τους και να βελτιώσει την επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα των αποτελεσμάτων τους.

Γενικές Προδιαγραφές: Χώρος ευχάριστος, κατάλληλα φωτισμένος, ουδέτερο χρώμα, απομονωμένος από το θόρυβο. Όχι παράξενες οσμές, ο χώρος να αερίζεται, θερμοκρασία 20°-22°C, σχετική υγρασία 60-70%.

Διαστάσεις: Εξαρτώνται από τον διαθέσιμο χώρο. Θα πρέπει να είναι αρκετά ευρύχωρος για 8 καμπίνες δοκιμών και για την προετοιμασία των δειγμάτων

Φωτισμός : Ομοιόμορφος και ελεγχόμενος

Καμπίνες Δοκιμών : Γενικά χαρακτηριστικά

Διαστάσεις
Τοποθέτηση

Μεθοδολογία

Αναφέρεται στα πρότυπα IOOC/T.20/Doc.no. 13/Rev. 1 και IOOC/T.20/Doc.no. 14/Rev. 1

IOOC/T.20/Doc.no.13/Rev.1 “Γενική Μεθοδολογία για την οργανοληπτική αξιολόγηση του παρθένου ελαιολάδου”

1) Καθήκοντα του υπεύθυνου της ομάδας δοκιμαστών

Ειδικός στην οργανοληπτική ανάλυση και στα έλαια

Υπεύθυνος για:

- την εκπαίδευση των δοκιμαστών
- τον έλεγχο
- την διατήρηση του ενδιαφέροντος

2) Συνθήκες δοκιμής

- παρουσίαση δειγμάτων
 - ίδια εμφάνιση
 - ίδια ποσότητα
 - κωδικοποιημένα
- θερμοκρασία δοκιμών
28°C ±2°C
- ώρα δοκιμών
υπάρχουν περίοδοι κατά την διάρκεια της ημέρας που έχουμε την βέλτιστη αντίληψη όσον αφορά την οσμή και την γεύση
- αριθμός δειγμάτων
ένα δείγμα σε κάθε συνεδρίαση
- συχνότητα συνεδριάσεων
≤3 την ημέρα
- διάρκεια
όχι μεγαλύτερη από 10 min

3) Γενικοί κανόνες για τους δοκιμαστές

- όχι κάπνισμα
- όχι αρώματα
- όχι φαγητό προ της δοκιμής
- ενημέρωση του υπευθύνου για κακή φυσική ή ψυχολογική κατάσταση
- συγκέντρωση

4) Διαδικασία κατά την οργανοληπτική εκτίμηση

- Ο δοκιμαστής θα πάρει το ποτήρι στην παλάμη του και κρατώντάς το σκεπασμένο θα το γύρει στα πλάγια και θα το περιστρέψει κατά τέτοιο τρόπο ώστε να διαβραχεί όσο το δυνατό μεγαλύτερη επιφάνεια του ποτηριού.

Θα απομακρύνει το κάλυμμα του ποτηριού και θα οσφρανθεί το δείγμα, παίρνοντας αργές, βαθιές αναπνοές για να αξιολογήσει το εξεταζόμενο ελαιόλαδο.

Αυτή η διαδικασία δεν πρέπει να υπερβεί τα 30 sec.

Ο δοκιμαστής πρέπει να συγκεντρωθεί και να προσπαθήσει να ανιχνεύσει τις αρνητικές ή θετικές ιδιότητες του δείγματος.

Πρέπει να φέρει στο μυαλό του όλες εκείνες τις χαρακτηριστικές μυρωδιές με τις οποίες έχει εξοικειωθεί κατά την διάρκεια της εκπαίδευσής του και να αρχίσει να σκέπτεται ποια από τα χαρακτηριστικά του φύλλου αξιολόγησης μπόρεσε να αντιληφθεί.

Αν δεν είναι ακόμη σίγουρος για την κρίση του πρέπει να κάνει ένα μικρό διάλειμμα πριν προσπαθήσει ξανά.

- Κατά την διάρκεια του διαλείμματος θα κάνει εισπνοές και εκπνοές δια μέσου της μύτης. Έπειτα θα μυρίσει πάλι. Θα προσπαθήσει να ολοκληρώσει τις παρατηρήσεις του, εκτιμώντας την ένταση των οσφραντικών σημειώσεων που φαίνονται ευκρινώς να υπερισχύουν.

Επιτρέπεται να επαναλάβει αυτές τις λειτουργίες όσες φορές θέλει, αλλά για να αποφύγει την εμφάνιση κόπωσης μπορεί να φυσήξει τη μύτη του ή να μυρίσει ένα κομμάτι χαρτί ή το χέρι του.

- Όταν έχει τελειώσει την οσφραντική δοκιμή, ο δοκιμαστής θα πάρει μια μικρή γουλιά περίπου 3ml λάδι και θα προσπαθήσει να το διασκορπίσει σε όλη την στοματική κοιλότητα από το μπροστινό μέρος του στόματος έως το πίσω μέρος, τον ουρανίσκο, τη γλώσσα και το λαιμό, αφού είναι γνωστό ότι η αντίληψη των 4 κυρίως γεύσεων (γλυκό, αλμυρό, όξινο και πικρό) ποικίλλει σ' ένταση εξαρτώμενη από την περιοχή της γλώσσας, του ουρανίσκου και του λαιμού.

Πρέπει να τονισθεί ότι είναι ορθό μια σημαντική ποσότητα ελαιολάδου να διασκορπιστεί πολύ αργά πάνω από το πίσω μέρος της γλώσσας προς την βάση του ουρανίσκου και το λαιμό, ενώ ο δοκιμαστής συγκεντρώνεται για να εντοπίσει την σειρά με την οποία το “**πικρό**” και το “**πικάντικο**” εμφανίζονται.

Αν δεν γίνει αυτό, είναι πιθανόν και τα δύο χαρακτηριστικά να διαφύγουν την εντόπισή τους σε μερικά λάδια, ή το “**πικρό**” να επικαλυφθεί από το “**πικάντικο**”.

- Παίρνοντας μικρές διαδοχικές αναπνοές και εισπνέοντας αέρα μέσω του στόματος, ο δοκιμαστής όχι μόνο διασκορπίζει την ληφθείσα ποσότητα σ’ όλη την επιφάνεια της στοματικής κοιλότητας, αλλά και αντιλαμβάνεται τα πτητικά, αρωματικά συστατικά μέσω του πίσω μέρους της μύτης.

Επίσης θα ληφθεί υπ’ όψη η κιναισθητικότητα του “**πικάντικου**”.

Εν αντιθέσει με την αίσθηση της οσμής, η γεύση έχει χαρακτηριστικά μερικά από τα οποία, κατά την άποψη των δοκιμαστών, είναι πλεονεκτήματα και άλλα μειονεκτήματα.

Το κύριο μειονέκτημα είναι ότι εξαλείφουμε τις σημειούμενες αντιλήψεις πολύ δύσκολα.

Για παράδειγμα, αν αντιληφθούμε το πικρό με πολύ ισχυρή ένταση κατά την διάρκεια της πρώτης δοκιμής-γεύσεως, αυτή η αίσθηση αν και εξασθενημένη θα παραμείνει στην επόμενη δοκιμή γεύσεως.

Από την άλλη όμως μεριά ένα από τα πλεονεκτήματα της αίσθησης της γεύσης είναι ο περιορισμένος αριθμός αντιλήψεων που γίνονται μέσω αυτής της αίσθησης

- Για να εξαλείψει μια **γεύση** ο δοκιμαστής θα χρησιμοποιήσει μια φέτα μήλου ή ένα κομμάτι ψωμί, θα ξεπλύνει το στόμα του με

νερό και θα περιμένει μέχρις ότου αρχίσει πάλι να εκκρίνει σίελο, όπως συνήθως.

- Αφού τελειώσει την δοκιμή με την γεύση ο δοκιμαστής θα επιβεβαιώσει τις οσφραντικο-γευστικο-κιναισθητικές αντιλήψεις χρησιμοποιώντας το ειδικό φύλλο για χρήση από τον δοκιμαστή

(Λαζαράκη Μ, Μέθοδος Οργανοληπτικής Αξιολόγησης του Ελαιολάδου, 2003)

5.1.10. Επιφάνειες Απόκρισης

Αφού εξετάστηκαν τα αρχικά πειραματικά μοντέλα σάρωσης, βρέθηκε πως σημαντικές παράμετροι αποτελούν ο χρόνος παραμονής στο μαλακτήρα η θερμοκρασία του μαλακτήρα και ο όγκος νερού στον διαχωριστήρα. Σχεδιάστηκε έτσι, βάση αυτών, πείραμα επιφάνειας απόκρισης χρησιμοποιώντας τα ίδια επίπεδα παραμέτρων με το πρότυπο κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού (central composite design) με πέντε κεντρικά σημεία (center points και παράμετρος α (alpha) που καθορίστηκε 1.4) ενώ εφαρμόστηκε τυχαιοποίησή τους. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι συνθήκες που προτάθηκαν για τα πειράματα σάρωσης επιφάνειας.

Παράμετρος	- α	-1	0	+1	α
Θερμοκρασία μαλακτήρα ⁰ C	20	23	27.5	32	35
Χρόνος μαλακτήρα min	45	60	80	100	115
Όγκος νερού στον διαχωριστήρα kg/h	155	280	465	650	775

Η εκτέλεση των πειραμάτων γίνεται σύμφωνα με τον ακόλουθο πίνακα

Παράμετρος	Run #1	Run #2	Run #3	Run #4	Run #5	Run #6	Run #7	Run #8	Run #9	Run #10	Run #11	Run #12
Θερμοκρασία μαλακτήρα	27.5	27.5	19.9	27.5	27.5	32	27.5	32	27.5	23	23	27.5
Χρόνος μαλακτήρα	80	46.3	80	80	80	60	80	100	80	60	100	113
Όγκος νερού στον διαχωριστήρα	465	465	465	465	776	650	465	650	465	280	650	465

Παράμετρος	Run #13	Run #14	Run #15	Run #16	Run #17	Run #18	Run #19	Run #20
Θερμοκρασία μαλακτήρα	23	32	27.5	35	23	27.5	32	27.5
Χρόνος μαλακτήρα	60	60	80	80	100	80	100	80
Όγκος νερού στον διαχωριστήρα	650	280	465	465	280	465	280	153.8

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του στατιστικού πακέτου DesignExpert 7.0 της εταιρίας StatEase. Οι τιμές που προέκυψαν αναλύθηκαν για κάθε μιας από τις μεταβλητές του πίνακα με ανάλυση ANOVA και εν συνεχεία τα αποτελέσματα ελέγχθηκαν για παρουσία έκτροπων τιμών και για την ικανότητα προσαρμογής τους στο εκάστοτε μοντέλο με διάφορες δαγνωστικές δοκιμασίες. Το μοντέλο που επελέγη για κάθε μεταβλητή ήταν αυτό που παρείχε καλύτερη προσαρμογή, συγκρίνοντας μεταξύ τους το μέσο όρο (χωρίς προσαρμογή), το γραμμικό και το τετραγωνικό μοντέλο με την προσθήκη ή μη συντελεστών αλληλεπίδρασης. Στη συνέχεια επί του επιλεγμένου μοντέλου χρησιμοποιήθηκε αλγόριθμος stepwise προκειμένου να διατηρηθούν οι καλύτερες δυνατές συνιστώσες του με κριτήριο την μεγιστοποίηση της δυνατότητας προσαρμογής και την δυνατότητας πρόβλεψης. Στη συνέχεια κατασκευάστηκε ένα μοντέλο – παράδειγμα για ένα ελαιόλαδο με επιθυμητές συνθήκες.

5.2. 2^ο μέρος: Συγκριτική Μελέτη Αναλυτικών Μεθόδων

για τον ολικό ποιοτικό έλεγχο του ελαιοτριβείου

Το δεύτερο μέρος της παρούσας εργασίας αναφέρεται στον ολικό ποιοτικό έλεγχο ενός ελαιοτριβείου με διάφορες μεθόδους με σκοπό την εύρεση της βέλτιστης. Λέγοντας ολικό ποιοτικό έλεγχο γίνεται αναφορά σε έλεγχο που πραγματοποιήθηκε σε διάφορα στάδια της παραγωγής ενός ελαιοτριβείου και ακριβέστερα στα στάδια τα οποία μπορούν να διαφοροποιηθούν οι συνθήκες και η διαφοροποίηση αυτή να είναι ελέγξιμη από τον ανθρώπινο παράγοντα. Λαμβάνονται λοιπόν δείγματα από επιλεγμένα σημεία της ελαιοπαραγωγικής διαδικασίας (μαλακτήρας, 3 σημεία στην φυγόκεντρο για το τριφασικό 2 σημεία στον decanter). Όπως και στην περίπτωση του πειραματικού σχεδιασμού λαμβάνεται υπόψη η παρτίδα ελαϊκάρπου ώστε το δείγμα να διαθέτει αντιπροσωπευτικότητα καθώς και οι συνθήκες παραγωγής οι οποίες διατηρούνται σταθερές. Σε επιλεγμένες περιπτώσεις μεταβάλλονται επιλεγμένες συνθήκες στην γραμμή παραγωγής (θερμοκρασία και χρόνος μάλαξης, θερμοκρασία νερού στη φυγόκεντρο) ώστε να εκτιμηθεί η επίδραση ηθελημένων αλλαγών στη διαδικασία παραγωγής. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιούνται οι συνθήκες παραγωγής ως ομάδα μάρτυρας (controlgroup) και παραγωγές

μεταβαλλόμενων συνθηκών προκειμένου να χαρακτηρισθούν μετά την πολυπαραμετρική ανάλυση ως έκτοπες παραγωγές.

5.2.1. Συλλογή δειγμάτων

Η συλλογή των δειγμάτων από τα διάφορα σημεία του ελαιοτριβείου έγινε ως εξής :

1. Λήψη δείγματος ελαιοζύμης από τον μαλακτήρα σε τακτά χρονικά διαστήματα (10min)
2. Λήψη δείγματος παραπροϊόντος πυρήνα από την φυγόκεντρο σε τακτά χρονικά διαστήματα (10min)
3. Λήψη δείγματος υδατικού παραπροϊόντος (κασίγαρος) από το decanter σε τακτά χρονικά διαστήματα (10min)
4. Λήψη δείγματος ελαιόλαδου από την φυγόκεντρο σε τακτά χρονικά διαστήματα (10min)
5. Λήψη δείγματος υδατικού παραπροϊόντος (κασίγαρος) από τον διαχωριστήρα σε τακτά χρονικά διαστήματα (10min)
6. Λήψη δείγματος ελαιόλαδου από τον διαχωριστήρα σε τακτά χρονικά διαστήματα (10min)

5.2.2. Προετοιμασία δειγμάτων για UPLC, LC-MS,

NMR, HPTLC

1. Στα αντίστοιχα vials για το κάθε όργανο ή στα σωληνάκια για το NMR προστέθηκαν 990 $\mu\text{H}_2\text{O}$ ή DMSO για το NMR.
2. Στη συνέχεια προστέθηκαν 10 μl από κάθε δείγμα.

* Για το Near IR τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν αυτούσια χωρίς εκχύλιση ή οποιαδήποτε άλλη επεξεργασία, εκτός του ελαιόλαδου και από το decanter και από το διαχωριστήρα όπου φυγοκεντρήθηκε προς διαχωρισμό του από τη μούργα.

5.2.3. Μεθοδολογία LC-HRMS

Για την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων με LC-MS χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφικό σύστημα AccelaHighSpeedLCSystem με PDA detector συνδεδεμένο με υβριδικό φασματόμετρο μάζας LTQ-OrbitrapXL χρησιμοποιώντας ιονισμό (-) ESI, ενώ ο διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε με χρήση στήλης AscentisExpressFused-Core™ C18 column (100×2.1mm i.d., 2.7 μm ; Supelco).

Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται παρακάτω

- ✓ ροή 400 $\mu\text{L}/\text{min}$
- ✓ διαλύτης (A) νερό(H_2O)- 0.1% οξικό οξύ (AA, 0.1% v/v) και (B) ακετονιτρίλιο (ACN).
- ✓ 5% B για 2min; 10% B σε 2.5min; 25% B σε 11.5min; 95% B σε 13min για 2min; 5% B σε 0.5min και εξισορρόπηση για 2.5min Όγκος έγχυσης 5 μL . Για το φασματόμετρο μάζας HRMS HRMS/MS
- ✓ περιοχή μάζας 100 -1500m/z,

Παράμετροι ESI

- capillarytemperature 350°C;
- capillaryvoltage -3V;
- tubelens -43.46V.
- N2 sheathgas (30 arb)

Για το HRMS/MS ακολουθήθηκε η τεχνική data-dependent με θραυσματοποίηση των τριών περισσότερο άφθονων κορυφών στο φάσμα μάζας. Η διακριτική ικανότητα καθορίστηκε σε 30000 ενώ η κανονικοποιημένη ενέργεια θραυσματοποίησης καθορίστηκε σε 35.0% ($q=0.25$). Πραγματοποιήθηκε πλήρης μελέτη ως προς την επικύρωση της μεθοδολογίας και βρέθηκε ότι το μοντέλο είναι γραμμικό, ενώ η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα κυμαίνονται στα προτεινόμενα όρια.

5.2.4. Μεθοδολογία TLC

Χρησιμοποιήθηκε αναλυτική συσκευή Camag (Camag, Muttenz, Switzerland) HPTLCinstrumental που αποτελείται από τα ακόλουθα μέρη Linomat 5 sampleapplicator, TLCScanner 3 και DigiStore 2 DocumentationSystem ενώ η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με το πρόγραμμα winCats 1.4.4 PlanarChromatographyManager (Camag). Χρησιμοποιήθηκαν πλάκες TLC αντίστροφης φάσης με επίστρωση silica gel 60 RP18W F254s, 20 cm × 10 cm, επί aluminiumfoil (Merck), χωρίς άλλη προεργασία. Η ανάπτυξη πραγματοποιήθηκε σε θάλαμο 20 cm x 20 cm. Ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε μίγμα νερού/ακετονιτριλίου 7:3 (v/v). Οι κορυφές αναγνωρίστηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν με τη βοήθεια συσκευής Camag TLC scanner 3 σε μήκη κύματος $\lambda=240\text{nm}$, D2 και W lamp (200-700 nm), διάμετρος οπής slitdimension 3.00 mm × 0.45 mm, ταχύτητα σάρωσης scanningspeed 100 nm/s, με διαχωριστική ικανότητα 100 nm/step. Πραγματοποιήθηκε πλήρης μελέτη ως προς την επικύρωση της μεθοδολογίας και βρέθηκε ότι το μοντέλο είναι γραμμικό, ενώ η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα κυμαίνονται στα προτεινόμενα όρια.

5.2.5. Μεθοδολογία UPLC

Χρησιμοποιήθηκε συσκευή της εταιρίας Acquity. Η μέθοδος προσομοιάζει αυτήν της HPLC.

Χρόνος (min)	H ₂ O (0,2% CH ₃ COOH) (%)	ACN (%)	Ροή (ml/min)
0	90	10	1.0
5	10	90	1.0
10	10	90	1.0
15	90	10	1.0

5.2.6. Μεθοδολογία NMR

Χρησιμοποιήθηκε συσκευή NMR της εταιρίας Bruker μοντέλο ultrashield 600 plus.

5.2.7.Μεθοδολογία NearIR

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας.

1. Το δείγμα ελαιοζύμης φέρεται σε γυάλινο ποτήρι ζέσης 10 mL προς μέτρηση
2. Το δείγμα παραπροϊόντος πυρήνα από την φυγόκεντρο φέρεται σε γυάλινο ποτήρι ζέσης 10 mL προς μέτρηση
3. Το δείγμα υδατικού παραπροϊόντος από την φυγόκεντρο φέρεται σε γυάλινο ποτήρι ζέσης 10 mL προς μέτρηση
4. Το δείγμα ελαιόλαδου από την φυγόκεντρο φέρεται σε γυάλινο ποτήρι ζέσης 10 mL προς μέτρηση
1. Το δείγμα υδατικού παραπροϊόντος από τον διαχωριστήρα αραιώνεται φέρεται σε γυάλινο ποτήρι ζέσης 10 mL προς μέτρηση
2. Το δείγμα ελαιόλαδου από τον διαχωριστήρα αραιώνεται φέρεται σε γυάλινο ποτήρι ζέσης 10 mL προς μέτρηση
3. Αισθητήρας NIR 2m (ίνα από χαλαζία Hellma QX, 1mm, optical path) τοποθετείται στο δείγμα ελαιοζύμης ώστε να μην δημιουργηθεί ανατάραξη του δείγματος
4. Αισθητήρας NIR 2m (ίνα από χαλαζία Hellma QX, 1mm, optical path) τοποθετείται στο δείγμα παραπροϊόντος πυρήνα
5. Αισθητήρας NIR 2m (ίνα από χαλαζία Hellma QX, 1mm, optical path) τοποθετείται στο δείγμα υδατικού παραπροϊόντος
6. Αισθητήρας NIR 2m (ίνα από χαλαζία Hellma QX, 1mm, optical path) τοποθετείται στο δείγμα ελαιόλαδου από την φυγόκεντρο
7. Αισθητήρας NIR 2m (ίνα από χαλαζία Hellma QX, 1mm, optical path) τοποθετείται στο δείγμα υδατικού παραπροϊόντος από τον διαχωριστήρα
8. Αισθητήρας NIR 2m (ίνα από χαλαζία Hellma QX, 1mm, optical path) τοποθετείται στο δείγμα ελαιόλαδου από τον διαχωριστήρα
9. Χρησιμοποιείται το όργανο φασματοφωτομέτρησης Bruker (BrukerVector 22/N)
10. Το όργανο φασματοφωτομέτρησης Bruker (BrukerVector 22/N) σταθεροποιείται για 30 min πριν από την πρώτη μέτρηση
11. Οι συνθήκες φασματοφωτομέτρησης που χρησιμοποιούνται είναι οι βασικές (default) συνθήκες που ορίζονται από τον κατασκευαστή
12. Για την λήψη των φασματικών δεδομένων χρησιμοποιείται το πρόγραμμα Bruker-Orus
13. Πραγματοποιείται μέτρηση του δείγματος ελαιοζύμης (150 σαρώσεις χρόνος συλλογής 1, 5 λεπτά).
14. Πραγματοποιείται μέτρηση του δείγματος παραπροϊόντος πυρήνα από την φυγόκεντρο (150 σαρώσεις χρόνος συλλογής 1, 5 λεπτά)
15. Πραγματοποιείται μέτρηση του δείγματος υδατικού παραπροϊόντος από την φυγόκεντρο (150 σαρώσεις χρόνος συλλογής 1, 5 λεπτά)
16. Πραγματοποιείται μέτρηση του δείγματος ελαιόλαδου από την φυγόκεντρο (150 σαρώσεις χρόνος συλλογής 1, 5 λεπτά)
17. Πραγματοποιείται μέτρηση του δείγματος υδατικού παραπροϊόντος από τον διαχωριστήρα (150 σαρώσεις χρόνος συλλογής 1, 5 λεπτά)
18. Πραγματοποιείται μέτρηση του δείγματος υδατικού ελαιόλαδου από τον διαχωριστήρα (150 σαρώσεις χρόνος συλλογής 1, 5 λεπτά)

5.2.8. Επεξεργασία δεδομένων από κάθε αναλυτική

μέθοδο

1. Τα αρχεία csv εισάγονται στο πρόγραμμα UmetricsSimca 11.5
2. Τα αρχεία υφίστανται την διαδικασία transpose και αποθηκεύονται με την μορφή αρχείου usr που είναι η ίδια με το όνομα αρχείου εισαγωγής
3. Τα δεδομένα υφίστανται τη διαδικασία autofit μέσω ανάλυσης κύριων συνιστωσών PCA αφού υποστούν κανονικοποίηση UV (unitvariance)
4. Τα δεδομένα οπτικοποιούνται με τη μορφή διαγραμμάτων
 - i. κυρίων συνιστωσών PCA
 - ii. DModX
 - iii. Hotelling T2
5. Η ελάχιστη τιμή R2 πρέπει να μην είναι λιγότερη από 0.7
6. Πραγματοποιείται οπτικός έλεγχος απομακρυσμένων τιμών από τις ομάδες – τυχόν ύπαρξη τους υποδεικνύει πιθανό πρόβλημα στην παραγωγική διαδικασία
Εάν ένα δείγμα απέχει

$$d > 2\sigma_{\mu}$$

στο διάγραμμα κυρίων συνιστωσών, τότε το δείγμα θεωρείται μειονεκτικό και η παραγωγική διαδικασία πρέπει να σταματήσει και να διεξαχθεί Έλεγχος Αντιμετώπισης Σφάλματος.

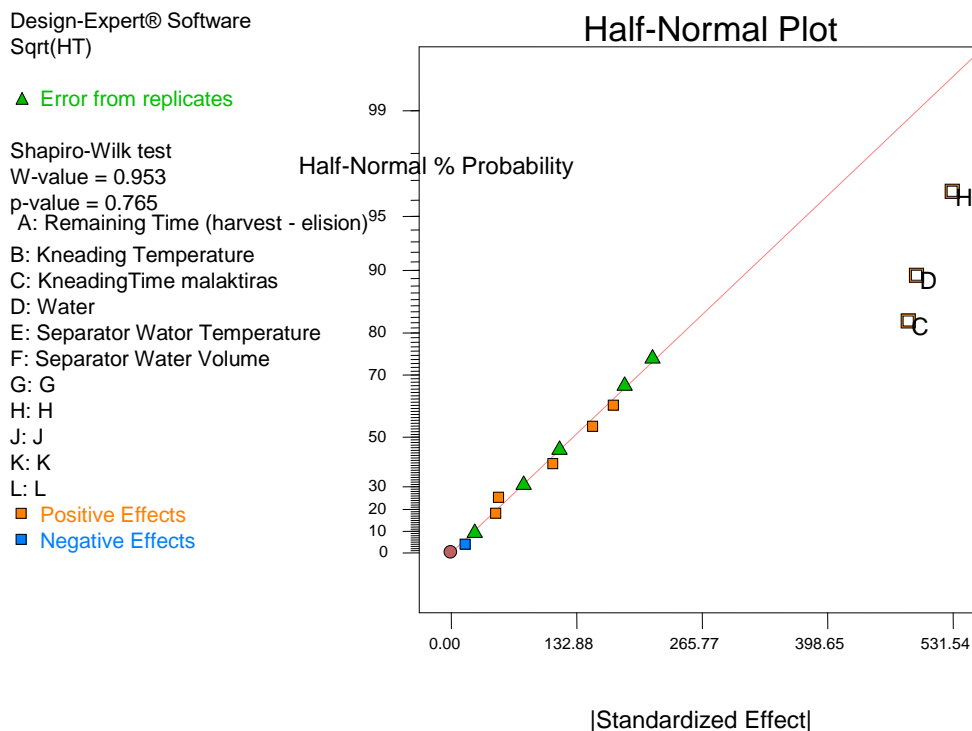
Σε όλες τις διαδικασίες οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν φασματοφωτομετρικής καθαρότητας

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1. Πειράματα σάρωσης

Παρατίθενται τα μαθηματικά μοντέλα των παραμέτρων από την επεξεργασία σχεδιασμού πειραμάτων σάρωσης (screeningdesign). Συνοδεύονται από ανάλυση ANOVA η οποία χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να εξετασθεί η αξιοπιστία του μοντέλου και να υπολογισθεί αν αυτό μπορεί να οφείλεται σε τυχαίους παράγοντες και δοκιμασίες ελέγχου οι οποίες πραγματοποιούνται προς απόδειξη της αξιοπιστίας του μοντέλου λόγω της ύπαρξης η μη, έκτροπων τιμών.

6.1.1. Υδροξυτυροσόλη



Εικόνα 10 : Διάγραμμα Halfnormalplot για την απόκριση της υδροξυτυροσόλης σε σχέση με τους παράγοντες του πειράματος.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα οι παράγοντες οι οποίοι προκαλούν μη τυχαία διαφοροποίηση στην απόκριση είναι ο χρόνος παραμονής του της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα και η υπαρξή νερού στο διαχωριστήρα. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται πως η ποσότητα της υδροξυτυροσόλης επηρεάζεται θετικά (αυξάνεται) όσο παραμένει η ελαιοζύμη στο μαλακτήρα. Ακόμη, η προσθήκη νερού στο διαχωριστήρα δίνει ελαιόλαδα με αυξημένη ποσότητα υδροξυτυροσόλης.

ΑνάλυσηANOVA

value	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value
Source					
Prob > F					
Model	1.340E+006	3	4.468E+005	8.58	0.0032
C-Kneading Time	5.645E+005	1	5.645E+005	10.84	0.0072
D-Water	5.851E+005	1	5.851E+005	11.23	0.0065
H-H6.781E+005	6.781E+005	1	6.781E+005	13.02	0.0041
Curvature	4.365E+005	2	2.183E+005	4.19	0.0444
Residual	5.730E+005	11	52091.99		
Lack of Fit	1.609E+005	6	26819.72	0.33	0.8979
Pure Error	4.121E+005	5	82418.71		
Cor Total	2.350E+006	16			

Το μοντέλο είναι στατιστικά σημαντικό καθώς υπάρχει πιθανότητα μόνο 0,32 % να έχει προκύψει από τύχη.

Οι παράμετροι C : χρόνος παραμονής της ελαιοζύμη στο μαλακτηρα και D: ύπαρξη νερού στο διαχωριστήρα είναι επίσης στατιστικά σημαντικοί.

Η τιμή "LackofFitF-value" στο 0.33 υποδηλώνει πως το μοντέλο είναι προσαρμόσιμο.

Std. Dev.	228.24	R-Squared	0.7005
Mean	1462.74	Adj R-Squared	0.6188
C.V. %	15.60	Pred R-Squared	0.4433
PRESS	1.308E+006	AdeqPrecision	7.562

Ο συντελεστής συσχέτισης στην τιμή 0,7 δείχνει πως το μοντέλο αναπαριστά καλά στα δεδομένα.

Η τιμή "Adeq Precision" στο 7,562 δείχνει πως δεν υπάρχει σημαντικός «θόρυβος» στο μοντέλο.

Coefficient Factor	Estimate	Standard df	95% CI Error	95% CI	
				Low	High
Intercept	1487.82	1	73.66	1325.69	1649.95
C-Kneading Time	242.50	1	73.66	80.37	404.63
D-Water	246.88	1	73.66	84.74	409.01
H-H265.77	1	73.66	103.64	427.90	1.04
Ctr Pt D[1]	170.89	1	154.52	-169.20	510.98
Ctr Pt D[2]	-449.37	1	167.98	-819.09	-79.66

Ακολουθούν οι εξισώσεις που περιγράφουν το μοντέλο για την Υδροξυτυροσόλη

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned} &\text{Sqrt(HT)} \\ &+1487.82 \\ &+242.50 \quad * \text{ C} \\ &+246.88 \quad * \text{ D} \\ &+265.77 \quad * \text{ H} \end{aligned} =$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned} &\text{Water} \quad \text{yes} \\ &\text{Sqrt(HT)} \\ &+270.94359 \\ &+12.12501 \quad * \text{ Kneading Time} \\ &+265.76796 \quad * \text{ H} \end{aligned} =$$

$$\begin{aligned} &\text{Water} \quad \text{no} \\ &\text{Sqrt(HT)} \\ &+764.69587 \\ &+12.12501 \quad * \text{ Kneading Time} \\ &+265.76796 \quad * \text{ H} \end{aligned} =$$

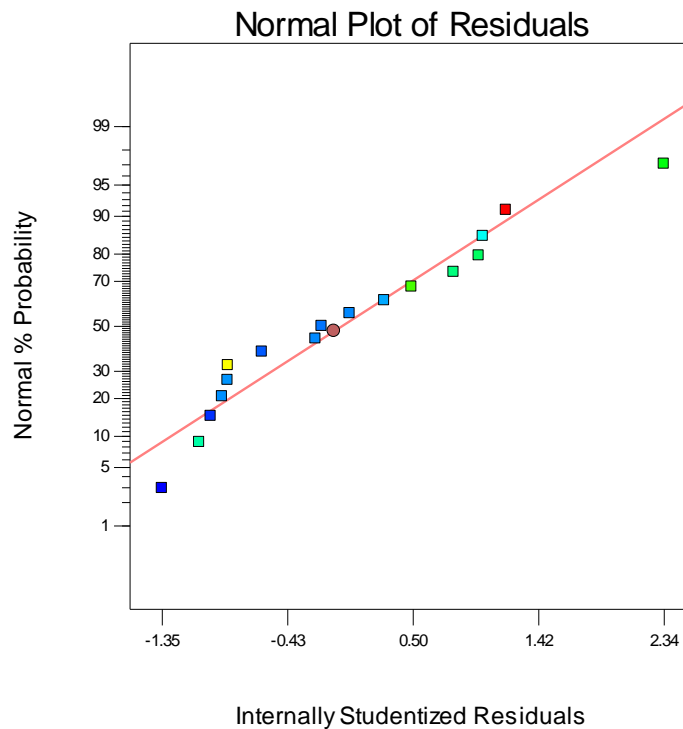
Διαγνωστικές δοκιμασίες

Design-Expert® Software
Sqrt(HT)

Color points by value of
Sqrt(HT):

2448.76

1033.61



Εικόνα 11 : Διάγραμμα NormalPlotofResiduals για την υδροξυτυροσώλη.

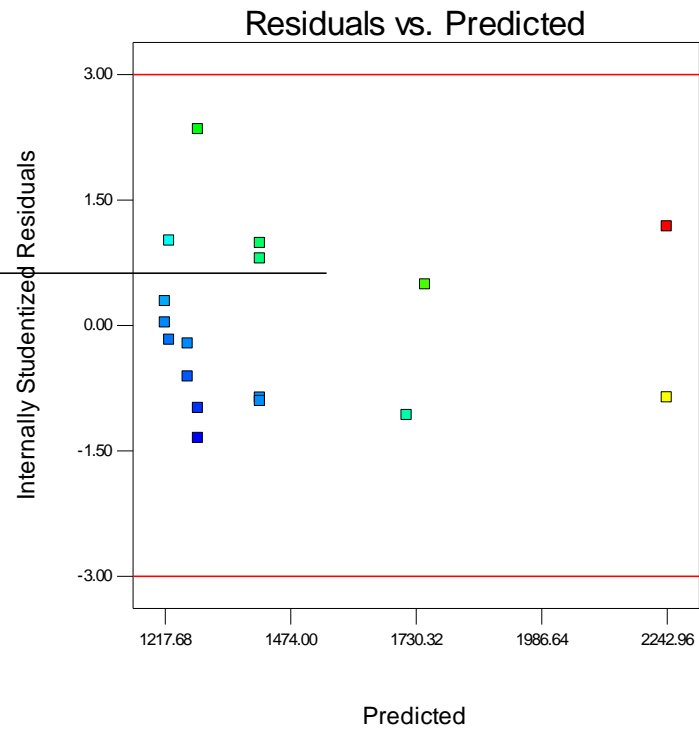
Στο διάγραμμα απεικονίζονται τα υπολείμματα (Residuals), δηλαδή η διαφορά του πραγματικού από το θεωρητικό η οποία όπως φαίνεται είναι γραμμική και δεν υπάρχει κάποια τιμή που να παρουσιάζει σημαντική εκτροπή.

Design-Expert® Software
Sqrt(HT)

Color points by value of
Sqrt(HT):

2448.76

1033.61



Εικόνα 12 : Διάγραμμα ResidualsvsPredeicted για την υδρόξυτυροσόλη.

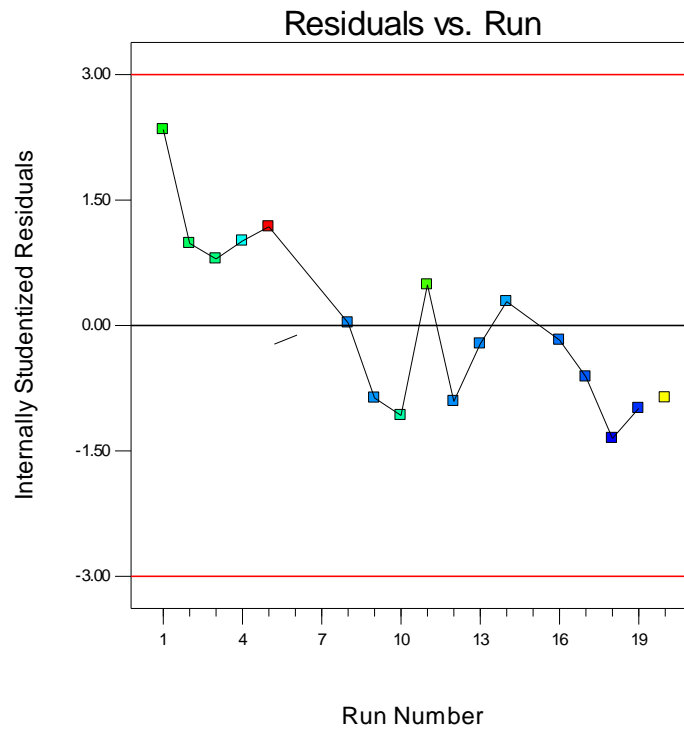
Από αυτό το διάγραμμα πληροφορούμαστε πως τα υπολείμματα ακολουθούν κανονική κατανομή και οι τιμές τους βρίσκονται εντός των ορίων.

Design-Expert® Software
Sqrt(HT)

Color points by value of
Sqrt(HT):

2448.76

1033.61



Εικόνα 13 : Διάγραμμα ResidualsvsRuns για την υδρόξυτυροσώλη.

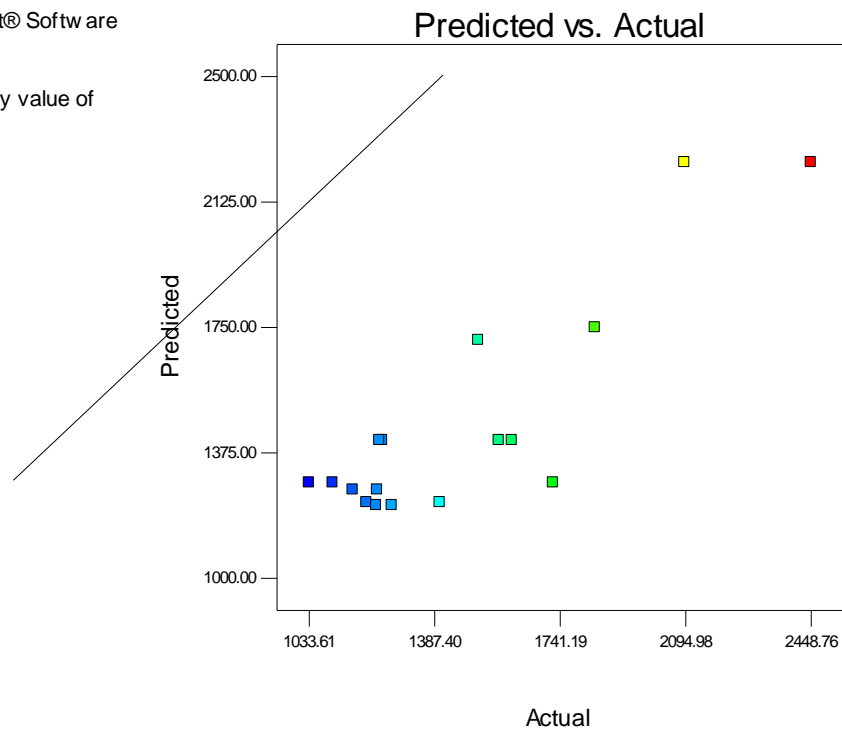
Είναι σημαντικό η σειρά εκτέλεσης των runs να μην επηρεάζει την έκβαση των αποτελεσμάτων και προς απόδειξη αυτού χρησιμοποιούμε το διάγραμμα ResidualsvsRun. Όπως φαίνεται λοιπόν από αυτό δεν υπάρχει κάποια τέτοια επιρροή.

Design-Expert® Software
Sqrt(HT)

Color points by value of
Sqrt(HT):

2448.76

1033.61



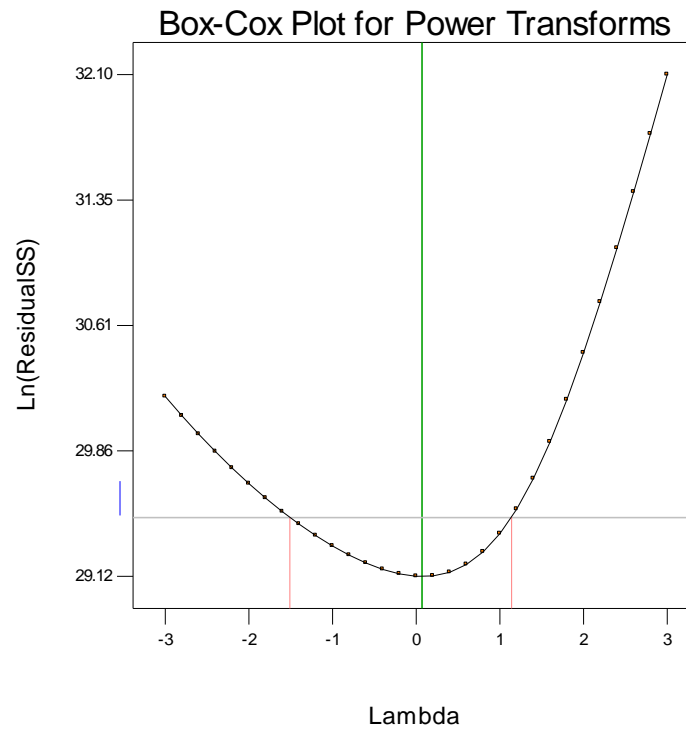
Εικόνα 14: Διάγραμμα PredictedvsActual για την υδρόξυτυροσολη.

Βάση του διαγράμματος φαίνεται πως οι πραγματικές τιμές δεν απέχουν σημαντικά από τις τιμές που προβλέπει το μοντέλο.

Design-Expert® Software
Sqrt(HT)

Lambda
Current = 0.5
Best = 0.07
Low C.I. = -1.51
High C.I. = 1.14

Recommend transform:
None
(Lambda = 1)



Εικόνα 15 : Διάγραμμα Box-Cox Plot for Power Transforms για την υδρόξυτυροσολη.

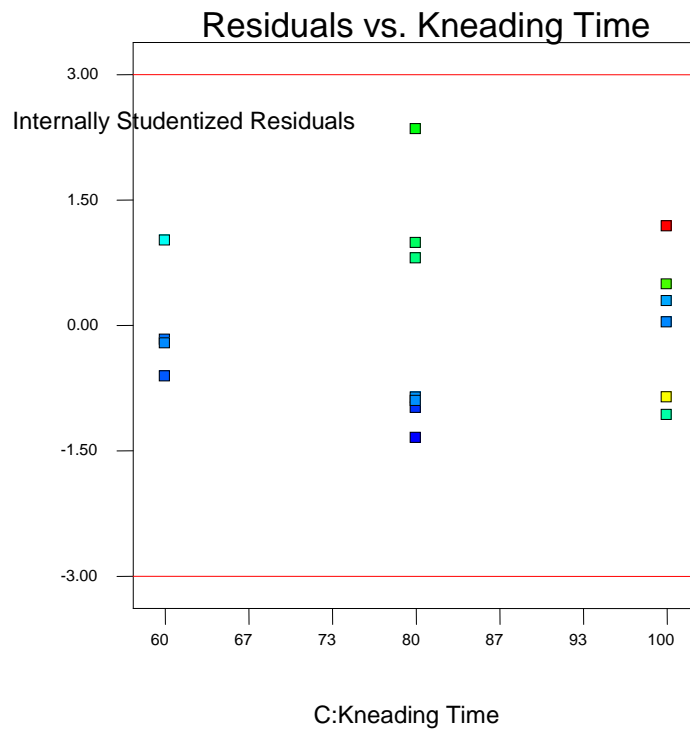
Αυτή η δοκιμασία ελέγχου όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα επαληθεύει πως ο μετασχηματισμός που πραγματοποιήθηκε ήταν σωστός.

Design-Expert® Software
Sqrt(HT)

Color points by value of
Sqrt(HT):

2448.76

1033.61



Εικόνα 16 : Διάγραμμα ResidualsvsKneading Time για την υδρόξυτυροσολη.

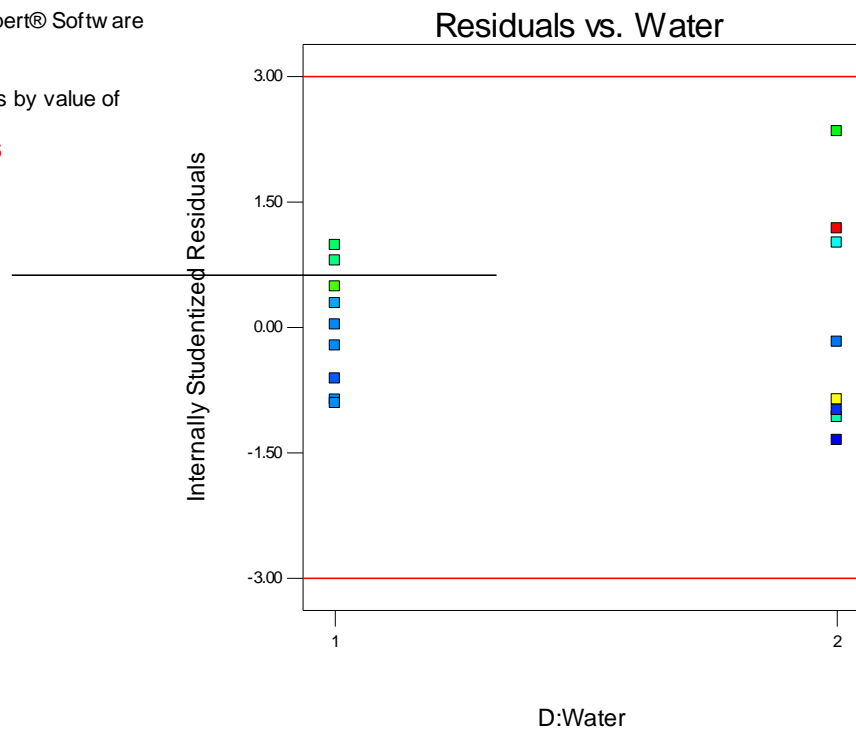
Βλέπουμε από το διάγραμμα πως δεν υπάρχουν έκτροπες τιμές για τα επίπεδα των τιμών της παραμέτρου «Χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα»

Design-Expert® Software
Sqrt(HT)

Color points by value of
Sqrt(HT):

2448.76

1033.61



Εικόνα 17 : Διάγραμμα ResidualsvsWater για την υδρόξυτυροσολη.

Βλέπουμε από το διάγραμμα πως δεν υπάρχουν έκτροπες τιμές για τα επίπεδα των τιμών της παραμέτρου «Υπαρξη νερού στο διαχωριστήρα».

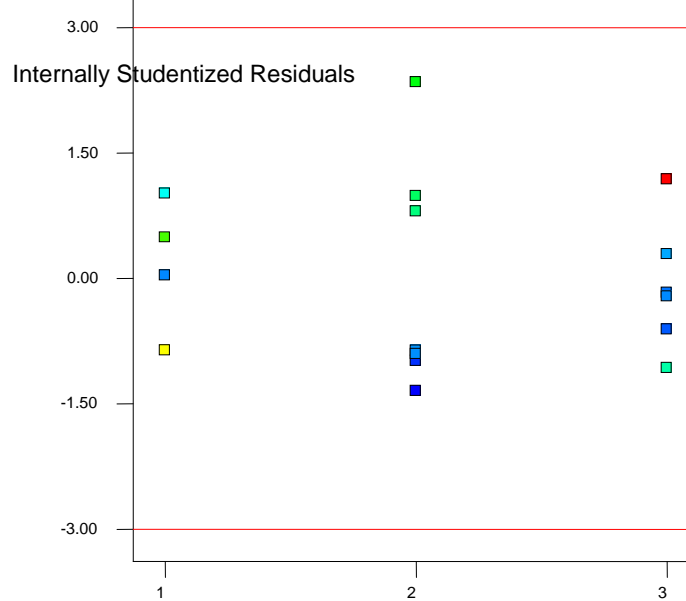
Design-Expert® Software
Sqrt(HT)

Color points by value of
Sqrt(HT):

2448.76

1033.61

Residuals vs. Remaining time (harvest – elision)



A : Remaining time (harvest – elision)

Εικόνα 18 : Διάγραμμα Residuals vs «Χρόνος παραμονής του καρπού από την συγκομιδή έως την έκθλιψη» για την υδρόξυτυροσολη.

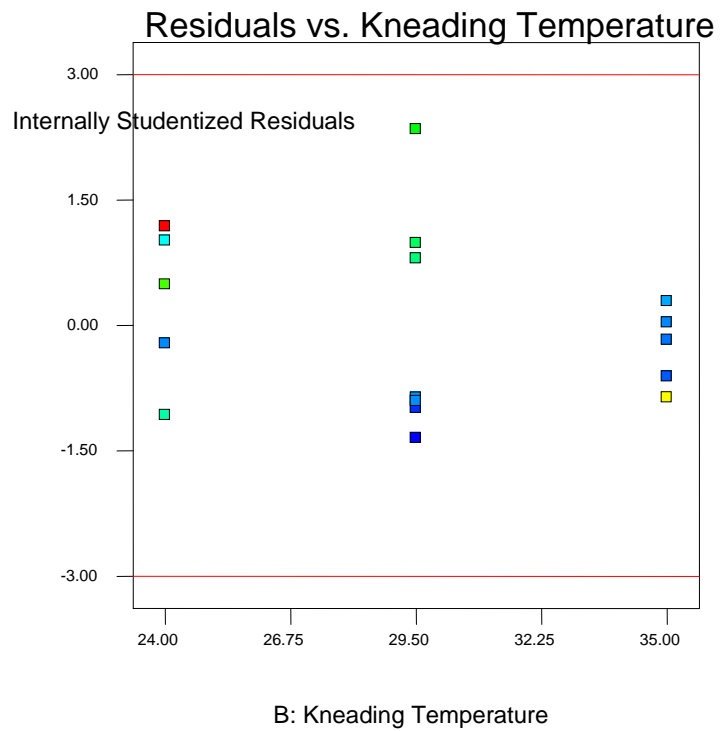
Βλέπουμε από το διάγραμμα πως δεν υπάρχουν έκτροπες τιμές για τα επίπεδα των τιμών της παραμέτρου «Χρόνος παραμονής του καρπού από την συγκομιδή έως την έκθλιψη».

Design-Expert® Software
Sqrt(HT)

Color points by value of
Sqrt(HT):

2448.76

1033.61



Εικόνα 19 : Διάγραμμα Residuals vs «Θερμοκρασία στο Μαλακτήρα» για την υδρόξυτυροσση.

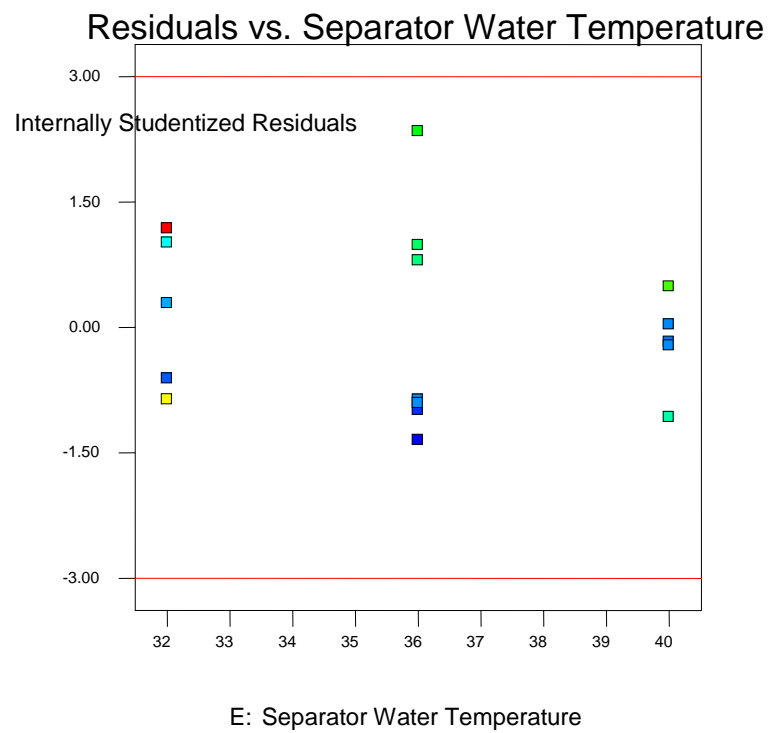
Βλέπουμε από το διάγραμμα πως δεν υπάρχουν έκτροπες τιμές για τα επίπεδα των τιμών της παραμέτρου «Θερμοκρασία στο Μαλακτήρα».

Design-Expert® Software
Sqrt(HT)

Color points by value of
Sqrt(HT):

2448.76

1033.61



Εικόνα 20 : Διάγραμμα Residuals vs «Θερμοκρασία νερού στο διαχωριστήρα» για την υδρόξυτυροσολη.

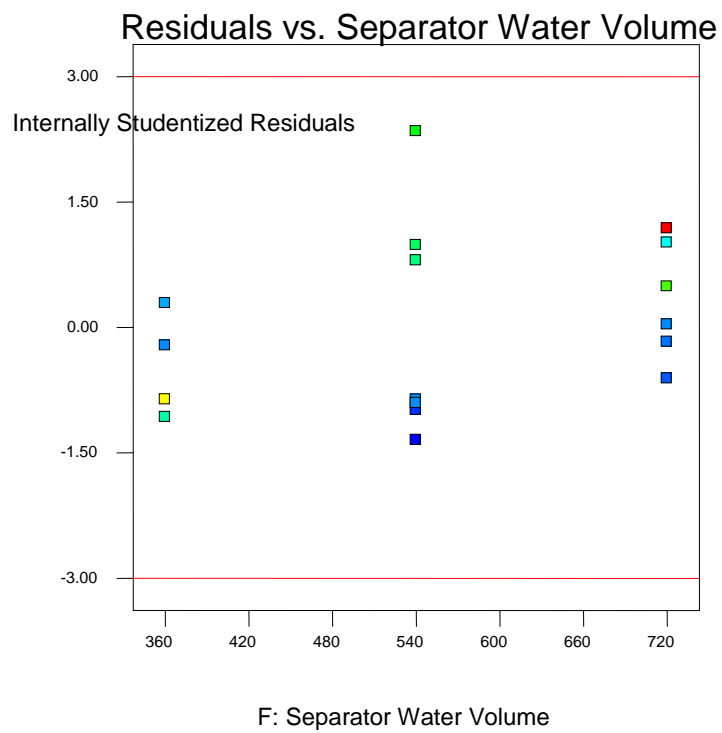
Βλέπουμε από το διάγραμμα πως δεν υπάρχουν έκτροπες τιμές για τα επίπεδα των τιμών της παραμέτρου «Θερμοκρασία νερού στο διαχωριστήρα».

Design-Expert® Software
Sqrt(HT)

Color points by value of
Sqrt(HT):

2448.76

1033.61



Εικόνα 21 : Διάγραμμα Residuals vs «Όγκος νερού στο διαχωριστήρα» για την υδρόξυτυροσολή.

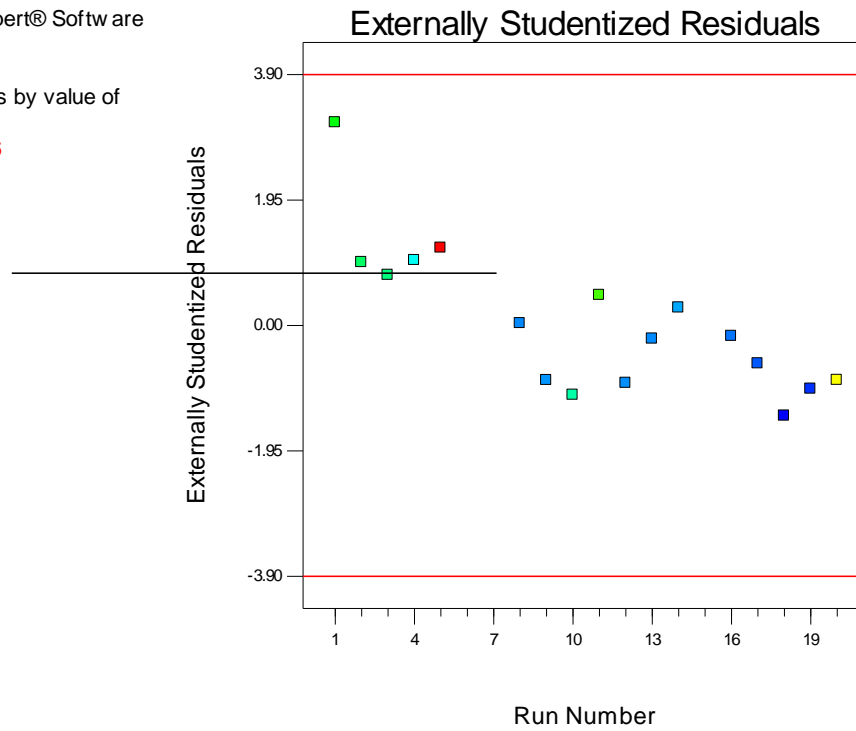
Βλέπουμε από το διάγραμμα πως δεν υπάρχουν έκτροπες τιμές για τα επίπεδα των τιμών της παραμέτρου «Όγκος νερού στο διαχωριστήρα».

Design-Expert® Software
Sqrt(HT)

Color points by value of
Sqrt(HT):

2448.76

1033.61



Εικόνα 22 : Διάγραμμα Externally Studentized Residuals για την υδρόξυτυροσώλη.

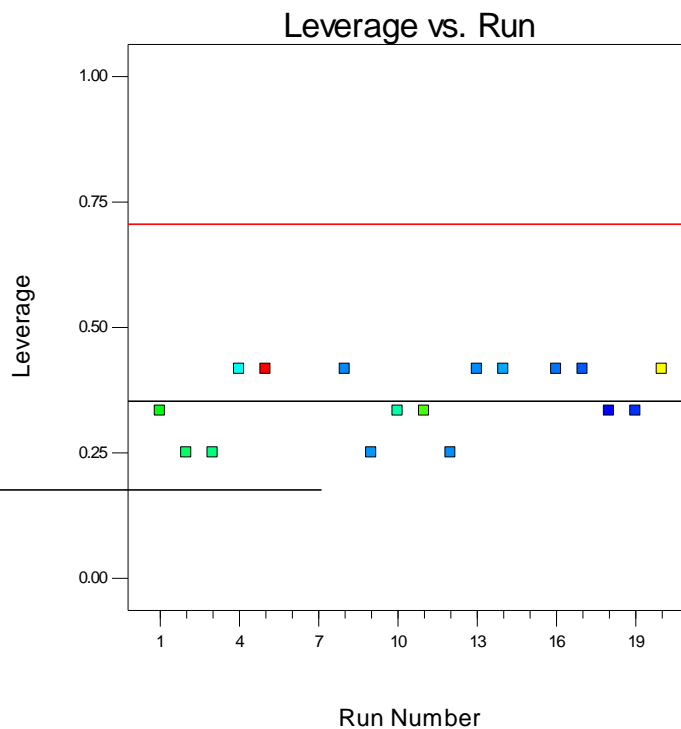
Αποδεικνύεται όπως περιγράφεται στο σχήμα πως τα υπολείμματα είναι κανονικά κατανομημένα

Design-Expert® Software
Sqrt(HT)

Color points by value of
Sqrt(HT):

2448.76

1033.61



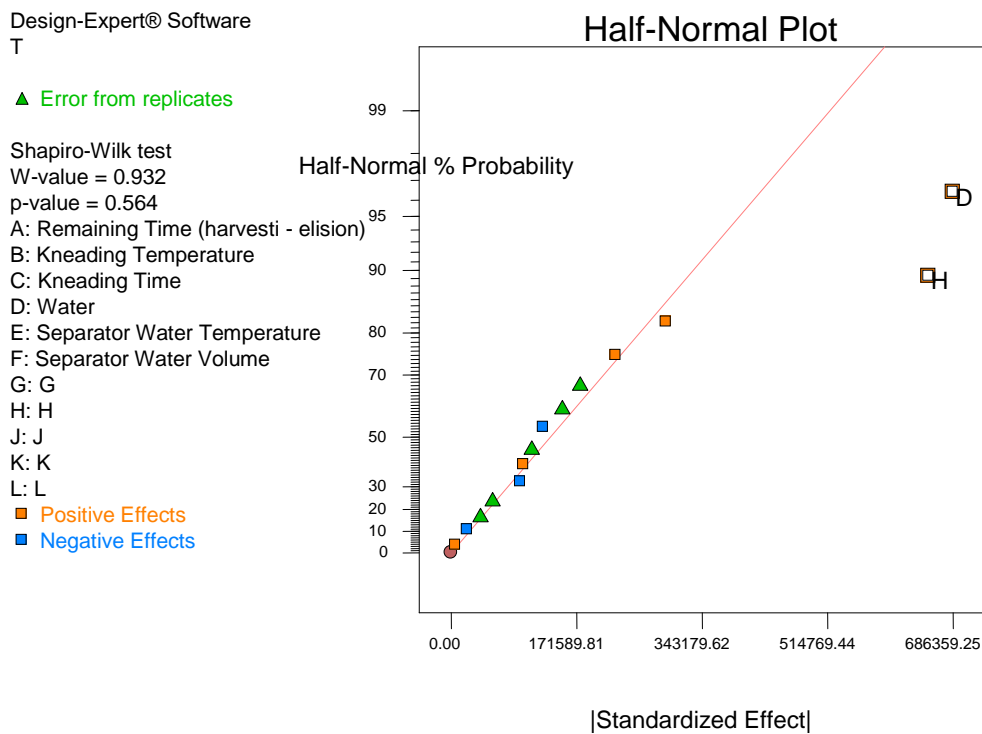
Εικόνα 23 : Διάγραμμα LeveragevsRuns για την υδροξυτυροσόλη.

Η παραπάνω δοκιμασία ελέγχου φανερώνει αν κάποιος από τους παράγοντες παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του μοντέλου, κάτι που όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα δεν ισχύει.

Με βάση τις παραπάνω διαγνωστικές δοκιμασίες αποδεικνύεται πως τα αποτελέσματα μπορούν να θεωρηθούν έγκυρα καθώς δεν παρουσιάζουν έκτροπες τιμές.

Για τις υπόλοιπες μεταβλητές παρουσιάζεται μόνο το διάγραμμα των παραμέτρων που επηρεάζουν την απόκριση. Οι αναλύσεις ANOVA αλλά και όλα τα διαγράμματα των διαγνωστικών δοκιμασιών έχουν μελετηθεί και πιστοποιούν την εγκυρότητα και τη σημαντικότητα του μοντέλου. Επειδή δεν παρουσιάζουν ουσιαστικά σημαντική διαφορά αναφορικά με αυτά της υδροξυτυροσόλης και λόγω του τεράστιου όγκου τους τα διαγράμματα και οι αναλύσεις αυτές παραθέτονται στο παράρτημα σε ηλεκτρονικό μέσο αποθήκευσης (CD)

6.1.2. Τυροσόλη



Εικόνα 24 :Διάγραμμα Halfnormalplot για την απόκριση της τυροσόλης σε σχέση με τους παράγοντες του πειράματος.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα οι παράγοντες οι οποίοι προκαλούν μη τυχαία διαφοροποίηση στην απόκριση είναι μόνο η ύπαρξη νερού στο διαχωριστήρα. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται πως η ποσότητα της τυροσόλης επηρεάζεται θετικά όταν προστίθεται νερό στο διαχωριστήρα.

6.1.3. Ολεασίνη

Design-Expert® Software
Oleacin

▲ Error from replicates

Shapiro-Wilk test

W-value = 0.952

p-value = 0.727

A: Remaining Time (harvest- elision)

B: Kneading Temperature

C: Kneading Time

D: Water

E: Separator Water Temperature

F: Separator Water Volume

G: G

H: H

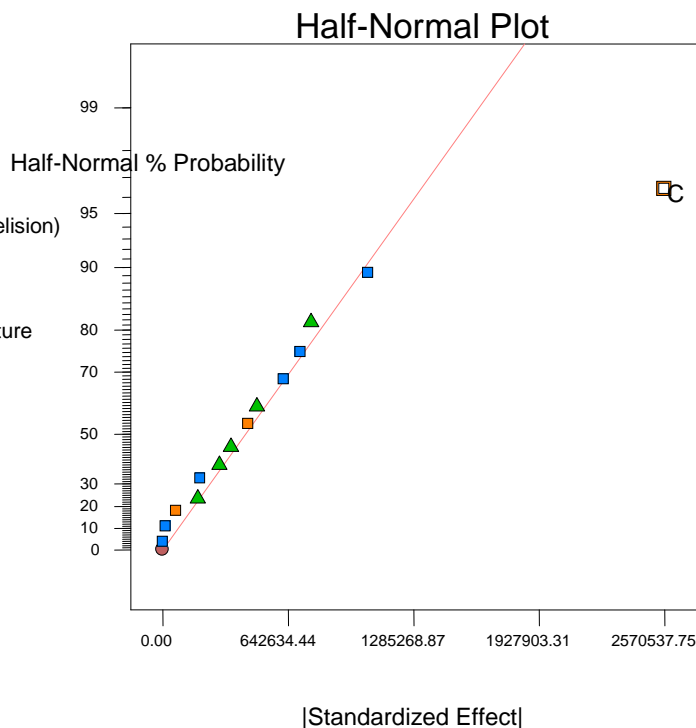
J: J

K: K

L: L

■ Positive Effects

■ Negative Effects



Εικόνα 25 : Διάγραμμα HalfNormalPlot για την απόκριση της ολεασίνης σε σχέση με τις παραμέτρους του πειράματος.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα ο παράγοντας ο οποίος προκαλεί μη τυχαία διαφοροποίηση στην απόκριση είναι ο χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται πως η ποσότητα της ολεασίνης επηρεάζεται θετικά (αυξάνεται) όσο παραμένει η ελαιοζύμη στο μαλακτήρα.

6.1.4. Ολεοκανθάλη

Design-Expert® Software
1.0/(Oleocanthal)

▲ Error from replicates

Shapiro-Wilk test

W-value = 0.949

p-value = 0.696

A: Remaining Time (harvest- elision)

B: Kneading Temperature

C: Kneading Time

D: Water

E: Separator WaterTemperature

F: Separator Water Volume

G: G

H: H

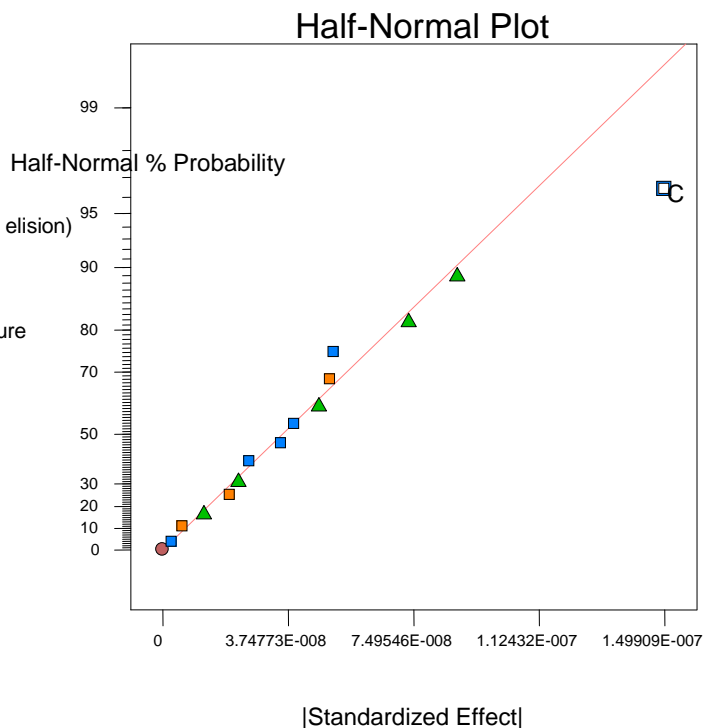
J: J

K: K

L: L

■ Positive Effects

■ Negative Effects



Εικόνα 26: Διάγραμμα Half-NormalPlot για την απόκριση της ολεοκανθάλης σε σχέση με τις παραμέτρους του πειράματος.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα ο παράγοντας ο οποίος προκαλεί μη τυχαία διαφοροποίηση στην απόκριση είναι μόνο ο χρόνος παραμονής του της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται πως η ποσότητα της ολεοκανθάλης επηρεάζεται αρνητικά (μειώνεται) όσο παραμένει η ελαιοζύμη στο μαλακτήρα.

6.1.5. Οξύτητα

Design-Expert® Software
ACIDITY (%)

▲ Error from replicates

Shapiro-Wilk test

W-value = 0.940

p-value = 0.519

A: Remaining Time (harvest - elision)

B: Kneading Temperature

C: Kneading Time

D: Water

E: Separator Water Temperature

F: Separator Water Volume

G: G

H: H

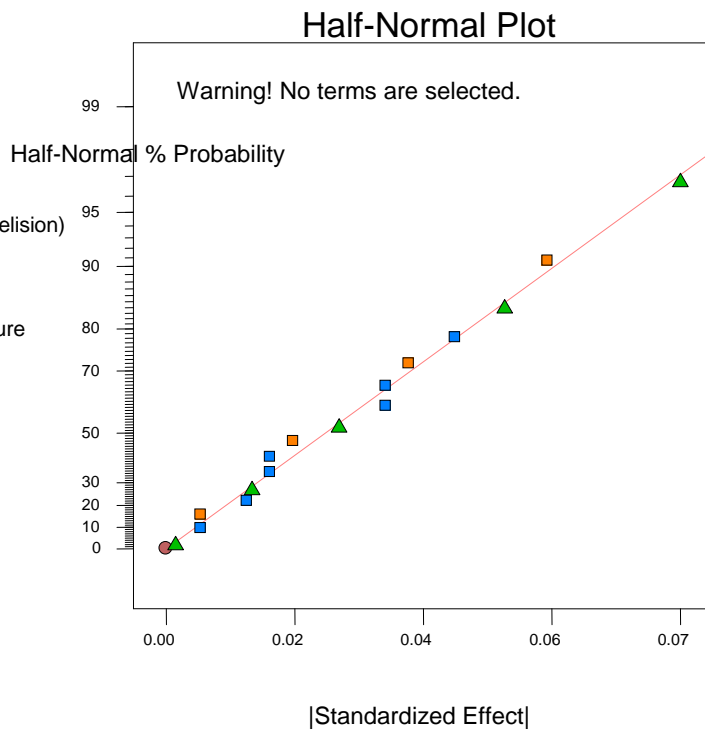
J: J

K: K

L: L

■ Positive Effects

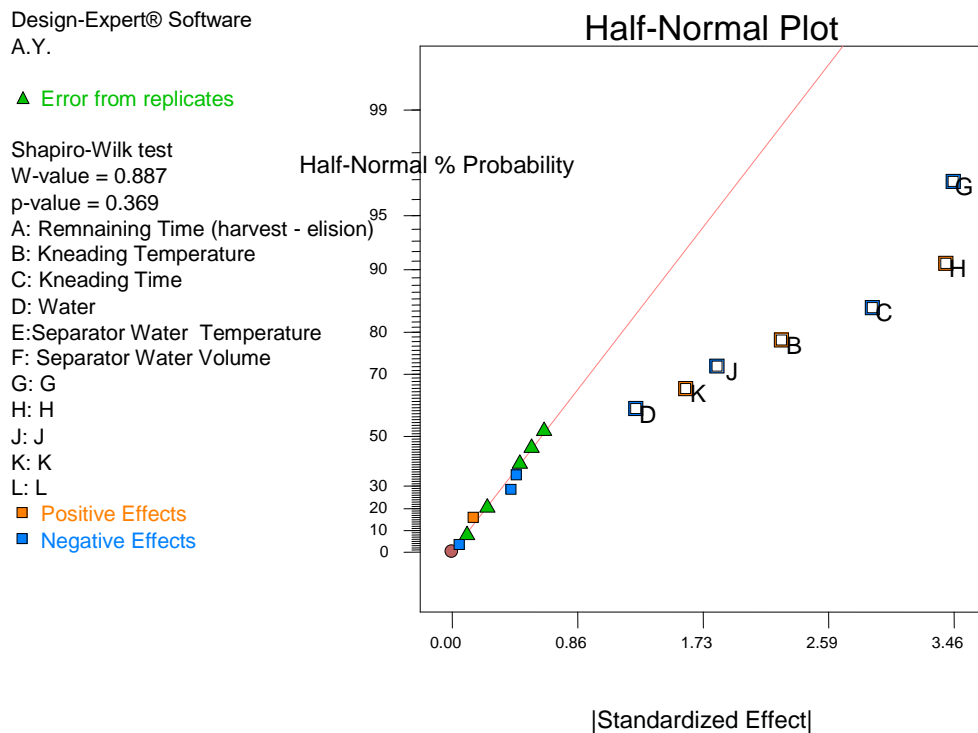
■ Negative Effects



Εικόνα 27: Διάγραμμα Half-NormalPlot για την απόκριση της οξύτητας σε σχέση με τις παραμέτρους του πειράματος.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα δεν υπάρχει κάποιος παράγοντας που να επηρεάζει μη τυχαία την απόκριση που στην προκειμένη περίπτωση είναι η οξύτητα.

6.1.6. Αριθμός Υπεροξειδίων (Α.Υ.)



Εικόνα 28: Διάγραμμα Half-NormalPlot για την απόκριση του αριθμού υπεροξειδίων σε σχέση με τις παραμέτρους του πειράματος.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα οι παράγοντες οι οποίοι προκαλούν μη τυχαία διαφοροποίηση στην απόκριση είναι ο χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα, η θερμοκρασία στο μαλακτήρα και η ύπαρξη νερού στοδιαχωριστήρα. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται πως ο αριθμός υπεροξειδίων επηρεάζεται αρνητικά (μειώνεται) όσο παραμένει η ελαιοζύμη στο μαλακτήρα αλλά και σε ελαιόλαδα κατά την παραγωγή των οποίων έχει προστεθεί νερό στο διαχωριστήρα. Αντίθετα φαίνεται μια θετική επίδραση στην απόκριση αυξανόμενης της θερμοκρασίας στο μαλακτήρα (αύξηση Α.Υ.) .

6.1.7. K_{232}

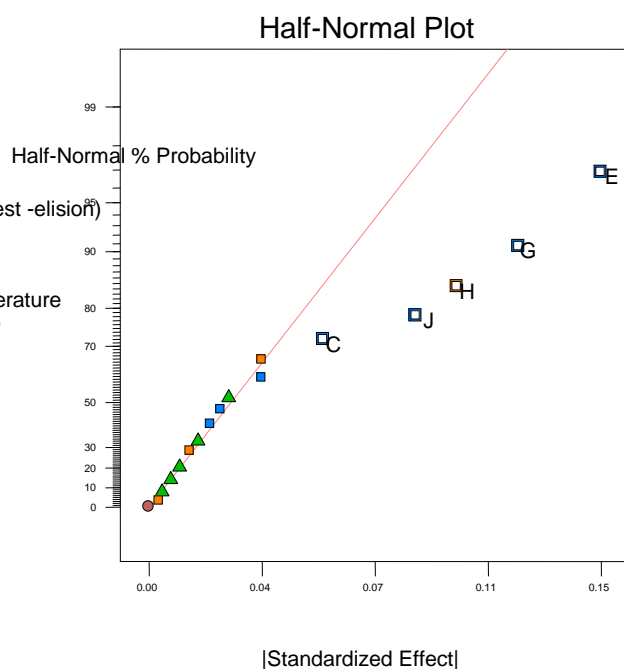
Design-Expert® Software
K232

▲ Error from replicates

Shapiro-Wilk test
W-value = 0.956
p-value = 0.788

A: Remaining Time (harvest -elision)
B: Kneading Temperature
C: Kneading Time
D: Water
E: Separator Water Temperature
F: Separator Water volume
G: G
H: H
J: J
K: K
L: L

■ Positive Effects
■ Negative Effects



Εικόνα 29: Διάγραμμα Half-NormalPlot για την απόκριση της σταθεράς K_{232} σε σχέση με τις παραμέτρους του πειράματος.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα οι παράγοντες οι οποίοι προκαλούν μη τυχαία διαφοροποίηση στην απόκριση είναι ο χρόνος παραμονής του της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα και η θερμοκρασία του νερού στο διαχωριστήρα. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται πως η σταθερά K_{232} επηρεάζεται θετικά (αυξάνεται) όσο παραμένει η ελαιοζύμη στο μαλακτήρα. Ακόμη, η αύξηση της θερμοκρασίας του νερού στο διαχωριστήρα δίνει ελαιόλαδα με αυξημένη σταθερά K_{232} .

6.1.8. K_{270}

Design-Expert® Software
1.0/Sqrt(K_{270})

▲ Error from replicates

Shapiro-Wilk test

W-value = 0.928

p-value = 0.395

A: Remaining Time (harvest- elision)

B: Kneading Temperature

C: Kneading Time

D: Water

E: Separator Water Temperature

F: Separator Water Volume

G: G

H: H

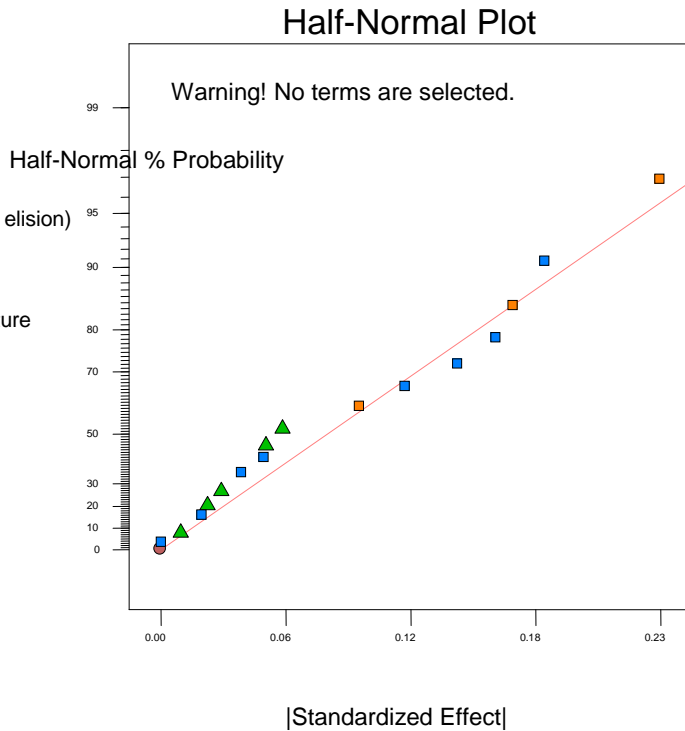
J: J

K: K

L: L

■ Positive Effects

■ Negative Effects



Εικόνα 30: Διάγραμμα Half-NormalPlot για την απόκριση της σταθεράς K_{270} σε σχέση με τις παραμέτρους του πειράματος.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα η σταθερά K_{270} δε φαίνεται να επηρεάζεται από κανέναν από τους παράγοντες.

6.1.9.ΔΚ

Design-Expert® Software
DK

▲ Error from replicates

Shapiro-Wilk test

W-value = 0.891

p-value = 0.143

A: Remaining Time (harvest - elision)

B: Kneading Temperature

C: Kneading Time

D: Water

E: Separator Water Temperature

F: Separator Water Volume

G: G

H: H

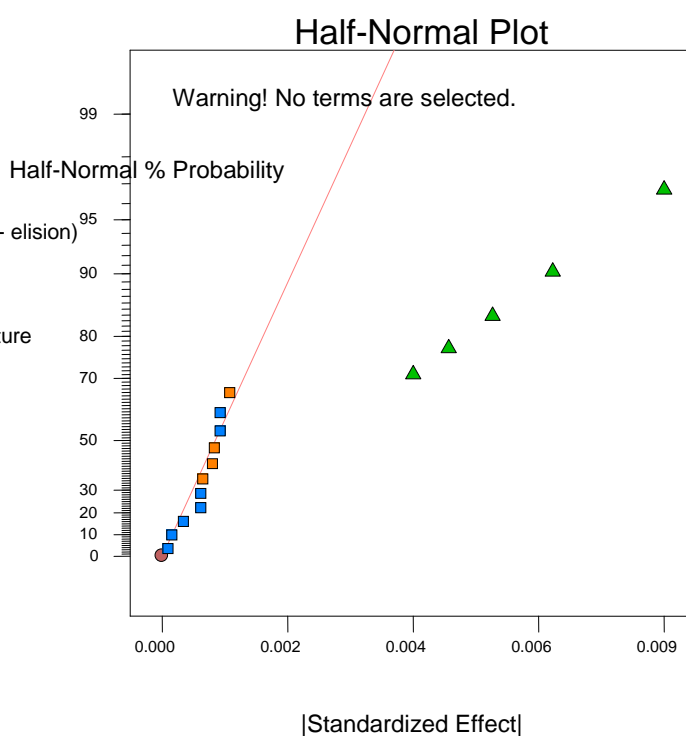
J: J

K: K

L: L

■ Positive Effects

■ Negative Effects



Εικόνα 31: Διάγραμμα Half-NormalPlot για την απόκριση του ΔΚ σε σχέση με τις παραμέτρους του πειράματος.

Η ανάλυση ANOVA αποδεικνύει ότι το μοντέλο δεν είναι στατιστικά σημαντικό καθώς η πιθανότητα να συμβαίνει κατά τύχη είναι μεγαλύτερο του 5% ($p > 0.05$).

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων φαίνεται ότι καμία από τις εξεταζόμενες παραμέτρους δεν έχει επίπτωση στην ΔΚ.

6.1.10. Ολικές φαινόλες

Design-Expert® Software
Log10(Total Phenols)

▲ Error from replicates

Shapiro-Wilk test

W-value = 0.879

p-value = 0.154

A: Remaining Time (harvest - elision)

B: Kneading Temperature

C: Kneading Time

D: Water

E: Separator Water Temperature

F: Separator Water Volume

G: G

H: H

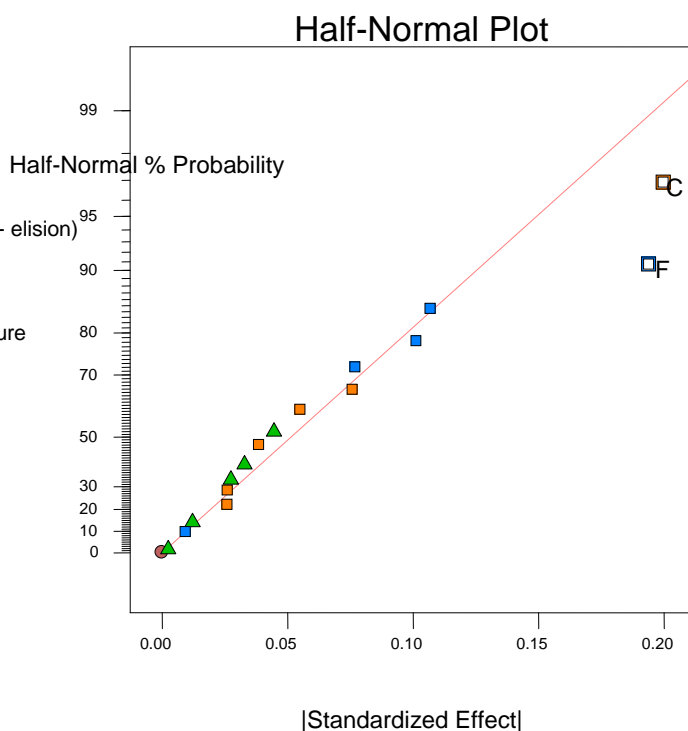
J: J

K: K

L: L

■ Positive Effects

■ Negative Effects



Εικόνα 32: Διάγραμμα Half-NormalPlot για την απόκριση των ολικών φαινολών σε σχέση με τις παραμέτρους του πειράματος.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα οι παράγοντες οι οποίοι προκαλούν μη τυχαία διαφοροποίηση στην απόκριση είναι ο χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα και ο όγκος νερού στο διαχωριστήρα. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται πως η ποσότητα των ολικών φαινολών επηρεάζεται θετικά (αυξάνεται) όσο παραμένει η ελαιοζύμη στο μαλακτήρα ενώ ο όγκος νερού στο διαχωριστήρα δίνει ελαιόλαδα με μειωμένη ποσότητα ολικών φαινολών.

6.1.11. Φρουτώδες

Design-Expert® Software
Fruity

▲ Error from replicates

Shapiro-Wilk test

W-value = 0.902

p-value = 0.386

A: Remaining Time (harvest - elision)

B: Kneading Temperature

C: Kneading Time

D: Water

E: Separator Water Temperature

F: Separator Water Volume

G: G

H: H

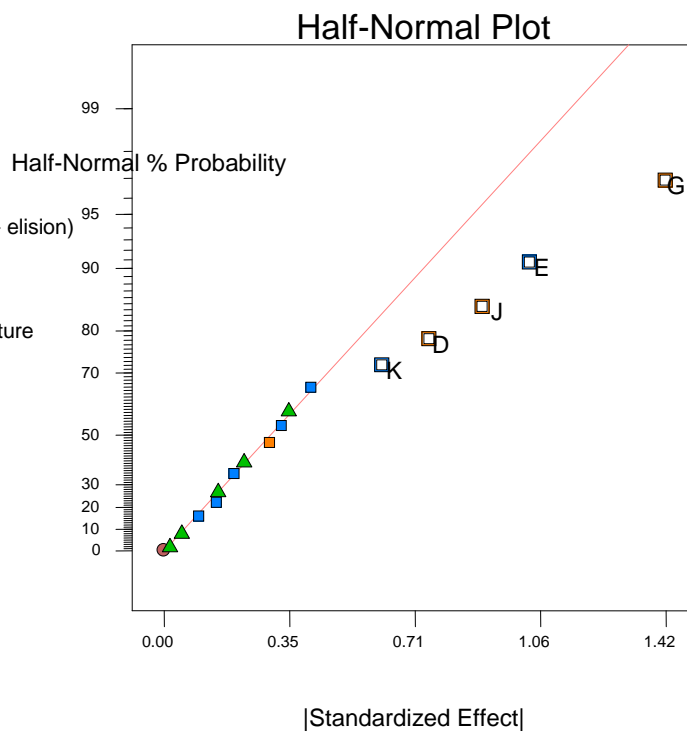
J: J

K: K

L: L

■ Positive Effects

■ Negative Effects



Εικόνα 33 : Διάγραμμα Half-Normal Plot για την απόκριση της φρουτώδους γεύσης σε σχέση με τις παραμέτρους του πειράματος.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα οι παράγοντες οι οποίοι προκαλούν μη τυχαία διαφοροποίηση στην απόκριση είναι η ύπαρξη νερού στο διαχωριστήρα και η θερμοκρασία του νερού στο διαχωριστήρα. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται πως η φρουτώδης γεύση επηρεάζεται θετικά (αυξάνεται) όταν υπάρχει νερό στο διαχωριστήρα ενώ επηρεάζεται αρνητικά όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του νερού στο διαχωριστήρα.

6.1.12. Πικρό

Design-Expert® Software
Logit(Bitter)

▲ Error from replicates

Shapiro-Wilk test

W-value = 0.943

p-value = 0.637

A: Remaining Time (harvest- elision)

B: Kneading Temperature

C: Kneading Time

D: Water

E: Separator WaterTemperature

F: Separator Water Volume

G: G

H: H

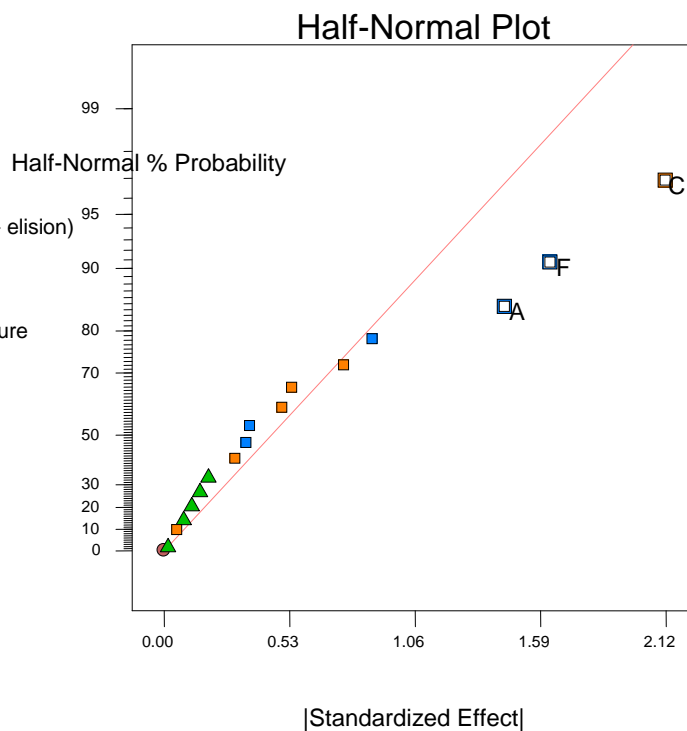
J: J

K: K

L: L

■ Positive Effects

■ Negative Effects



Εικόνα 34: Διάγραμμα Half-Normal Plot για την απόκριση της πικρής γεύσης σε σχέση με τις παραμέτρους του πειράματος.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα οι παράγοντες οι οποίοι προκαλούν μη τυχαία διαφοροποίηση στην απόκριση είναι ο χρόνος παραμονής του καρπού ο χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στον μαλακτήρα καθώς και ο όγκος του νερού στο διαχωριστήρα. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται πως η πικρή γεύση επηρεάζεται θετικά (αυξάνεται) όσο παραμένει η ελαιοζύμη στο μαλακτήρα ενώ αντίθετα επηρεάζεται αρνητικά όσο παραμένει ο καρπός μετά τη συγκομιδή και πριν την έκθλιψη αλλά και όσο αυξάνεται ο όγκος του νερού στο διαχωριστήρα.

6.1.13. Πικάντικο

Design-Expert® Software
Ln(Pungent)

▲ Error from replicates

Shapiro-Wilk test

W-value = 0.925

p-value = 0.432

A: Remaining Time (harvest - elision)

B: Kneading Temperature

C: KneadingTime

D: Water

E: Separator Water Temperature

F: Separator Water Volume

G: G

H: H

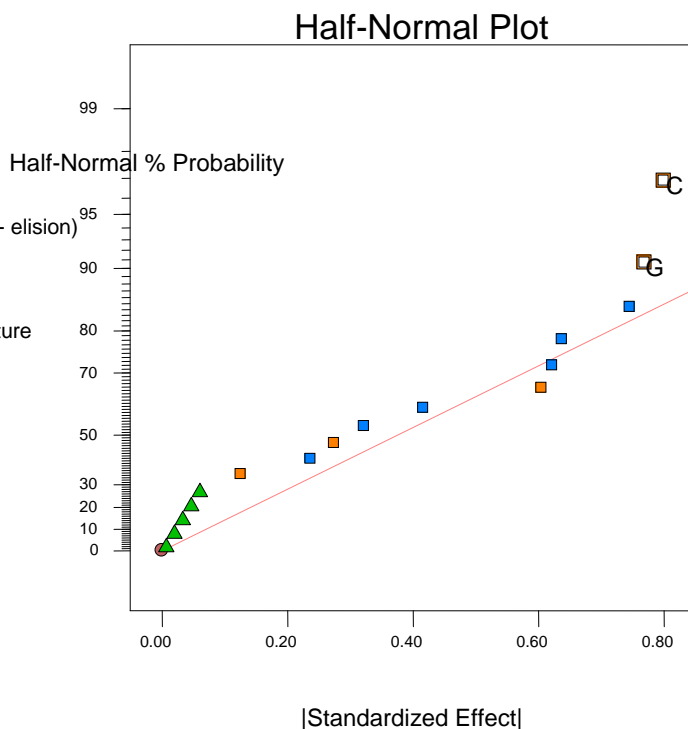
J: J

K: K

L: L

■ Positive Effects

■ Negative Effects



Εικόνα 35: Διάγραμμα Half-Normal Plot για την απόκριση της πικάντικης γεύσης σε σχέση με τις παραμέτρους του πειράματος.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα οι παράγοντες οι οποίοι προκαλούν μη τυχαία διαφοροποίηση στην απόκριση είναι ο χρόνος παραμονής του της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται πως η πικάντικη γεύση επηρεάζεται θετικά (αυξάνεται) όσο παραμένει η ελαιοζύμη στο μαλακτήρα.

Το γεγονός πως σε ορισμένες περιπτώσεις τα δεδομένα δεν είναι απόλυτα προσαρμοσμένα δεν αποτελεί πρόβλημα του μοντέλου αλλά έρχεται ως λογικό επακόλουθο της πολυπλοκότητας της διαδικασίας. Ο ελαιοκαρπός ως βιολογικό σύστημα και συνεπώς η επεξεργασία του και τα παραγώμενα προϊόντα δεν είναι εύκολο να προβλεφθούν με απόλυτη ακρίβεια.

6.2. Μαθηματικά μοντέλα και παράμετροι από την επεξεργασία

σχεδιασμού πειραμάτων επιφάνειας απόκρισης και οι βελτιστοποιημένες τιμές

για κάθε επιθυμητό προϊόν

Τα επιμέρους μοντέλα αναλύθηκαν για κάθε μεταβλητή. Παραθέτονται στη συνέχεια τα αποτελέσματα των αναλύσεων για την κάθε μεταβλητή.

6.2.1. Υδροξυτυροσώλη

ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ

Επελέγη αρχικά το τετραγωνικό μοντέλο με την προσθήκη συντελεστών αλληλεπίδρασης δεύτερης τάξης.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Quadratic vs 2FI	1.273E+013	3	4.242E+012	7.01	0.0080

Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS
Quadratic	7.777E+005	0.7033	0.4363	0.9939	4.0E+013

Το μοντέλο κρίνεται ικανοποιητικό με ικανοποιητικούς συντελεστές προσαρμογής και πρόβλεψης. Στη συνέχεια εφαρμόζεται αλγόριθμος stepwise και οι μεταβλητές που διατηρούνται φαίνονται στην ανάλυση ANOVA, η οποία παρέχει δεδομένα για την αξιοπιστία του μοντέλου.

ΑΝΑΛΥΣΗ ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	1.72E+13	9	1.91E+12	5.938893	0.0051s
A-Kneading Temperature	7.86E+09	1	7.86E+09	0.024458	0.8788
B-Kneading Time	6.01E+11	1	6.01E+11	1.870717	0.2013
C- Separator Water Vol	0	1	0	0	1.0000
AB	3.54E+11	1	3.54E+11	1.100315	0.3189
AC	2.35E+11	1	2.35E+11	0.732179	0.4122
A ²	2.23E+10	1	2.23E+10	0.069533	0.7974

C^2	1.27E+13	1	1.27E+13	39.49498	<0.0001
A^2B	2.43E+12	1	2.43E+12	7.553031	0.0205
A^2C	4.19E+11	1	4.19E+11	1.302784	0.2803
Residual	3.21E+12	10	3.21E+11		
Lack of Fit	2.32E+12	5	4.65E+11	2.611815	0.1578 ns
Pure Error	8.9E+11	5	1.78E+11		
Cor Total	2.04E+13	19			

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μοντέλο είναι σημαντικό με μόνο 0,51% πιθανότητα να έχει συμβεί λόγω τύχης. Οι όροι C² και A²B είναι σημαντικοί. Η τιμή "LackofFit" δείχνει ότι το μοντέλο είναι προσαρμόσιμο.

Std. Dev.	566850.5	R-Squared	0.842396
Mean	1828711	Adj R-Squared	0.700552
C.V. %	30.99727	Pred R-Squared	-0.79902
PRESS	3.67E+13	Adeq Precision	7.956874

Ο συντελεστής συσχέτισης με τιμή 0,8423 δείχνει πολύ καλή ανταπόκριση του μοντέλου στα δεδομένα. Η τιμή AdeqPrecision δείχνει ότι ο λόγος S/N είναι χαμηλός και συνεπώς το μοντέλο είναι κατάλληλο για τον υπολογισμό του πειραματικού χώρου.

ΕΙΣΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Οι τιμές των μεταβλητών σε κωδικοποιημένες και σε φυσικές παραμέτρους παρέχονται από τις εξισώσεις που ακολουθούν.

Κωδικοποιημένες παράμετροι	
HT =1164344.569-23988.30425 * A-325975.6434 * B+0.891905336 * C-210223.875 * A * B+171487.375 * A * C+39179.63478 * A^2+2933762.6975 * C^2+855799.5184 * A^2 * B+355424.7331 * A^2 * C	
Φυσικές παράμετροι	
HT =-1.53732E+008+1.17033E+007 * Kneading Temperature +1.64596E+006 * Kneading Time +40711.08198 * Separator Water Volume -1.18556E+005 * Kneading Temperature * Kneading Time - 5012.12336 * Kneading Temperature * Separator Water Volume -2.11229E+005 * Kneading Temperature ^2+27.28306 * Separator Water Volume ^2+2113.08523 * Kneading Temperature ^2 * Kneading Time +94.87480 * Kneading Temperature ^2 * Separator Water Volume	

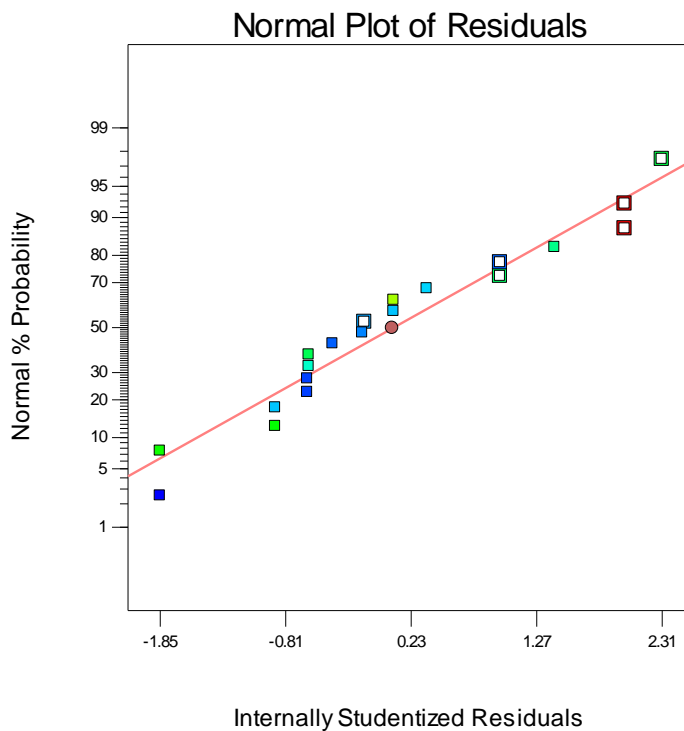
ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ

Οι διαγνωστικές δοκιμασίες επιδεικνύουν την απουσία έκτροπων τιμών

Design-Expert® Software
HT

Color points by value of
HT:

4.19906E+006
607073

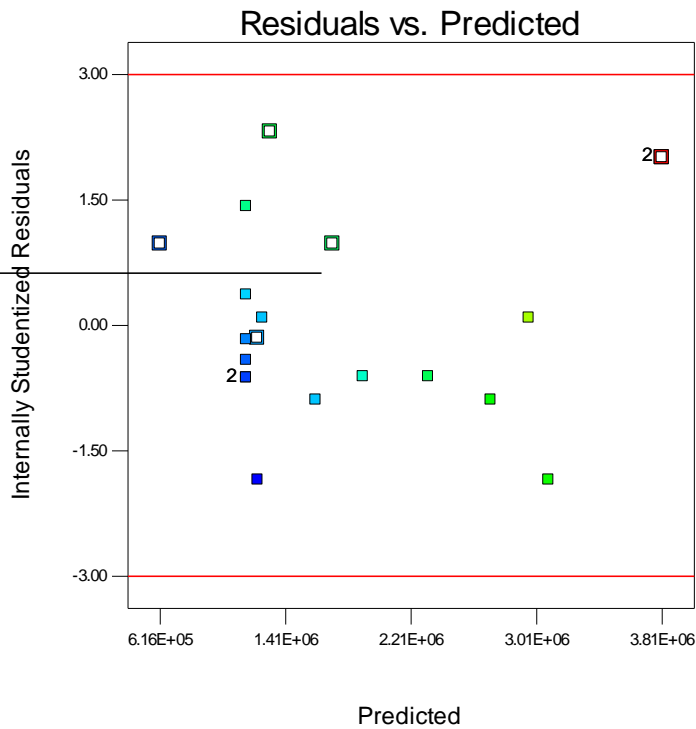


Στο διάγραμμα απεικονίζονται τα υπολείμματα, δηλαδή η διαφορά του πραγματικού από το θεωρητικό η οποία όπως φαίνεται είναι γραμμική και δεν υπάρχει κάποια τιμή που να παρουσιάζει σημαντική εκτροπή.

Design-Expert® Software
HT

Color points by value of

HT:
4.19906E+006
607073

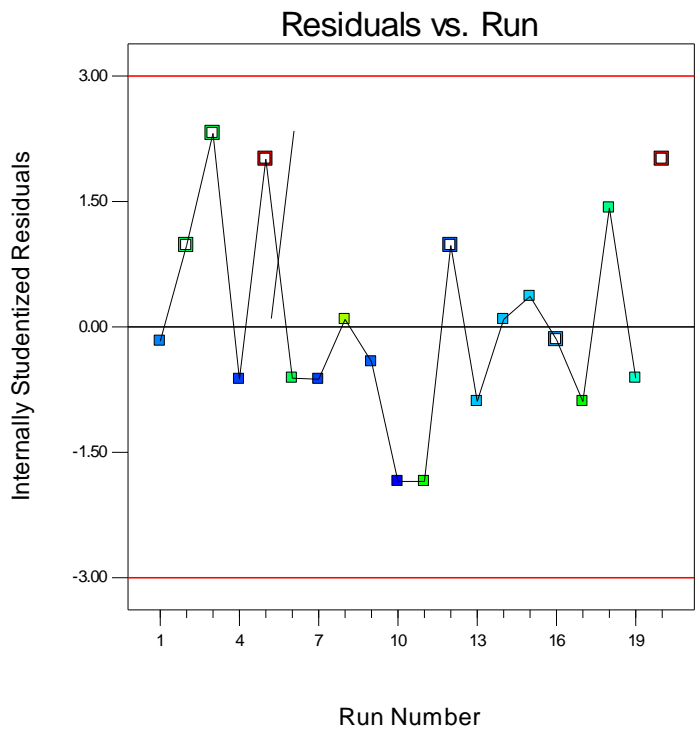


Από το παραπάνω διάγραμμα πληροφορούμαστε πως τα υπολείμματα ακολουθούν κανονική κατανομή και οι τιμές τους βρίσκονται εντός των ορίων.

Design-Expert® Software
HT

Color points by value of

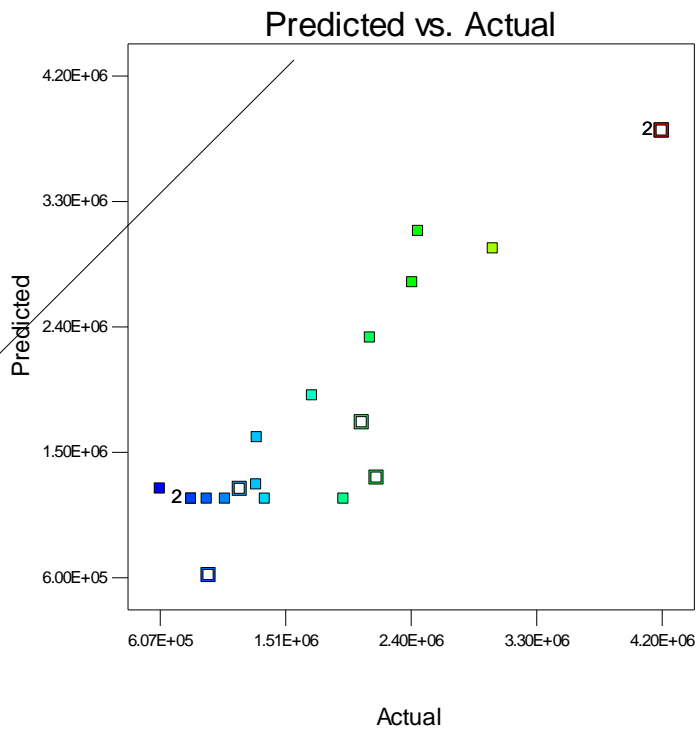
HT:
4.19906E+006
607073



Είναι σημαντικό η σειρά εκτέλεσης των runs να μην επηρεάζει την έκβαση των αποτελεσμάτων και προς απόδειξη αυτού χρησιμοποιούμε το διάγραμμα Residuals vs Run. Όπως φαίνεται λοιπόν από αυτό δεν υπάρχει κάποια τέτοια επιρροή.

Design-Expert® Software
HT

Color points by value of
HT:
4.19906E+006
607073

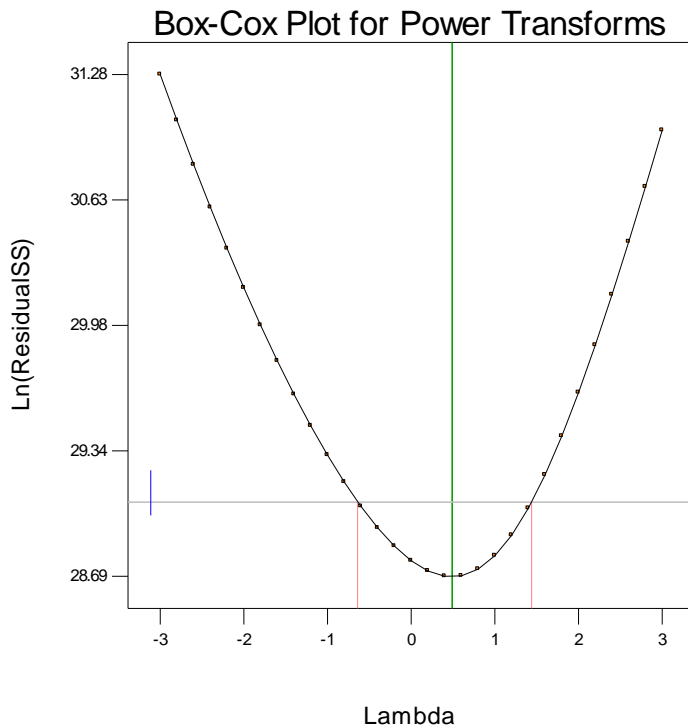


Βάση του διαγράμματος φαίνεται πως οι πραγματικές τιμές δεν απέχουν σημαντικά από τις τιμές που προβλέπει το μοντέλο.

Design-Expert® Software
HT

Lambda
Current = 1
Best = 0.49
Low C.I. = -0.64
High C.I. = 1.44

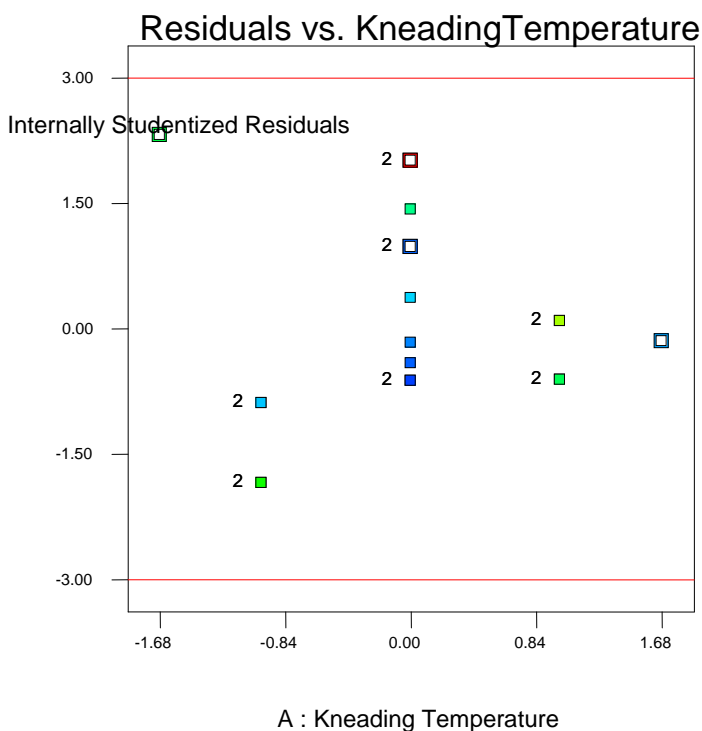
Recommend transform:
None
(Lambda = 1)



Αυτή η δοκιμασία ελέγχου όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα επαληθεύει πως ο μετασχηματισμός που πραγματοποιήθηκε ήταν σωστός.

Design-Expert® Software
HT

Color points by value of
HT:
4.19906E+006
607073



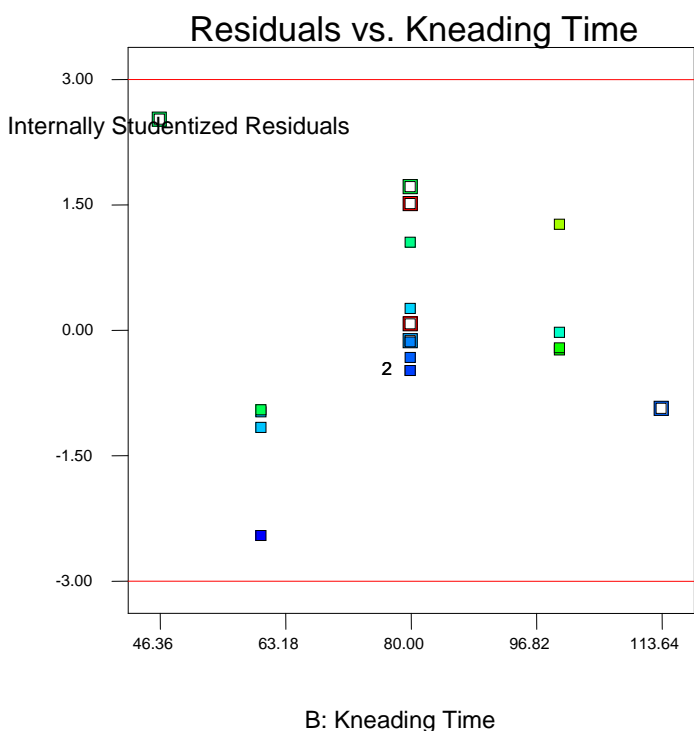
Βλέπουμε από το διάγραμμα πως δεν υπάρχουν έκτροπες τιμές για τα επίπεδα των τιμών της παραμέτρου «Θερμοκρασία στο μαλακτήρα»

Design-Expert® Software
HT

Color points by value of
HT:

4.19906E+006

607073

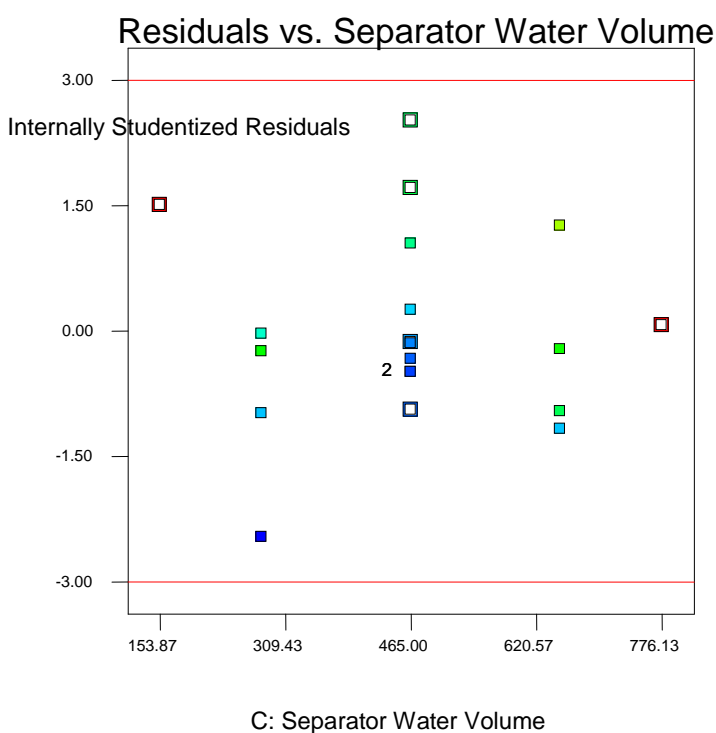


Design-Expert® Software
HT

Color points by value of
HT:

4.19906E+006

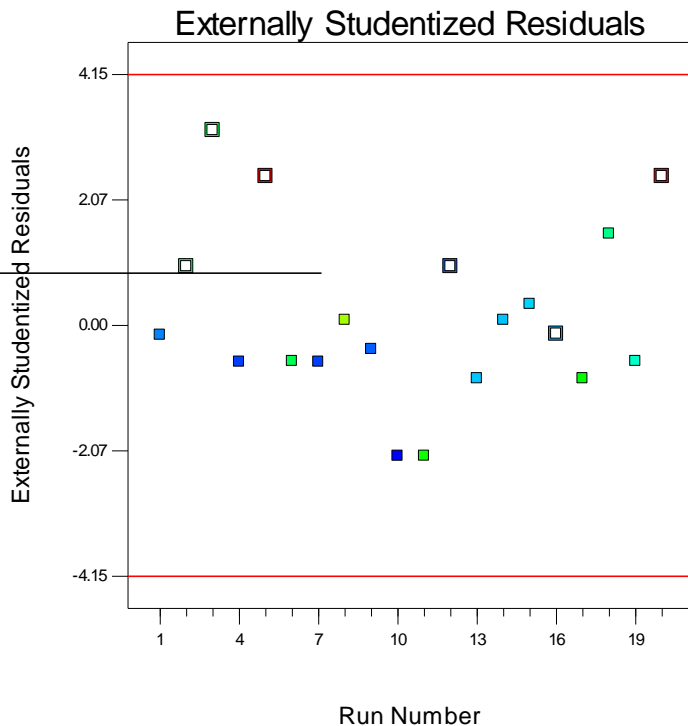
607073



Design-Expert® Software
HT

Color points by value of

HT:
4.19906E+006
607073

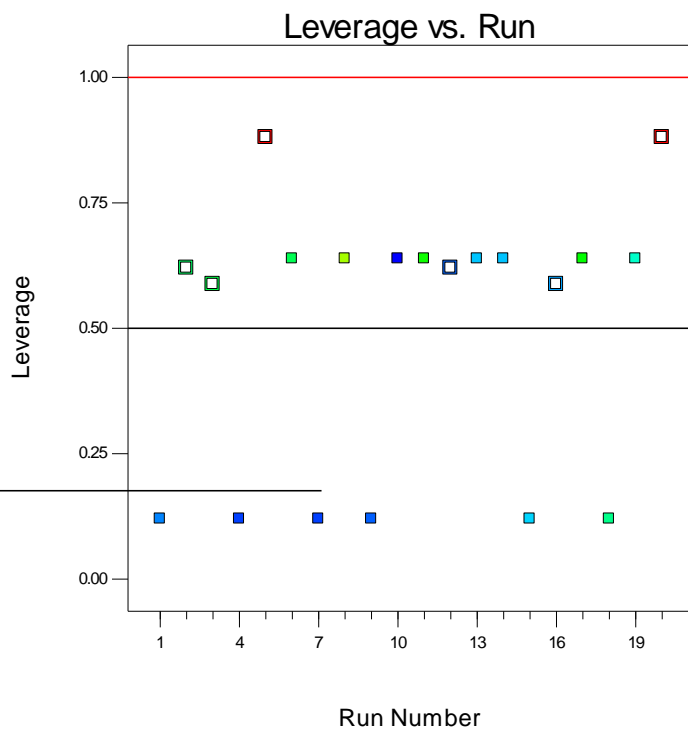


Αποδεικνύεται όπως περιγράφεται στο σχήμα πως τα υπολείμματα είναι κανονικά κατανομημένα.

Design-Expert® Software
HT

Color points by value of

HT:
4.19906E+006
607073



Η παραπάνω δοκιμασία ελέγχου φανερώνει αν κάποιος από τους παράγοντες παίζει πολύ σημαντικό ρόλο (περισσότερο από άλλους) στη διαμόρφωση του μοντέλου, κάτι που όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα δεν ισχύει.

ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Τέλος η γραφική παράσταση του συνδυασμού των μεταβλητών ανά δύο σε συνάρτηση με την απόκριση φαίνεται από τα σχήματα που ακολουθούν. Οι μεταβλητές συνδιάζονται ανα δυο καθότι σχηματισμοί μεγαλύτερων διαστάσεων από τις τρεις δεν μπορούν να γίνουν αντιληπτοί από τον ανθρώπινο νου και φυσικά δε μπορεί να είναι ορατοί στο ανθρώπινο μάτι.

Design-Expert® Software

HT

4.19906E+006

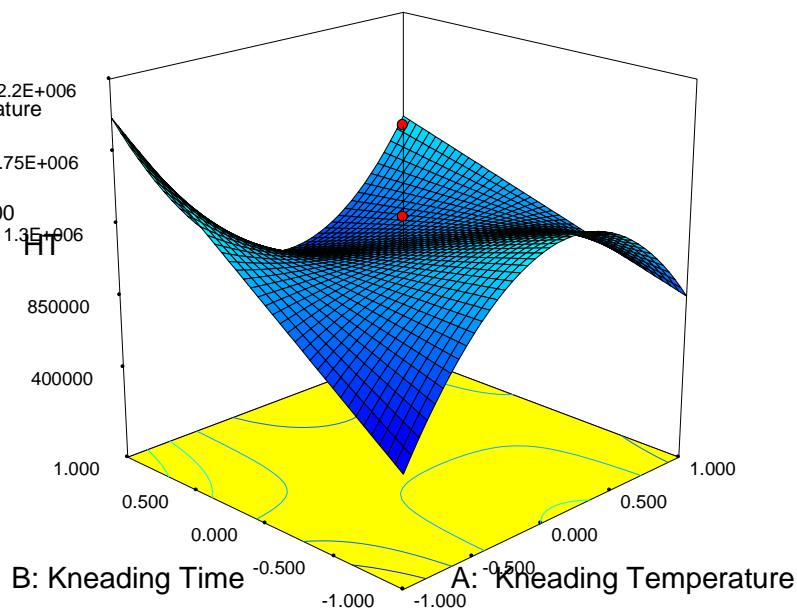
607073

X1 = A: Kneading Temperature

X2 = B: Kneading Time

Coded Factor

C: Separator Water = 0.000



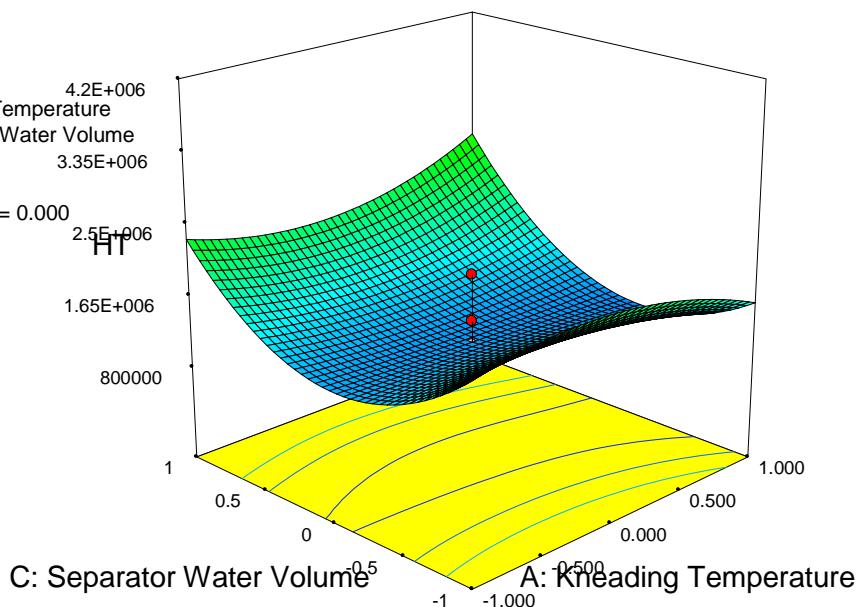
Εικόνα 36: Επίφανεια απόκρισης για την υδροξυτυροσόλη σχετικά με το χρόνο παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα και τη θερμοκρασία στο μαλακτήρα.

Διατηρώντας τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα στο μηδενικό σημείο, παρατηρούμε ότι η ποσότητα της υδροξυτυροσόλης αυξάνεται σημαντικά καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας στο μαλακτήρα προκαλεί μια αρχική μεγάλη αύξηση και από το ανώτερο σημείο της αύξησης αυτής ενώ συνεχίζει να αυξάνεται η θερμοκρασία του μαλακτήρα η ποσότητα της υδροξυτυροσόλης μειώνεται αισθητά.

HT
4.19906E+006
607073

X1 = A: KneadingTemperature
X2 = C: Separator Water Volume

Coded Factor
B: Kneading Time = 0.000



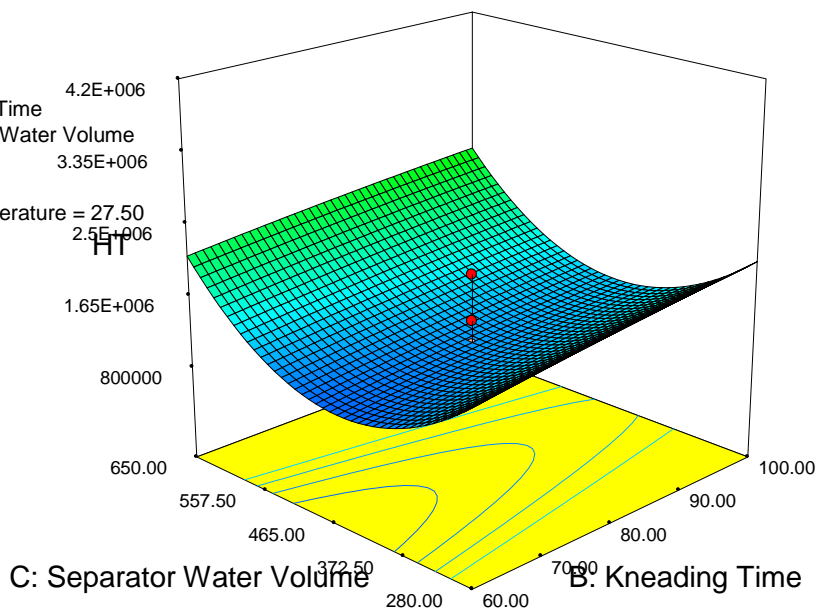
Εικόνα 37: Επιφάνεια απόκρισης για την υδροξυτυροσόλη σχετικά με τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα και την θερμοκρασία του μαλακτήρα.

Διατηρώντας το χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα στο μηδενικό σημείο, η ποσότητας της υδροξυτυροσόλης μειώνεται με την αύξηση του όγκου νερού στο διαχωριστήρα εως ενός σημείου πέραν του οποίου ενώ συνεχίζει να αυξάνεται ο όγκος νερού στο διαχωριστήρα η ποσότητα της υδροξυτυροσόλης αυξάνεται πλέον και αυτή.

HT
4.19906E+006
607073

X1 = B: Kneading Time
X2 = C: Separator Water Volume

Actual Factor
A: Kneading Temperature = 27.50



Εικόνα 38: Επιφάνεια απόκρισης για την υδροξυτυροσόλη σχετικά με τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα και το χρόνο παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα.

Αυξανόμενου του όγκου νερού στο διαχωριστήρα η υδροξυτυροσολη αρχικά μειώνεται και αργότερα αυξάνεται παρόλο που αυξάνεται και το νερό. Η αύξηση του χρόνου παραμονής στο μαλακτήρα δε φαίνεται να επηρεάζει όταν η θερμοκρασία του μαλακτήρα διατηρείται σταθερή.

Και στο σημείο αυτό για τις υπόλοιπες μεταβλητές οι διαγνωστικές δοκιμασίες και οι αναλύσεις ANOVA θα παρατεθούν στο παράρτημα, για τους ίδιους λόγους.

6.2.2. Τυροσόλη

ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Η γραφική παράσταση του συνδυασμού των μεταβλητών σε συνάρτηση με την απόκριση φαίνεται από το σχήμα που ακολουθεί.

Design-Expert® Software

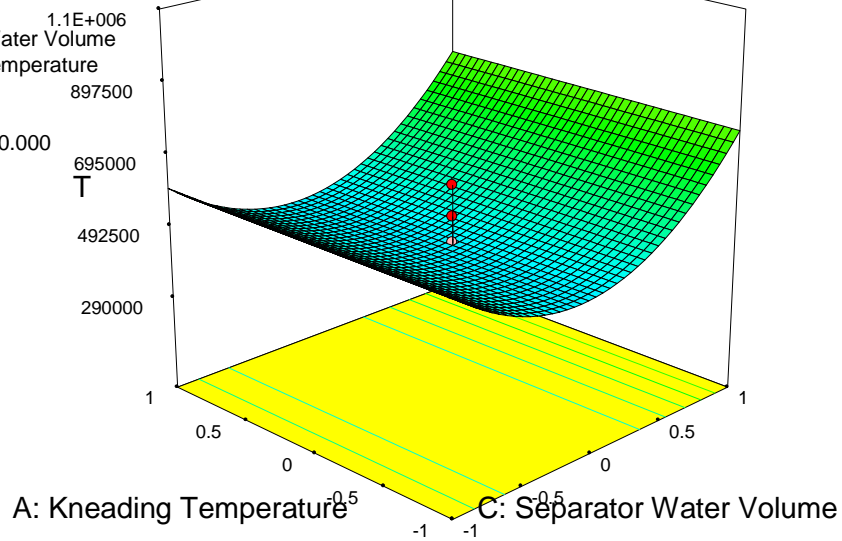
T

1.09453E+006

255095

X1 = C: Separator Water Volume
X2 = A: Kneading Temperature

Coded Factor
B: Kneading Time = 0.000



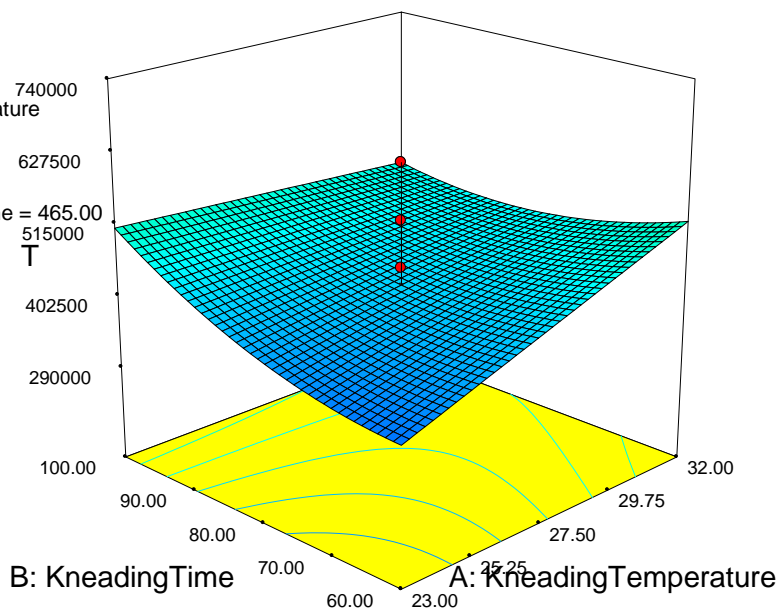
Εικόνα 39: Επιφάνεια απόκρισης για την τυροσόλη σχετικά με τη θερμοκρασία του μαλακτήρα και τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα

Διατηρώντας στο μηδενικό σημείο το χρόνο παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα, η ποσότητα της τυροσόλης διατηρείται σχετικά σταθερή όσο αυξάνεται η θερμοκρασία στο μαλακτήρα. Ο όγκος του νερού στο διαχωριστήρα όμως φαίνεται πως μειώνει την ποσότητα της μέχρι ένα σημείο από το οποίο και μετά αρχίζει και πάλι να αυξάνεται καθώς συνεχίζει η αύξηση του όγκου του νερού.

T
1.09453E+006
255095

X1 = A: KneadingTemperature
X2 = B: Kneading Time

Actual Factor
C: Separator Water Volume = 465.00



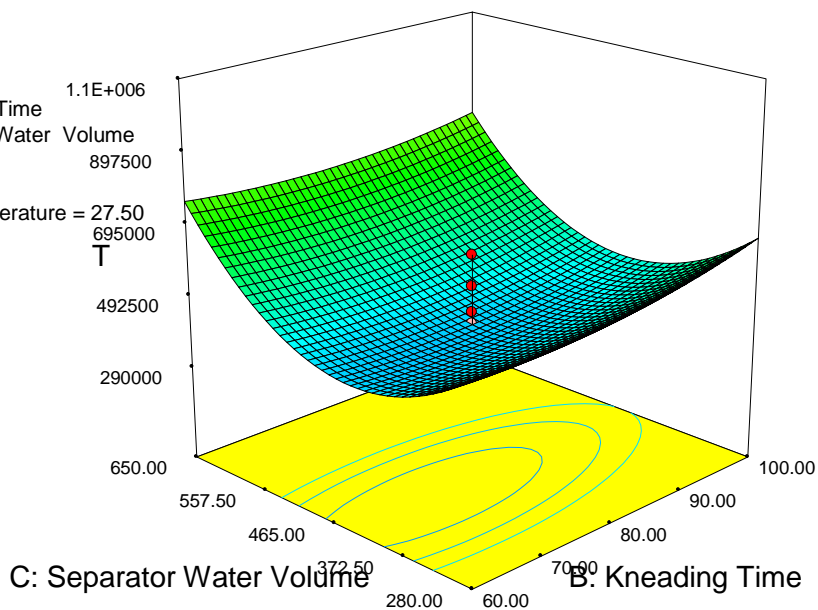
Εικόνα 40: Επιφάνεια απόκρισης για την τυροσόλη σχετικά με το χρόνο παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα και της θερμοκρασίας στο μαλακτήρα

Διατηρώντας τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα στο μηδενικό σημείο, η ποσότητα της τυροσόλης μειώνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος μάλαξης ενώ αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία στο μαλακτήρα.

T
1.09453E+006
255095

X1 = B: Kneading Time
X2 = C: Separator Water Volume

Actual Factor
A: Kneading Temperature = 27.50



Εικόνα 41: Επιφάνεια απόκρισης της τυροσόλης σχετικά με τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα και το χρόνο παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα.

Διατηρώντας τη θερμοκρασία στο μαλακτήρα στο μηδενικό σημείο, η ποσότητα της τυροσόλης μειώνεται αρχικά έως ενός σημείου καθώς αυξάνεται ο όγκος νερού στο διαχωριστήρα και στη συνέχεια παρόλο που ο όγκος νερού συνεχίζει να αυξάνεται, η ποσότητα της τυροσόλης αρχίζει πια να αυξάνεται και αυτή.

6.2.3. Ολεασίνη

ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Η γραφική παράσταση του συνδυασμού των μεταβλητών ανά δύο σε συνάρτηση με την απόκριση φαίνεται από τα σχήματα που ακολουθούν.

Design-Expert® Software

Oleacin

2.30183E+006

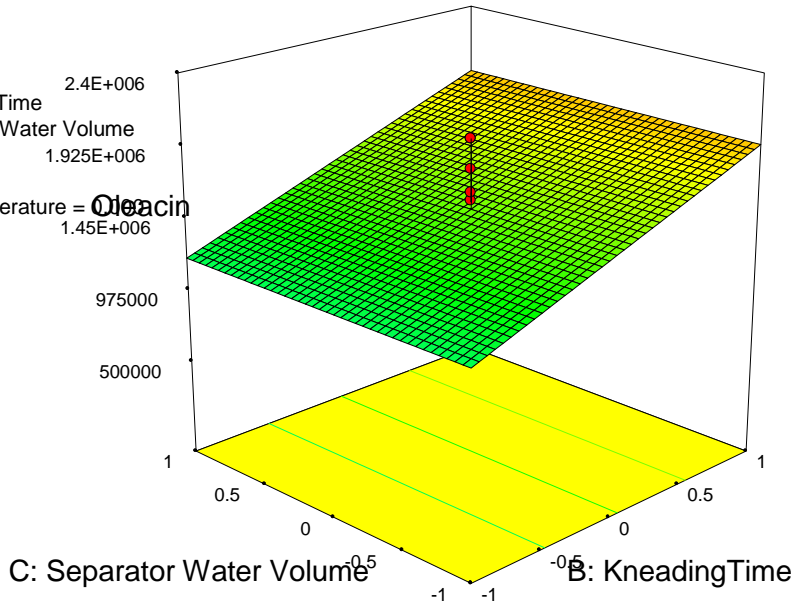
387769

X1 = B: Kneading Time

X2 = C: Separator Water Volume

Coded Factor

A: Kneading Temperature = Oleacin



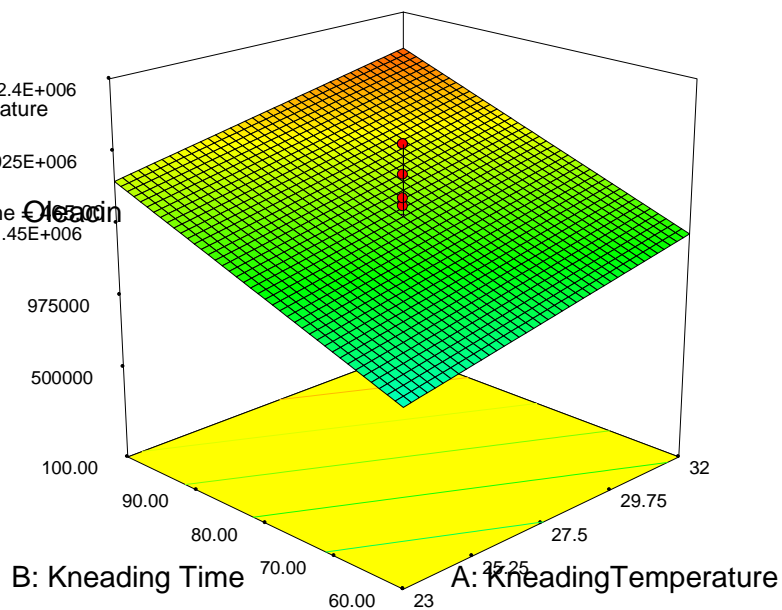
Εικόνα 42: Επιφάνεια απόκρισης της ολεασίνης σχετικά με τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα και το χρόνο παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα

Διατηρώντας τη θερμοκρασία στο μαλακτήρα στο μηδενικό σημείο, η ποσότητα της ολεασίνης αυξάνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα ενώ δεν φαίνεται να διαφοροποιείται αισθητά όσο αυξάνεται ο όγκος νερού στο διαχωριστήρα.

Oleacin
2.30183E+006
387769

X1 = A: Kneading Temperature
X2 = B: Kneading Time

Actual Factor
C: Separator Water Volume = 146000



Εικόνα 43 : Επιφάνεια απόκρισης της ολεασίνης σχετικά με το χρόνο παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα και τη θερμοκρασία του μαλακτήρα.

Διατηρώντας σταθερό τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα , η ποσότητα της ολεασίνης διατηρείται σταθερή όσο αυξάνεται η θερμοκρασία στο μαλακτήρα ενώ μειώνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος μάλαξης.

6.2.4.Ολεοκανθάλη

ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Η γραφική παράσταση του συνδυασμού των μεταβλητών ανά δύο σε συνάρτηση με την απόκριση φαίνεται από το σχήματα που ακολουθούν.

Design-Expert® Software

Oleocanthal

3.24727E+006

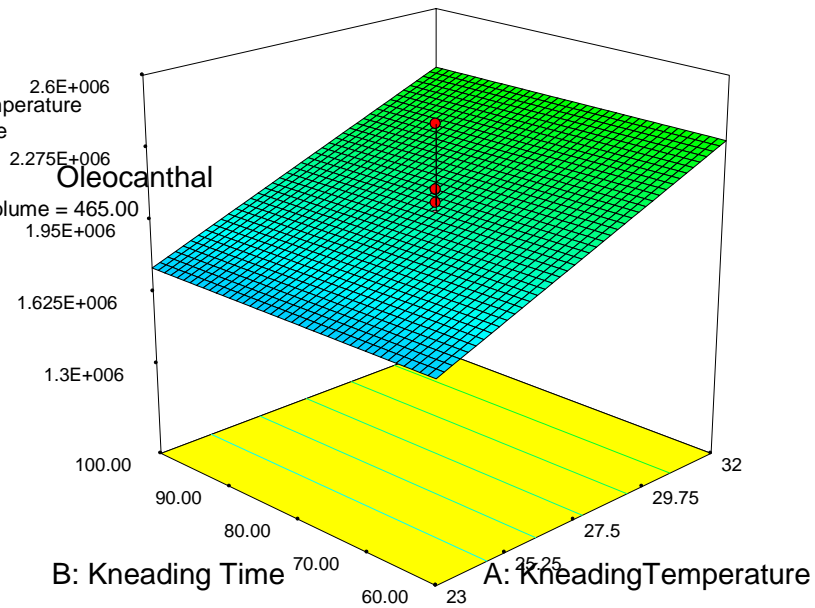
1.36034E+006

X1 = A: Kneading Temperature

X2 = B: Kneading Time

Actual Factor

C: Separator Water Volume = 465.00



Εικόνα 44: Επιφάνεια απόκρισης της ολεοκανθάλης σχετικά με το χρόνο μάλαξης και τη θερμοκρασία στο μαλακτήρα

Διατηρώντας στο μηδενικό σημείο τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα, η ποσότητα της ολεοκανθάλης αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία στο μαλακτήρα ενώ δεν επηρεάζεται αισθητά από το χρόνο παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα.

Oleocanthal

3.24727E+006

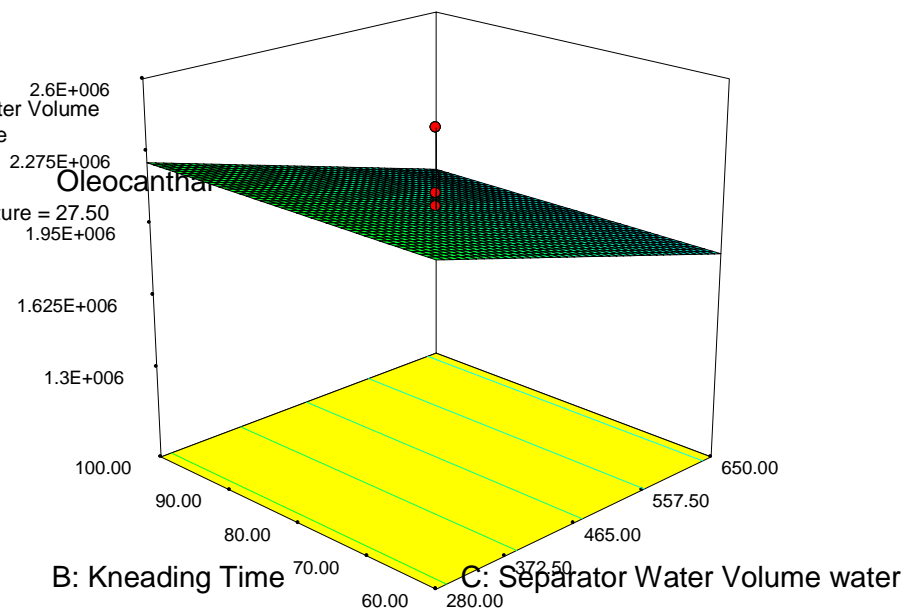
1.36034E+006

X1 = C: Separator Water Volume

X2 = B: Kneading Time

Actual Factor

A: Kneading Temperature = 27.50



Εικόνα 45: Επιφάνεια απόκρισης της ολεοκανθάλης σχετικά με το χρόνο μάλαξης και τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα.

Διατηρώντας στο μηδενικό σημείο τη θερμοκρασία στο μαλακτήρα, η ποσότητα της ολεοκανθάλης μειώνεται όσο αυξάνεται ο όγκος νερού στο διαχωριστήρα. Ο χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα φαίνεται πως δεν επηρεάζει ιδιαίτερα.

6.2.5. Ολικές Φαινόμενες

ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Η γραφική παράσταση του συνδυασμού των μεταβλητών ανά δύο σε συνάρτηση με την απόκριση φαίνεται από το σχήματα που ακολουθούν

Design-Expert® Software
Transformed Scale

Ln(phenols)

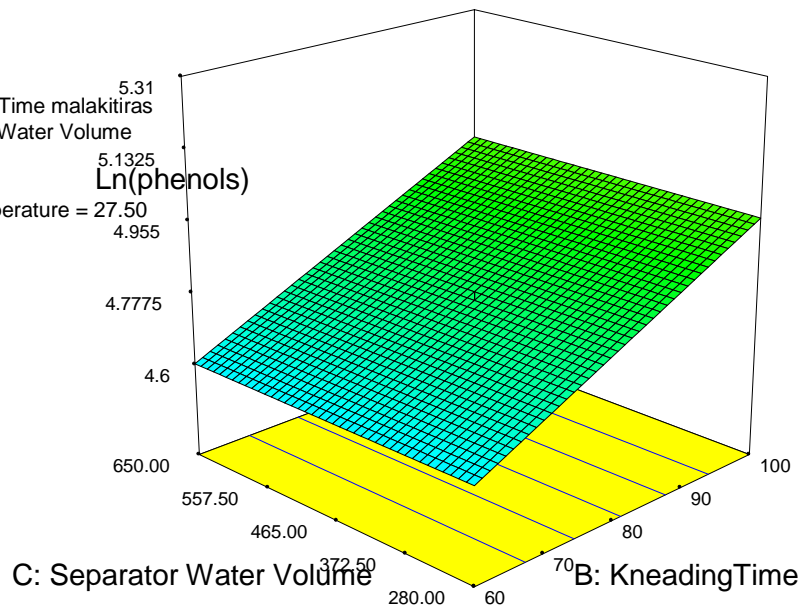
5.43935

4.33026

X1 = B: Kneading Time malakitiras
X2 = C: Separator Water Volume

Actual Factor

A: Kneading Temperature = 27.50



Εικόνα 46 : Επιφάνεια απόκρισης των ολικών φαινολών σχετικά με τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα και το χρόνο μάλαξης.

Διατηρώντας στο μηδενικό σημείο τη θερμοκρασία στο μαλακτήρα , η ποσότητα των ολικών φαινολών δε φαίνεται να μεταβάλλεται σημαντικά όσο αυξάνεται ο όγκος νερού στο διαχωριστήρα ενώ φαίνεται να αυξάνονται απότομα καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία στο μαλακτήρα.

Design-Expert® Software

Transformed Scale

Ln(phenols)

5.43935

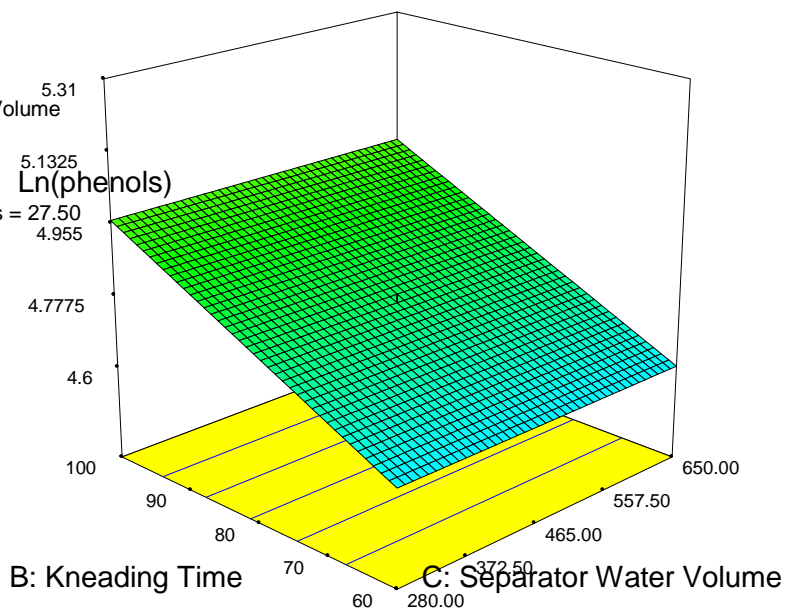
4.33026

X1 = C: Separator Water Volume

X2 = B: Kneading Time

Actual Factor

A: Kneading Temperatures = 27.50



Εικόνα 47: Επιφάνεια απόκρισης των ολικών φαινολών σχετικά με το χρόνο παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα και τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα.

Διατηρώντας στο μηδενικό σημείο τη θερμοκρασία στο μαλακτήρα, η ποσότητα των ολικών φαινολών διατηρείται σχετικά σταθερή όσο αυξάνεται ο όγκος νερού στο διαχωριστήρα, ενώ αυξάνεται σημαντικά όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα.

Design-Expert® Software

Original Scale

Sqrt(phenols)

230.292

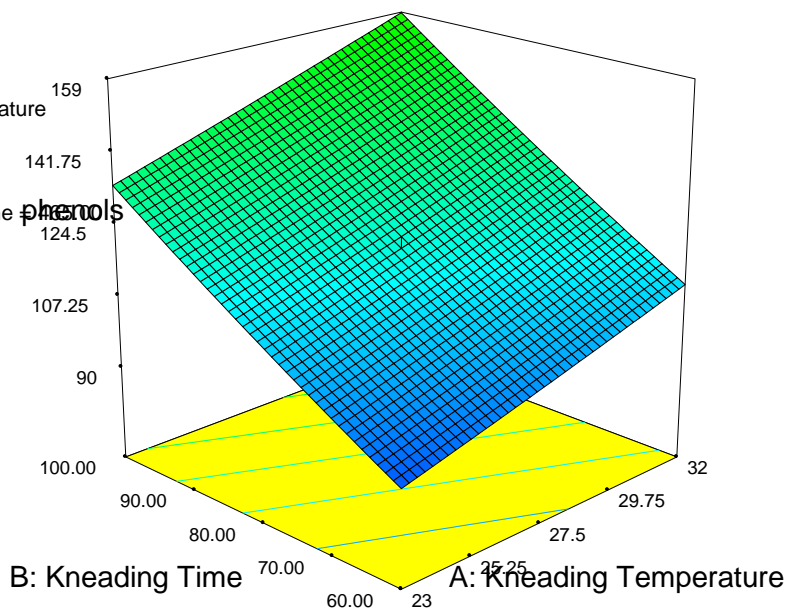
75.9641

X1 = A: Kneading Temperature

X2 = B: Kneading Time

Actual Factor

C: Separator Water Volume



Εικόνα 48: Επιφάνεια απόκρισης των ολικών φαινολών σχετικά με το χρόνο μάλαξης και τη θερμοκρασία στο μαλακτήρα

Διατηρώντας στο μηδενικό σημείο τον όγκο του νερού στο διαχωριστήρα, η ποσότητα των ολικών φαινολών αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου μάλαξης αλλά και με την αύξηση της θερμοκρασίας του μαλακτήρα. Η αύξηση που προκαλεί ο χρόνος μάλαξης είναι πιο απότομη.

6.2.6.Οξύτητα

ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Η γραφική παράσταση του συνδυασμού των μεταβλητών ανά δύο σε συνάρτηση με την απόκριση φαίνεται από τα σχήματα που ακολουθούν.

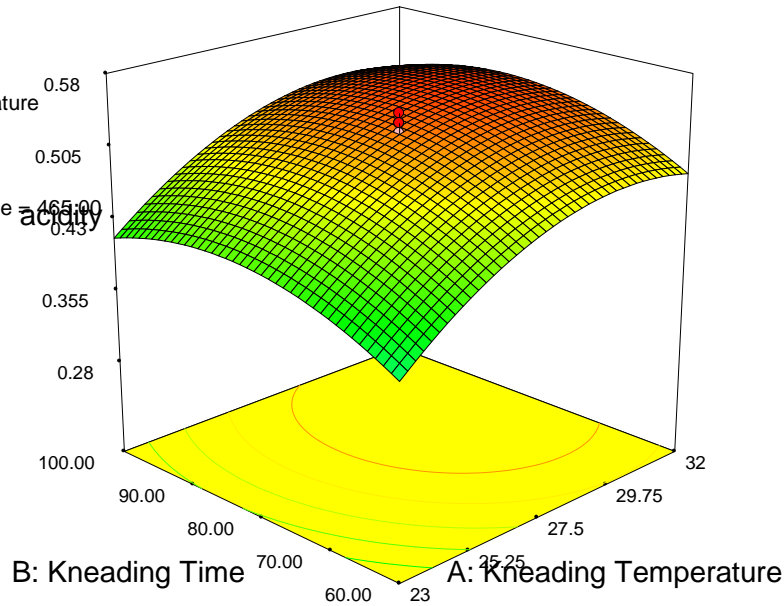
Design-Expert® Software

acidity
0.56
0.25

X1 = A: Kneading Temperature
X2 = B: Kneading Time

Actual Factor

C: Separator Water Volume = 165.00



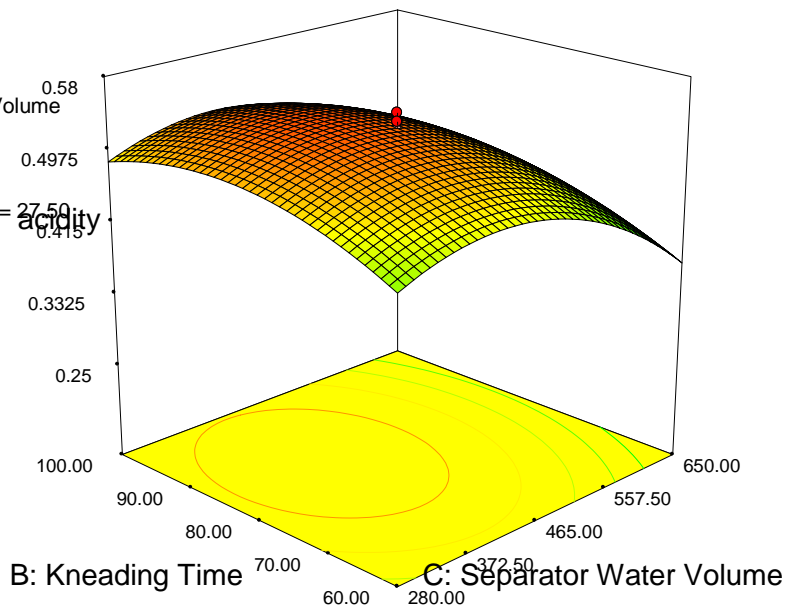
Εικόνα 49: Επιφάνεια απόκρισης της οξύτητας σχετικά με το χρόνο μάλαξης και τη θερμοκρασία του μαλακτήρα.

Διατηρώντας στο μηδενικό σημείο τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα, η τιμή της οξύτητας αυξάνεται και στη συνέχεια διατηρείται σταθερή όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα. Παρόμοια επίδραση, με εντονότερη αύξηση παρατηρείται και όσο αυξάνεται η θερμοκρασία στο μαλακτήρα.

acidity
0.56
0.25

X1 = C: Separator Water Volume
X2 = B: Kneading Time

Actual Factor
A: Kneading Temperature = 27.50



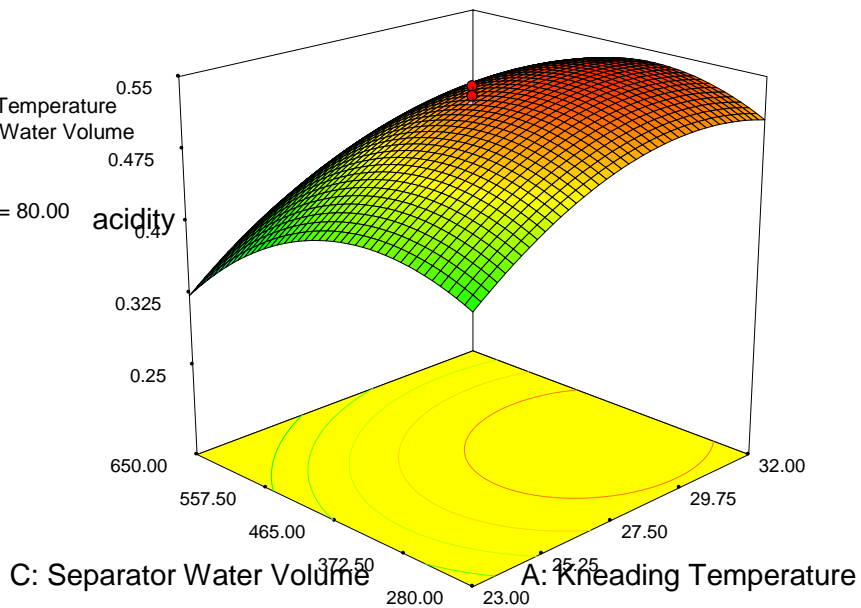
Εικόνα 50 : Επιφάνεια απόκρισης της οξύτητας σχετικά με το χρόνο μάλαξης και τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα.

Διατηρώντας στο μηδενικό σημείο τη θερμοκρασία στο μαλακτήρα, η τιμή της οξύτητας αυξάνεται έως σημείο πέραν του οποίου διατηρείται σταθερή, όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα. Ακόμη, παρατηρείται πως η τιμή της οξύτητας αυξάνεται ελάχιστα και ύστερα μειώνεται με την αύξηση του όγκου νερού στο διαχωριστήρα.

acidity
0.56
0.25

X1 = A: Kneading Temperature
X2 = C: Separator Water Volume

Actual Factor
B: Kneading Time = 80.00



Εικόνα 51: Επιφάνεια απόκρισης της οξύτητας σχετικά με τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα και τη θερμοκρασία στο μαλακτήρα

Διατηρώντας σταθερό το χρόνο μάλαξης, η οξύτητα μειώνεται με την αύξηση του όγκου νερού στο διαχωριστήρα ενώ αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του μαλακτήρα

6.2.7.Αριθμός Υπεροξειδίων (AY)

ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Η γραφική παράσταση του συνδυασμού των μεταβλητών ανά δύο σε συνάρτηση με την απόκριση φαίνεται από τα σχήματα που ακολουθούν.

Design-Expert® Software

AY

16.11

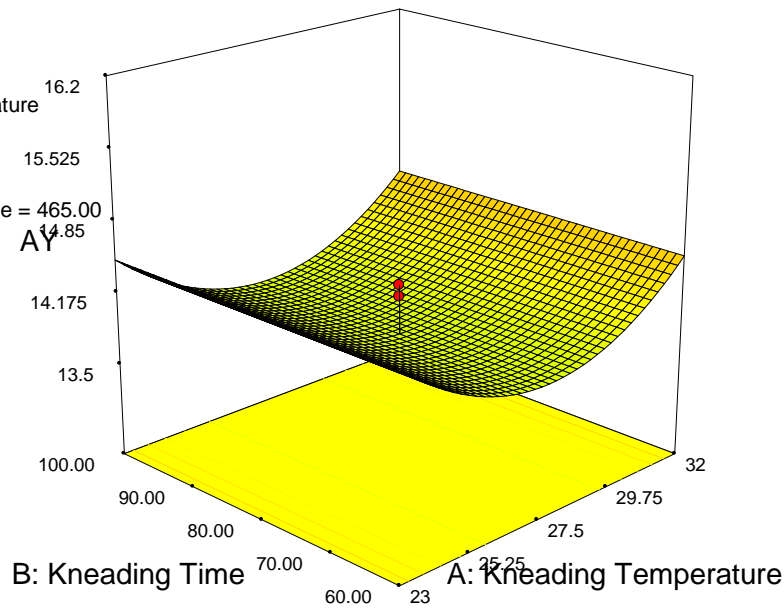
8.16

X1 = A: KneadingTemperature

X2 = B: Kneading Time

Actual Factor

C: Separator Water Volume = 465.00



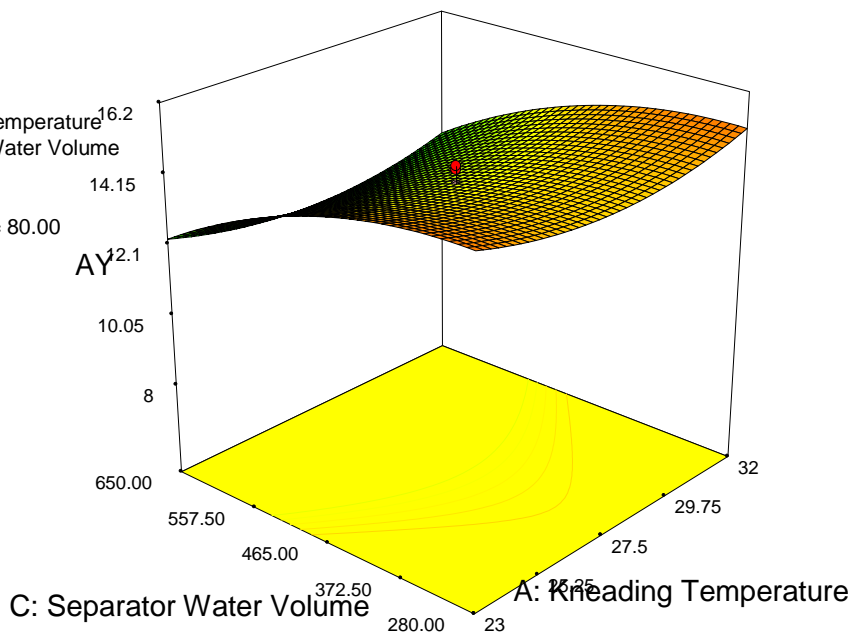
Εικόνα 52: Επιφάνεια απόκρισης του αριθμού υπεροξειδίων σχετικά με το χρόνο μάλαξης και τη θερμοκρασία στο μαλακτήρα

Διατηρώντας στο μηδενικό σημείο τον όγκο του νερού στο διαχωριστήρα, ο αριθμός υπεροξειδίων διατηρείται σχετικά σταθερός όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα. Όμως όσο αυξάνεται η θερμοκρασία στο μαλακτήρα ο αριθμός υπεροξειδίων αρχικά μειώνεται και στη συνέχεια αυξάνεται.

AY
 16.11
 8.16

X1 = A: Kneading Temperature^{16.2}
 X2 = C: Separator Water Volume

Actual Factor
 B: Kneading Time = 80.00



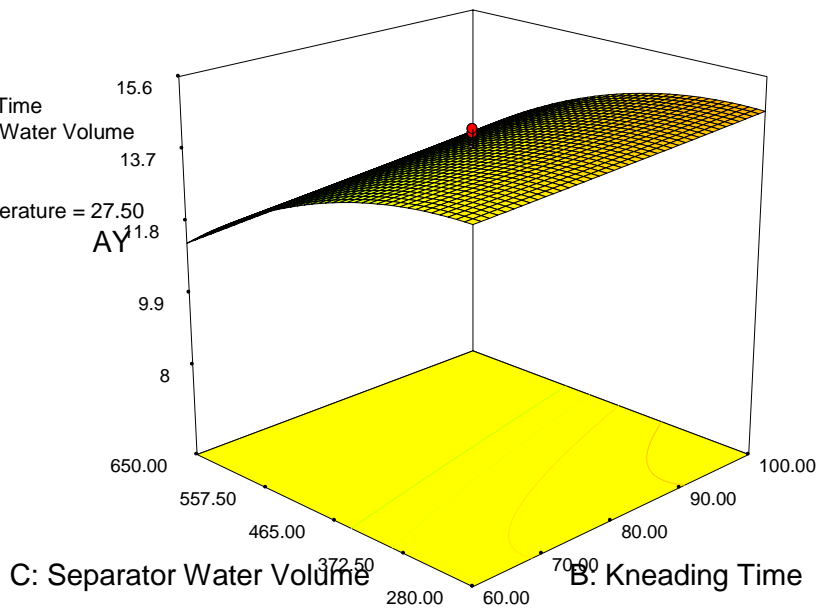
Εικόνα 53: Επιφάνεια απόκρισης του αριθμού υπεροξειδίων σχετικά με τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα και τη θερμοκρασία του μαλακτήρα

Διατηρώντας στο μηδενικό σημείο το χρόνο παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα, ο αριθμός υπεροξειδίων αυξάνεται ελάχιστα πριν ακολουθήσει η μείωση του με την αύξηση του όγκου νερού στο διαχωριστήρα. Αντίθετα όσο αυξάνεται η θερμοκρασία στο μαλακτήρα ο αριθμός υπεροξειδίων αρχικά μειώνεται ελάχιστα και στη συνέχεια αυξάνεται.

AY
16.11
8.16

X1 = B: Kneading Time
X2 = C: Separator Water Volume

Actual Factor
A: Kneading Temperature = 27.50



Εικόνα 54: Επιφάνεια απόκρισης του αριθμού υπεροξειδίων σχετικά με τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα και το χρόνο μάλαξης.

Διατηρώντας στο μηδενικό σημείο τη θερμοκρασία στο μαλακτήρ, ο αριθμός υπεροξειδίων μειώνεται με την αύξηση του όγκου νερού στο διαχωριστήρα ενώ δεν επηρεάζεται από το χρόνο μάλαξης.

6.2.8. K_{232}

ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Η γραφική παράσταση του συνδυασμού των μεταβλητών ανά δύο σε συνάρτηση με την απόκριση φαίνεται από τα σχήματα που ακολουθούν.

Design-Expert® Software

K232

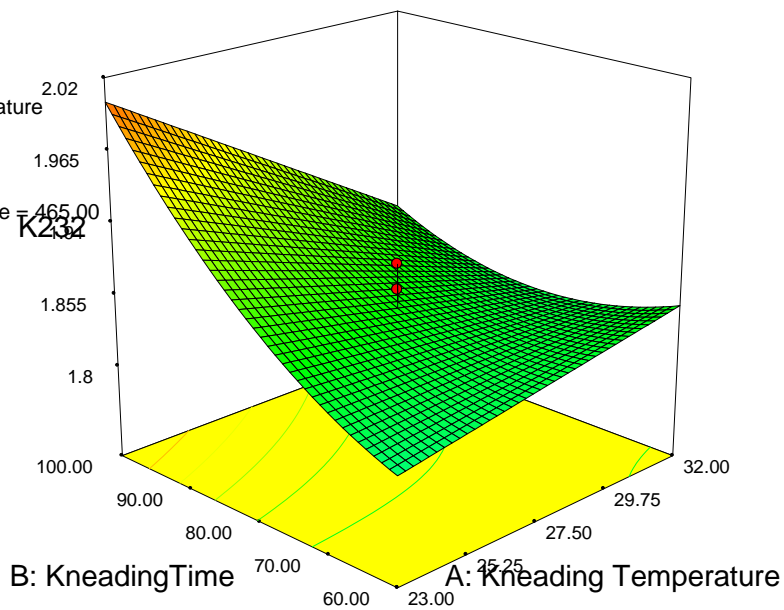


X1 = A: Kneading Temperature

X2 = B: Kneading Time

Actual Factor

C: Separator Water Volume = 465.00



Εικόνα 55: Επιφάνεια απόκρισης της σταθερας K_{232} σχετικά με το χρόνο μάλαξης και τη θερμοκρασία στο μαλακτήρα.

Διατηρώντας τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα στο μηδενικό σημείο, η σταθερά K_{232} αυξάνεται καθώς αυξάνεται και ο χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα, ενώ η θερμοκρασία του μαλακτήρα δεν ασκεί κάποια ιδιαίτερη επίδραση.

K232

2.04

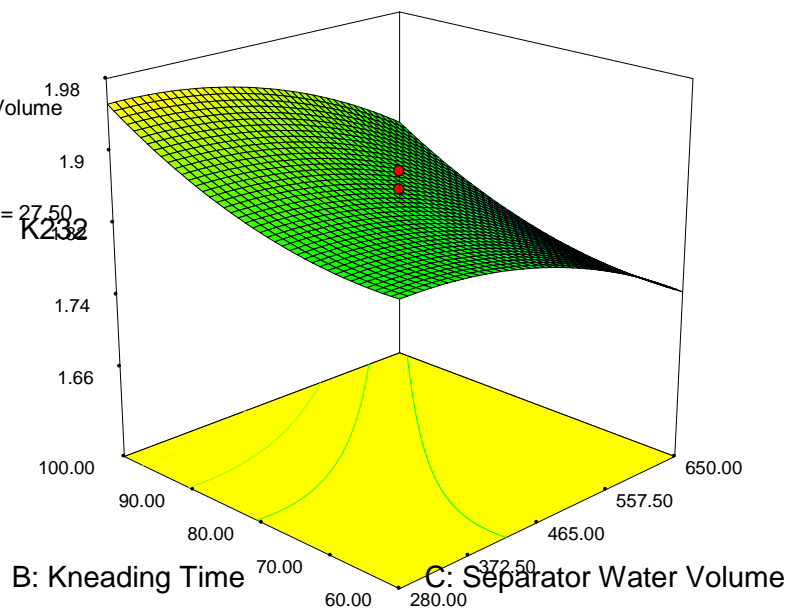
1.66

X1 = C: Separator Water Volume

X2 = B: Kneading Time

Actual Factor

A: Kneading Temperature = 27.50



Εικόνα 56: Επιφάνεια απόκρισης της σταθερας K232 σχετικά με το χρόνο μάλαξης και τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα.

Διατηρώντας στο μηδενικό σημείο τη θερμοκρασία στο μαλακτήρα, η σταθερά K_{232} αυξάνεται αυξανόμενου του χρόνου παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα, ενώ μειώνεται αυξανόμενου του όγκου νερού στο διαχωριστήρα.

*Οι αποκρίσεις ατροχάδο, μουχλιασμένομ κρασώδες, μεταλλικό, ταγγό και άλλα αρνητικά οργανοληπτικά δεν διαθέτουν σημαντικό αριθμό θετικών παρατηρήσεων καθώς στα περισσότερα πειράματα έχουν βρεθεί να είναι 0. Αυτό συμβαίνει γιατί τα ελαιόλαδα που εξετάζονται είναι άριστης ποιότητας ενώ οι παραπάνω αποκρίσεις χαρακτηρίζουν μειονεκτικά λάδια. Έτσι δεν εξετάζονται περαιτέρωματα που ακολουθούν.

6.2.9. Φρουτώδες

ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Η γραφική παράσταση του συνδυασμού των μεταβλητών ανά δύο σε συνάρτηση με την απόκριση φαίνεται από το σχήμα

Fruity

5.3

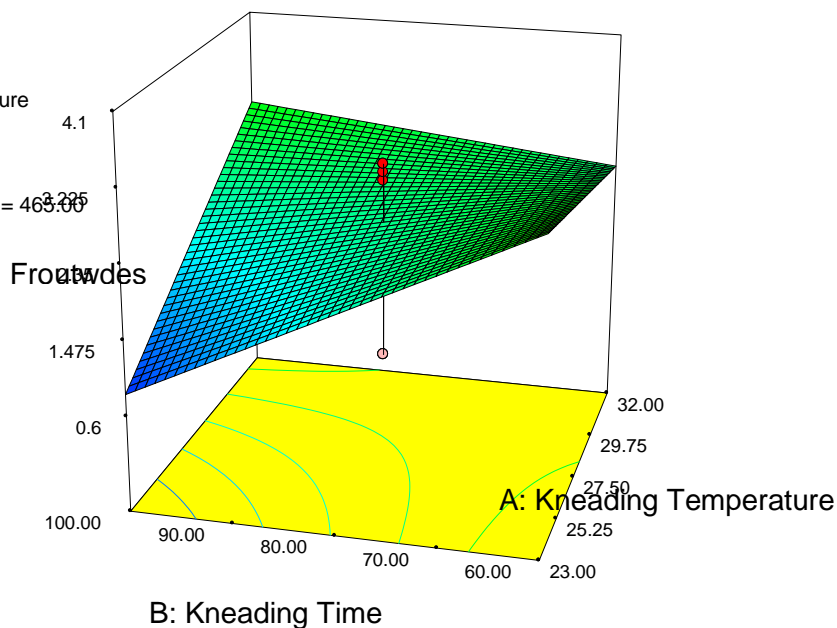
0.65

X1 = A: Kneading Temperature

X2 = B: Kneading Time

Actual Factor

C: Separatot Water Volume = 465.00



Εικόνα 57: Επιφάνεια απόκρισης για την φρουτώση γεύση σχετικά με το χρόνο μάλαξης και τη θερμοκρασία στο μαλακτήρα.

Διατηρώντας τον όγκο του νερού στο διαχωριστήρα στο μηδενικό σημείο, η γεύση φρουτώδες μειώνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα, ενώ η θερμοκρασία του μαλακτήρα δεν φαίνεται να έχει σοβαρή επίδραση στη γεύση αυτή.

Fruity

5.3

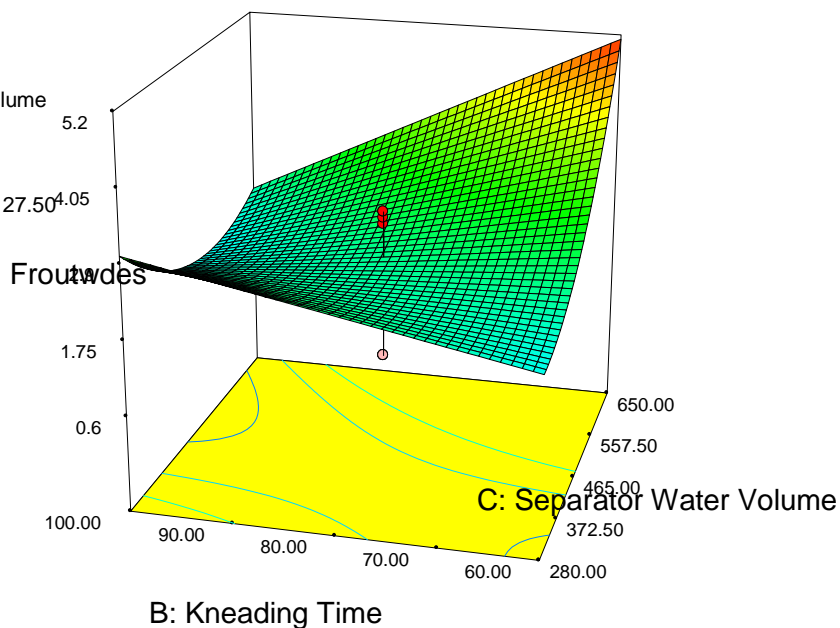
0.65

X1 = C: Separator Water Volume

X2 = B: Kneading Time

Actual Factor

A: Kneading Temperature = 27.50



Εικόνα 58: Επιφάνεια απόκρισης της φρουτώδους γεύσης σχετικά με το χρόνο μάλαξης και τον όγκο νερού στο σδιαχωριστήρα.

Διατηρώντας τη θερμοκρασία του μαλακτήρα στο μηδενικό σημείο, η φρουτώδης γεύση αυξάνεται αυξανόμενου του χρόνου παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα. Ακόμη πιο έντονη είναι η αύξηση της φρουτώδους γεύσης όσο αυξάνεται ο όγκος του νερού στο διαχωριστήρα.

Fruity

5.3

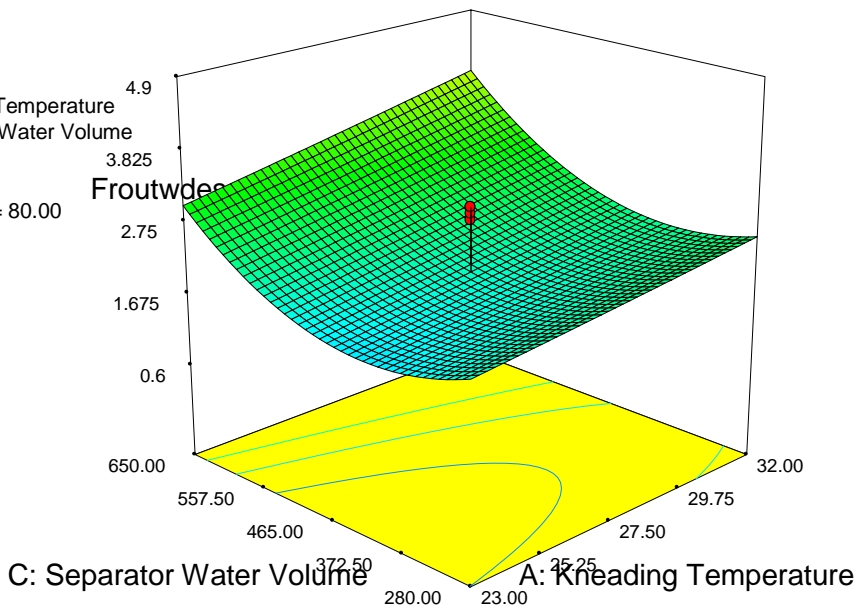
0.65

X1 = A: Kneading Temperature

X2 = C: Separator Water Volume

Actual Factor

B: Kneading Time= 80.00



Εικόνα 59: Επιφάνεια απόκρισης της φρουτώους γεύσης σχετικά με τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα και τη θερμοκρασία του μαλακτήρα

6.2.10. Πικρό

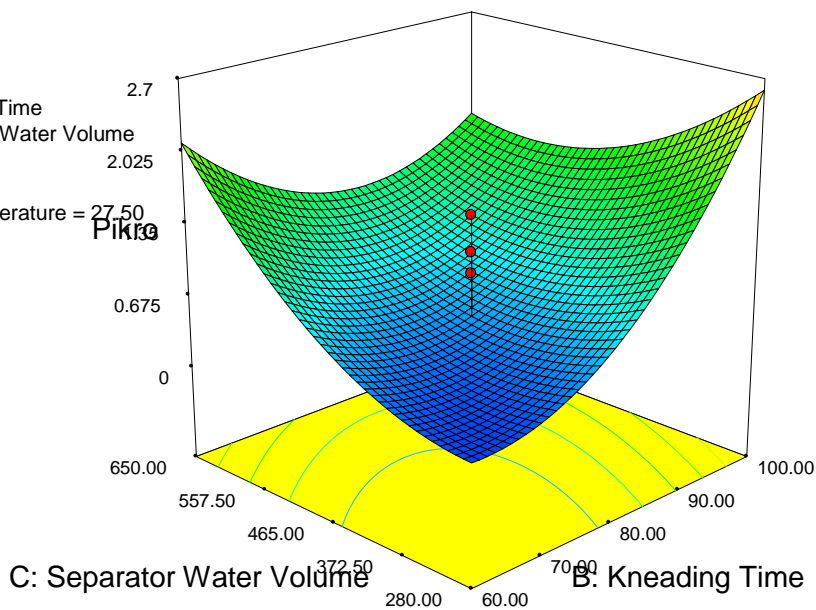
ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Η γραφική παράσταση του συνδυασμού των μεταβλητών ανά δύο σε συνάρτηση με την απόκριση φαίνεται από τα σχήματα που ακολουθούν.

Bitter
3.2
0.01

X1 = B: Kneading Time
X2 = C: Separator Water Volume

Actual Factor
A:Kneading Temperature = 27.50



Εικόνα 60: Επιφάνεια απόκρισης για την πικρή γεύση σχετικά με τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα και το χρόνο μάλαξης.

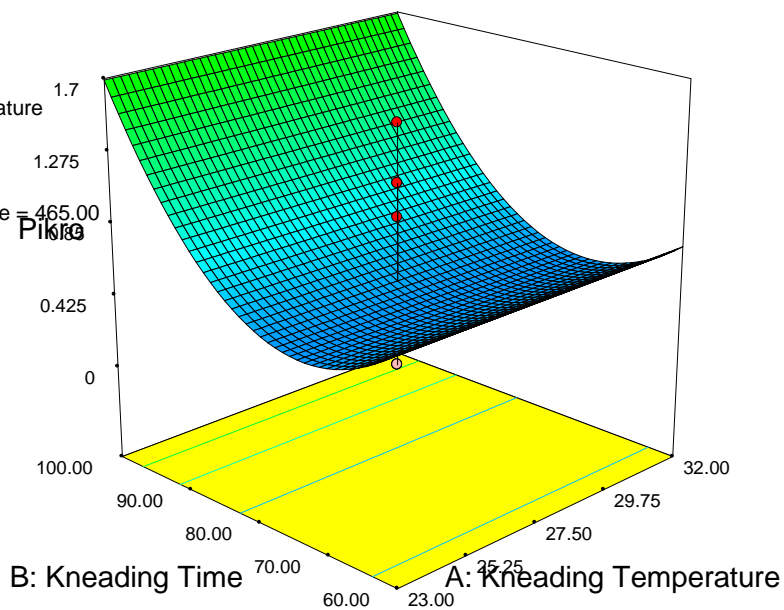
Διατηρώντας τη θερμοκρασία του μαλακτήρα στο μηδενικό σημείο η πικρή γεύση ενισχύεται με την αύξηση του όγκου νερού στο διαχωριστήρα και με την αύξηση του χρόνου παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα.

Bitter
3.2
0.01

X1 = A: Kneading Temperature
X2 = B: Kneading Time

Actual Factor

C: Separator Water Volume = 465.00



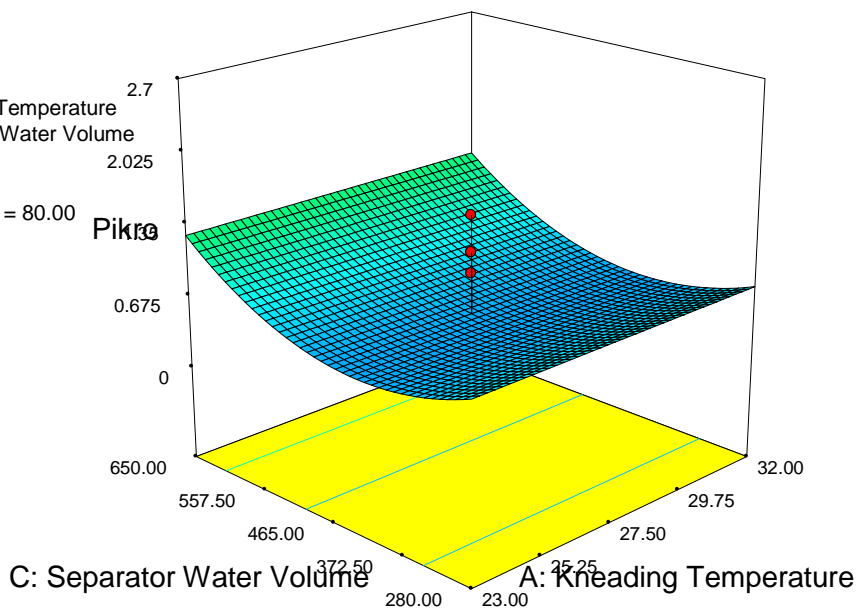
Εικόνα 61: Επιφάνεια απόκρισης για την πικρή γεύση σχετικά με το χρόνο μάλαξης και τη θερμοκρασία του μαλακτήρα.

Διατηρώντας τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα στο μηδενικό σημείο και πάλι η πικρή γεύση ενισχύεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα, ενώ η θερμοκρασία στο μαλακτήρα δεν φαίνεται να επηρεάζει.

Bitter
3.2
0.01

X1 = A: Kneading Temperature
X2 = C: Separator Water Volume

Actual Factor
B: Kneading Time = 80.00



Εικόνα 62: Επιφάνεια απόκρισης για την πικρή γεύση σχετικά με τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα και τη θερμοκρασία του μαλακτήρα

Διατηρώντας το χρόνο παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα στο μηδενικό σημείο, η πικρή γεύση αυξάνεται με την αύξηση του όγκου νερού στο διαχωριστήρα ενώ η θερμοκρασία στο μαλακτήρα και πάλι δε φαίνεται να επηρεάζει.

6.2.11. Πικάντικο

ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

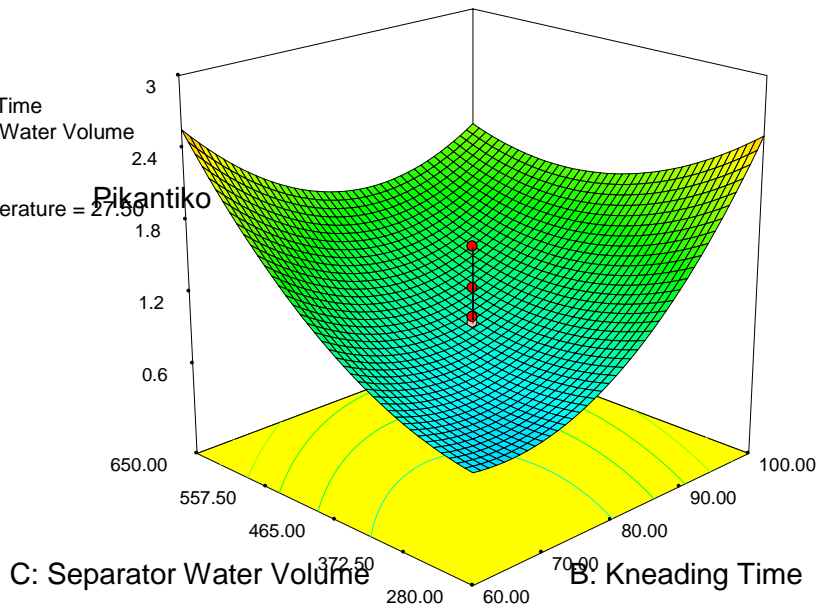
Η γραφική παράσταση του συνδυασμού των μεταβλητών ανά δύο σε συνάρτηση με την απόκριση φαίνεται από τα σχήματα που ακολουθούν.

Design-Expert® Software

Pungent



X1 = B: Kneading Time
X2 = C: Separator Water Volume
Actual Factor
A: Kneading Temperature = 27.50



Εικόνα 63: Επιφάνεια απόκρισης για την πικάντικη γεύση σχετικά με τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα και το χρόνο μάλαξης.

Διατηρώντας τη θερμοκρασία του μαλακτήρα στο μηδενικό σημείο, η πικάντικη γεύση αυξάνεται όσο αυξάνεται ο όγκος νερού στο διαχωρηστήρα και όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα.

6.2.12. ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

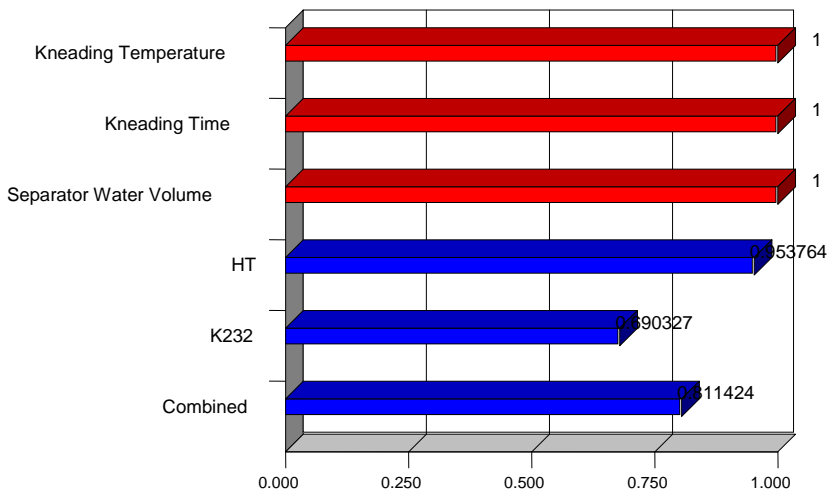
Η εφαρμοσιμότητα του μοντέλου μπορεί να επιδειχθεί από το επόμενο παράδειγμα. Έστω ότι απαιτείται ένα ελαιόλαδο με υψηλό ποσοστό υδροξυτυροσόλης και χαμηλό ποσοστό K232. Λύνοντας την εξίσωση με

αριθμητική βελτιστοποίηση, διατηρώντας τον παράγοντα ϵ σε μέσο επίπεδο, τα αποτελέσματα βρίσκονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Number	Kneading Temperature	Kneading Time	Separator Water Volume	HT	K232	Desirability	
1	23	60	550.72	773153	1.777676	0.811424286	Selected
2	23	60	552.27	782043.6	1.777003	0.811408134	
3	23	60	548.78	762753.4	1.778514	0.81135467	
4	23.01	60	554.09	797592.5	1.776271	0.81068694	
5	32	70	499.72	1152648	1.817961	0.703963623	
6	32	70	500.38	1150774	1.818104	0.703952062	
7	32	70	500.65	1161621	1.817315	0.703947392	
8	32	70	497.61	1135708	1.819211	0.703927227	
9	32	70	503.34	1168488	1.816824	0.703925124	
10	32	71	494.87	1141947	1.818802	0.703861208	

Η βελτιστοποίηση γίνεται με βάση τον παράγοντα επιθυμητότητας desirabilityfunction. Από το σχήμα που ακολουθεί φαίνεται ότι ο παράγοντας επιθυμητότητας είναι 0.81.

Desirability



Τα διαγράμματα των παραμέτρων σε συνάρτηση με τον παράγοντα επιθυμητότητας φαίνονται στο σχήμα που ακολουθεί.

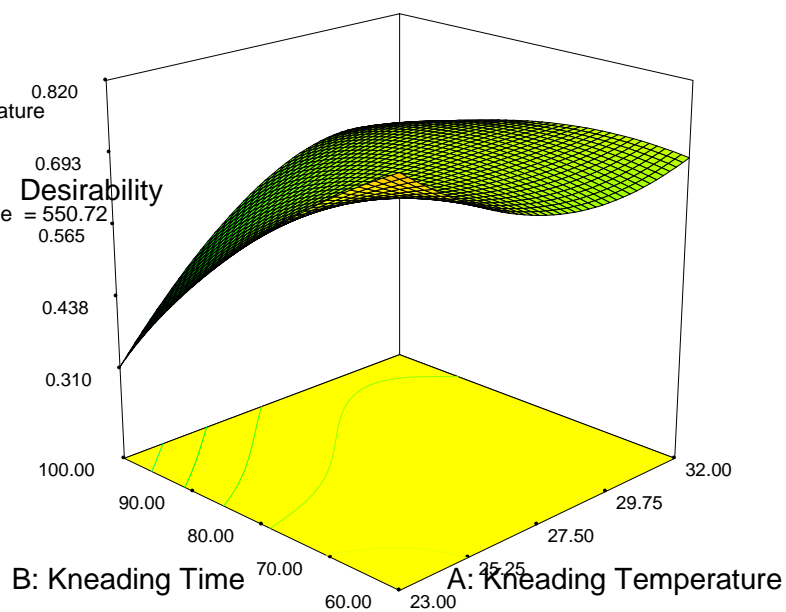
Design-Expert® Software

Desirability



X1 = A: Kneading Temperature
X2 = B: Kneading Time

Actual Factor
C: Separator Water Volume = 550.72



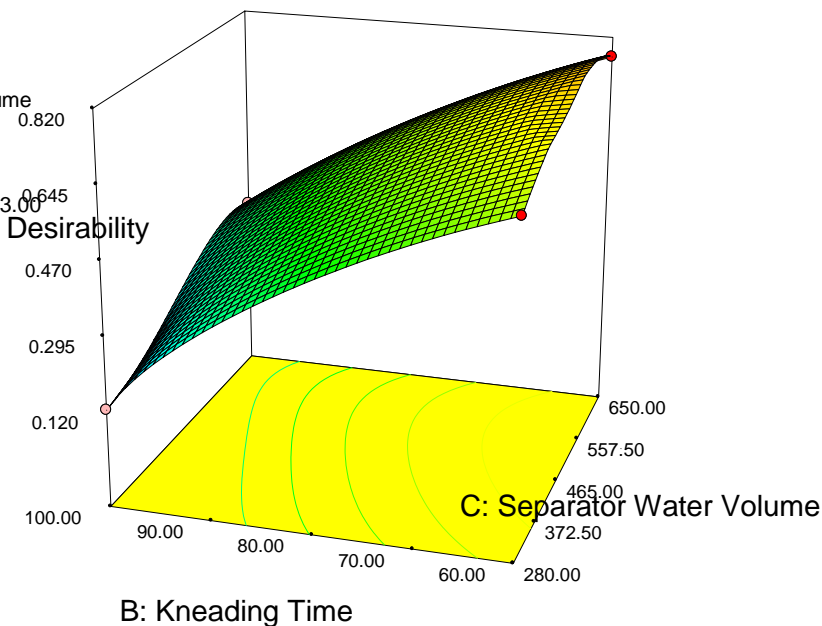
Εικόνα 64: Επιφάνεια απόκρισης της επιθυμητότητας σχετικά με τον χρόνο μάλαξης και τη θερμοκρασία στο μαλακτήρα.

Design-Expert® Software

Desirability
 1
 0

X1 = C: Separator Water Volume
 X2 = B: Kneading Time

Actual Factor
 A: Kneading Temperature = 23.00



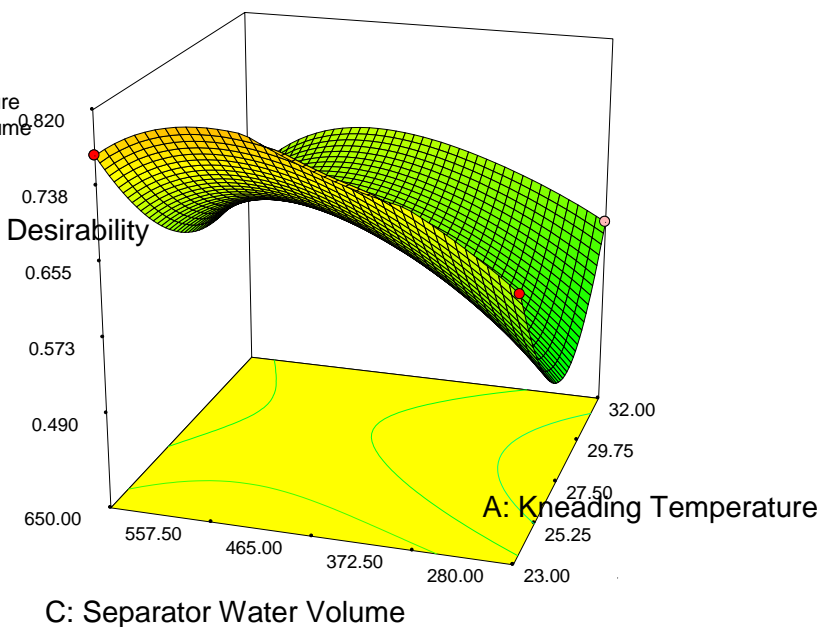
Εικόνα 65: Επιφάνεια απόκρισης της επιθυμητότητας σχετικά με το χρόνο μάλαξης και τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα

Design-Expert® Software

Desirability
 1
 0

X1 = A: Kneading Temperature
 X2 = C: Separator Water Volume

Actual Factor
 B: Kneading Time = 60.00



Εικόνα 66: Επιφάνεια απόκρισης της επιθυμητότητας σχετικά με τον όγκο νερού στο διαχωριστήρα και τη θερμοκρασία στο μαλακτήρα.

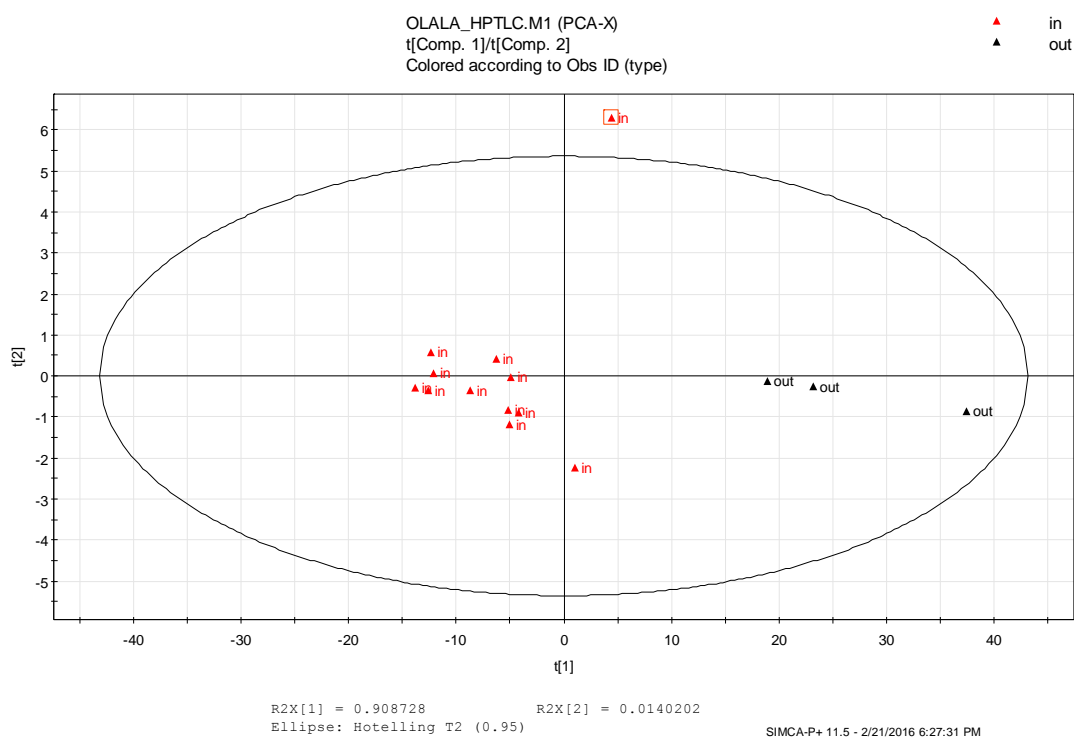
7. Αποτελέσματα πολυπαραμετρικής διαδικασίας ανάλυσης (PCA)

ολικής ποιότητας

7.1.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗΡΤΛC

7.1.1.Μαλακκτήρας

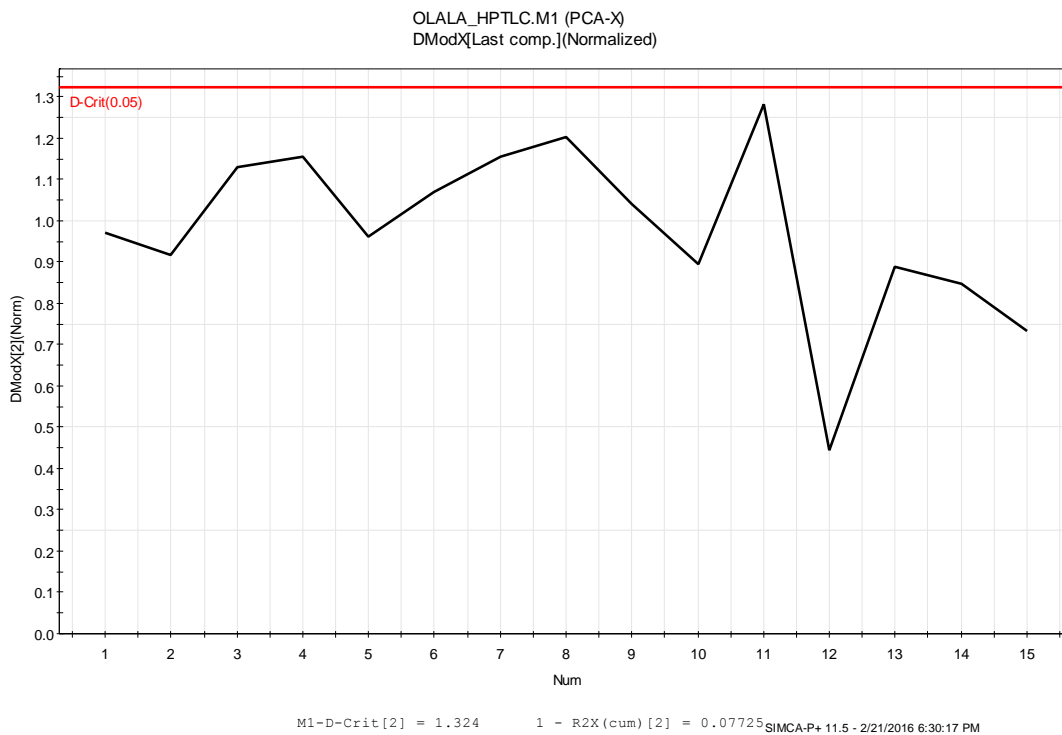
7.1.1.1.Ελαιοζύμη



Εικόνα 67 : Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα της ελαιοζύμης που αναλύθηκαν με τη μέθοδο ΗΡΤΛC.

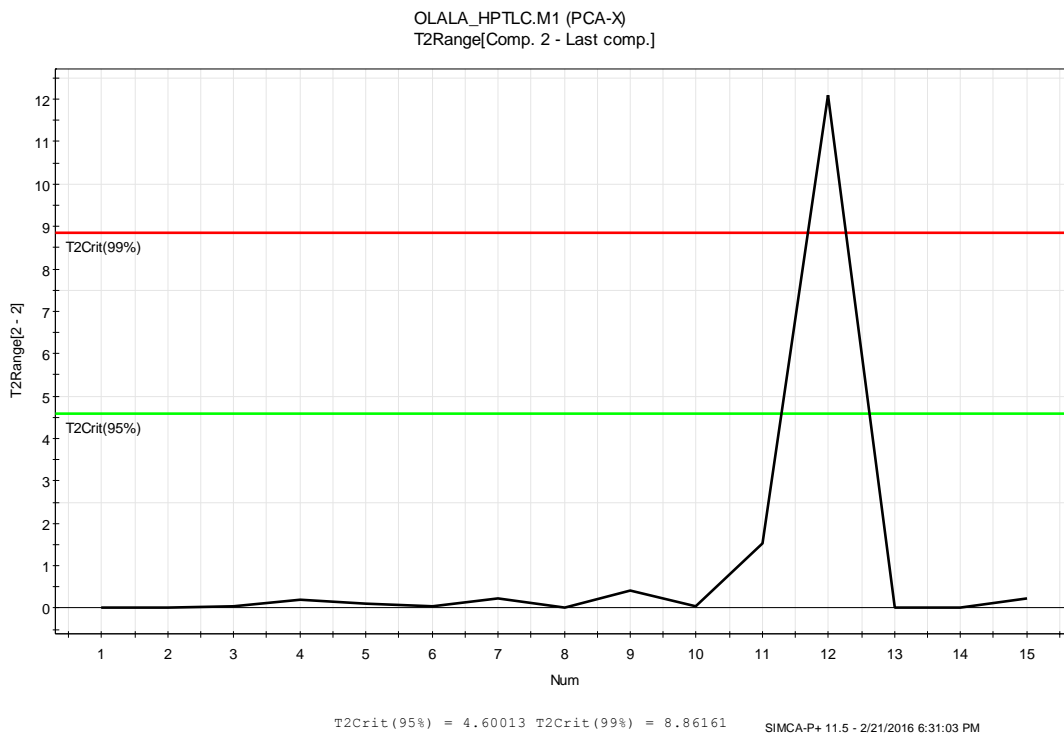
Όπως φαίνεται, τα μειονεκτικά δείγματα διαχωρίζονται ξεκάθαρα στο διάγραμμα κύριων συνιστωσών από τα δείγματα της φυσιολογικής διαδικασίας. Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζονται τα δείγματα που δεν διαφέρουν μεταξύ τους σε βαθμό που να διαφοροποιείται η παρτίδα στο ελαιοτριβείο και με μαύρο τα μειονεκτικά που φανερά δεν ομοιάζουν μαζί τους. Είναι ξεκάθαρο δηλαδή πως με τη μέθοδο αυτή μπορεί να ελεγχθεί η ποιότητα των προϊόντων του ελαιοτριβείου, με βάση το γεγονός πως δείγματα κακής ποιότητας, θα εμφανίζονται σε εντελώς διαφορετικό σημείο στο διάγραμμα. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο διαφορετικό μεταβολικό προφίλ των δειγμάτων λόγω διαφορετικών συνθηκών ελαιοποίησης (τα μειονεκτικά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ως μάρτυρας έχουν προκύψει από τροποποιημένες συνθήκες). Επιπλέον όμως, πρέπει να σημειωθεί η παρουσία μίας έκτροπης τιμής η οποία όμως δεν προκαλεί προβληματισμό

καθώς η συμμετοχή της εμφανίζεται στην δεύτερη κύρια συνιστώσα, ενώ ο διαχωρισμός των μειονεκτικών λαδιών οφείλεται κυρίως στη πρώτη κύρια συνιστώσα.



Εικόνα 68 : Διάγραμμα απόστασης DModX για τα δείγματα της ελαιοζύμης που αναλύθηκαν με τη μέθοδο HPTLC.

Το μοντέλο που προκύπτει παρουσιάζει πολύ καλούς συντελεστές R2 και Q2 ενώ η απόσταση DModX διατηρείται εντός των στατιστικά μη σημαντικών τιμών για όλα τα δείγματα (κόκκινη γραμμή), επομένως φαίνεται πως όλα τα δείγματα ικανοποιούν το μοντέλο και συνεπώς ανήκουν σε αυτό.



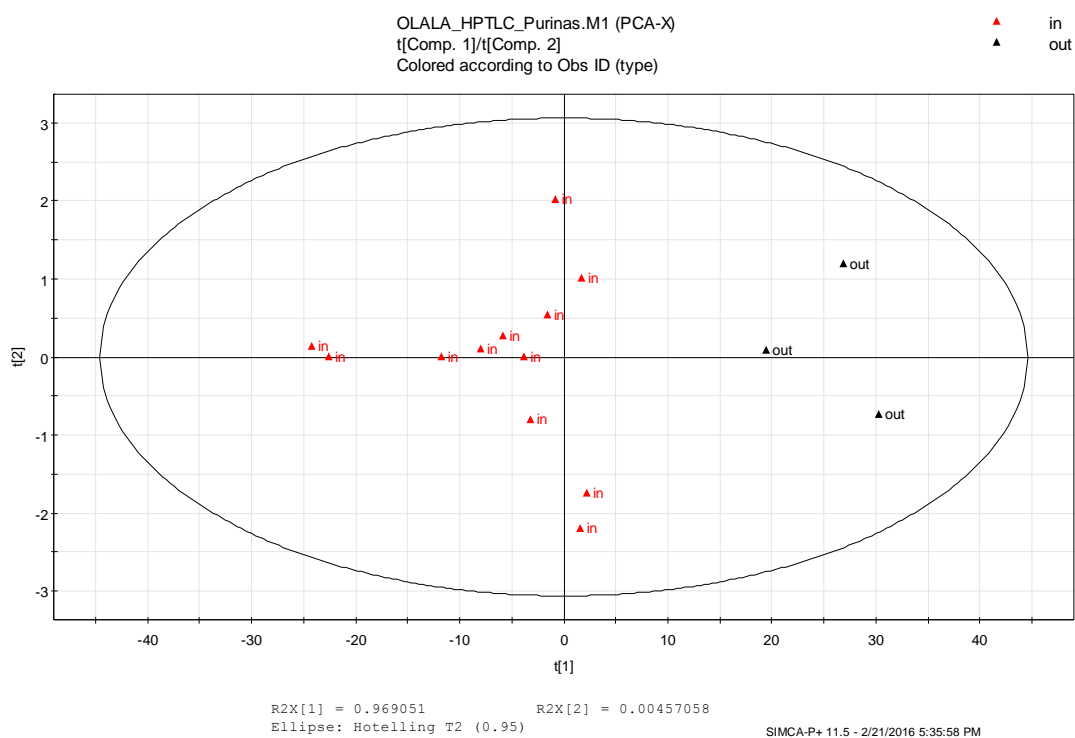
Εικόνα 69 : Διάγραμμα απόστασης HottelingT2 για τα δείγματα της ελαιοζύμης που αναλύθηκαν με τη μέθοδο HPTLC.

Λόγω της έκτροπης τιμής βλέπουμε στο διάγραμμα της απόστασης του Hotteling T2 πως έχει ξεπεραστεί η το όριο. Όμως όπως σχολιάστηκε και στο διάγραμμα των κυρίων συνιστωσών, αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα για το μοντέλο καθώς η τιμή αυτή έχει διαχωριστεί ως προς τη δεύτερη κύρια συνιστώσα και όχι ως προς την πρώτη η οποία και διαχώρισε τα μειονεκτικά προϊόντα.

Για τα υπόλοιπα δείγματα ακολουθεί μόνο το διάγραμμα κύριων συνιστωσών, στο οποίο και φαίνεται πόσο ευδιάκριτα είναι διαχωρισμένα τα δείγματα της φυσιολογικής διαδικασίας σε σχέση με τα μειονεκτικά δείγματα. Τα διαγράμματα των αποστάσεων DModX και HottelingT2 θα βρίσκονται στο παράρτημα καθώς αποδεικνύουν την απουσία ουσιαστικά έκτροπων τιμών, όμως δε διαφέρουν σημαντικά από τα αντίστοιχα διαγράμματα παραπάνω.

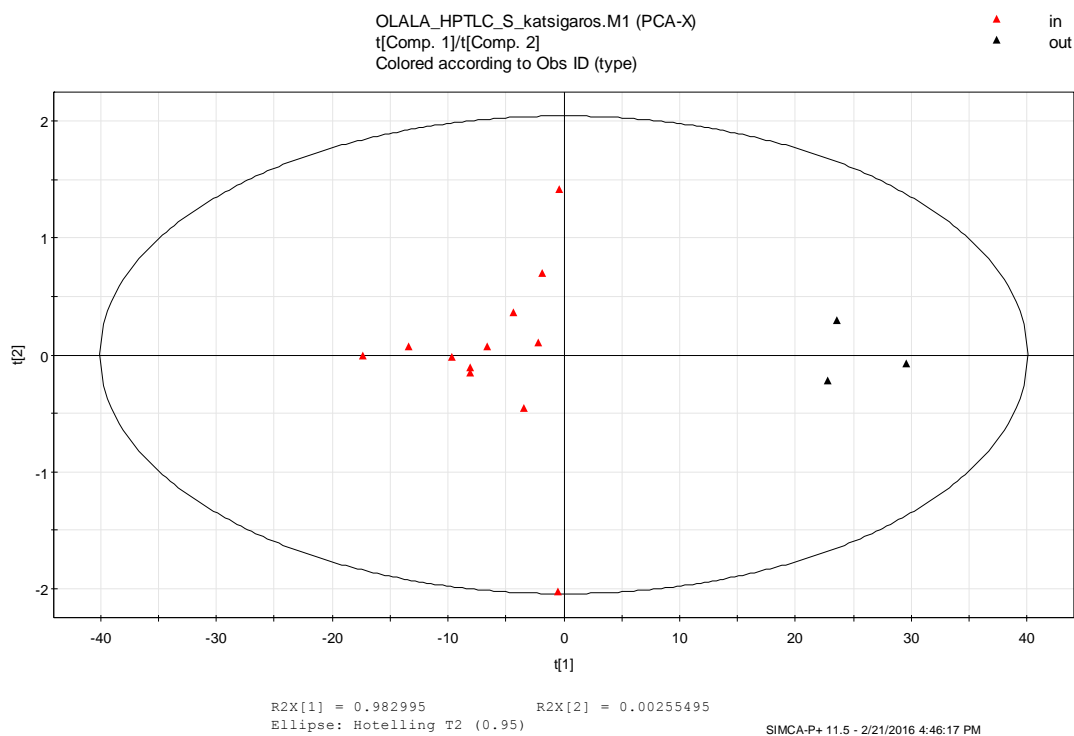
7.1.2. Decanter

7.1.2.1. Παραπροϊόν πυρήνα



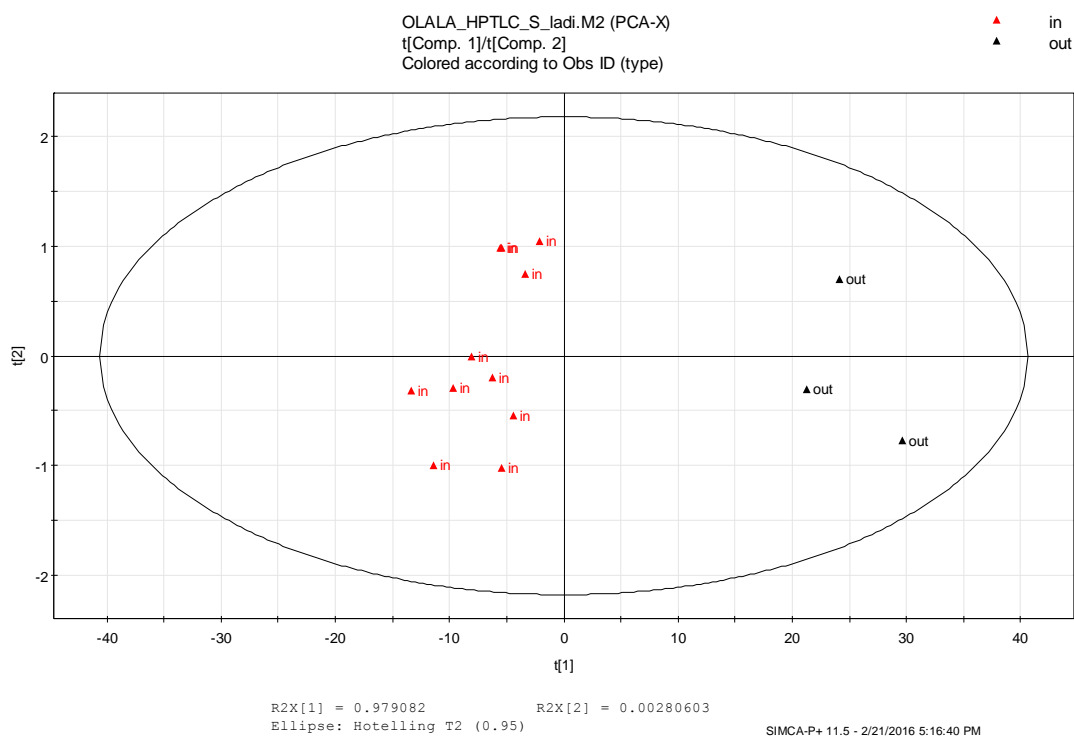
Εικόνα 70 : Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του πυρήνα που αναλύθηκαν με τη μέθοδο HPTLC.

7.1.2.2. Υδατικό παραπροϊόν (Κατσίγαρος)



Εικόνα 71 : Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του κατσίγαρου από το decanter που αναλύθηκαν με τη μέθοδο HPTLC.

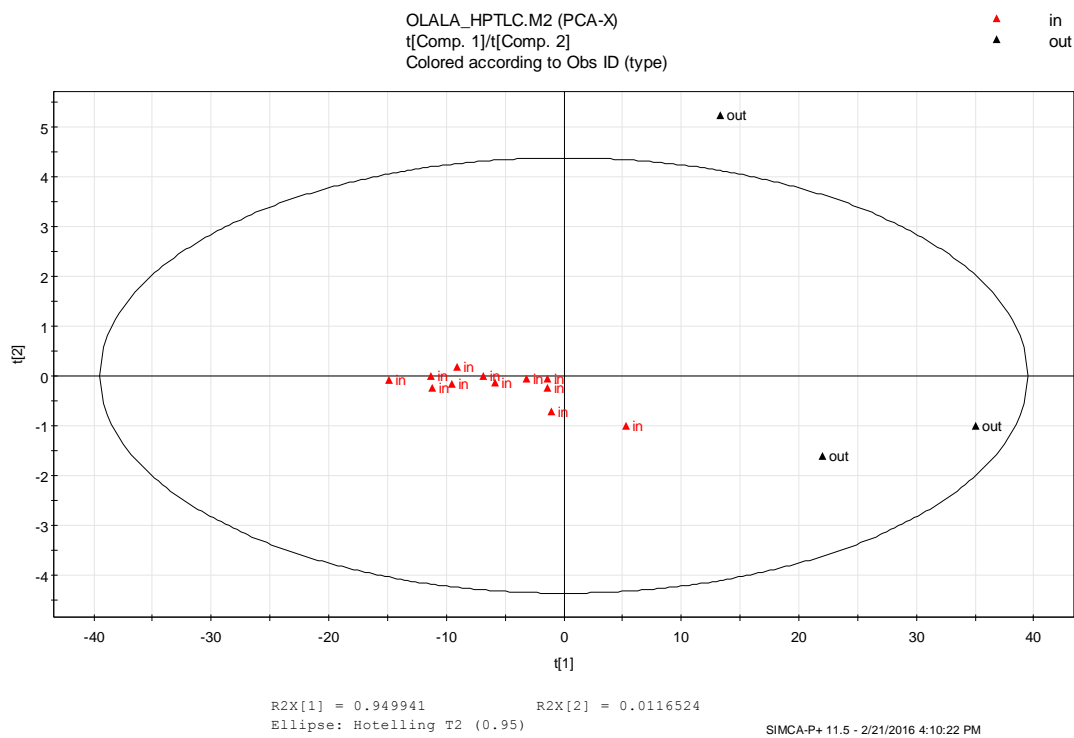
7.1.2.3. Ελαιόλαδο



Εικόνα 72: Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του ελαιολάδου decanter που αναλύθηκαν με τη μέθοδο HPTLC.

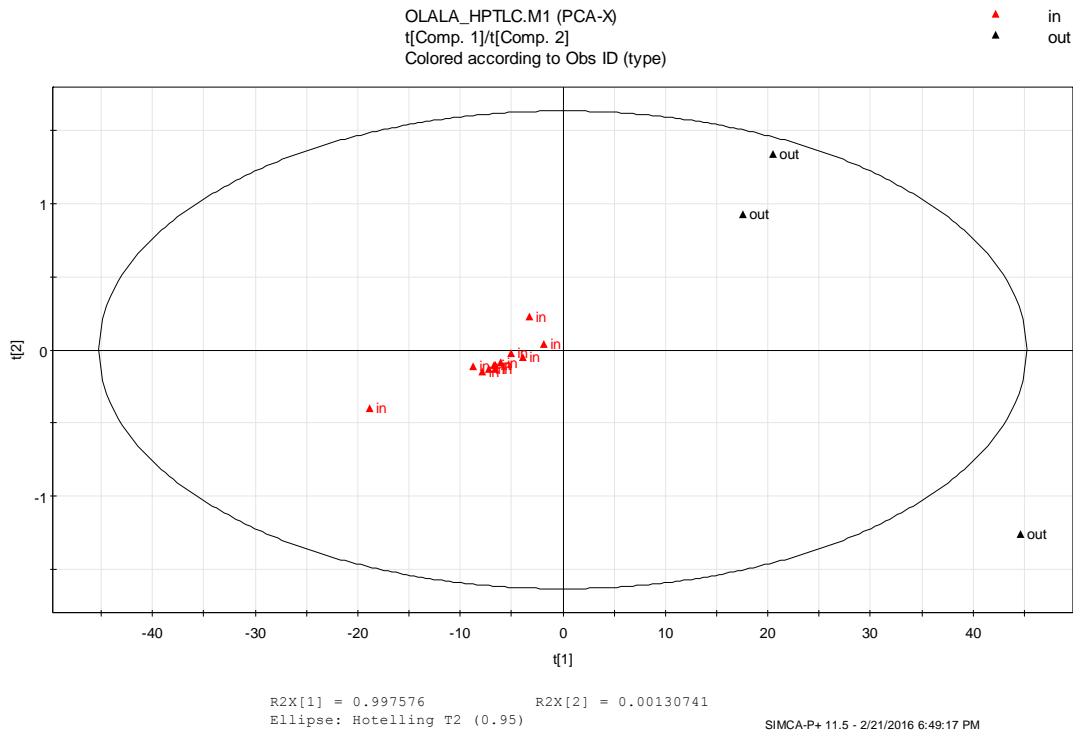
7.1.3. Διαχωριστήρας

7.1.3.1. Υδατικό παραπροϊόν (Κατσίγαρος)



Εικόνα 73: Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του κατσίγαρου από το διαχωριστήρα που αναλύθηκαν με τη μέθοδο HPTLC.

7.1.3.2. Τελικό ελαιόλαδο

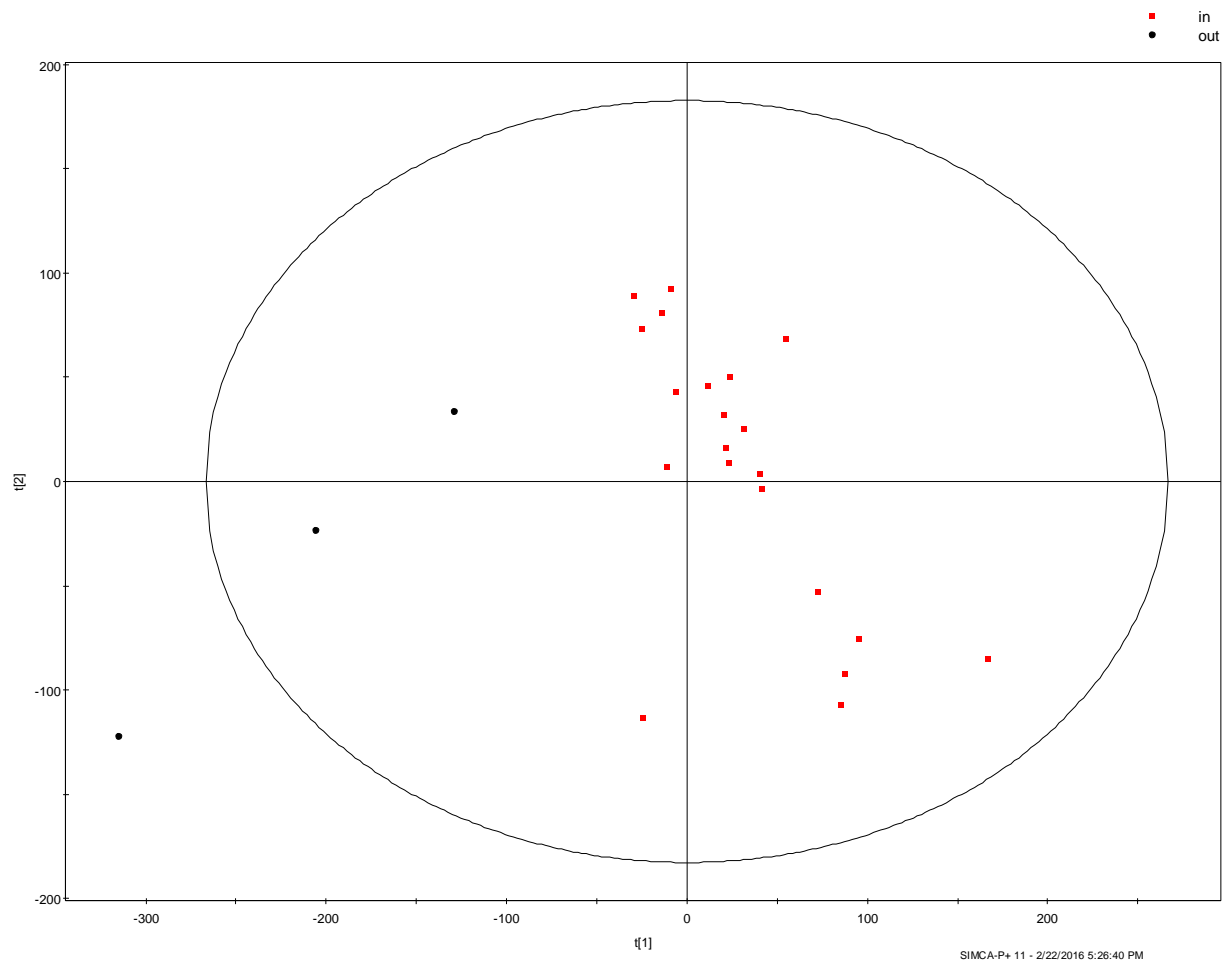


Εικόνα 74 : Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του τελικού ελαιολάδου που αναλύθηκαν με τη μέθοδο HPTLC.

7.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ UPLC

7.2.1.Μαλακτήρας

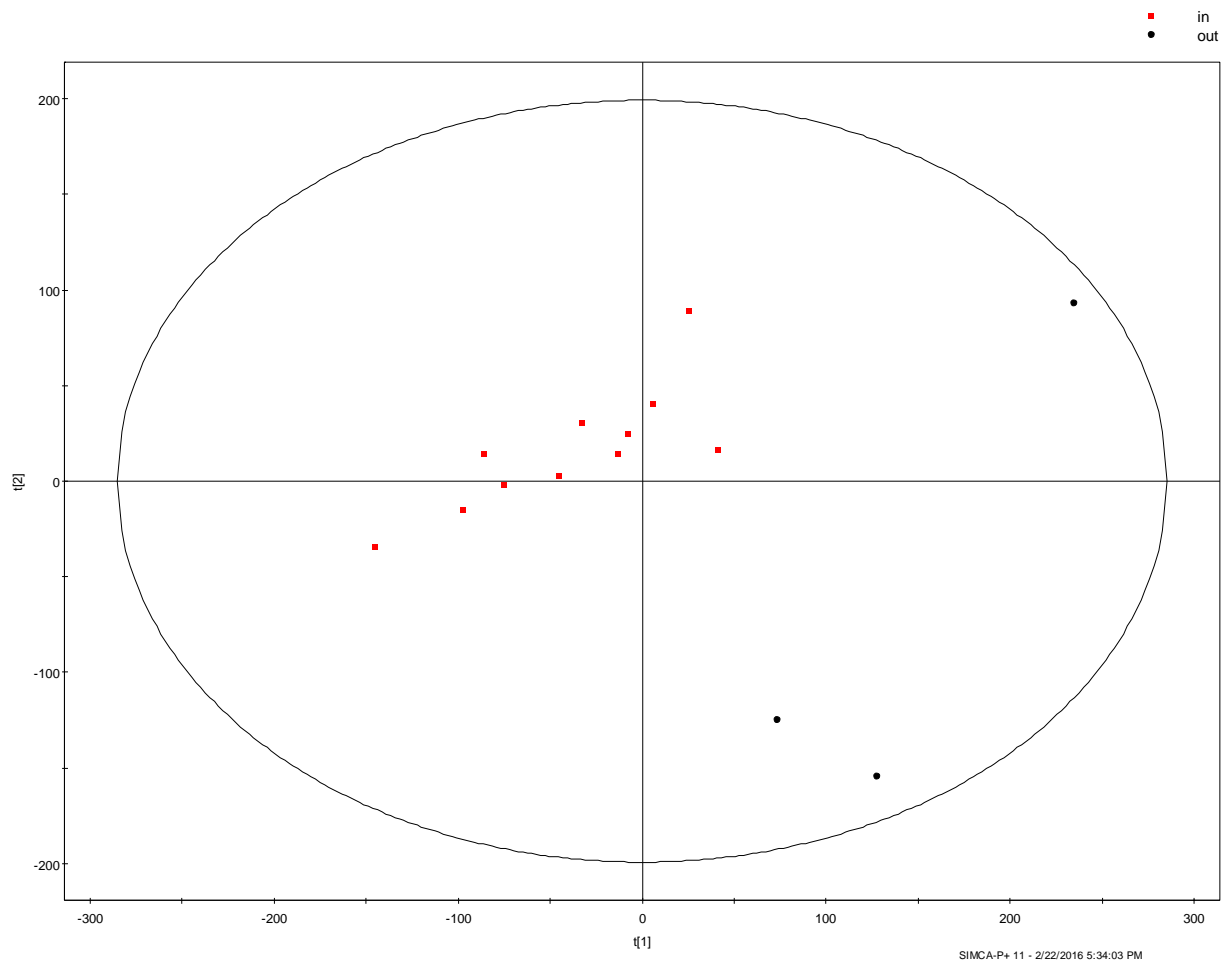
7.2.1.1.Ελαιοζύμη



Εικόνα 75 : Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα της ελαιοζύμης που αναλύθηκαν με τη μέθοδο UPLC.

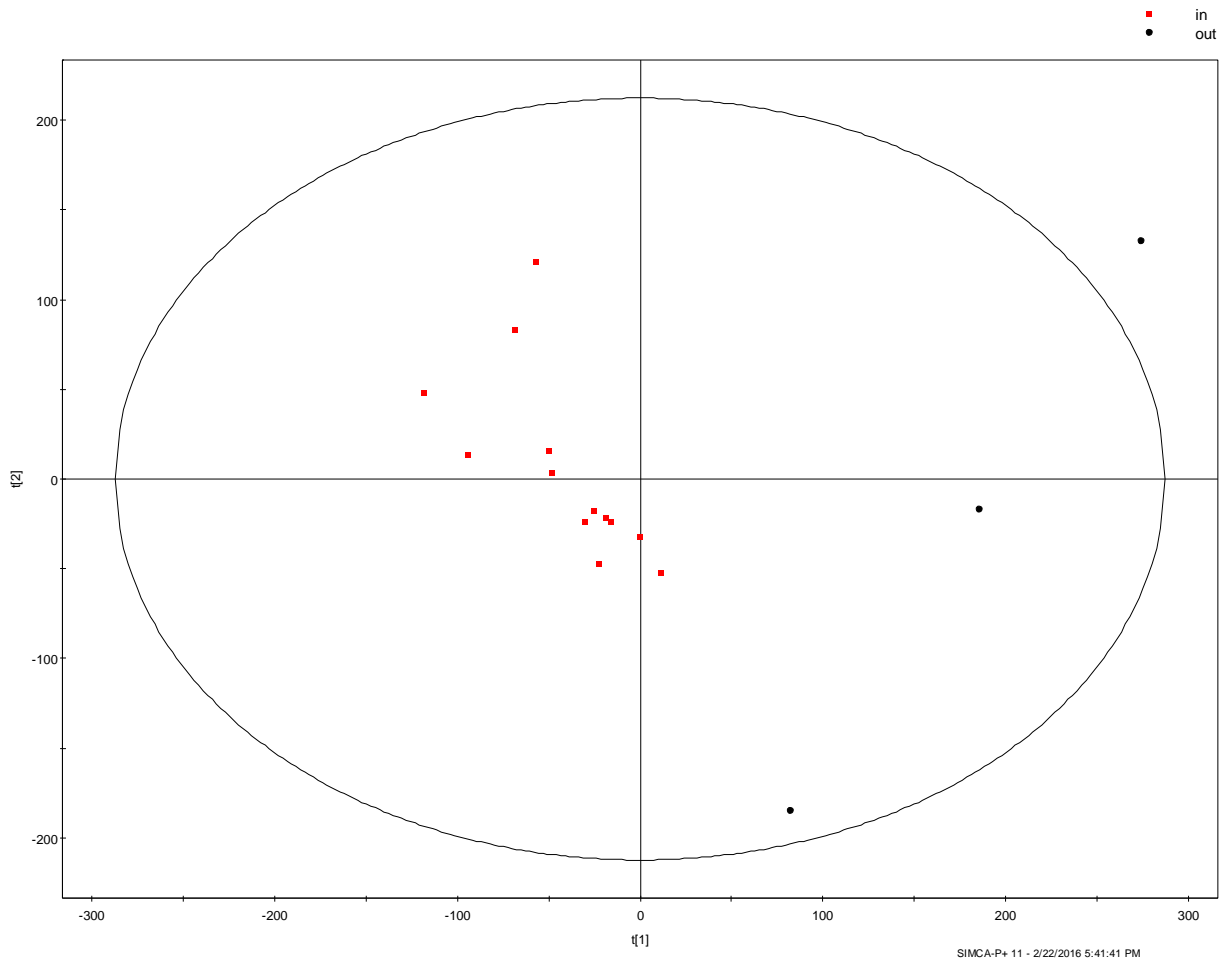
7.2.2. Decanter

7.2.2.1. Παραπροϊόν πυρήνα



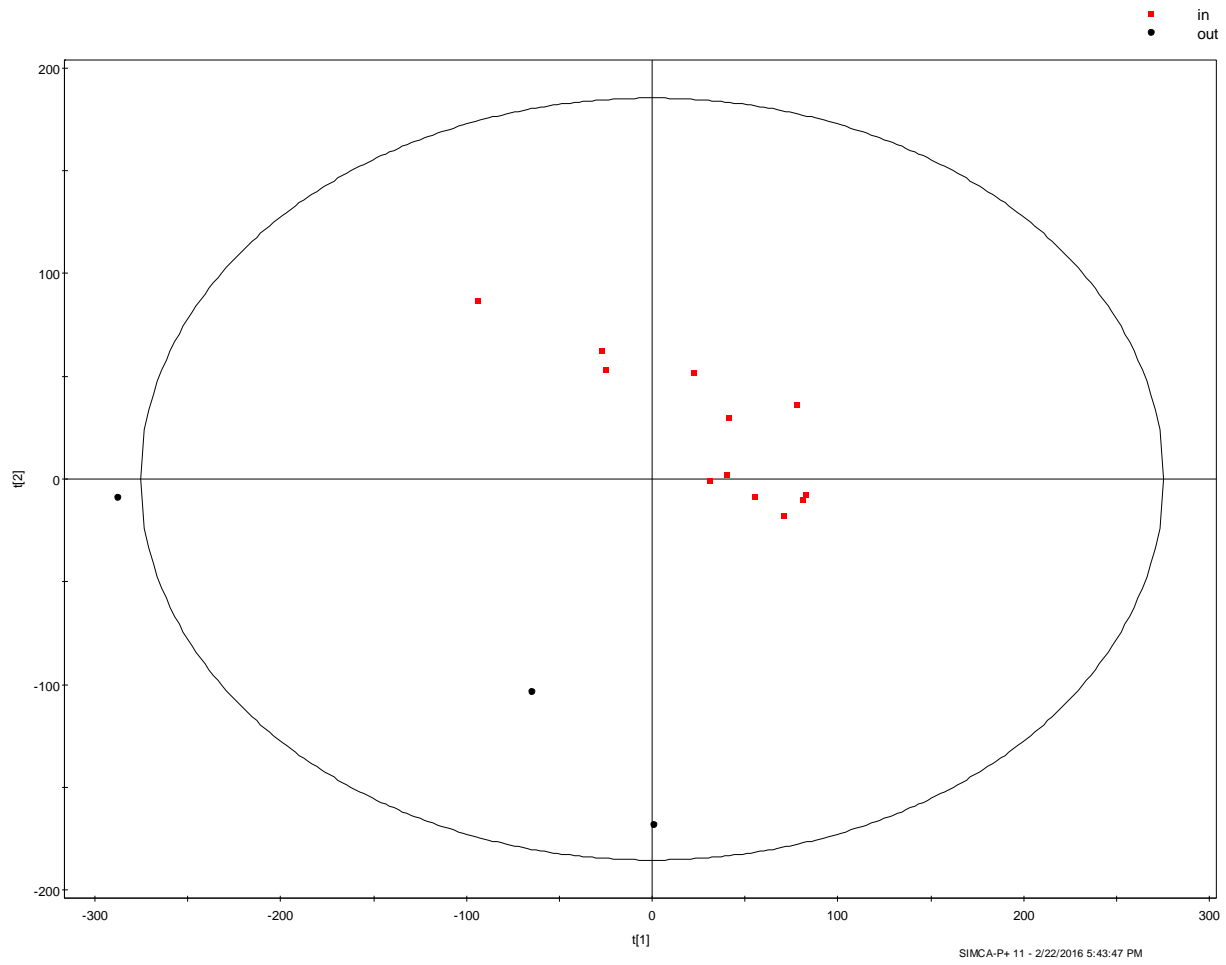
Εικόνα 76: Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του πυρήνα που αναλύθηκαν με τη μέθοδο UPLC.

7.2.2.2. Υδατικό παραπροϊόν (Κατσίγαρος)



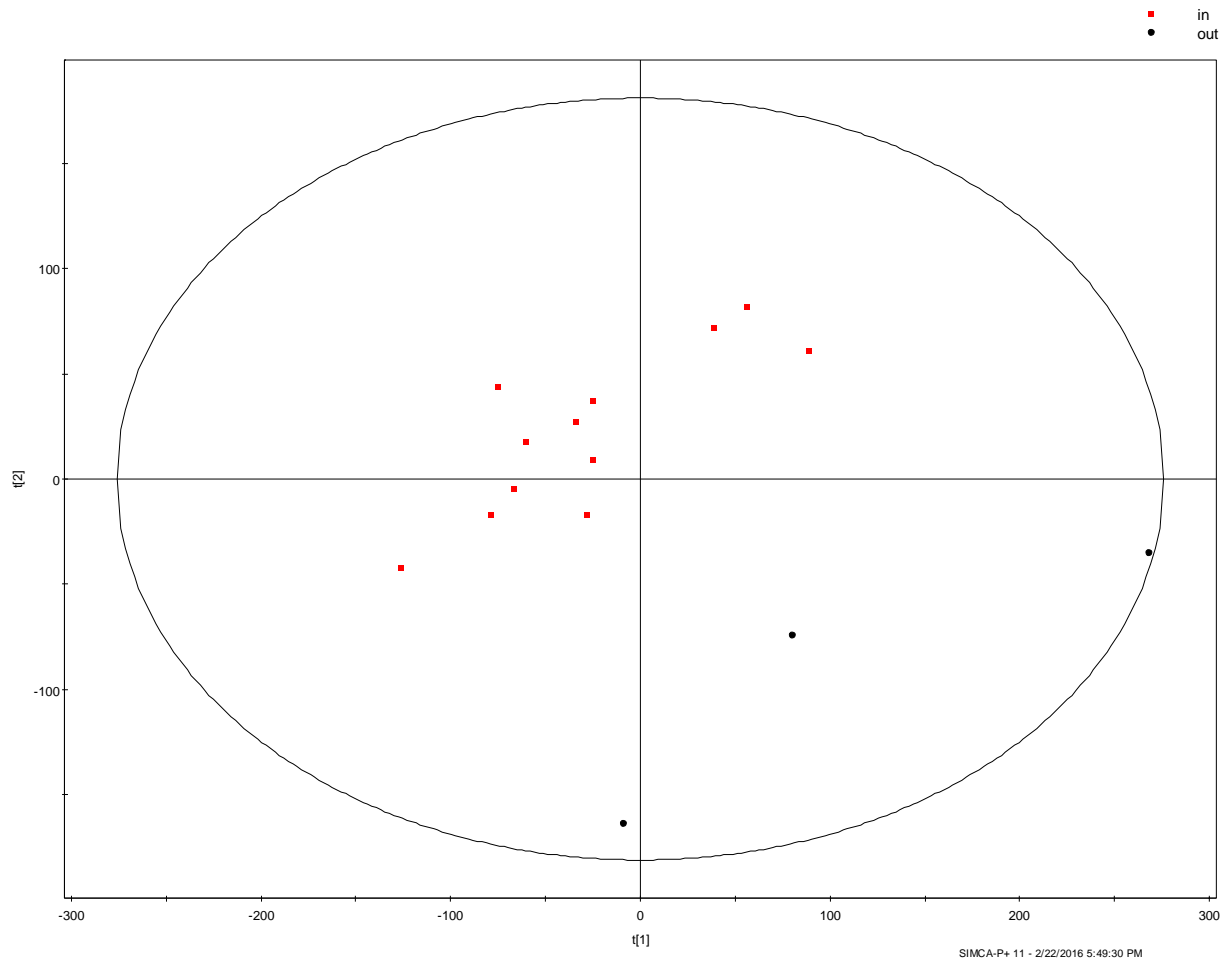
Εικόνα 77 : Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του κατσίγαρου decanter που αναλύθηκαν με τη μέθοδο UPLC.

7.2.2.3.Ελαιόλαδο



Εικόνα 78: Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του ελαιολάδου decanter που αναλύθηκαν με τη μέθοδο UPLC.

7.2.3.2. Τελικό ελαιόλαδο

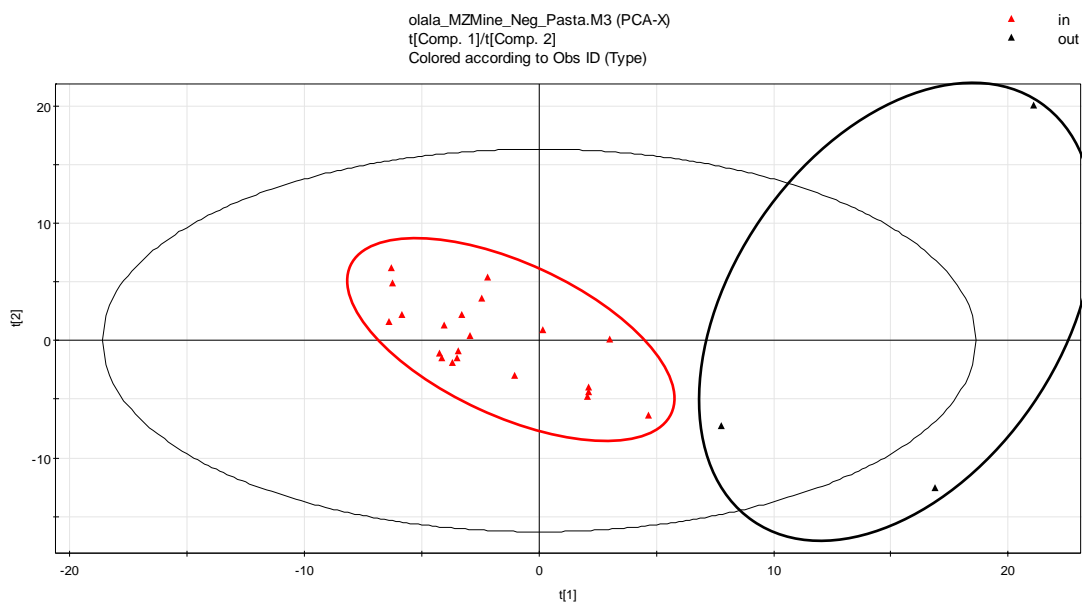
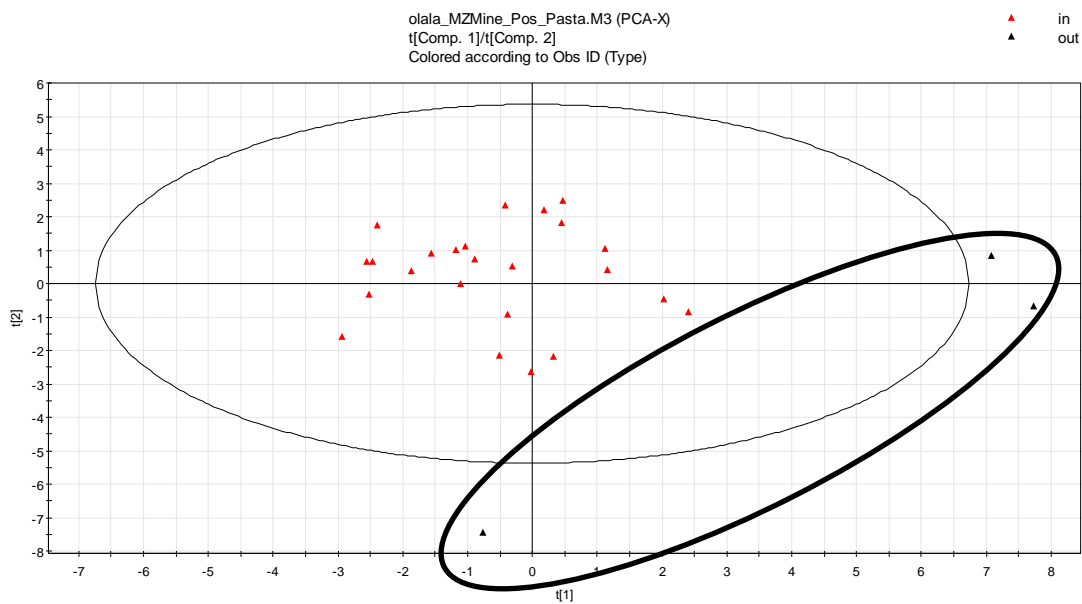


Εικόνα 80 : Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του τελικού ελαιολάδου που αναλύθηκαν με τη μέθοδο UPLC.

7.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ LCMS

7.3.1. Μαλακτήρας

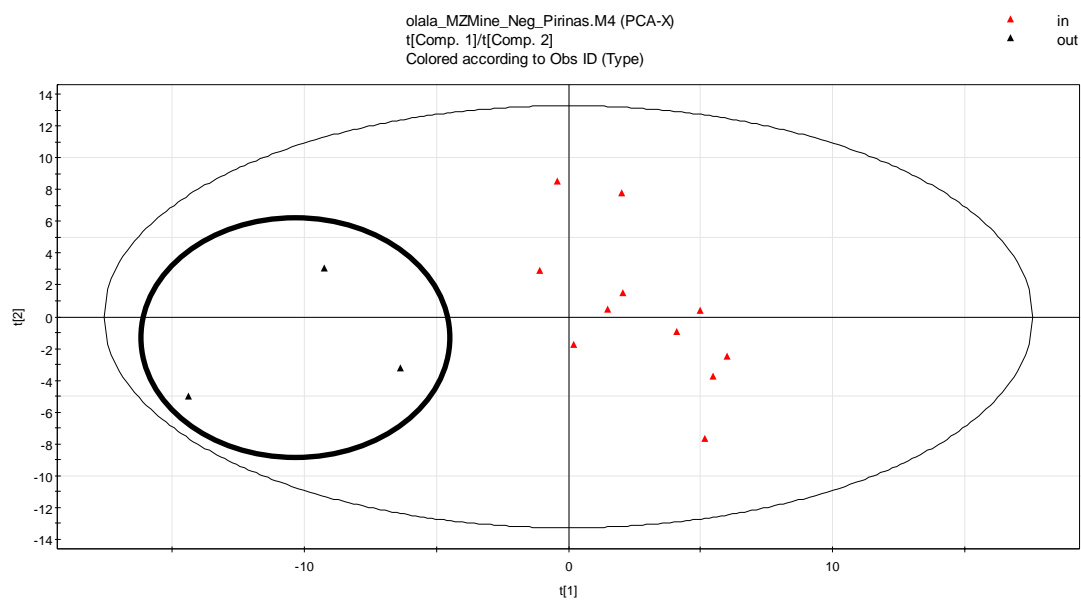
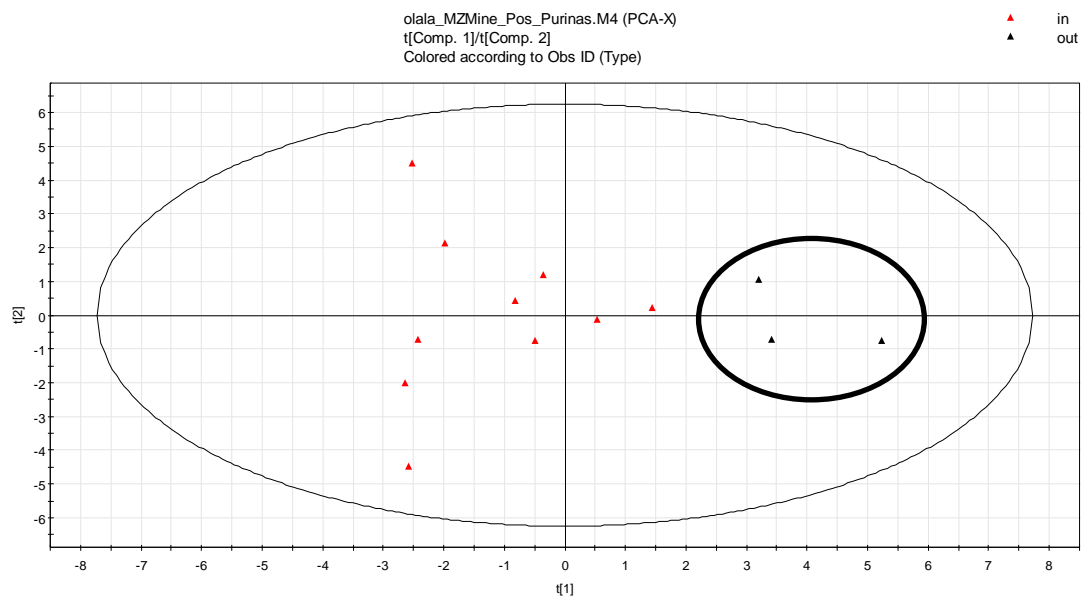
7.3.1.1. Ελαιοζύμη



Εικόνα 81: Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα της ελαιοζύμης που αναλύθηκαν με τη μέθοδο LCMS.

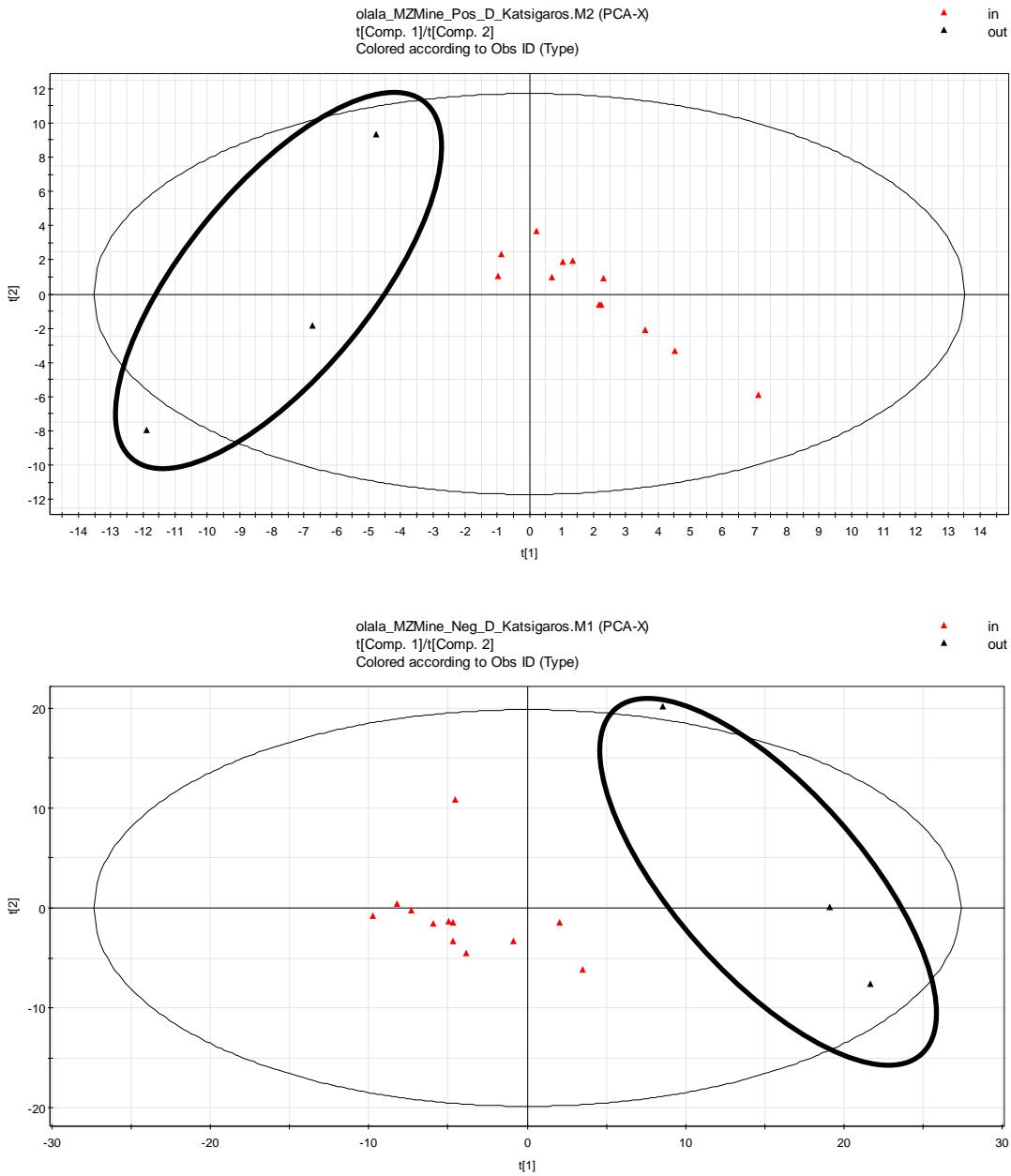
7.3.2. Decanter

7.3.2.1. Παραπροϊόν πυρήνα



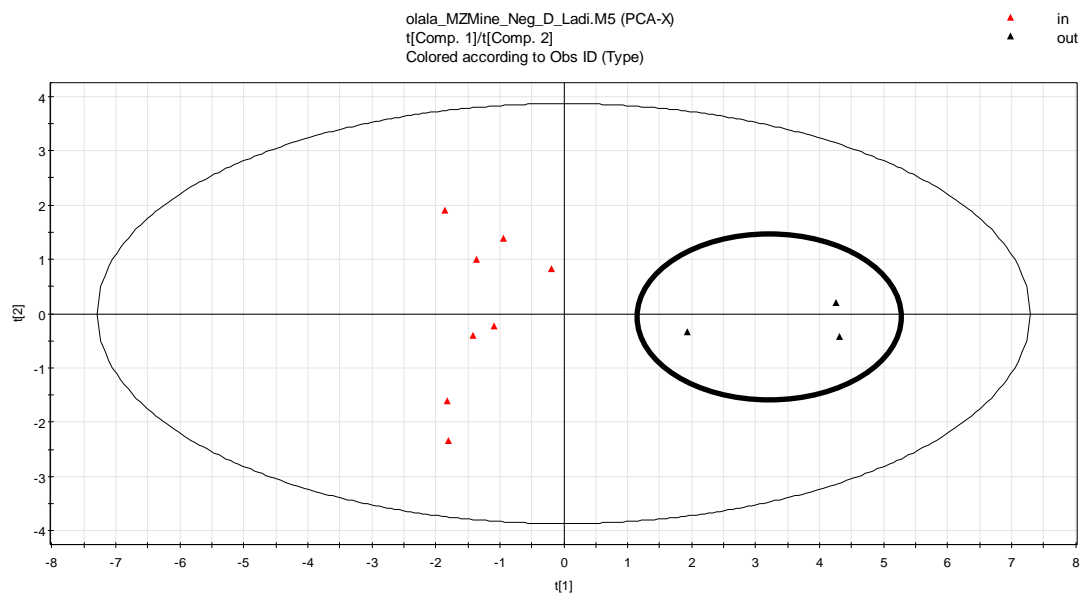
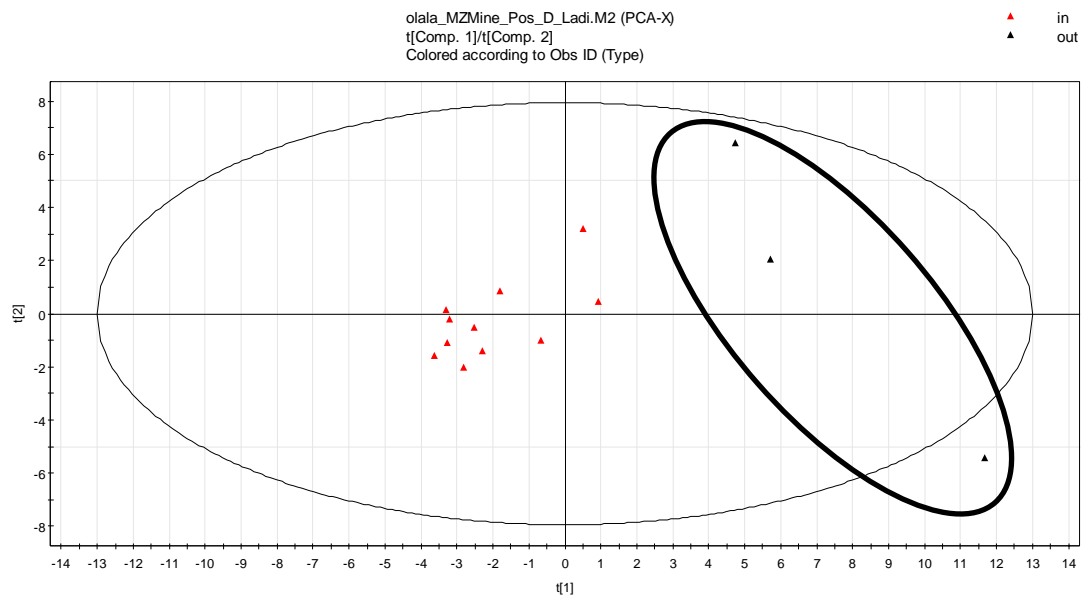
Εικόνα 82: Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του πυρήνα που αναλύθηκαν με τη μέθοδο LCMS.

7.3.2.2. Υδατικό παραπροϊόν (Κατσίγαρος)



Εικόνα 83 : Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του κατσίγαρου από το decanter που αναλύθηκαν με τη μέθοδο LCMS.

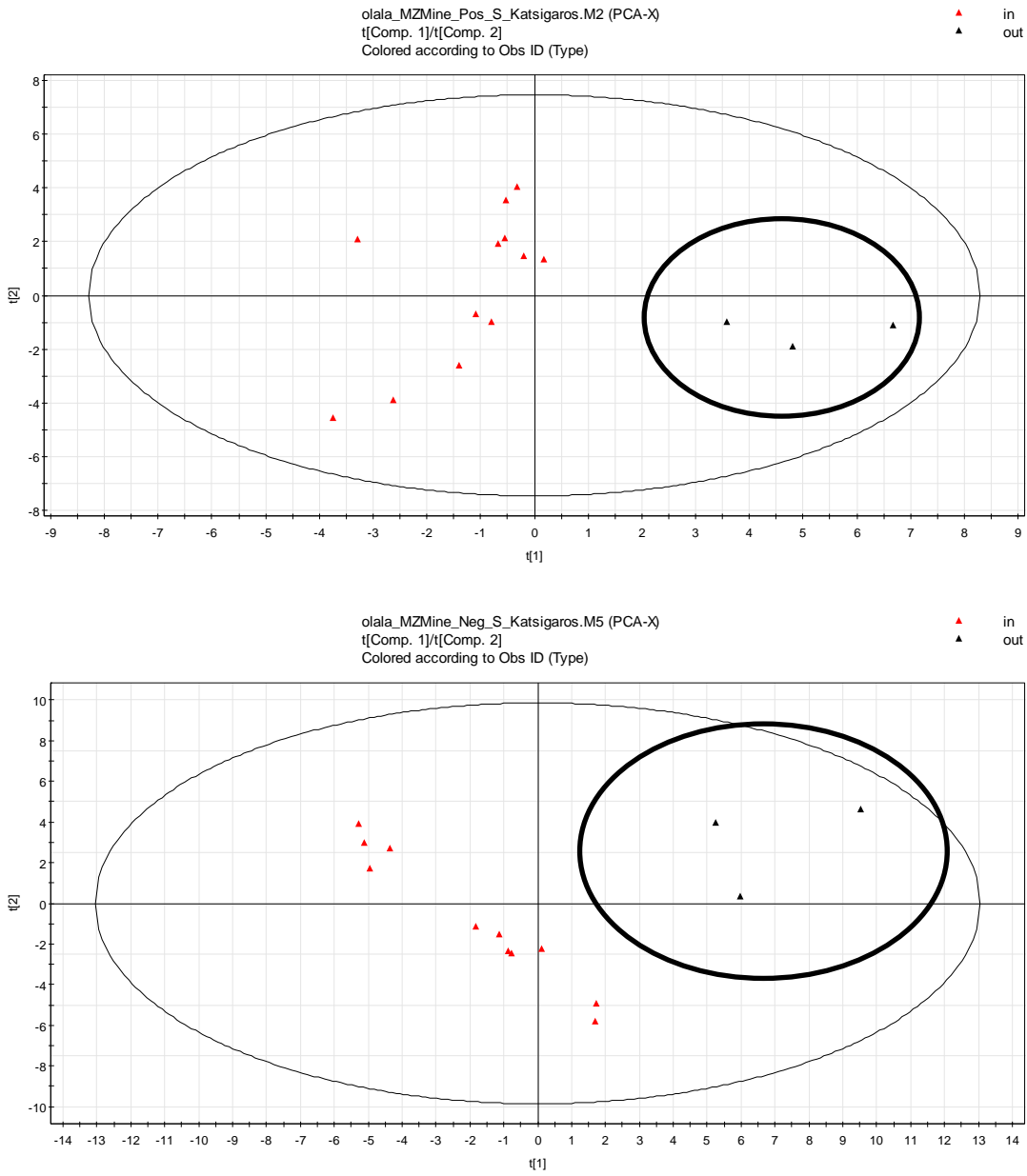
7.3.2.3. Ελαιόλαδο



Εικόνα 84: Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του ελαιολάδου από το decanter που αναλύθηκαν με τη μέθοδο LCMS.

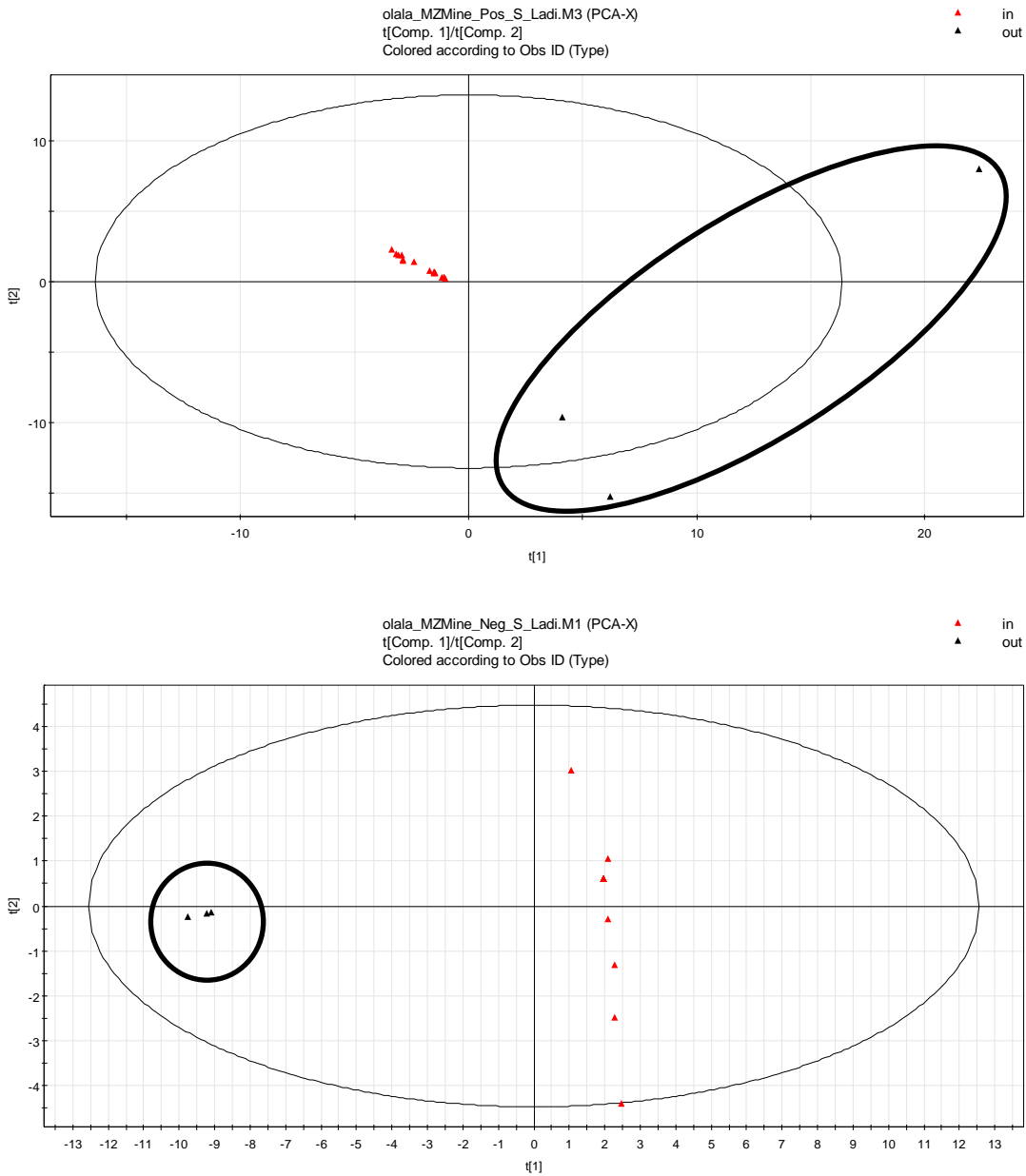
7.3.3. Διαχωριστήρας

7.3.3.1. Υδατικό παραπροϊόν (Κατσίγαρος)



Εικόνα 85: Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του κατσίγαρου από το διαχωριστήρα που αναλύθηκαν με τη μέθοδο LCMS.

7.3.3.2. Τελικό ελαιόλαδο

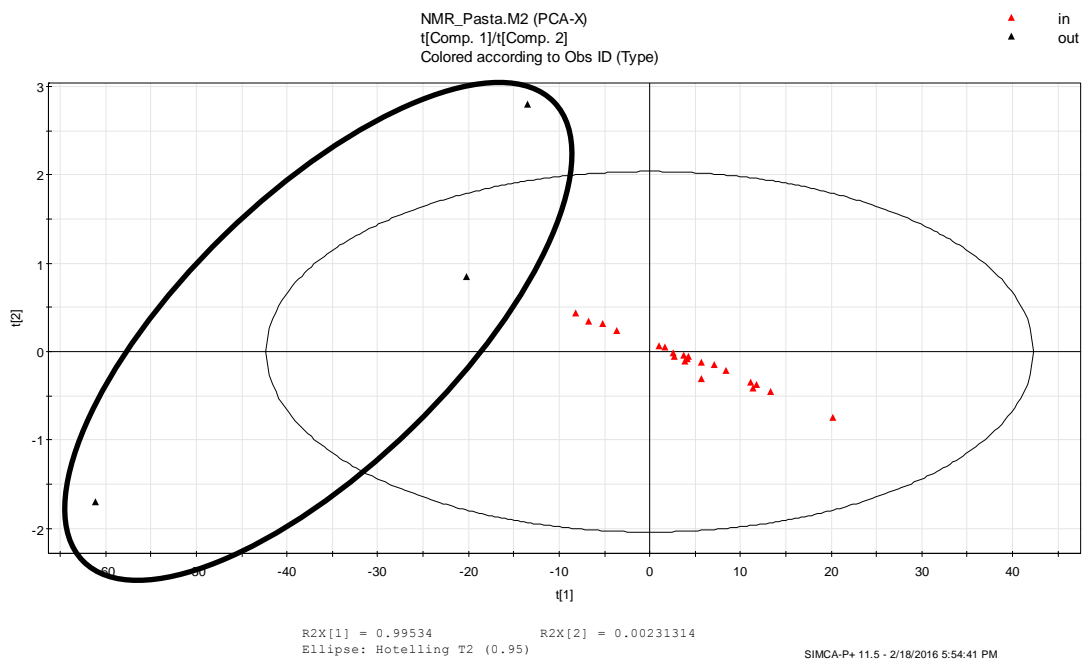


Εικόνα 86 : Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του τελικού ελαιολάδου που αναλύθηκαν με τη μέθοδο LCMS.

7.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ NMR

7.4.1. Μαλακτήρας

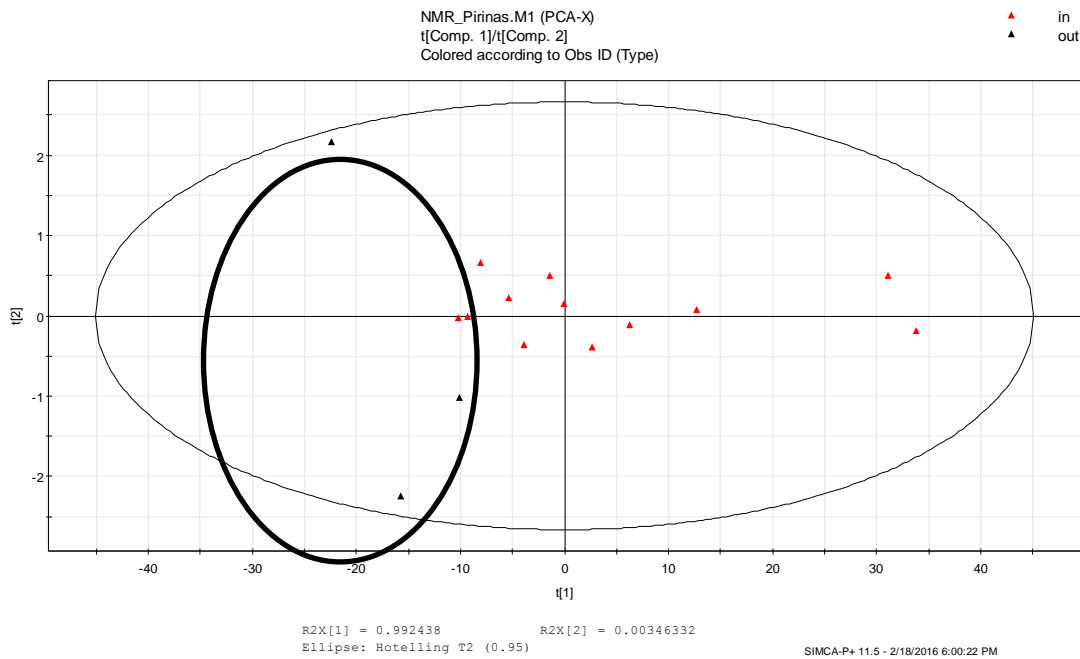
7.4.1.1 Ελαιοζύμη



Εικόνα 87 : Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα της ελαιοζύμης που αναλύθηκαν με τη μέθοδο NMR.

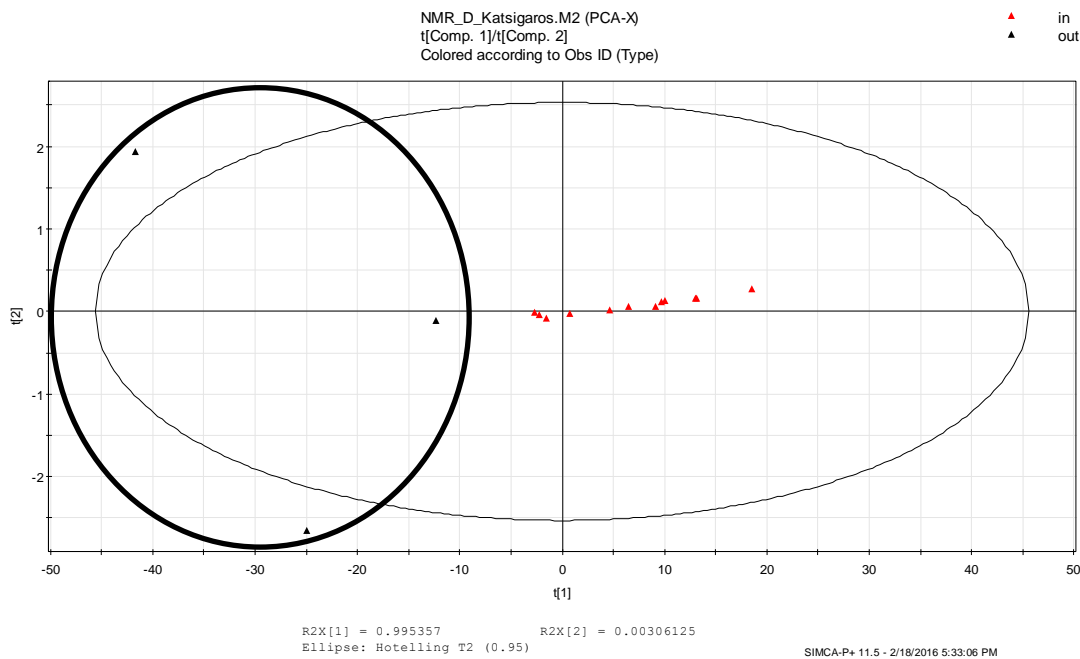
7.4.2. Decanter

7.4.2.1. Παραπροϊόν πυρήνα



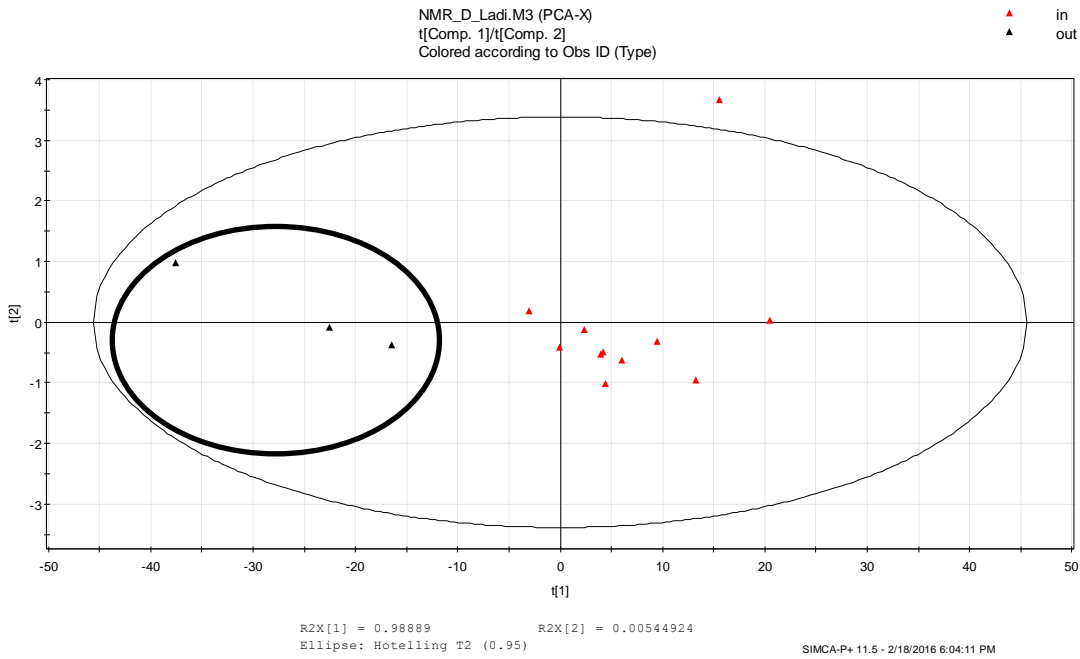
Εικόνα 88: Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του πυρήνα που αναλύθηκαν με τη μέθοδο NMR.

7.4.2.2. Υδατικό παραπροϊόν (Κατσίγαρος)



Εικόνα 89: Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του κατσίγαρου από το decanter που αναλύθηκαν με τη μέθοδο NMR.

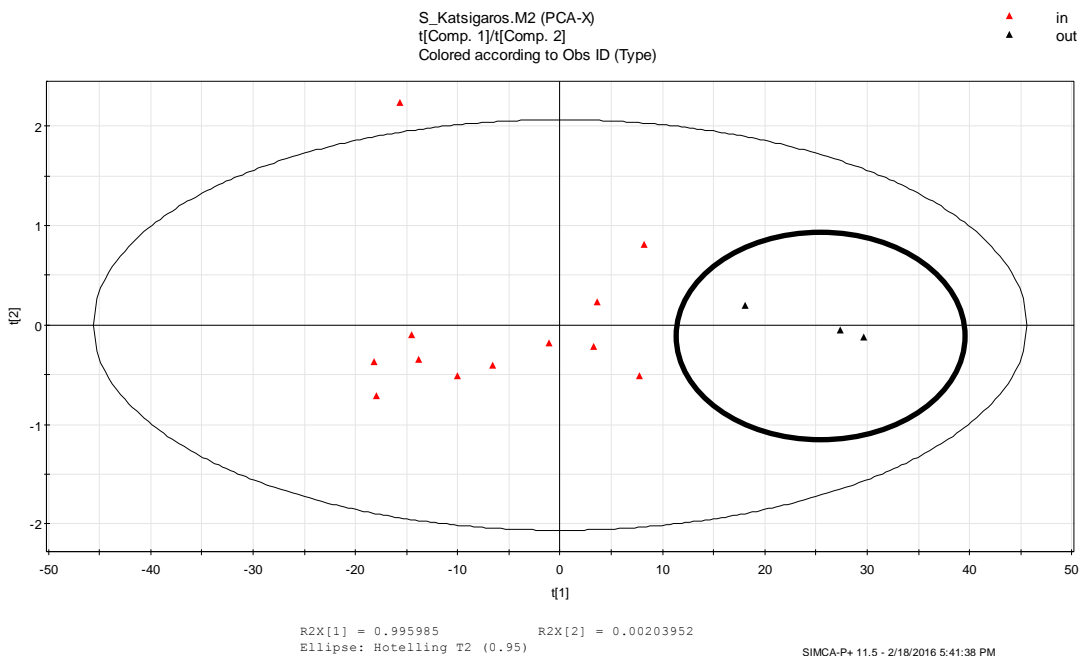
7.4.2.3. Ελαιόλαδο



Εικόνα 90: Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του ελαιόλαδου από το decanter που αναλύθηκαν με τη μέθοδο NMR.

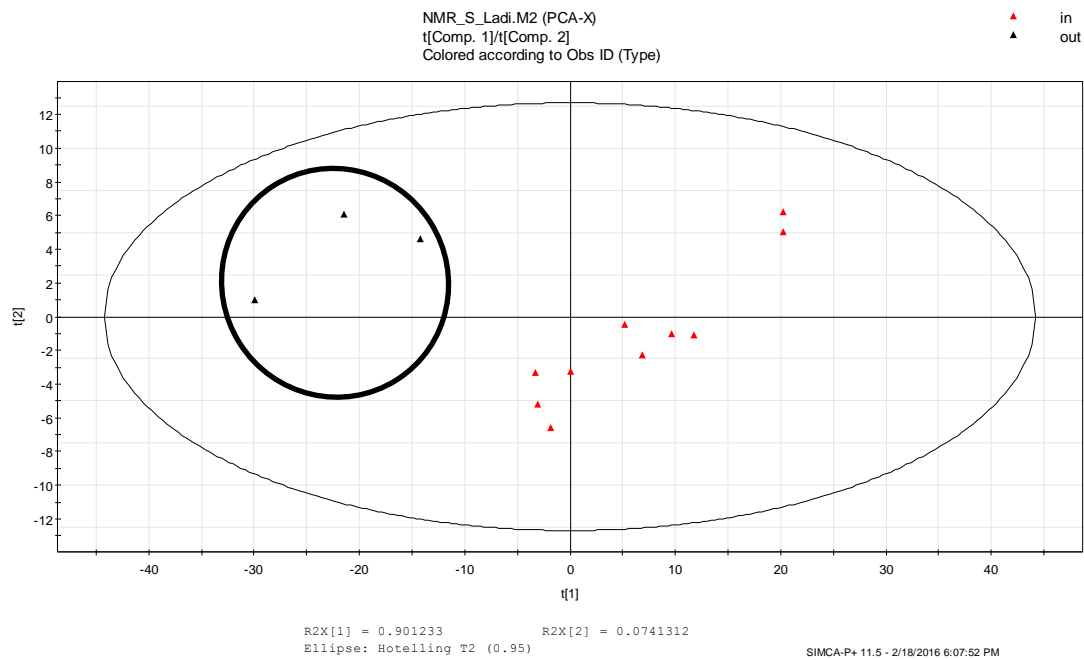
7.4.3. Διαχωριστήρας

7.4.3.1. Υδατικό παραπροϊόν (Κατσίγαρος)



Εικόνα 91: Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του κατσίγαρου από το διαχωριστήρα που αναλύθηκαν με τη μέθοδο NMR.

7.4.3.2. Τελικό ελαιόλαδο

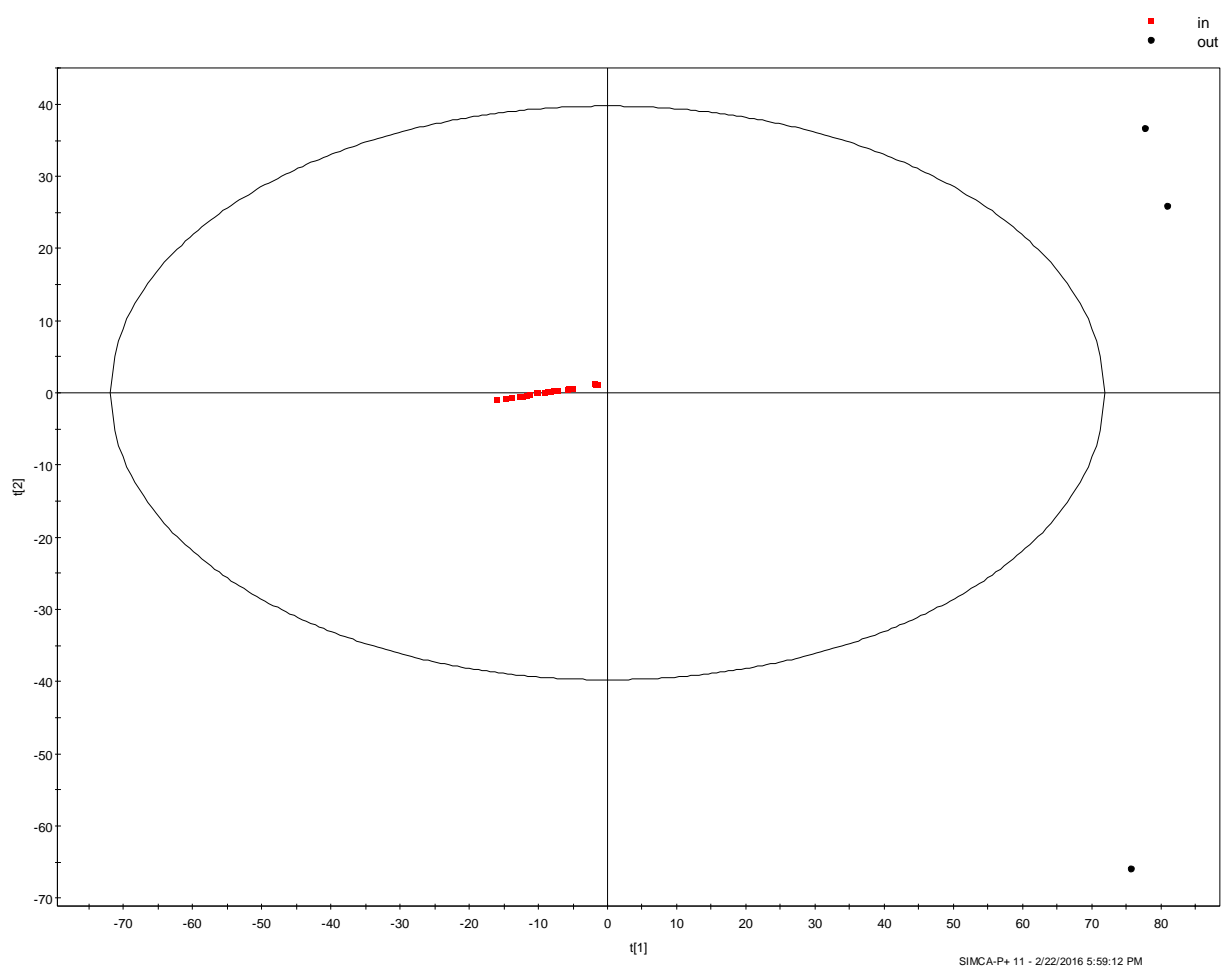


Εικόνα 92: Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του τελικού ελαιολάδου που αναλύθηκαν με τη μέθοδο NMR.

7.5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ NIR

7.5.1. Μαλακτήρας

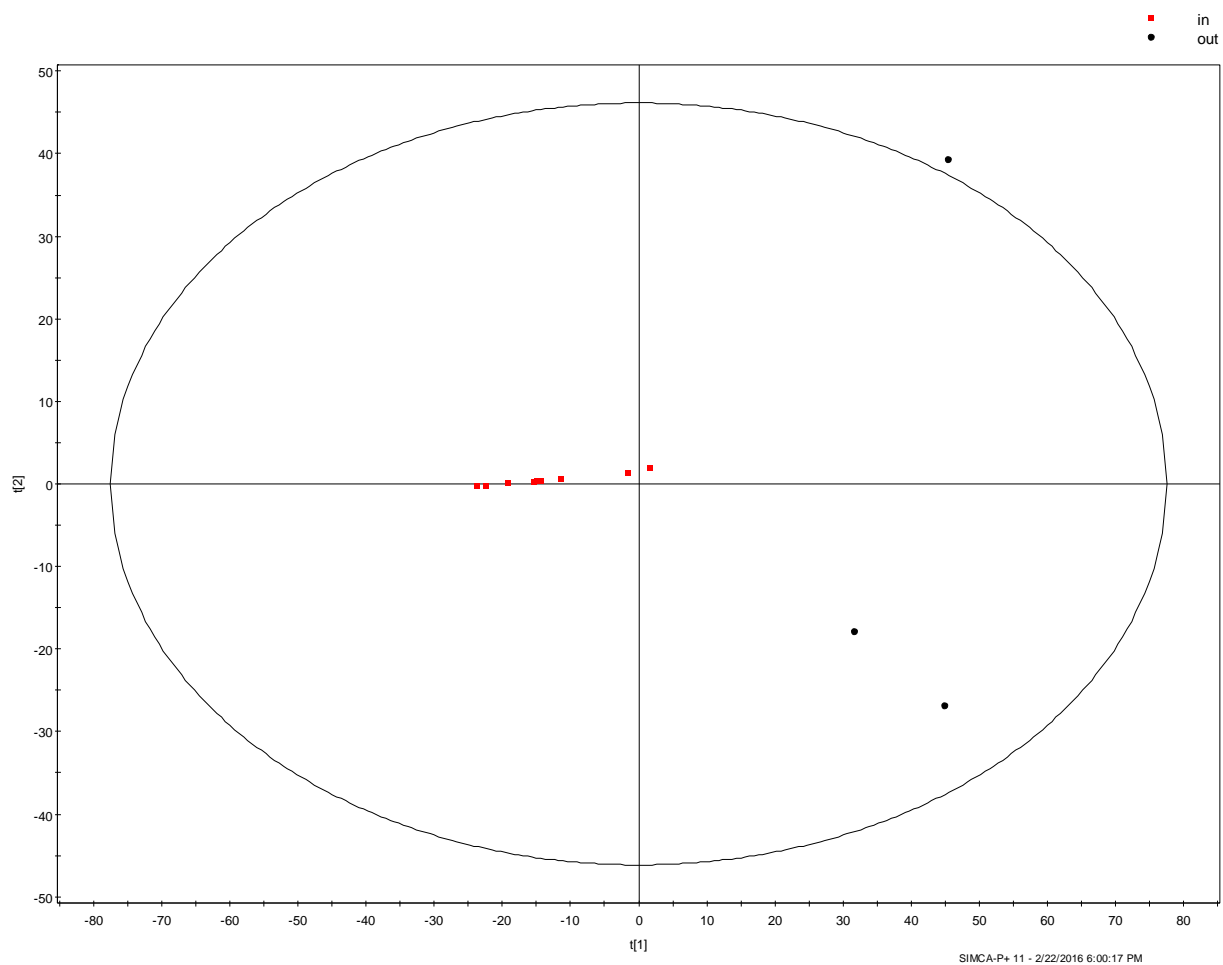
7.5.1.1. Ελαιοζύμη



Εικόνα 93: Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα της ελαιοζύμης που αναλύθηκαν με τη μέθοδο NIR.

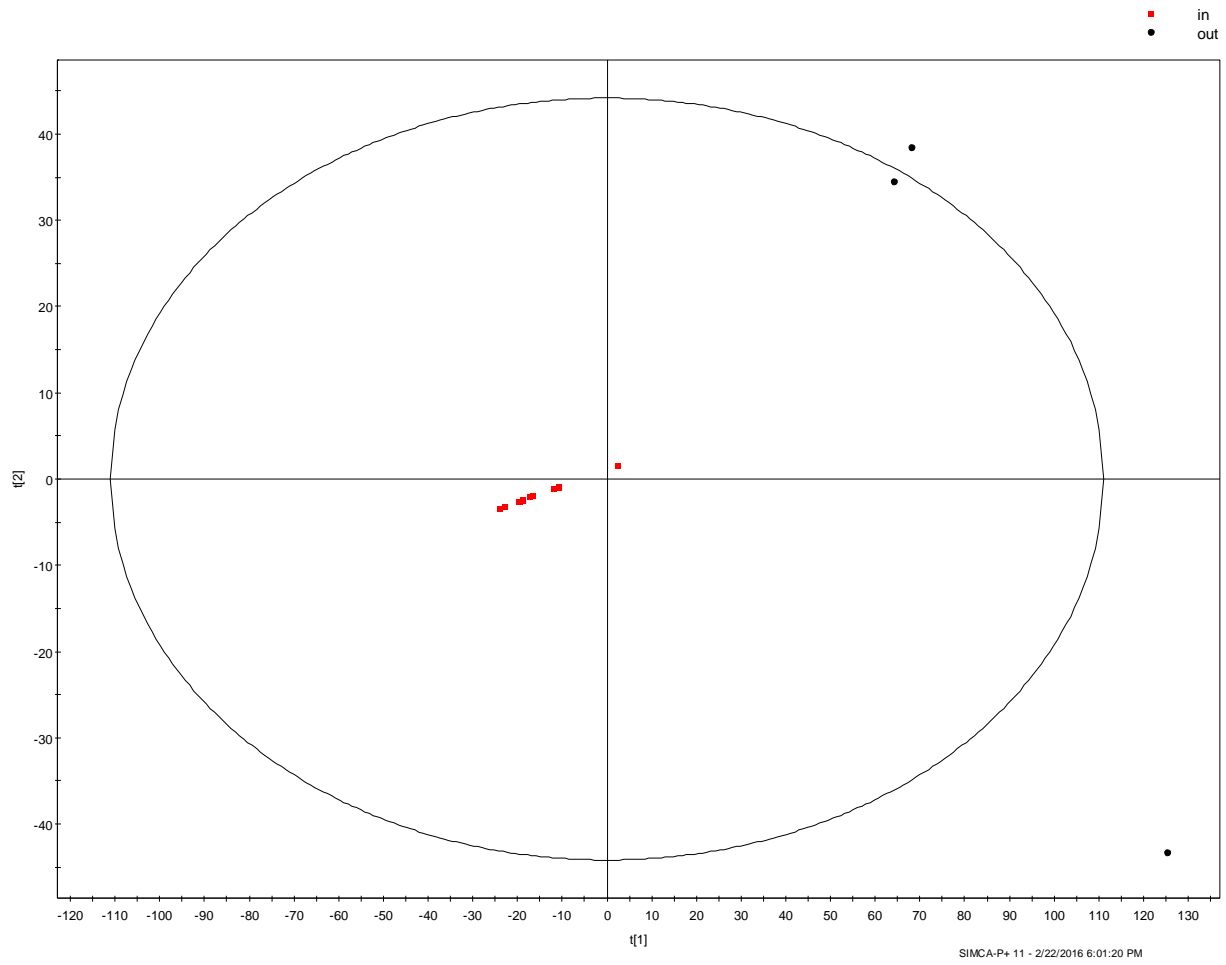
7.5.2. Decanter

7.5.2.1. Παραπροϊόν πυρήνα



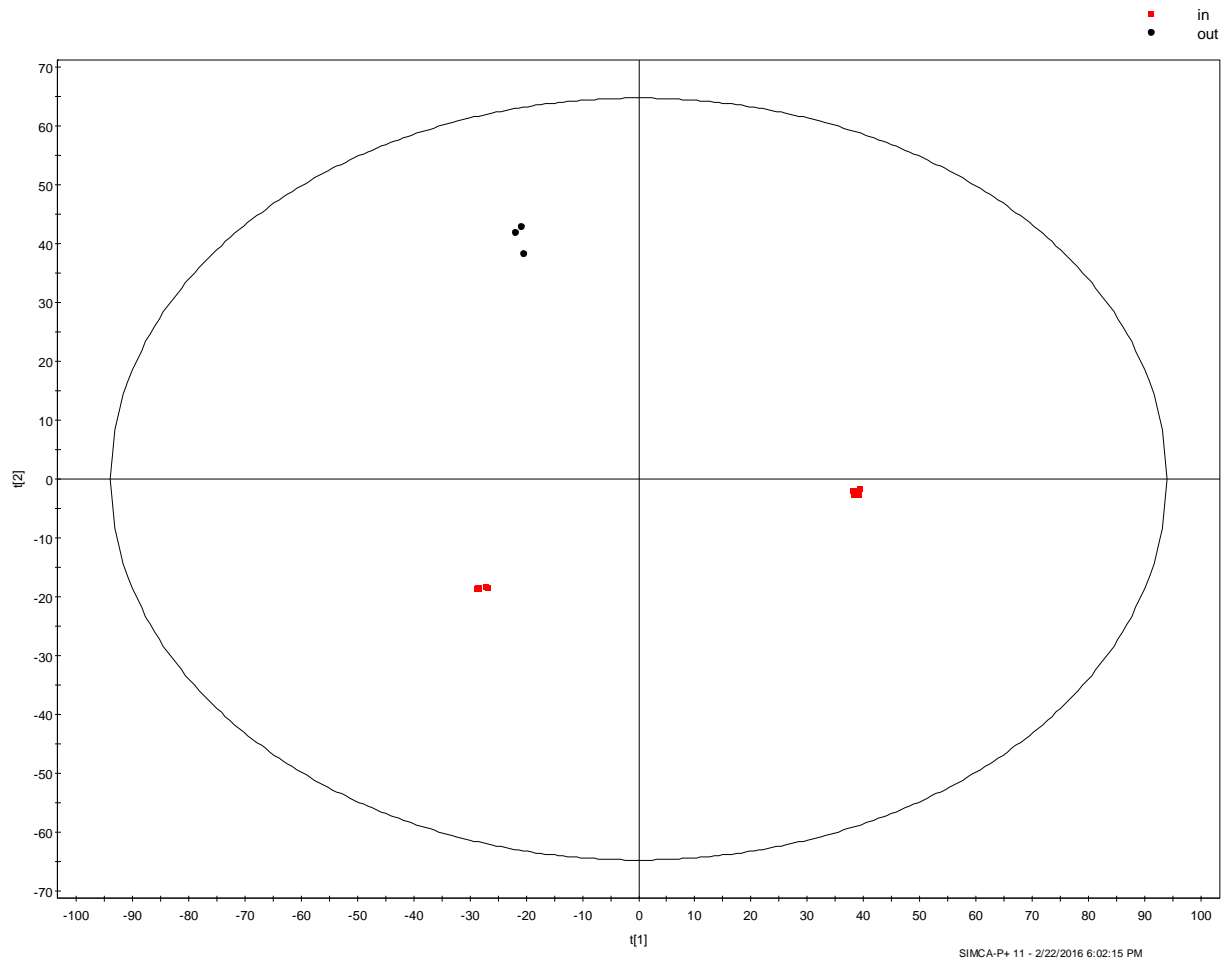
Εικόνα 94: Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του πυρήνα που αναλύθηκαν με τη μέθοδο NIR

7.5.2.2. Υδατικό παραπροϊόν (Κατσίγαρος)



Εικόνα 95: Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του κατσίγαρου από το decanter που αναλύθηκαν με τη μέθοδο NIR

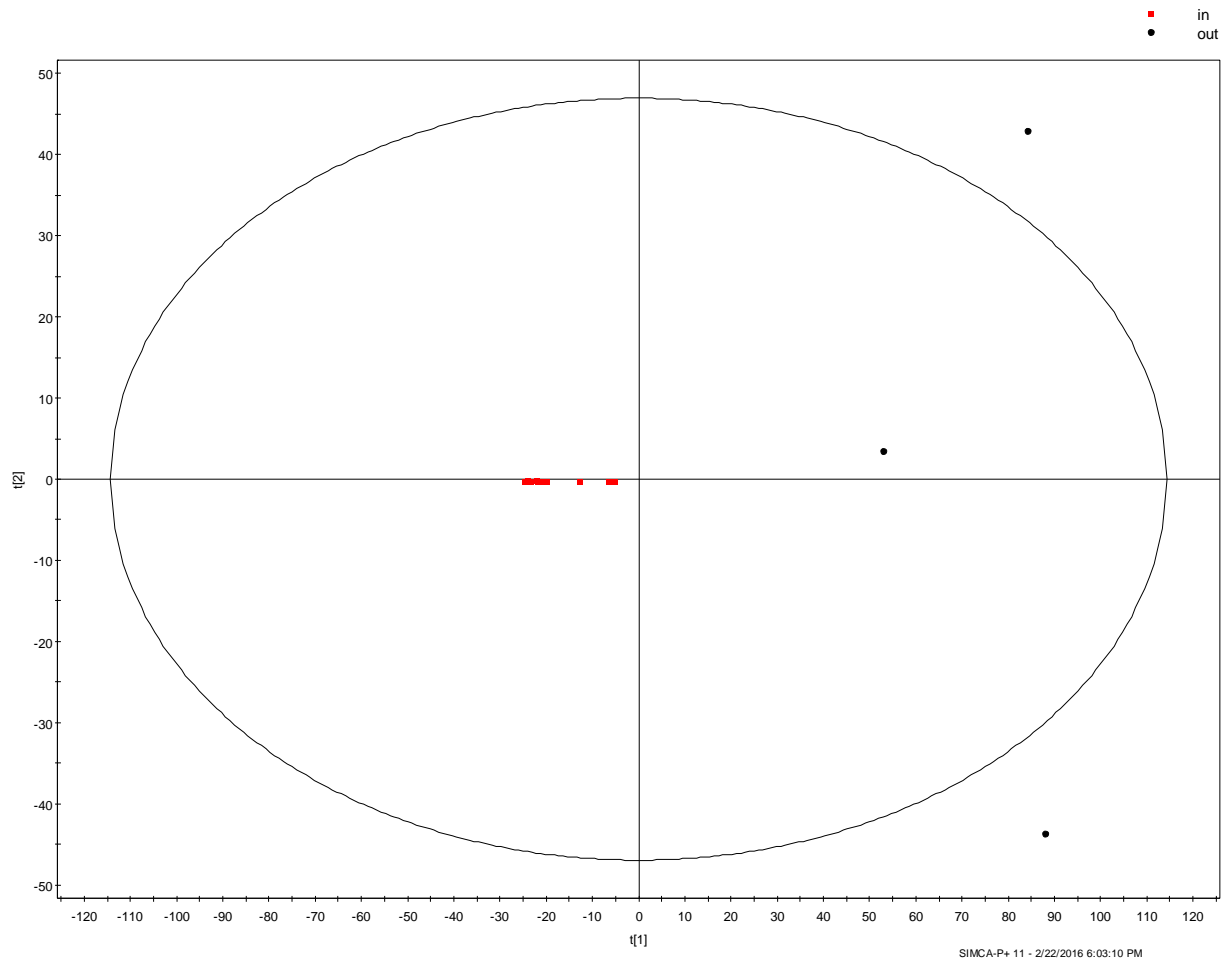
7.5.2.3.Ελαιόλαδο



Εικόνα 96: Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του ελαιολάδου από το decanter που αναλύθηκαν με τη μέθοδο NIR

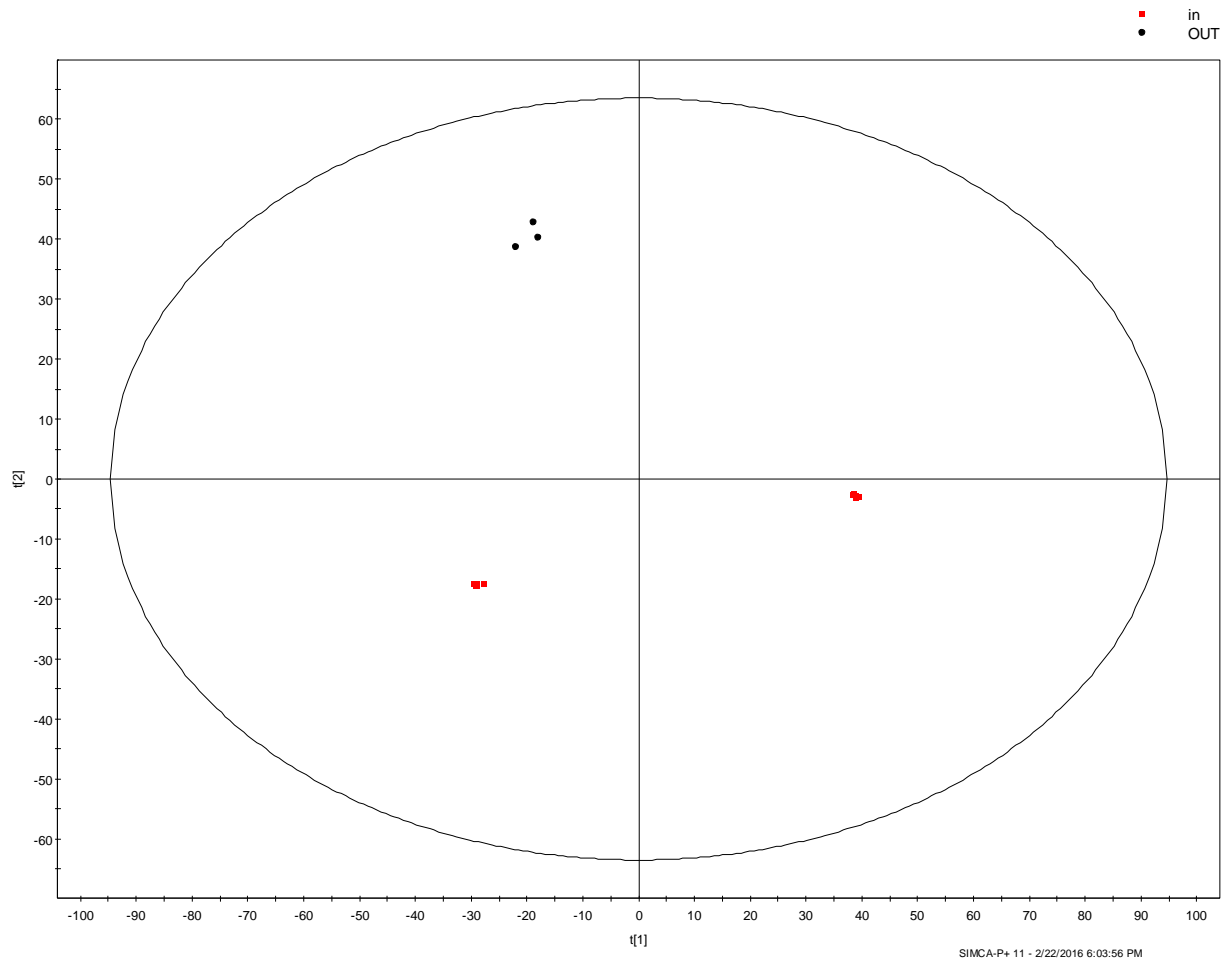
7.5.3. Διαχωριστήρας

7.5.3.1. Υδατικό παραπροϊόν (Κατσίγαρος)



Εικόνα 97: Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του κατσίγαρου από το διαχωριστήρα που αναλύθηκαν με τη μέθοδο NIR

7.5.3.2. Τελικό ελαιόλαδο



Εικόνα 98: Διάγραμμα Κύριων Συνιστωσών για τα δείγματα του τελικού ελαιολάδου που αναλύθηκαν με τη μέθοδο NIR

Όπως φαίνεται, τα μειονεκτικά δείγματα διαχωρίζονται ξεκάθαρα στο διάγραμμα κύριων συνιστωσών από τα δείγματα της φυσιολογικής διαδικασίας. Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζονται τα δείγματα που δεν διαφέρουν μεταξύ τους σε βαθμό που να διαφοροποιείται η παρτίδα στο ελαιοτριβείο και με μαύρο τα μειονεκτικά που φανερά δεν ομοιάζουν μαζί τους. Είναι ξεκάθαρο δηλαδή πως με τη μέθοδο αυτή μπορεί να ελεγχθεί η ποιότητα των προϊόντων του ελαιοτριβείου, με βάση το γεγονός πως δείγματα κακής ποιότητας, θα εμφανίζονται σε εντελώς διαφορετικό σημείο στο διάγραμμα. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο διαφορετικό μεταβολικό προφίλ των δειγμάτων λόγω διαφορετικών συνθηκών ελαιοποίησης (τα μειονεκτικά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ως μάρτυρας έχουν προκύψει από τροποποιημένες συνθήκες).

8. Συμπεράσματα

Αναφορικά με το πρώτο μέρος του πειράματος, τη βελτιστοποίηση των συνθηκών ελαιοποίησης δηλαδή, διεξήχθησαν τα κάτωθι συμπεράσματα.

Πρώτο λοιπόν και βασικό συμπέρασμα είναι πως το μοντέλο αυτό είναι πραγματοποιήσιμο και τα αποτελέσματα που δίνει είναι έγκυρα. Μπορεί κανείς λοιπόν να χρησιμοποιήσει τη μέθοδο αυτή προκειμένου να παράγει ελαιόλαδα σύμφωνα με τις προτιμήσεις των καταναλωτών είτε αυτές έχουν να κάνουν με κριτήριο την υγεία είτε όχι. Αυτό είναι ένα σημαντικό βήμα για την ελληνική επιχειρηματικότητα και οικονομία καθώς μπορεί να δώσει βελτιωμένα προϊόντα με προστιθέμενη αξία που θα αναπτύξουν τον ελαιοκομικό τομέα εγχώρια αλλά και διεθνώς.

Δε θα ήταν σκόπιμο να αποδοθεί μια πρόχειρη ερμηνεία για το ποιά φαινόμενα κρύβονται πίσω από την αύξηση ή τη μείωση των διάφορων μεταβλητών γιατί όπως φάνηκε από το σχεδιασμό με επιφάνειες απόκρισης, η διακύμανση των τιμών τους σε σχέση με τις παραμέτρους που μελετήθηκαν ακολουθεί ένα αρκετά περίπλοκο πρότυπο. Μια λογική σκέψη είναι πως τα διάφορα φαινορικά μόρια λόγω της πολικότητας τους διαλύονται στο νερό και έτσι η αυξανόμενη προσθήκη νερού στο διαχωριστήρα ουσιαστικά «ξεπλαίνει» το ελαιόλαδο από αυτά, τα οποία και παραμένουν στην υδατική φάση. Κατά τη μάλαξη, επίσης, επέρχεται σπάσιμο των κυττάρων του ελαιοκάρπου και απελευθέρωση των χυμών του, συνεπώς και των διάφορων μελετούμενων δευτερογενών μεταβολιτών. Αυξάνοντας λοιπόν τον χρόνο μάλαξης είναι αναμενόμενο να πληθύνουν τα σπασμένα κύτταρα οπότε και η πηγή των ουσιών αυτών. Οι φαινολικές ενώσεις είναι γνωστό πως αποτελούν μια θερμοευαίσθητη κατηγορία φυσικών προϊόντων και η αύξηση της θερμοκρασίας πολλές από αυτές τις καταστρέφει η τις διασπά. Από την άλλη η αυξημένη θερμοκρασία κατά τη μάλαξη πιθανόν δρα καταλυτικά για τις διάφορες ενζυμικές διεργασίες με αποτέλεσμα τελικά να συμβάλει στην αύξηση ορισμένων μεταβολιτών. Ακόμη λόγω της φύσης του χημικού φορτίου του ελαιολάδου πολλά μόρια μπορεί να αποτελέσουν πρόδρομα για άλλα και να συνυπάρχουν εν τέλει και μαζί ή να αυξάνεται η συγκέντρωση των μεν και να μειώνεται των δε. Για παράδειγμα κατά τη διάρκεια του πειράματος παρατηρήθηκε πως σε ελαιόλαδο που παρέμεινε για κάποιο χρονικό διάστημα σε δοχείο χωρίς να φιλτραριστεί προς αφαίρεση της μούργας, του χαρακτηριστικού οργανικού ιζήματος, η συγκέντρωση της ολεασίνης και της ολεοκανθάλης μηδενίστηκε και διπλασιάστηκε η συγλυντρωση της τυροσόλης και της υδροξυτυροσόλης. Εξαιρετικά πιθανή θεωρείται η μεταροπή των πρώτων στα δεύτερα. Κάτι αντίστοιχο προφανώς συμβαίνει και κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ελαιοποίησης.

Παρότι όμως όλες αυτές οι σκέψεις έχουν ένα λογικό υπόβαθρο, δεν αρκούν για να τεκμηριωθούν οι παρατηρηθείσες διακυμάνσεις καθώς φαινομενικά υπάρχουν αρκετά παράδοξα, όπως π.χ. η μείωση της υδροξυτυροσόλης με την αύξηση του όγκου νερού αλλά εν συνεχεία η αύξηση της από ένα σημείο και πέρα παρότι το νερό συνεχίζει να αυξάνεται. Η αύξηση της με την αύξηση του χρόνου μάλαξης σε κάποιες περιπτώσεις ενώ η μείωση της σε άλλες.

Στο δεύτερο μέρος του πειράματος, τον ολικό ποιοτικό έλεγχο ενός ελαιοτριβείου και τη σύγκριση των διάφορων αναλυτικών μεθόδων προς επίτευξη αυτού, φάνηκε πως η μέθοδος NearIR ανταποκρίνεται καλύτερα στα ζητούμενα. Αναλυτικότερα, με τη μέθοδο NearIR μπορεί να επιτευχθεί insitu έλεγχος της παραγωγής χωρίς την ανάγκη λήψης δείγματος και μεταφοράς του προς ανάλυση. Η ανάλυση γίνεται ταυτόχρονα με την παραγωγή και στο ίδιο σημείο με αυτήν. Ακόμη δεν χρειάζεται επεξεργασία των δειγμάτων πριν την ανάλυση, όπως π.χ εκχυλίσσεις κτλ. Το όργανο του φωτόμετρου με την οπτική ίνα τοποθετείται κατευθείαν μέσα στη δεξαμενή και παίρνει μέτρηση στο προϊόν ως έχει κατά την ροή της παραγωγής. Συνεπώς η μέθοδος είναι ευκολότερη, δεν απαιτεί εξειδικευμένο ανθρώπινο δυναμικό για εργαστηριακές αναλύσεις και είναι και ταχύτερη, κάτι εξαιρετικά σημαντικό σε βιομηχανική κλίμακα λόγω της ανάγκης για άμεση διακοπή της παραγωγής σε περίπτωση μειονεκτικής παρτίδας προϊόντος. Τέλος όλα αυτά δεν θα είχαν τη ίδια σημασία αν δεν ήταν η μέθοδος του NearIR αυτή που δίνει και τα πιο ευδιάκριτα αποτελέσματα, αυτή που κάνει τον καλύτερο διαχωρισμό φυσιολογικού από «σκάρτο» προϊόντος. Στην περίπτωση που μελετάται όμως η μέθοδος αυτή πράγματι διαχωρίζει με τον καλύτερο δυνατό τρόπο τις παρτίδες σε ένα ελαιοτριβείο και μπορεί ξεκάθαρα να απομονώσει παρτίδες που μειονεκτούν. Το κόστος του μηχανήματος που θα βαρύνει το ελαιοτριβείο είναι μικρότερο σχετικά με τις άλλες μεθόδους πχ NMR,

UPLC κτλ και σε κάθε περίπτωση το κέρδος από την άμεση διάγνωση του σφάλματος στην παραγωγή θα δικαιώσει οικονομικά τον επιχειρηματία ή τον αγροτικό συνεταιρισμό .

Η μελέτη αυτή στο σύνολο της μπορεί να δώσει ένα προβάδισμα στο ελληνικό ελαιόλαδο και ποιοτικά αλλά και οικονομικά, κάτι που σαν χώρα την περίοδο που διανύουμε τα τελευταία χρόνια το έχουμε ανάγκη.

9. ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Amiot, M.S., Fleuriet, A., and Macheix, S. S.,1989. Accumulation of oleuropein...derivatives during olive maturation. *Phytochemistry*, 28:67-69.
- Amiot, M.S., Fleuriet, A., and Macheix, S. S.,1986.Importance and evolution of phenolic compounds in olive during growth and maturation *J. of Agric. And Food Chem.*, 34: 823-826.
- Angerosa F., D' Alessandro,N., Konstantinou, P. and Di Giacinto, I. , 1995. GC-MS evaluation of phenolic compounds in virgin olive oil.*J. of Agric.And Food Chem.*, 43: 1802-1807.
- Bendini, A; Cerretani, L.; Carrasco-Pancorbo, A.; Gomez-Caravaca, A. M.; Segura-Carretero, A.; Fernandez-Gutierrez, A.; Lercker, G. Phenolic molecules in virgin olive oils : a survey of their sensory properties, health effects, antioxidant activity and analytical methods. An overview of the last decade. *Molecules* 2007, 12, 1679-1719
- Bianco, A., Lo Scalzo, R., and Scarpati, M.L.,1993. Isolation of ascorbinoside from *Olea europaea* and its transformation into halleridone. *Phytochemistry* 37: 455-457.
- Bianco, A.d., Mazzei, R. A., Melchioni, C. , Romeo G, Scarpati, M.L. and Uccella, N.,1998 a. Microcomponents of olive oil. Part ii: digalactosyldiglycerols from *olea europaea*. *Food chemistry* 62: 343-346.
- Bianco, A.d., Mazzei, R. A., Melchioni, C. , Romeo G, Scarpati, M.L. and Uccella, N.,1998b. Microcomponents of olive oil. Part iii:Glucosides of 2(3,4-dihydroxy-phenyl) ethanol. *Food chemistry* 63:461-464.
- Beauchamp,G. K.; Keast,R.S.J.;Morel,D.; Lin, J.; Pika, J.; Han,Q.; Lee,C.; Smith, A.B.; Breslin, P.A.S. *Phytochemistry*: ibuprofen-like activity in extra-virgin olive oil. *Nature*, 2005, 437, 45-46.
- Boskou, D., Blekos, G., Tsimidou M.Z., 2005. Phenolic compounds in olive oil and olives. *Curr.Top.Nutroceutical Res.*
- Boskou Dimitrios; Olive oil –Minor constituents and health 2009
- Bouallagui, Z.; Han, J.; Isoda, H.; Sayadi, S. Hydroxytyrosol rich extract from olive leaves modulates cell cycle progression in MCF-7 human breast cancer cells. *Food Chem. Toxicol.* 2011, 49, 179–184.
- Bourquelot E, Vintilesco JCR : "Sur l'oleuropein, nouveau principe de nature glucosidique retire de l'olivier (*Olea europaea* L.)", *Cmpt. Rend. Herbd. Acad. Sci.* 147:533-535, 1908. [Abstract].
- Brenes, M., Garcia, P., Rioss, j.j. and Garnido, D., 1999. Phenolic compounds in Spanish olive oils. *J. of Agric.And Food chem.*, 47: 3535-3540.
- Caruso, D, Berra, B, Giavarini, F, Cortesi, N, Fedeli, E & Galli, G (1999). Effect of virgin olive oil compounds on in vitro oxidation of human low density lipoproteins.*Nutr.Metab.Cardiovasc. Dis.*, 9, 102–107. | PubMed |.
- Cicerale, S.; Conlan, X. A.; Sinclair, A.J.; Keast, R. S. I. Chemistry and health of olive oil phenolics. *Crit. Re. Food Sa Nwh.* 2005, 49 , 218-236.

- Climato , A., Maltei, A. and Osti ,M., 1990 Variation of polyphenol composition with harvesting period. *Acta Horticulturae* 286: 453-456.
- Covas, M.-I.; Ruiz-Gutiérrez, V.; de la Torre, R.; Kafatos, A.; Lamuela-Raventós, R.M.; Osada, J.; Owen, R.W.; Visioli, F. Minor components of olive oil: Evidence to date of health benefits in humans. *Nutr.Rev.* 2006, 64, S20–S30.
- Deiana, M, Aruoma, OI, Spencer, JP, Kaur, H, Halliwell, B, Aeschbach, R, Dessi, MA &Corongiu, FP (1999). Inhibition of peroxynitrite dependent DNA base modification and tyrosine nitration by extra virgin olive oil-derived antioxidant hydroxytyrosol. *Free Rad. Biol. Med.*, 26, 762–769.
- Deidda, P. Nieddu, G., Spano, D., Bardino, G., Orru, V., Solinas, M., Serraiocco, A., 1994. Olive oil quality in relation to environmental conditions .*Acta Horticulturae* 356.
- De la Puerta, R, Ruíz-Gutierrez, V & Houlst, JR (1999).Inhibition of leukocyte 5-lipoxygenase by phenolics from virgin olive oil.*Biochem.Pharmac.*, 57, 445–449.
- Estanove, C.; Pruvost, F.; Allart, J. C.; Saldmann,F. FR 2 920668 A1: Utilisation de l' oleocanthal dans le oleocanthaltraitement de l' inflammation cutanee, Paris , 2007.
- Estanove, C.; Pruvost, F.; Allart, J. C.; Saldmann,F. FR 2 920668 A1: Utilisation de l' oleocanthal pour le traitement des troubles du metabolismelipidique, Paris , 2007.
- Esti, M.; Cinqunta, L.; NoHe EI & 1 a NoHe , E.(1998). Phenolic compounds in difererent olive varieties.*J. of Agricultural and food chemistry*,46, 32-35.
- Figueiredo, C. A., Barroso, J.G., Pedro, L.G., Scheller, S.C.2008. Factors affecting secondary metabolite production in plants volatile components and essential oil. *FlavourFragr. J.* ,23: 213-226
- Frezzotti, G. and Manni, M . 1956. Olive oil processing in rural mills. FAO,Rome. *Agricultural Development* pepe nosy.
- Gershenzon, S. 1984. Changes in the levels of plants secondary metabolites under water and nutrient stress.*Recent advances in Phytochemistry*,. Plenn Press, New York.
- Gill, C.I.R.; Boyd, A.; McDermott, E.; McCann, M.; Servili, M.; Selvaggini, R.; Taticchi, A.; Esposito, S.; Montedoro, G.; McGlynn, H.; et al. Potential anti-cancer effects of virgin olive oil phenols on colorectal carcinogenesis models in vitro. *Int. J. Cancer* 2005, 117, 1–7.
- Giovannini, C, Straface, E, Modesti, D, Coni, E, Cantafora, A, de Vincenzi, M, Malorni, W &Masella, R (1999). Tyrosol, the major olive oil biophenol, protects against oxidized-LDL induced injury in Caco-2 cells. *J. Nutr.*, 129, 1269–1277.
- Guiso M, Marra C: "Highlights in oleuropeinaglycone structure", *Natural Product Res.* 19(2):105-109, 2005. [PubMed].
- Gutierrez, F., Simenes, B., Ruiz, A. and 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. *J. of Agric. And Food chem.*,47:121-127
- Hartmann, H. T. andBougas, P. C. 1970. Olive production in Greece.*Econ.But.* 24:443
- Hartmann, H. T. andPorlinis ,J. 1957. Effect of different amount of winte chilling on fruitfulness of several olive varieties. *Bot. Gazetto.* 119: 102.

- Harwood, J.; Aparicio, R Handbook of olive Oil : Analysis and Properties;Aspen Publication : Gaithersburg, MD, 2000.
- Hashim, Y.Z.H.-Y.; Gill, C.I.R.; McGlynn, H.; Rowland, I.R. Components of olive oil and chemoprevention of colorectal cancer. *Nutr. Rev.* 2005, 63, 374–386.
- Hurley,S.1919.The tree, the olive, the oil in the old and new world. Trustee Albony College of pharmacy Trustee of Ray Brook, Tuhercular Sanitarium Member State of Pharmacy.
- Kahkonen M.P., Hopia A.I, Vuorela H.J., Rauha J.P., Pihlaja K., Kujala T.S., Heinonen M. 1999. Antioxidant Activity of Plants Extracts Containing Phenolic Compounds. *J. Agric. FoodChem.* 47 : 3954 – 3962
- Kalogeropoulos , Nick and Tsimidou,Maria Z. 2014. Antioxidants in Greek Virgin olive oils.
- Konstantinidou, V.; Covas, M.I.; Munoz-Aguayo, D.; Khymenets, O.; de la Torre, R.; Saez, G.; del Carmen Tormos, M.; Toledo, E.; Marti, A.; Ruiz-Gutiérrez, V.; et al. In vivo nutrigenomic effects of virgin olive oil polyphenols within the frame of the Mediterranean diet: A randomized controlled trial. *FASEB J.* 2010, 24, 2546–2557.
- Li, W.; Sperry, J. B.; Crowe, A.; Trojanowski, J. Q.; Smith, A. B.; Lee,V.M.Y. Inhibition of tau fibrillization by oleocanthal via reaction with the amino groups of tau. *J. Neurochem.* 2009,110, 1339-1351.
- Limiroli, R.; Consonni, R.; Ranalli, A.; Bianchi, G.; Zelta, i.(1996) 1 H NMR study of phenolics in the vegetation water of three cultivars of *Olea europaea*: similarities and differences. *J. ofAgriculturalandFoodchemistry*, 44, 2040-2048.
- Menendez, J.; Vazquez-Martin, A.; Garcia-Villalba, R.; Carrasco- Pancorbo, A.; Oliveras-Ferraros, C.; Fernandez-Gutierrez, A.; Segura-Carretero, A.; tabAnti –HER 2 (erb-2) oncogene effects of phenolic compounds directly isolated from commercial extra-virgin olive oil(EVOO). *BMC Cancer* 2008, 8, 1-23.
- Menendez, J.A.; Vazquez-Martin, A.; Oliveras-Ferraros, C.; Garcia-Villalba, R.; Carrasco-Pancorbo, A.; Fernandez-Gutierrez, A.; Segura-Carretero, A. Extra-virgin olive oil polyphenols inhibit HER2 (erbB-2)-induced malignant transformation in human breast epithelial cells: Relationship between the chemical structures of extra-virgin olive oil secoiridoids and lignans and their inhibitory activities on the tyrosine kinase activity of HER2. *Int. J. Oncol.* 2009, 34, 43–51.
- Mendoza Alba, J; Milling – Malaxation in Olive Oil Technology; Moreno Martines L.M; Editor. FAO, Rome 1975.
- Montedoro, G., Bentuccioli, M. and Anichini, F.1978. Aroma analysis of virgin olive oil by headspace volatiles and extraction techniques in flavor of foods and beverages. *Chemistry and Technology* Charalampous ,G. and Inglett, G. editors. Academie Ross New York.
- Miro-Casas, E.; Covas, M.I.; Farre, M.; Fitó, M.; Ortuño, J.; Weinbrenner, T.; Roset, P.; de la Torre, R. Hydroxytyrosol disposition in humans. *Clin. Chem.* 2003, 49, 6945–6952.
- Nenadis, N.; Tsimidou, M.Z Oleuropein and related secoiridoids. Antioxidant activity and sources other than *Olea europea L.* (olive tree). In *recebt Progress in Medicinal Plants, Chemistry and Medicinal Value*; Studium Press LLC : Houston, TX, USA<, 2009; pp. 53-74.
- Olusola Samuel Jolayemi, Figen Tokatli, Banu Ozen . Effects of malaxation temperature and harvest time on the chemical characteristics of olive oil. 2016 ; 776-783

- Owen, R. W.; Mier, W.; Giacosa, A.; Hull, W.E.; Spiegelhalder, B.; Bartsch, H. Identification of lignans as major components in the phenolic fraction. *Clin. Chem.* 2000, 46, 976-988.
- Paiva- Martins, F.; Fernandes, J.; Rocha, S.; Nascimento, H.; Vitorino, R.; Amado, F.; Borges, F.; Belo, L.; Silva, A.S. Effects of olive oil polyphenols on erythrocyte oxidative damage. *Mol. Nutr. Food Res.* 2009, 53, 609-616.
- Panizzi LM, Scarpati JM, Oriente EG: "Constituzione della oleuropeina, glucoside, glicoside amaro e ad azione ipotensiva dell' olivo", *Org. Prep. Proc. Int.* 4:97-104.
- Pecsok, R.L. & Shields & Cairns & Mc William (1976), *Modern Methods of chemical Analysis.*, New York: J. Wiley, 2nd ed.
- Pitt, J.; Roth, W.; Lacor, P.; Smith, A. B.; Blankenship, M.; Velasco, P.; DeFelice, F.; Breslin, P.; Klein, W. L. Alzheimer's associated A β oligomers show altered structure, immunoreactivity and synaptotoxicity with low doses of oleocanthal. *Toxicol. Appl. Pharmacol* 2009, 240, 189-197.
- Prior R.L., Wu X., Scaich K., 2005. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in food and dietary supplements. *J. Agric. Good Chem* 53(10): 4290 – 4302.
- Romero, C.; Medina, E.; Vargas, J.; Brenes, M.; De Castro, A.;. In vitro activity of olive oil polyphenols against *Helicobacter pylori*. *J. Agric. Food Chem.* 2007, 55, 680-686.
- Ryan, D. Prenzler, P.D., Lavee, S., Antolovich, M., Robards, K. 2003. Quantitative changes in Phenolic content during physiological development of the olive (*Olea europaea*). *Cultiv. Havay's mamnots. J. agric. Good chem.* 51:2532-2538.
- Rivero, R.M., Ruiz, S.M. Garco, P.C., Lopez, Lefebre, I. R., Sanchez, E., Rorrivo, I. 2000. Resistance to cold and heat stress: accumulation of phenolic compounds in tomato and watermelon
- Ryan, D., Robards, K., Lavee, S., 1999. Changes in the phenolic content of olive during maturation. *International Journal of Food Science and Technology*, 34: 265-274.
- Sacchi, R.; Paduano, A.; Savarese, M.; Vitaglione, P.; Fogliano, V. Extra virgin olive oil: From composition to "molecular gastronomy". In *Advances in Nutrition and Cancer. Cancer Treatment and Research*; Zappia, V., Panico, S., Russo, G.L., Budillon, A., Della Ragione, F., Eds.; Springer: Berlin, Germany, 2014; Volume 159, pp. 325–338.
- Salami, M, Galli, C, de Angelis, L & Visioli, F (1995). Formation of F2-isoprostanes in oxidized low density lipoprotein: inhibitory effect of hydroxytyrosol. *Pharmac. Res.*, 31, 275–279.
- Sauniere, J. F. US 2007/0299129 A1 : Compounds and derivatives for the treatment of medical conditions by modulating hormone-sensitive lipase activity , United States, 2007.
- Sojo, A., Dichio, B., Xiloyannis, C., Masia, A. 2005. Antioxidant defences in olive trees during drought stress: Changes in activity of some antioxidant enzymes. *Functional Plant biology*, 32:45-53.
- Solev-Rivas, C. Espin, S. C. , Wichers, H. S. 2000. Oleuropein and related compounds. *J. Sci. Food Agric.* 80:1013-1023.
- Sevili, M., Baldioli, M., Selvaggini, R., Miniati, E., Macchioni, A. and Montedovo, C.F., 1999b. HPLC evaluation of phenols in olive fruit, virgin olive oil, regetation waters and pomace and 1D and 2D NMR characterization. *J. of the American oil chemists Society* 76: 873-882
- Standish, R. 1960. *The first of trees. The story of the olive.* Phoenix House Ltd, London

- Vermerris, N. , Nicholson , R. 2008. Phenolic compound. Biochemistry Spring Science & Business USA
- Wang,S. Y., Lin, H. S., 2000. activity in fruits and leaves of blackberry, raspberry and strawberry varies with cultivar and developmental stage. J.Agric.Food chem., 48 (2) : 140-146.
- Wang,S. I., Stretch, A.W., 2001. Antioxidents capacity in cranberry is influenced by cultivar and storage temperature.j. Agric.foodchem.. 48.2(: 969-974).
- Αντωνίου, Κ. (2009), Προσδιορισμός φαρμάκων με πρωτοταγή ή δευτεροταγή αμινομάδα με φασματοφωτομετρικές και χρωματογραφικές μεθόδους σε σκευάσματα και βιολογικά υγρά με ταυτόχρονη συγκριτική μελέτη, Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- Βερυκοκίδου–Βισσαροπούλου Ε.: «Σημειώσεις Φαρμακογνωσίας Ι». Αθήνα (1997).
- Γεωργαράκης,Μ. (2009), Μέθοδοι ελέγχου φαρμάκων, Θεσσαλονίκη.
- Λαζαράκη , Μ.,Χημικός Γενικής Γραμματείας Καταναλωτή Υπουργείου Ανάπτυξης. Μέθοδος οργανοληπτικής αξιολόγησης του παρθένου ελαιόλαδου . Πεζά –Δεκέμβριος 2003.
- Κομίδης, Δ. Πειραματικός σχεδιασμός και στατιστική ανάλυση.
- Κυριτσάκης Κ. Απόστολος, 1988. Το Ελαιόλαδο.
- Π. Υψηλάντης, Μεθοδολογία Αποκριτικών Επιφανειών- Σχεδιασμοί Υποσυνόλου 2012.
- Χατζηγιάννου,Θ.Π& Κουππάρης,Μ.Α(1990), Ενόργανη Ανάλυση, Αθήνα.
- Penn State STAT 503-Design of experiments
- NIST/SEMATECH e-handbookofstatisticalmethods. US Commerce Department Technology Administration
- A tutorial on Principal Components Analysis Lindsay I Smith February 26, 2002
- Penn State Eberly College of Science, STAT 505 - <https://onlinecourses.science.psu.edu/stat505/node/49>
- Cristina Vilaplana-Pérez,¹ David Auñón,² Libia A. García-Flores,¹ and Angel Gil-Izquierdo^{1,*}2014 Oct 27. doi: 10.3389/fnut.2014.00018<http://www.camo.com/resources/pls-da.html>
- <https://imdevsoftware.wordpress.com/tag/pls-da/>
- Hydroxytyrosol and Potential Uses in Cardiovascular Diseases, Cancer, and AIDS
- Watson,D.G (2011),Φαρμακευτική Ανάλυση, Αθήνα:Εκδόσεις Παρισιάνου,2η έκδοση
- www. Statsoft.com/textbook.
- JMP, A Business Unit of SAS, Design of Experiments, Release 6.
- www.itl.mid.gov/div898/handbook/index.htm ;Engineering Statistics Handbook, 5.3.3.3. Plackett – Burmandesigns.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Περιεχόμενα

1.Αναλύσεις ANOVA και διαγνωστικές δοκιμασίες από τα αποτελέσματα του σχεδιασμού σάρωσης	167
1.1 Τυροσόλη	167
1.2. Ολεασίνη	182
1.3. Ολεοκανθάλη	198
1.4. Οξύτητα	207
1.5. Αριθμός Υπεροξειδίων	207
1.5. Κ232	217
1.7. Κ270	225
1.8. ΔΚ	227
1.9. Ολικές Φαινόλες	227
1.10. Φρουτώδες	235
1.11. Πικρό	243
1.12. Πικάντικο	252
2. Αναλύσεις ANOVA και διαγνωστικές δοκιμασίες από τα αποτελέσματα του σχεδιασμού επιφανειών απόκρισης	261
2.1. Τυροσόλη	261
2.2. Ολεασίνη	267
2.3. Ολεοκανθάλη	274
2.4. Ολικές φαινόλες	280
2.5. Οξύτητα	287
2.6. Αριθμός Υπεροξειδίων	294
2.7. Κ232	300
2.8. Κ270	307
2.9. Φρουτώδες	308
2.10. Πικρό	316
2.11. Πικάντικο	324
3. 2 ^ο μέρος : Στατιστικές Δοκιμασίες για την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων από την ανάλυση με PCA για τον ολικό ποιοτικό έλεγχο του ελαιολάδου.	333
3.1. ΗPTLC	333
3.1.1. Παραπροϊόν πυρήνα Decanter	333
3.1.2. Κασιγάρος (υδατικό παραπροϊόν) Decanter	334
3.1.3. Ελαιόλαδο Decanter	335
3.1.4. Κασιγάρος (υδατικό παραπροϊόν) Διαχωριστήρα	336

3.1.5. Ελαιόλαδο Διαχωριστήρα (τελικό)	337
3.2. UPLC	338
3.2.1. Ελαιοζύμη Μαλακτήρα	338
3.2.2. Παραπροϊόν Πυρήνα Decanter	339
3.2.3. Κασίγαρος (υδατικό παραπροϊόν) Decanter	342
3.2.4. Ελαιόλαδο Decanter	344
3.2.5. Κασίγαρος (υδατικό παραπροϊόν) Διαχωριστήρα	346
3.2.6. Ελαιόλαδο Διαχωριστήρα (τελικό)	348
3.3. LCMS	349
3.3.1. Ελαιοζύμη Μαλακτήρα	349
3.3.2. Παραπροϊόν πυρήνα Decanter	352
3.3.3. Κασίγαρος (υδατικό παραπροϊόν) Decanter	354
3.3.4. Ελαιόλαδο Decanter	355
3.3.5. Κασίγαρος (υδατικό παραπροϊόν) Διαχωριστήρα	358
3.3.6. Ελαιόλαδο διαχωριστήρα (τελικό)	360
3.4. NMR	362
3.4.1. Ελαιοζύμη Μαλακτήρα	362
3.4.2. Παραπροϊόν πυρήνα Decanter	363
3.4.3. Κασίγαρος (υδατικό παραπροϊόν) Decanter	364
3.4.4. Ελαιόλαδο Decanter	365
3.4.5. Κασίγαρος (υδατικό παραπροϊόν) Διαχωριστήρα	366
3.4.6. Ελαιόλαδο Διαχωριστήρα (τελικό)	366
3.5. NIR	368
3.5.1. Ελαιοζύμη Μαλακτήρα	368
3.5.2. Παραπροϊόν πυρήνα Decanter	370
3.5.3. Κασίγαρος (υδατικό παραπροϊόν) Decanter	372
3.5.4. Ελαιόλαδο Decanter	374
3.5.6. Κασίγαρος (υδατικό παραπροϊόν) Διαχωριστήρα	376
3.5.7. Ελαιόλαδο Διαχωριστήρα (τελικό)	378

1.Αναλύσεις ANOVA και διαγνωστικές δοκιμασίες από τα

αποτελέσματα του σχεδιασμού σάρωσης

1.1 Τυροσόλη

Ανάλυση ANOVA

	Sum of	Mean	F	p-value	
Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F
Model	1.670E+012	2	8.349E+011	9.62	0.0032
D-Water	1.131E+012	1	1.131E+012	13.03	0.0036
H-H	1.024E+012	1	1.024E+012	11.80	0.0049
Curvature	5.812E+011	2	2.906E+011	3.35	0.0699
Residual	1.041E+012	12	8.677E+010		
Lack of Fit	6.614E+011	7	9.448E+010	1.24	0.4192
Pure Error	3.798E+011	5	7.597E+010		
Cor Total	3.292E+012	16			

Το μοντέλο είναι στατιστικά σημαντικό καθώς υπάρχει πιθανότητα μόνο 0,32 % να έχει προκύψει από τύχη. Η παράμετρος D : ύπαρξη νερού στο decanter είναι επίσης στατιστικά σημαντική.

Η τιμή "Lack of Fit F-value" στο 1,24 υποδηλώνει πως το μοντέλο είναι προσαρμόσιμο.

Std. Dev.	2.946E+005	R-Squared	0.6159
Mean	9.359E+005	Adj R-Squared	0.5519
C.V. %	31.47	Pred R-Squared	0.3286
PRESS	2.210E+012	Adeq Precision	8.384

Ο συντελεστής συσχέτισης στο 0,6159 δείχνει πως το μοντέλο ανταποκρίνεται καλά στα δεδομένα.

Η τιμή "Adeq Precision" στο 8,384 δείχνει πως το μοντέλο δεν έχει σημαντικό «θόρυβο».

	Coefficient	Standard	95% CI		95% CI
Factor	Estimate	df	Error	Low	High
Intercept	1.065E+006	1	93149.23	8.618E+005	1.268E+006

D-Water	3.432E+005	1	95070.04	1.360E+005	5.503E+005
H-H	3.265E+005	1	95070.04	1.194E+005	5.337E+005
Ctr Pt D[1]	-44513.53	1	1.985E+005	-4.770E+005	3.880E+005
Ctr Pt D[2]	-5.564E+005	1	2.160E+005	-1.027E+006	-85857.32

Ακολουθούν οι εξισώσεις που περιγράφουν το μοντέλο για την Τυροσόλη

FinalEquationinTermsofCodedFactors:

$$T = +1.065E+006 + 3.432E+005 * D + 3.265E+005 * H$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

Water yes

$$T = +7.21542E+005 + 3.26526E+005 * H$$

Water no

$$T = +1.40790E+006 + 3.26526E+005 * H$$

Διαγνωστικές δοκιμασίες

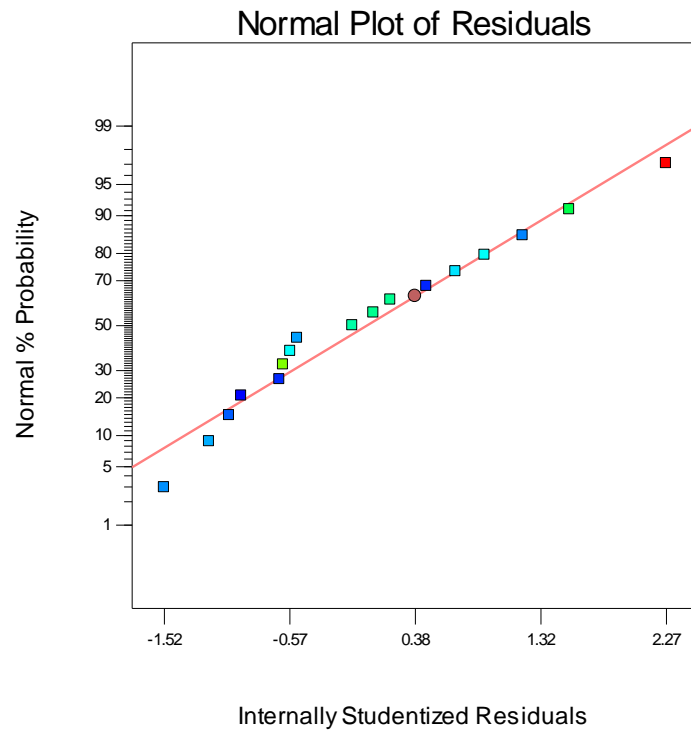
Design-Expert® Software
T

Color points by value of

T:

2.27313E+006

438745



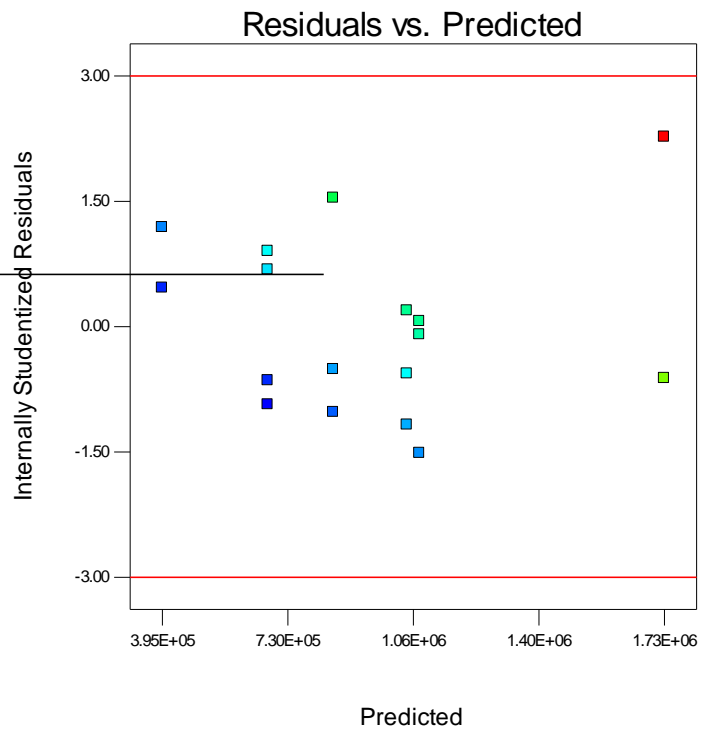
Design-Expert® Software
T

Color points by value of

T:

2.27313E+006

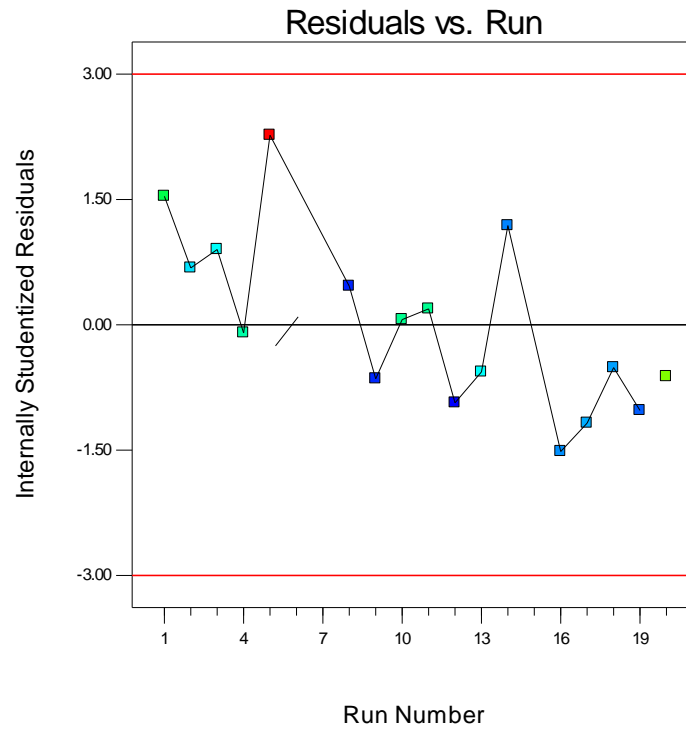
438745



Design-Expert® Software
T

Color points by value of

T:
2.27313E+006
438745



Design-Expert® Software
T

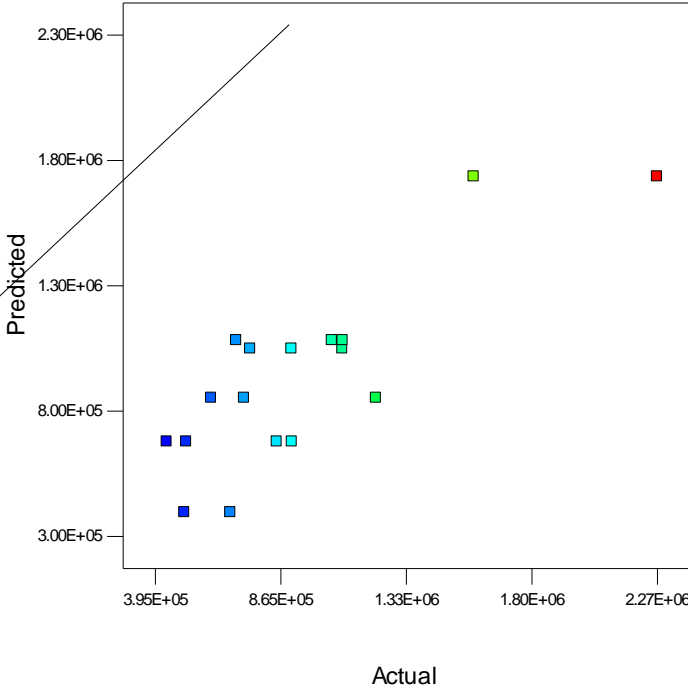
Color points by value of

T:

2.27313E+006

438745

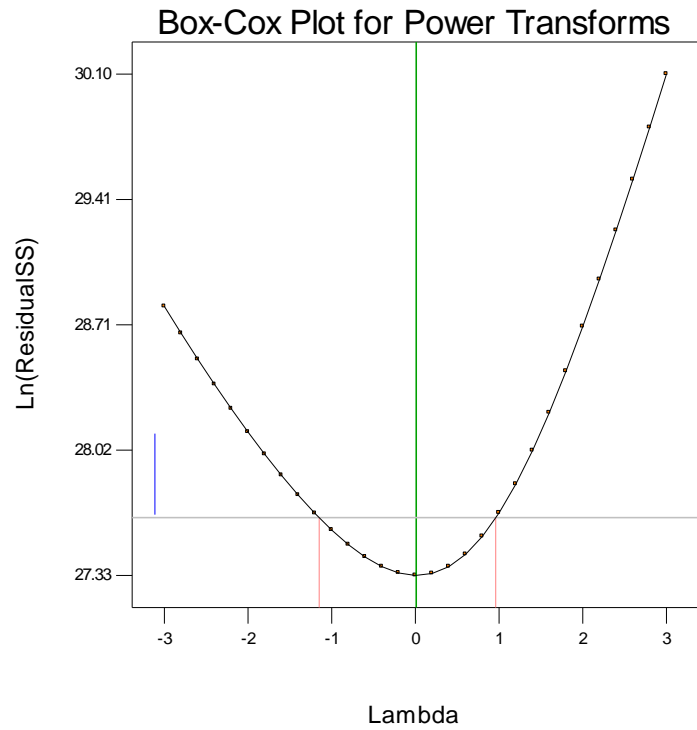
Predicted vs. Actual



Design-Expert® Software
T

Lambda
Current = 1
Best = 0.01
Low C.I. = -1.15
High C.I. = 0.96

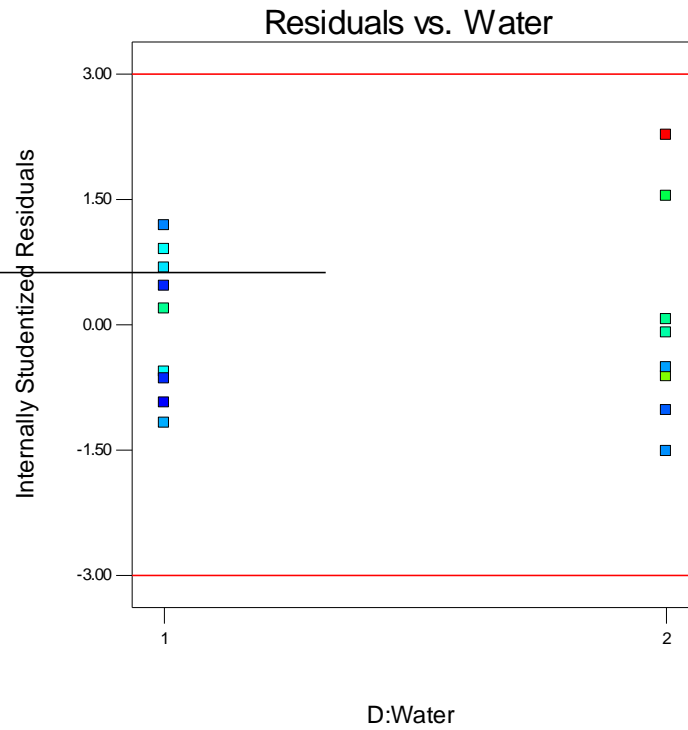
Recommend transform:
Log
(Lambda = 0)



Design-Expert® Software
T

Color points by value of

T:
2.27313E+006
438745



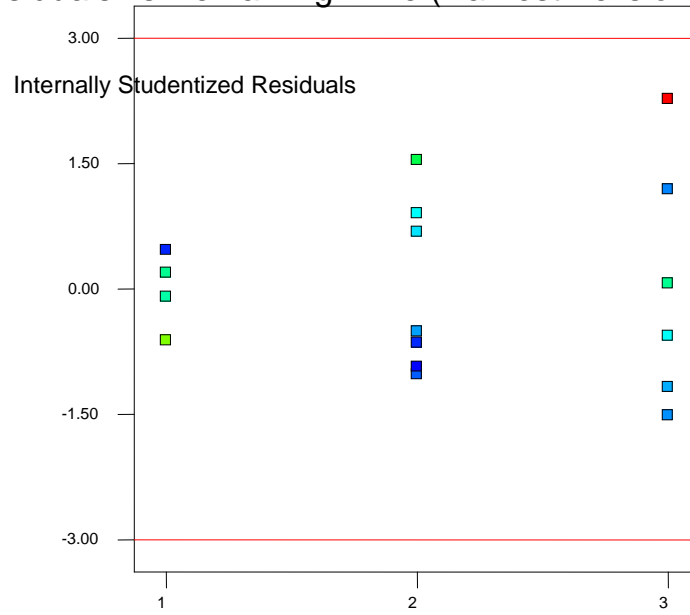
Residuals vs. Remaining Time (Harvest - elision)

Color points by value of

T:

2.27313E+006

438745



A : Remaining Time (harvest - elision)

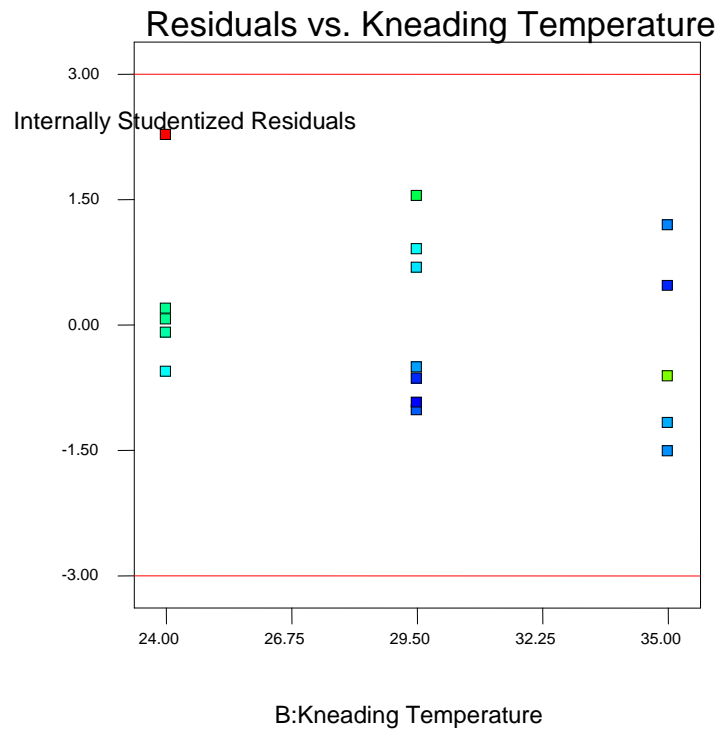
Design-Expert® Software
T

Color points by value of

T:

2.27313E+006

438745



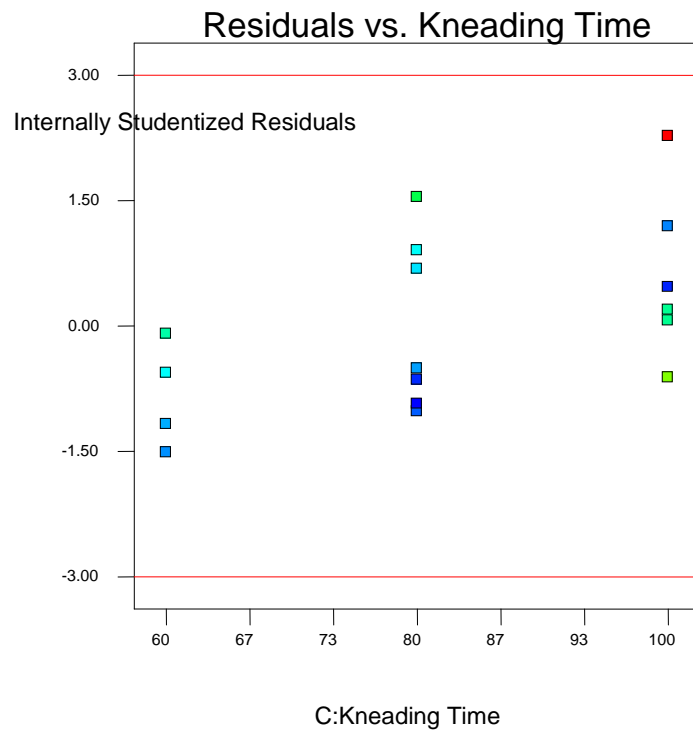
Design-Expert® Software
T

Color points by value of

T:

2.27313E+006

438745



Design-Expert® Software
T

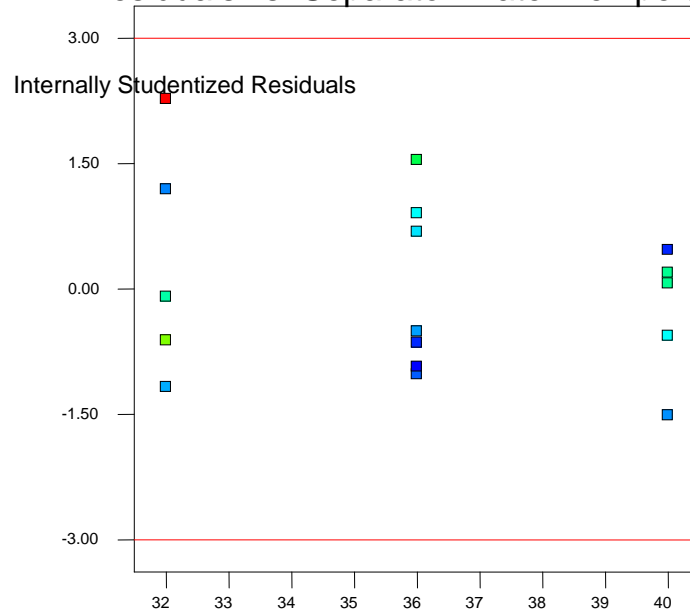
Color points by value of

T:

2.27313E+006

438745

Residuals vs. Separator Water Temperature

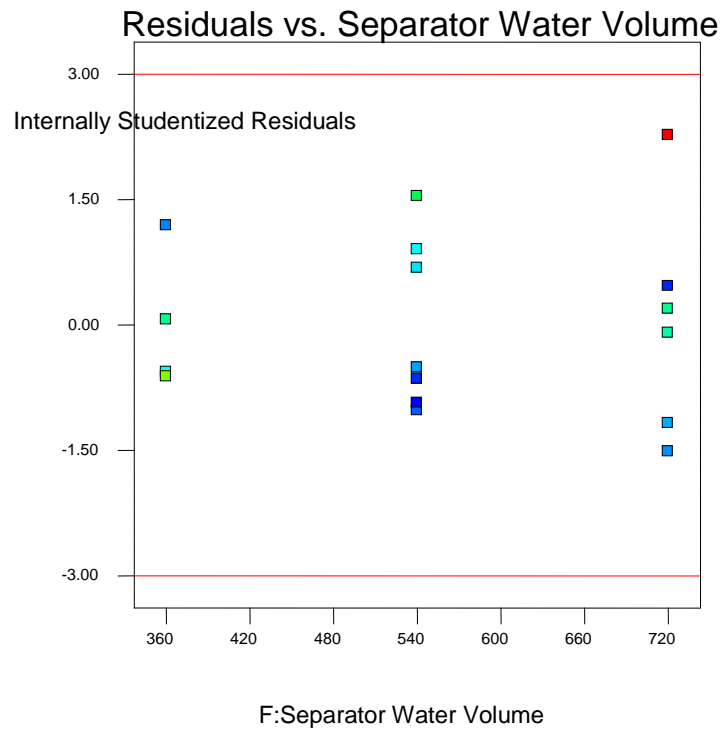


E:Separator Water Temperature

Design-Expert® Software
T

Color points by value of

T:
2.27313E+006
438745



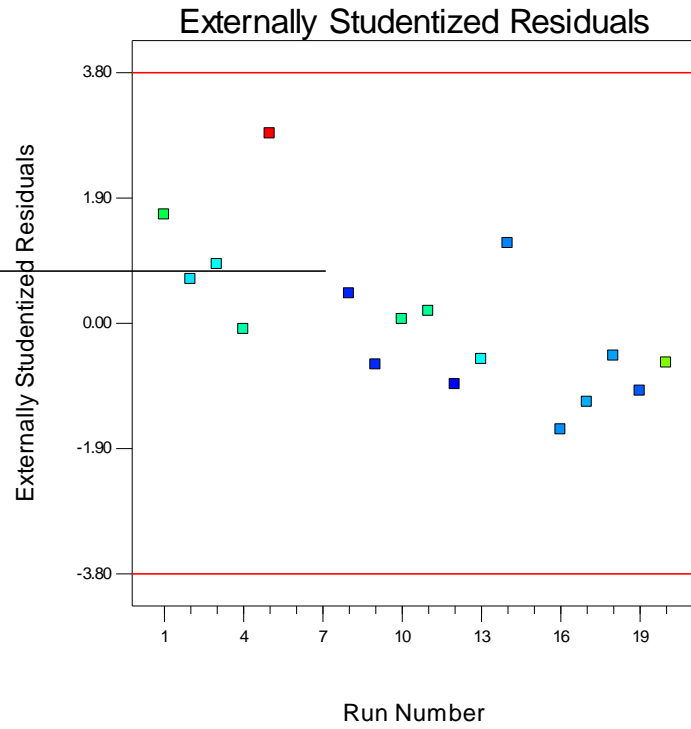
Design-Expert® Software
T

Color points by value of

T:

2.27313E+006

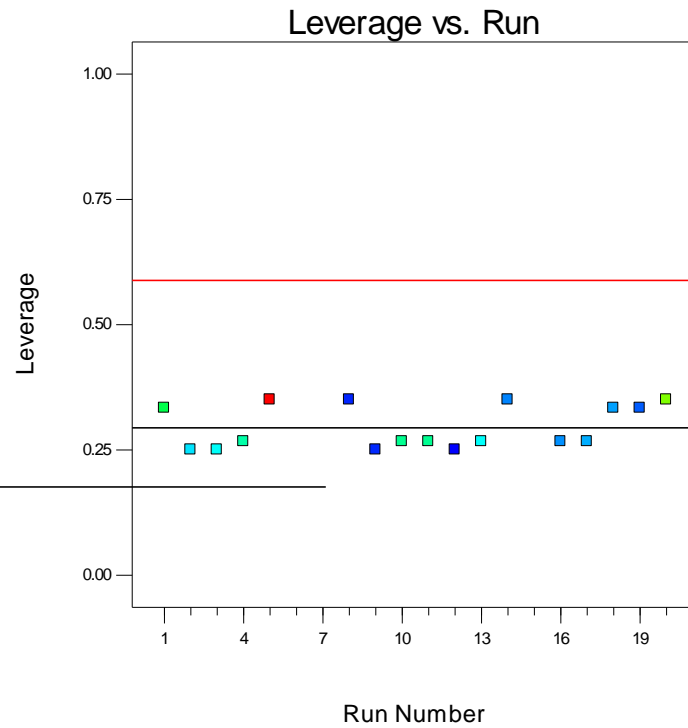
438745



Design-Expert® Software
T

Color points by value of

T:
2.27313E+006
438745



1.2. Ολεασίνη

Ανάλυση ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	1.417E+013	1	1.417E+013	15.22	0.0018	significant
C-Kneading Time	1.586E+013	1	1.586E+013	17.03	0.0012	
Curvature	6.865E+012	2	3.432E+012	3.69	0.0539	not significant
Residual	1.210E+013	13	9.311E+011			
Lack of Fit	8.282E+012	8	1.035E+012	1.35	0.3845	not significant
Pure Error	3.822E+012	5	7.644E+011			
Cor Total	3.314E+013	16				

Το μοντέλο είναι στατιστικά σημαντικό καθώς υπάρχει πιθανότητα μόνο 0,18% να έχει προκύψει από τύχη.

Η Παράμετρος C: χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα είναι επίσης στατιστικά σημαντική. Η τιμή "LackofFit" στο 8,28 υποδηλώνει πως το μοντέλο είναι προσαρμόσιμο.

Std. Dev.	9.649E+005	R-Squared	0.5393
Mean	2.760E+006	Adj R-Squared	0.5039
C.V. %	34.96	Pred R-Squared	0.4135

PRESS 1.944E+013 AdeqPrecision 6.447

Ο συντελεστής συσχέτισης στο 0,5 δείχνει πως το μοντέλο ανταποκρίνεται αρκετά καλά στα δεδομένα.

Η τιμή AdeqPrecision στο 6,447 δείχνει πως το μοντέλο δεν έχει σημαντικό θόρυβο.

Factor	Estimate	df	Error	Low	High	VIF	
Intercept	2.215E+006	1	3.114E+005	1.542E+006	2.888E+006		
C- Kneading Time	1.285E+006	1	3.114E+005	6.125E+005	1.958E+006	1.02	
Ctr Pt 13.744E+005	1	5.742E+005	-8.662E+005	1.615E+006	1.08		
Ctr Pt 21.732E+006	1	6.382E+005	3.536E+005	3.111E+006	1.08		

Ακολουθούν οι εξισώσεις που περιγράφουν το μοντέλο για την ολεασίνη

FinalEquationinTermsofCodedFactors:

Oleacin =

$$\begin{aligned} &+2.215E+006 \\ &+1.285E+006 \quad * C \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

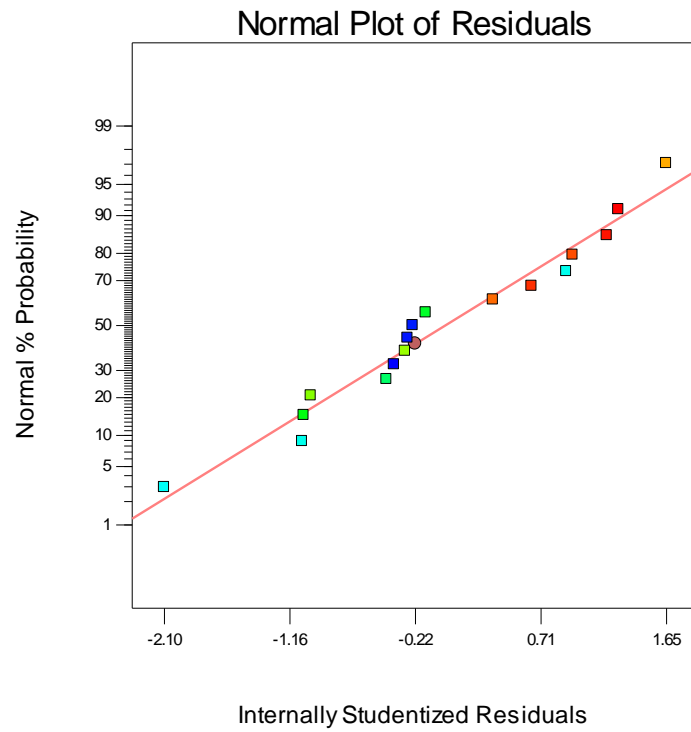
$$\begin{aligned} \text{Oleacin} = & \\ &-2.92622E+006 \\ &+64263.44375 \quad * \text{Kneading Time} \end{aligned}$$

Διαγνωστικές δοκιμασίες

Design-Expert® Software
Oleacin

Color points by value of
Oleacin:

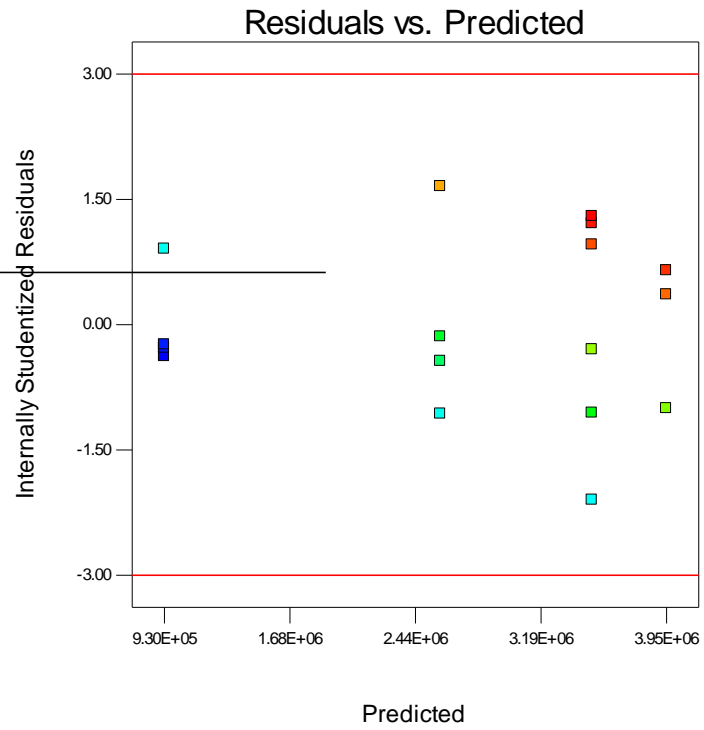
4.64151E+006
610291



Design-Expert® Software
Oleacin

Color points by value of
Oleacin:

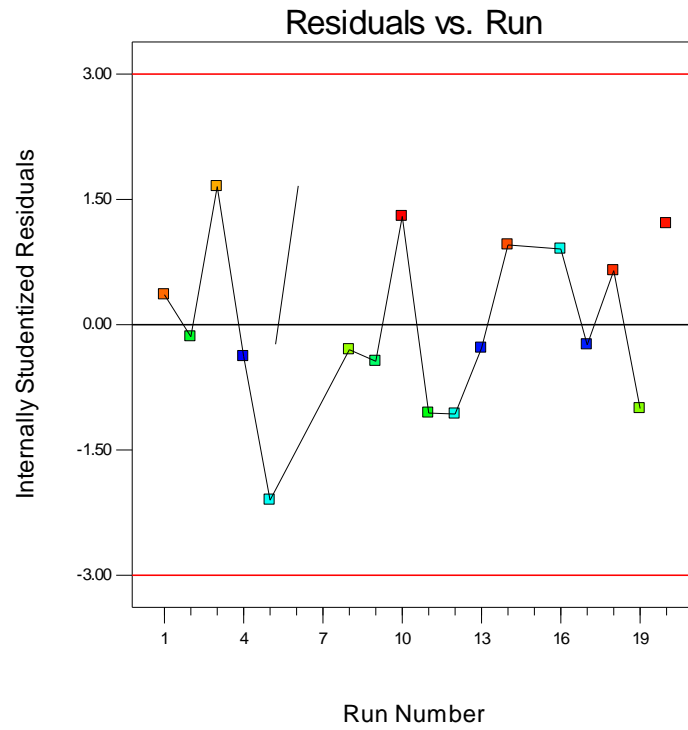
4.64151E+006
610291



Design-Expert® Software
Oleacin

Color points by value of
Oleacin:

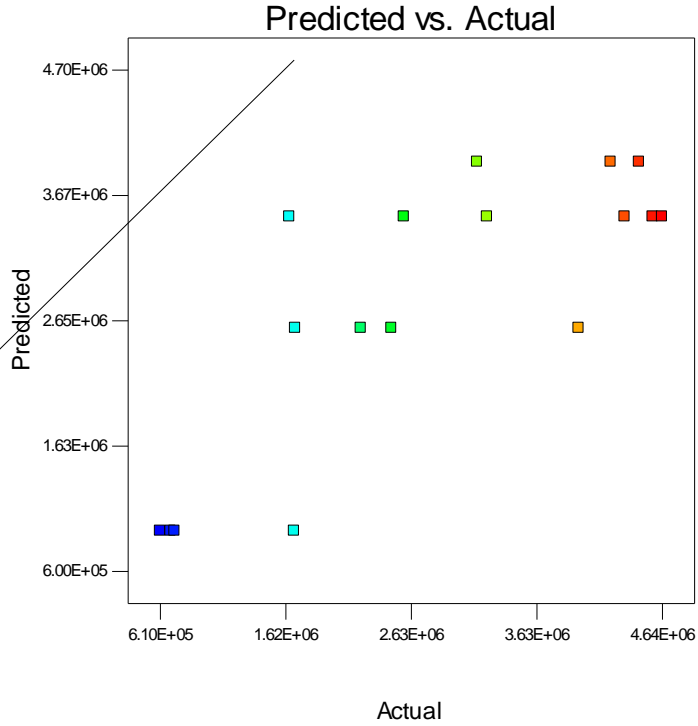
4.64151E+006
610291



Design-Expert® Software
Oleacin

Color points by value of
Oleacin:

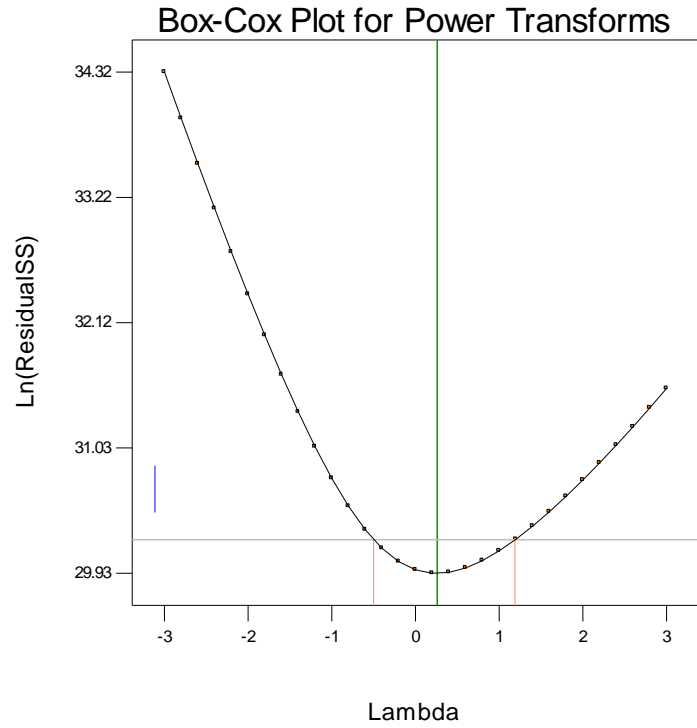
4.64151E+006
610291



Design-Expert® Software
Oleacin

Lambda
Current = 1
Best = 0.26
Low C.I. = -0.5
High C.I. = 1.19

Recommend transform:
None
(Lambda = 1)

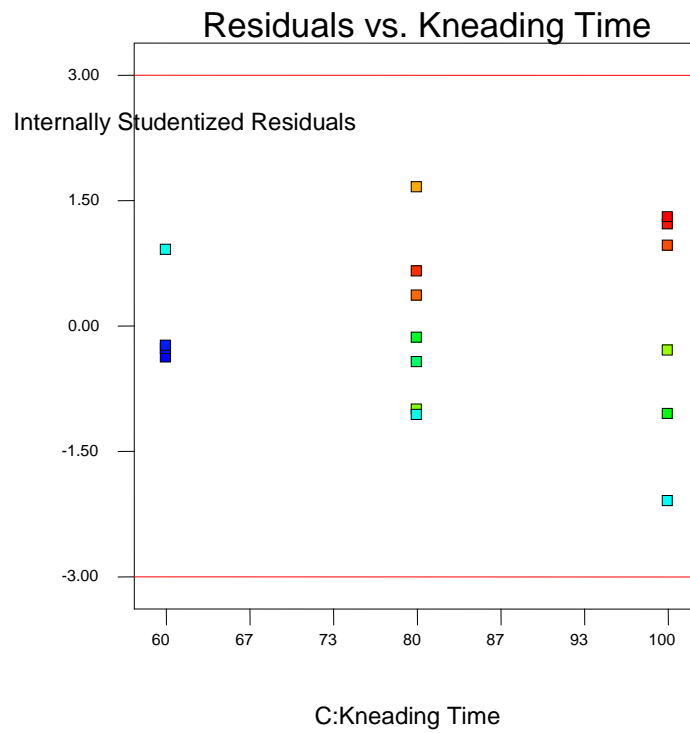


Design-Expert® Software
Oleacin

Color points by value of
Oleacin:

4.64151E+006

610291



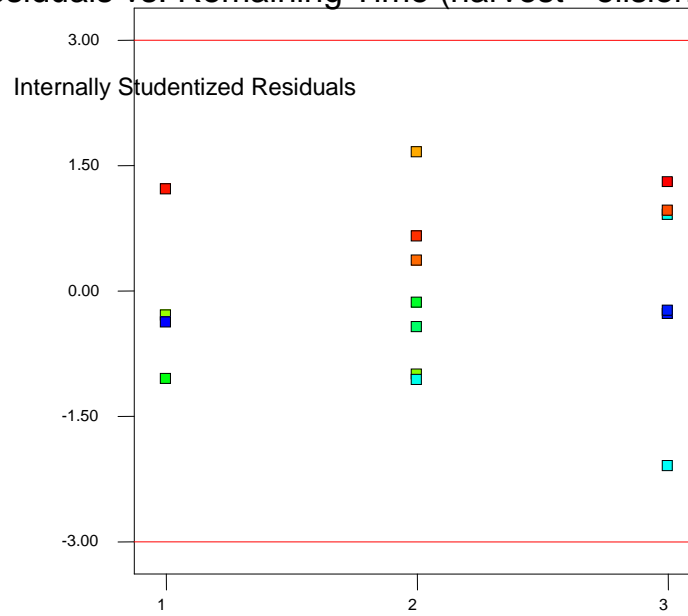
Design-Expert® Software
Oleacin

Color points by value of
Oleacin:

4.64151E+006

610291

Residuals vs. Remaining Time (harvest - elision)

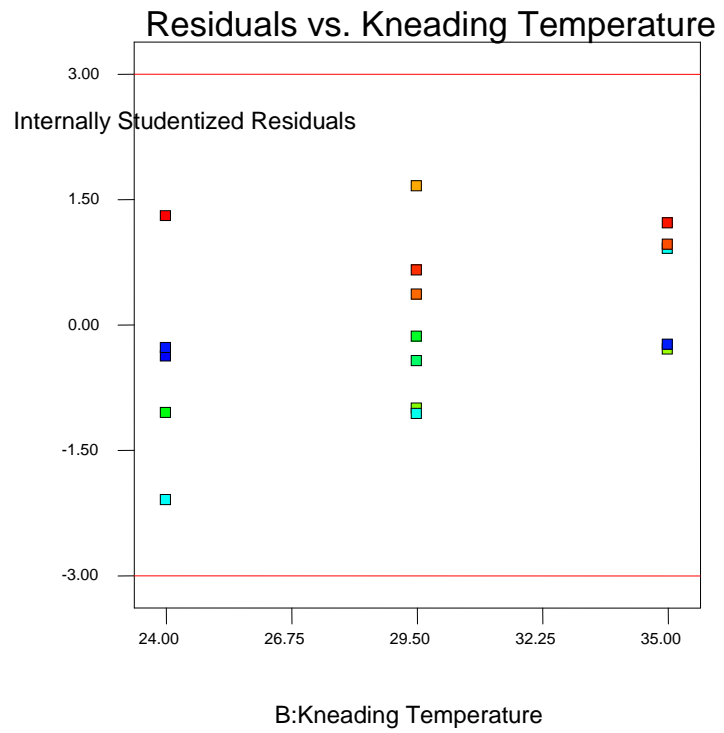


A : Remaining Time (harvest - elision)

Design-Expert® Software
Oleacin

Color points by value of
Oleacin:

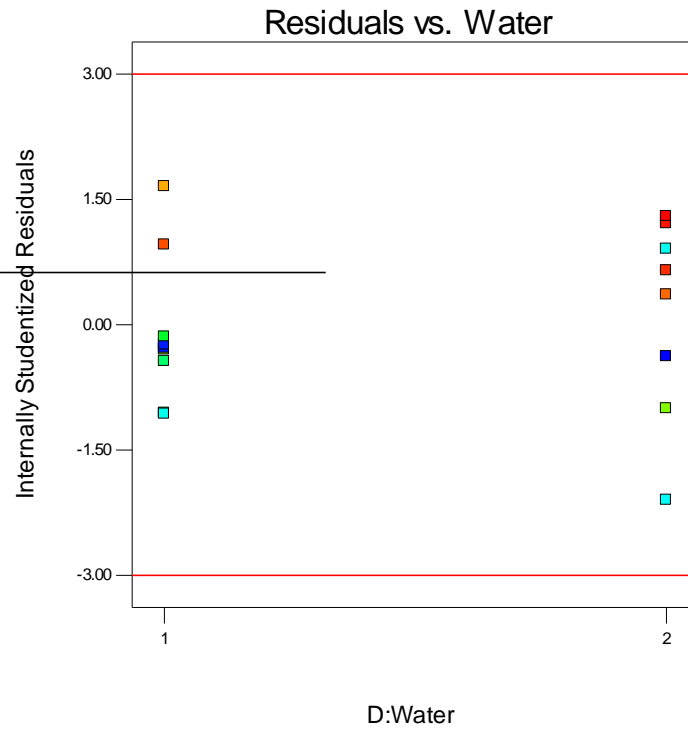
4.64151E+006
610291



Design-Expert® Software
Oleacin

Color points by value of
Oleacin:

4.64151E+006
610291



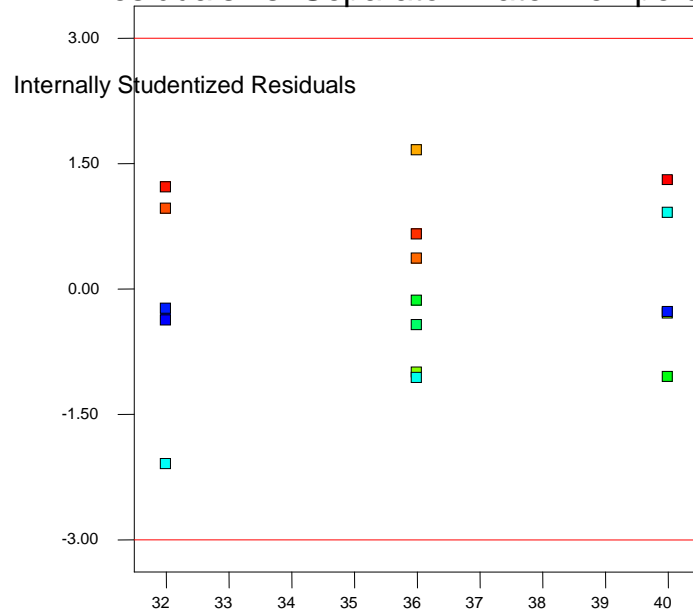
Design-Expert® Software
Oleacin

Color points by value of
Oleacin:

4.64151E+006

610291

Residuals vs. Separator Water Temperature



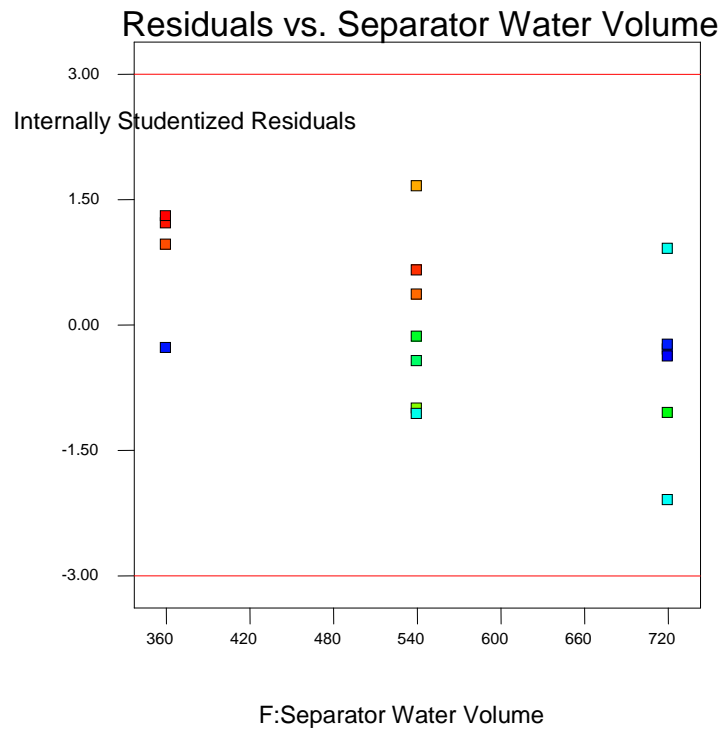
E:Temperature water diaxwristiras

Design-Expert® Software
Oleacin

Color points by value of
Oleacin:

4.64151E+006

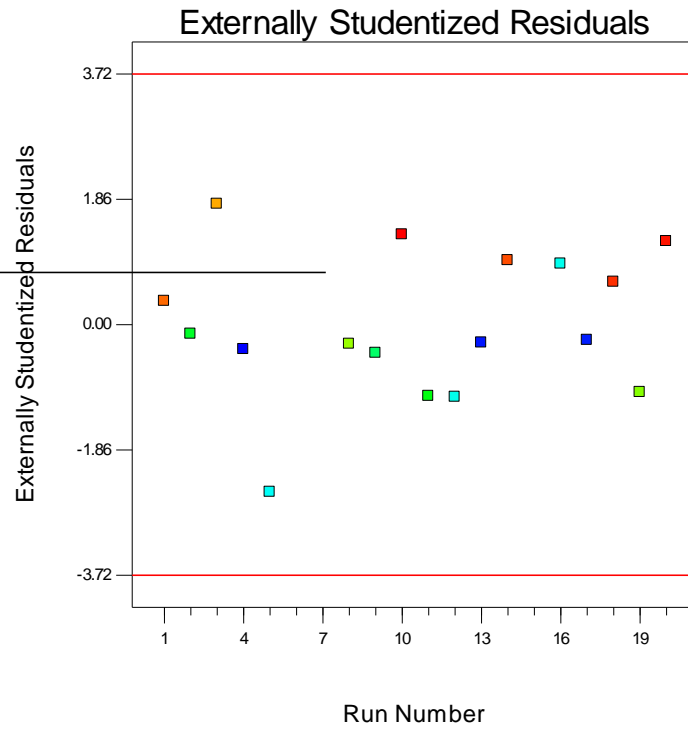
610291



Design-Expert® Software
Oleacin

Color points by value of
Oleacin:

4.64151E+006
610291

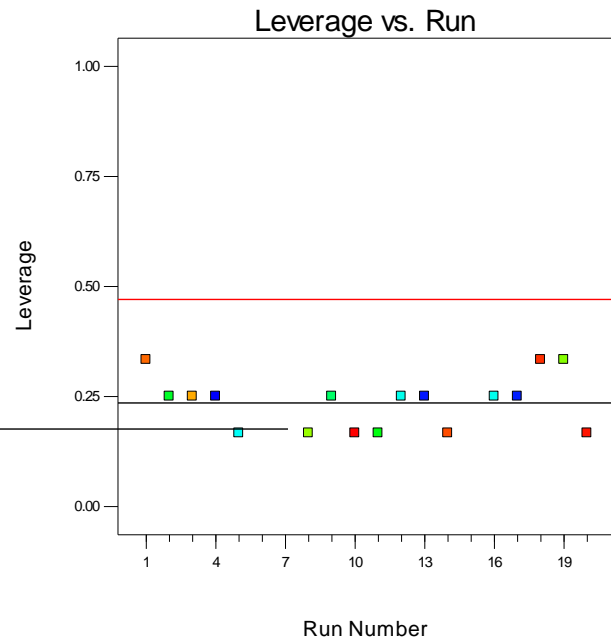


Design-Expert® Software
Oleacin

Color points by value of
Oleacin:

4.64151E+006

610291



1.3. Ολεοκανθάλη

Ανάλυση ANOVA

	Sum of	Mean	F	p-value		
Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Model	4.539E-014	1	4.539E-014	7.78	0.0154	
C-Kneading Time	5.393E-014	1	5.393E-014	9.24	0.0095	
Curvature	4.463E-014	2	2.232E-014	3.82	0.0494	
Residual	7.585E-014	13	5.835E-015			
Lack of Fit	4.011E-014	8	5.014E-015	0.70	0.6882	
Pure Error	3.574E-014	5	7.148E-015			
Cor Total	1.659E-013	16				

Το μοντέλο κρίνεται στατιστικά σημαντικό καθώς υπάρχει πιθανότητα μόνο 1,54% να έχει προκύψει απτύχη.

Η παράμετρος C: χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα είναι στατιστικά σημαντική.

Η τιμή "Lack of Fit F-value" δείχνει πως το μοντέλο είναι προσαρμόσιμο.

Std. Dev.	7.639E-008	R-Squared	0.3743
Mean	3.594E-007	Adj R-Squared	0.3262
C.V. %	21.25	Pred R-Squared	0.2309

PRESS 1.276E-013

AdeqPrecision 5.793

Η τιμή "AdeqPrecision" στο 5,793 δείχνει πως το μοντέλο δεν έχει σημαντικό «θόρυβο».

Συνεπώς το μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή των αποτελεσμάτων στο δειγματικό χώρο.

	Coefficient		Standard	95% CI	95% CI
Factor	Estimate	df	Error	Low	High
Intercept	4.013E-007		1		
C- Kneadig Time	-7.495E-008		1		
Ctr Pt 1	-3.589E-008		1		
Ctr Pt 2	-1.397E-007		1		

Ακολουθούν οι εξισώσεις που περιγράφουν το μοντέλο για τη ολεοκανθάλη

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$1.0 / (\text{Oleocanthal}) = +4.013E-007 - 7.495E-008 * C$$

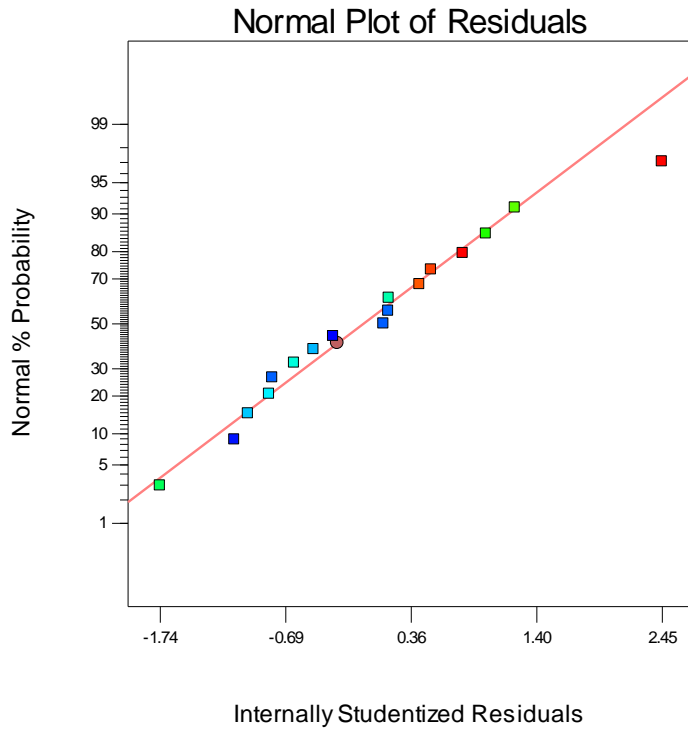
Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned} & 1.0/(\text{Oleocanthal}) = \\ & +7.01159\text{E-}007 \\ & -3.74773\text{E-}009 * \text{Kneading Time} \end{aligned}$$

Design-Expert® Software
1.0/(Oleocanthal)

Color points by value of
1.0/(Oleocanthal):

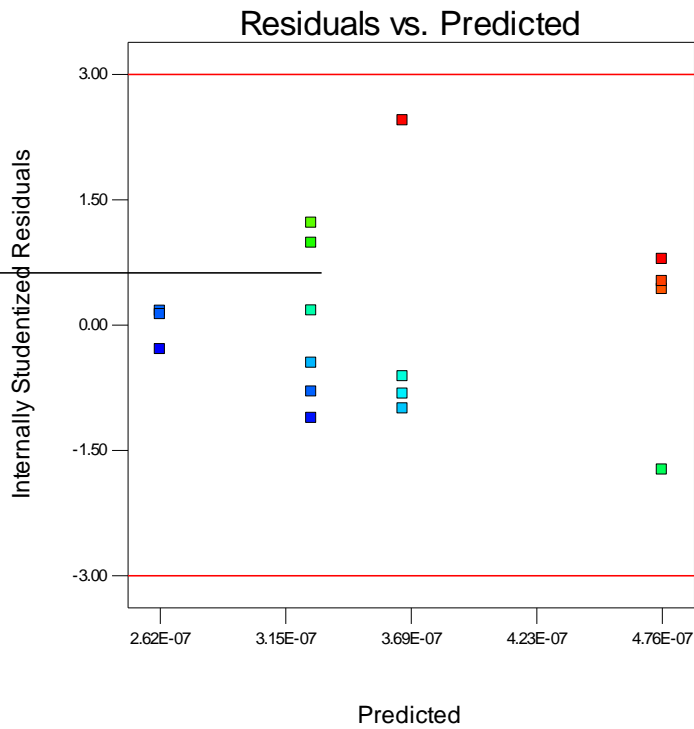
5.2835E-007
2.4338E-007



Design-Expert® Software
1.0/(Oleocanthal)

Color points by value of
1.0/(Oleocanthal):

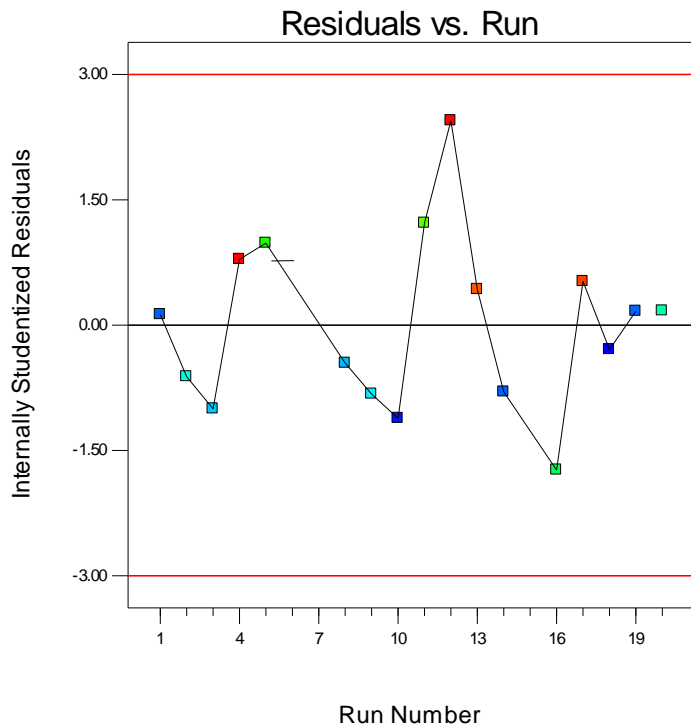
5.2835E-007
2.4338E-007



Design-Expert® Software
1.0/(Oleocanthal)

Color points by value of
1.0/(Oleocanthal):

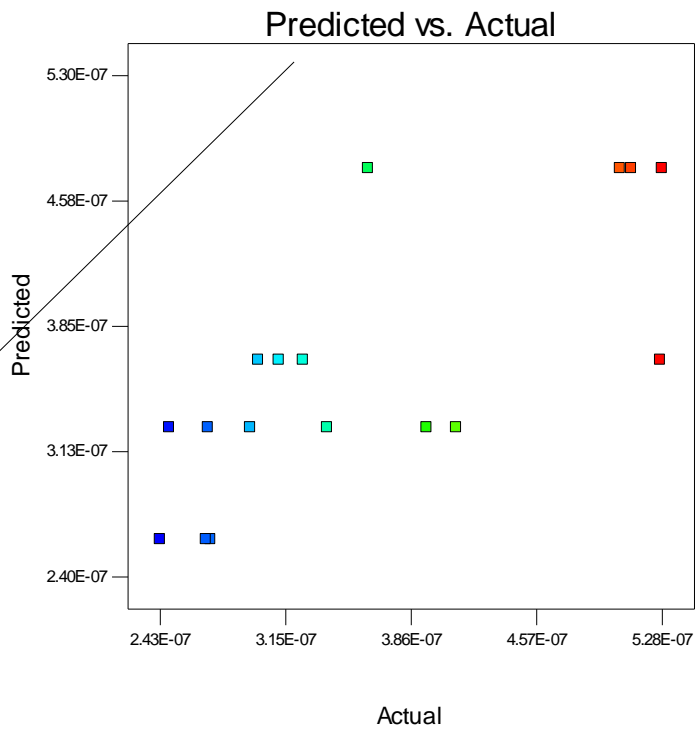
5.2835E-007
2.4338E-007



Design-Expert® Software
1.0/(Oleocanthal)

Color points by value of
1.0/(Oleocanthal):

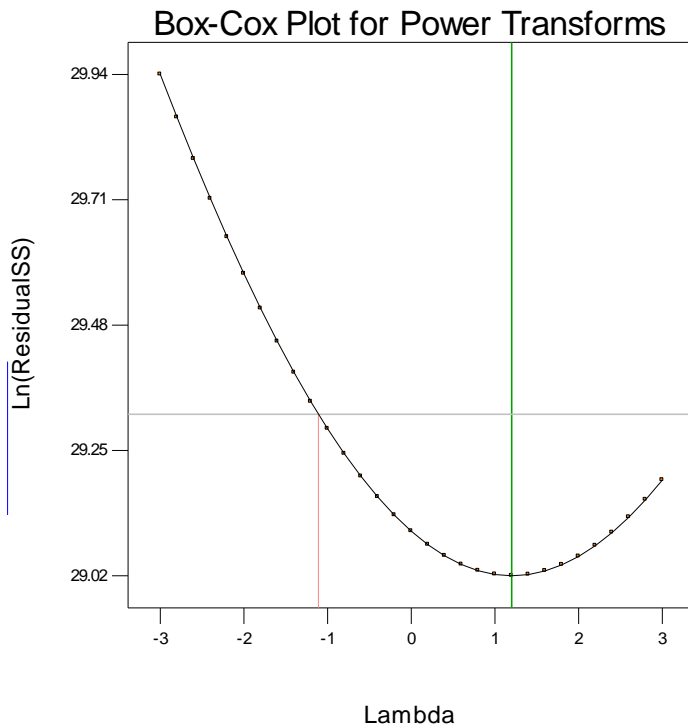
5.2835E-007
2.4338E-007



Design-Expert® Software
1.0/(Oleocanthal)

Lambda
Current = -1
Best = 1.2
Low C.I. = -1.11
High C.I. = 3.56

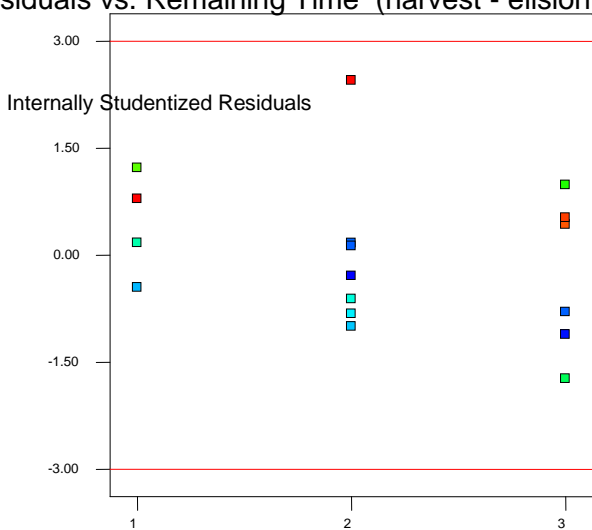
Recommend transform:
None
(Lambda = 1)



Design-Expert® Software
1.0/(Oleocanthal)

Color points by value of
1.0/(Oleocanthal):
5.2835E-007
2.4338E-007

Residuals vs. Remaining Time (harvest - elision)

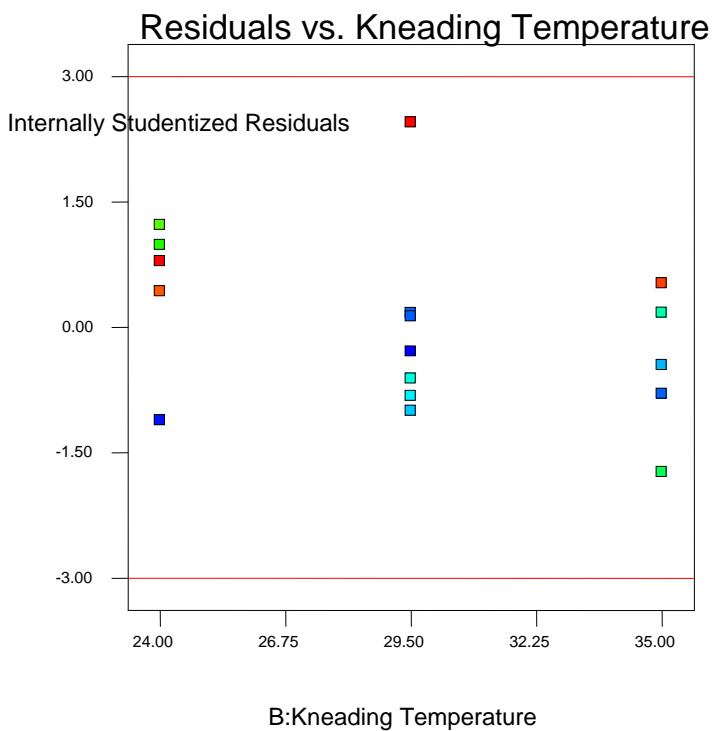


A: Remaining Time (harvest - elision)

Design-Expert® Software
1.0/(Oleocanthal)

Color points by value of
1.0/(Oleocanthal):

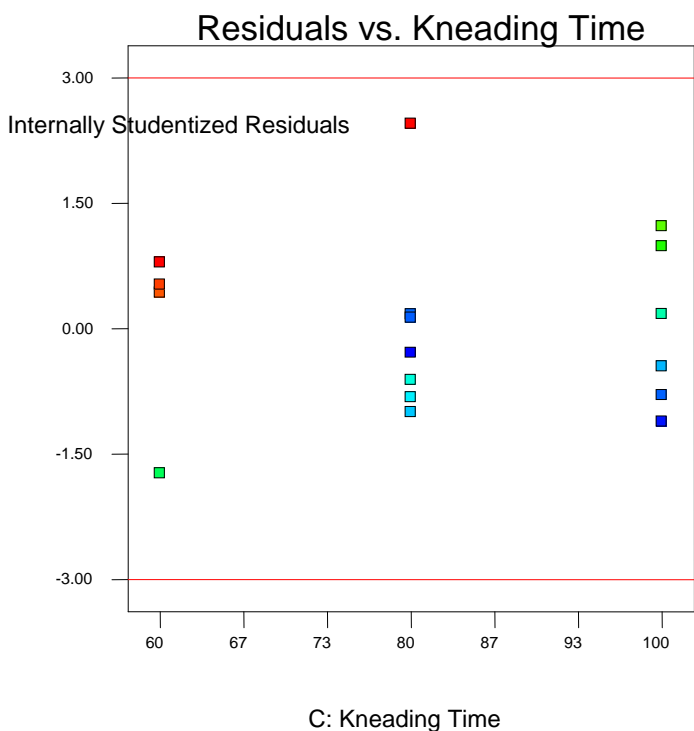
5.2835E-007
2.4338E-007



Design-Expert® Software
1.0/(Oleocanthal)

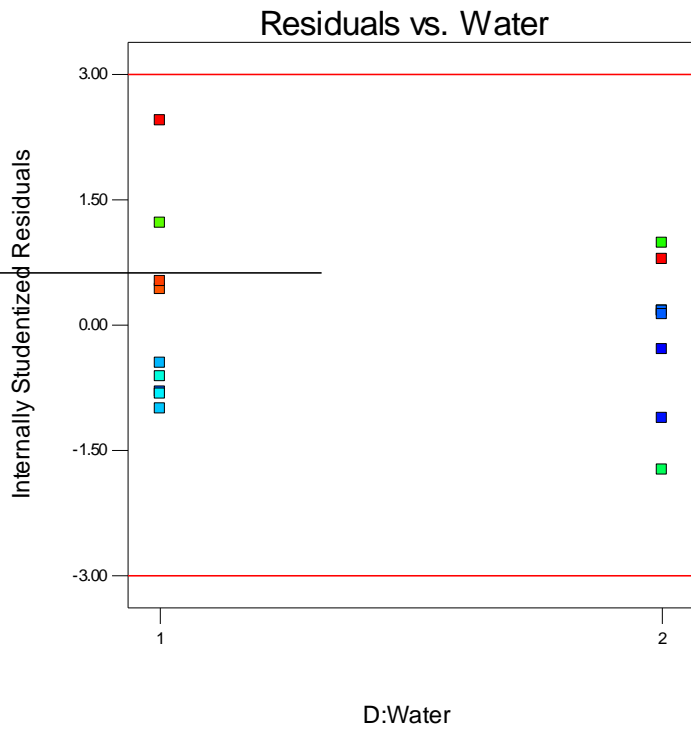
Color points by value of
1.0/(Oleocanthal):

5.2835E-007
2.4338E-007



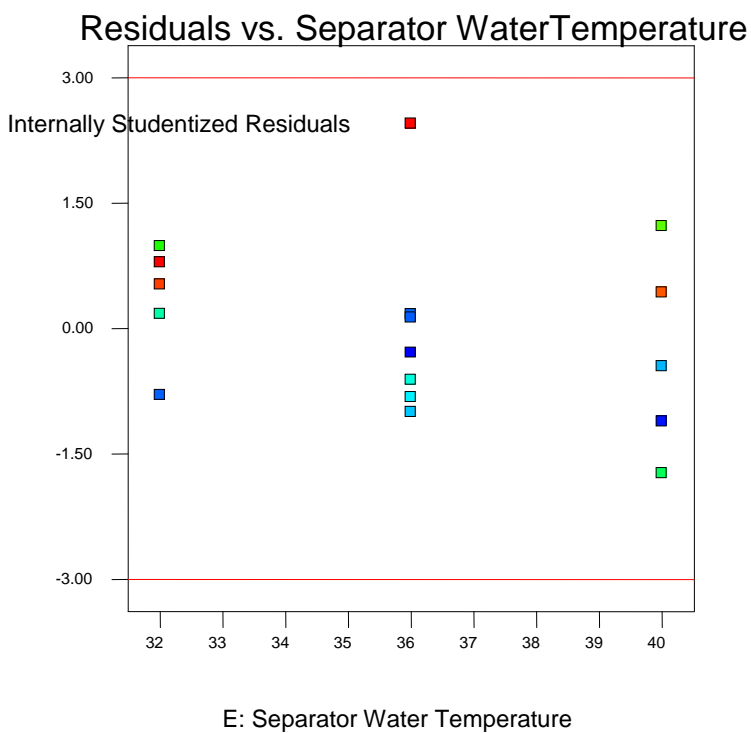
Design-Expert® Software
1.0/(Oleocanthal)

Color points by value of
1.0/(Oleocanthal):
5.2835E-007
2.4338E-007



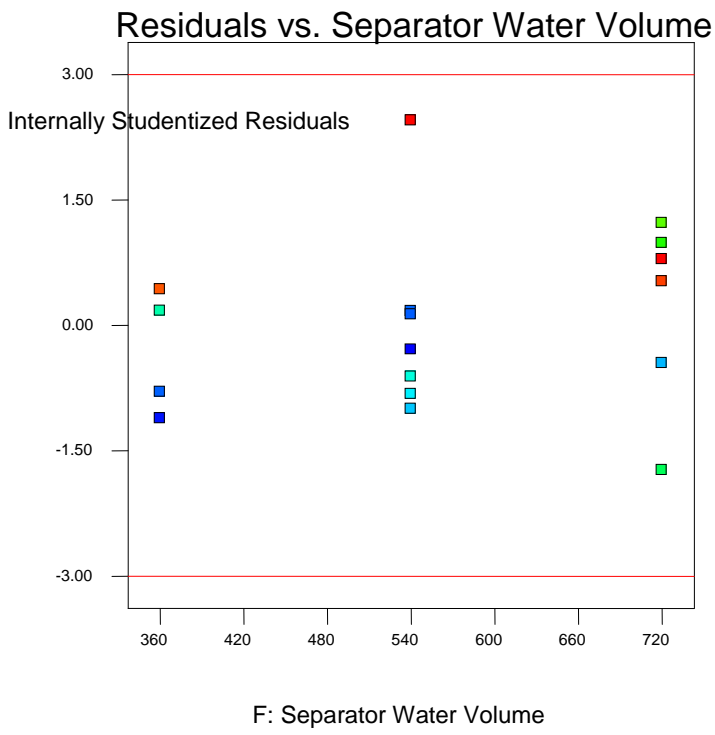
Design-Expert® Software
1.0/(Oleocanthal)

Color points by value of
1.0/(Oleocanthal):
5.2835E-007
2.4338E-007



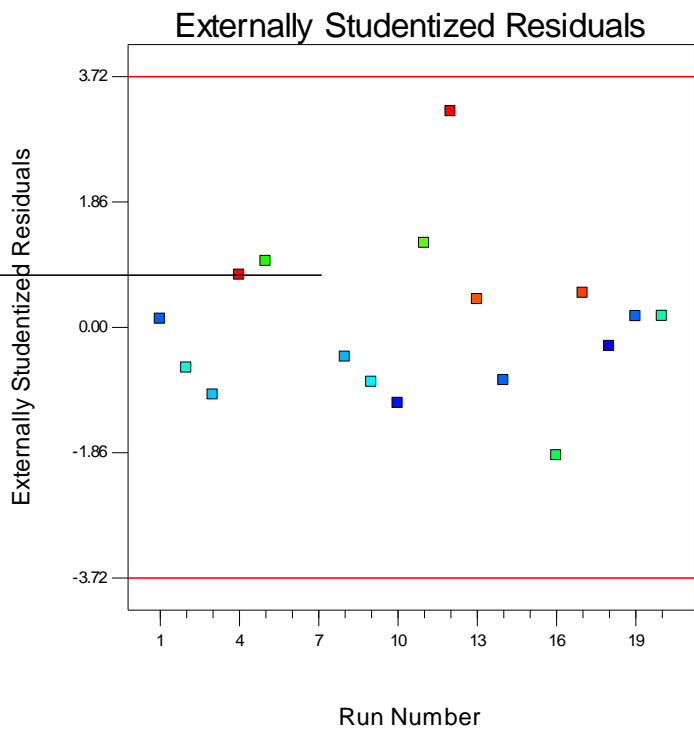
Design-Expert® Software
1.0/(Oleocanthal)

Color points by value of
1.0/(Oleocanthal):
5.2835E-007
2.4338E-007



Design-Expert® Software
1.0/(Oleocanthal)

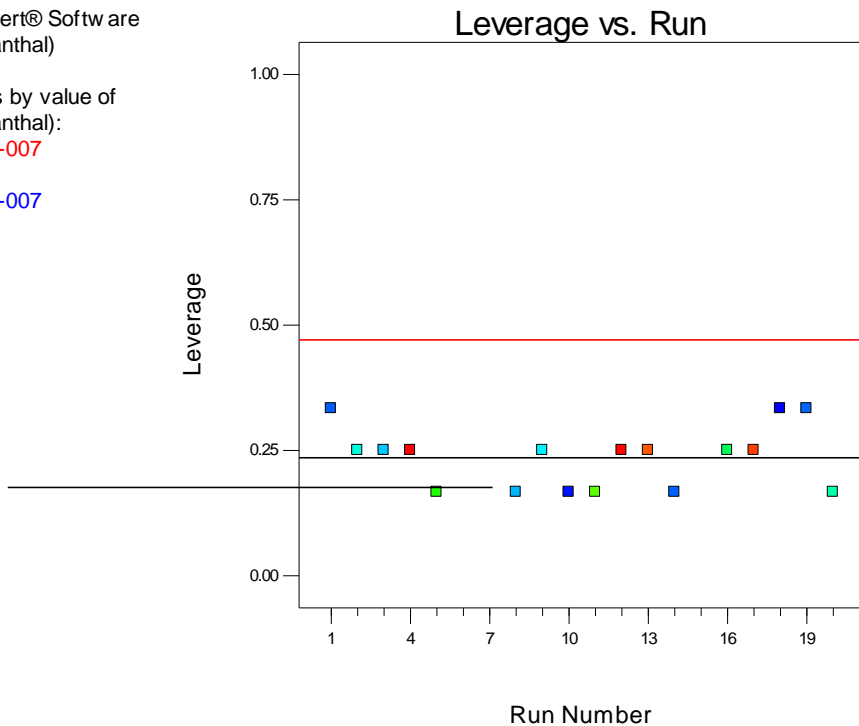
Color points by value of
1.0/(Oleocanthal):
5.2835E-007
2.4338E-007



Design-Expert® Software
1.0/(Oleocanthal)

Color points by value of
1.0/(Oleocanthal):

5.2835E-007
2.4338E-007



1.4. Οξύτητα

Στην περίπτωση της οξύτητας δεν υπάρχει κάποιος σημαντικός παράγοντας για αυτό και δεν έγιναν οι υπόλοιπες διαγνωστικές δοκιμασίες πέρα από την ανάλυση ANOVA.

Ανάλυση ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F
Model	0.000	0				
Curvature	0.010	2	5.241E-003	1.88	0.1850	not significant
Residual	0.045	16	2.790E-003			
Lack of Fit	0.027	11	2.445E-003	0.69	0.7188	not significant
Pure Error	0.018	5	3.548E-003			
Cor Total	0.055	18				

1.5. Αριθμός Υπεροξειδίων

Ανάλυση ANOVA

	Sum of	Mean	F	p-value		
Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Model	133.767	19.11	13.57	0.0004		
B-Kneading Temperature			15.53	1	15.53	0.0089
C-Kneading Time			25.26	1	25.26	0.0022
D-Water	4.85	1	4.85	3.45	0.0964	
G-G	35.88	1	35.88	25.49	0.0007	
H-H	34.85	1	34.85	24.76	0.0008	
J-J	10.07	1	10.07	7.15	0.0255	
K-K	7.82	1	7.82	5.56	0.0428	
Curvature	17.05	2	8.52	6.06	0.0216	
Residual	12.67	9	1.41			
Lack of Fit	1.19	4	0.30	0.13	0.9650	
Pure Error	11.48	5	2.30			
Cor Total	163.48	18				

Το μοντέλο κρίνεται στατιστικά σημαντικό καθώς υπάρχει πιθανότητα μόνο 0.04% να έχει προκύψει απτύχη. Οι παράμετροι B: θερμοκρασία στο μαλακτήρα και C: χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα είναι στατιστικά σημαντικές, ενώ η παράμετρος D: ύπαρξη νερού στο decanter δεν είναι μη σημαντική αλλά είναι στο όριο.

Η τιμή "Lack of Fit F-value" στο 0,13 υποδεικνύει ότι το μοντέλο είναι προσαρμόσιμο

Std. Dev.	1.19	R-Squared	0.9135
Mean	11.47	Adj R-Squared	0.8462
C.V. %	10.34	Pred R-Squared	0.7921
PRESS	33.99	Adeq Precision	11.451

Ο συντελεστής συσχέτισης στο 0,9135 δείχνει άριστη ανταπόκριση του μοντέλου στα δεδομένα.

Η τιμή "Adeq Precision" στο 11,451 δείχνει πως δεν υπάρχει σημαντικός θόρυβος στο μοντέλο.

Συνεπώς το μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή των αποτελεσμάτων στο δειγματικό χώρο.

Factor	Coefficient		Standard Error	95% CI	
	Estimate	df		Low	High
Intercept	12.19	1	0.34	11.41	12.96
B- Kneading Temperature	1.14	1	0.34	0.36	1.91
C- Kneading Time	-1.45	1	0.34	-2.23	-0.68

D-Water	-0.64	1	0.34	-1.41	0.14
G-G	-1.73	1	0.34	-2.50	-0.95
H-H	1.70	1	0.34	0.93	2.48
J-J	-0.92	1	0.34	-1.69	-0.14
K-K	0.81	1	0.34	0.033	1.58
Ctr Pt D[1]	-2.53	1	0.84	-4.43	-0.63
Ctr Pt D[2]	-1.33	1	0.77	-3.06	0.41

Ακολουθούν οι εξισώσεις που περιγράφουν το μοντέλο για τον αριθμό υπεροξειδίων A.Y.

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{A.Y.} &= \\
 &+12.19 \\
 &+1.14 * B \\
 &-1.45 * C \\
 &-0.64 * D \\
 &-1.73 * G \\
 &+1.70 * H \\
 &-0.92 * J \\
 &+0.81 * K
 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned}
 &\text{Water} \quad \text{yes} \\
 \text{A.Y.} &= \\
 &+12.52386 \\
 &+0.20682 * \text{Kneading Temperature} \\
 &-0.072542 * \text{Kneading Time} \\
 &-1.72917 * G \\
 &+1.70417 * H \\
 &-0.91583 * J \\
 &+0.80750 * K
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &\text{Water} \quad \text{no} \\
 \text{A.Y.} &= \\
 &+11.25220 \\
 &+0.20682 * \text{Kneading Temperature} \\
 &-0.072542 * \text{Kneading Time}
 \end{aligned}$$

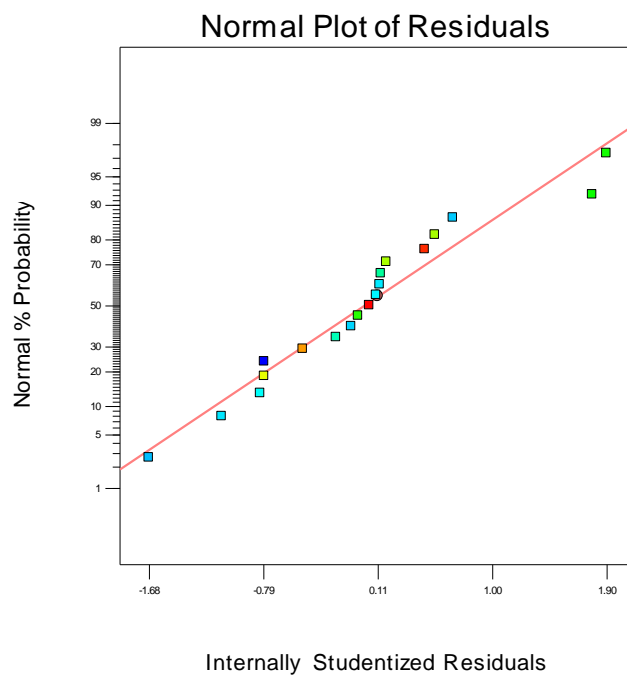
-1.72917	* G
+1.70417	* H
-0.91583	* J
+0.80750	* K

Διαγνωστικές Δοκιμασίες

Design-Expert® Software
A.Y.

Color points by value of
A.Y. :

	17.15
	6.73

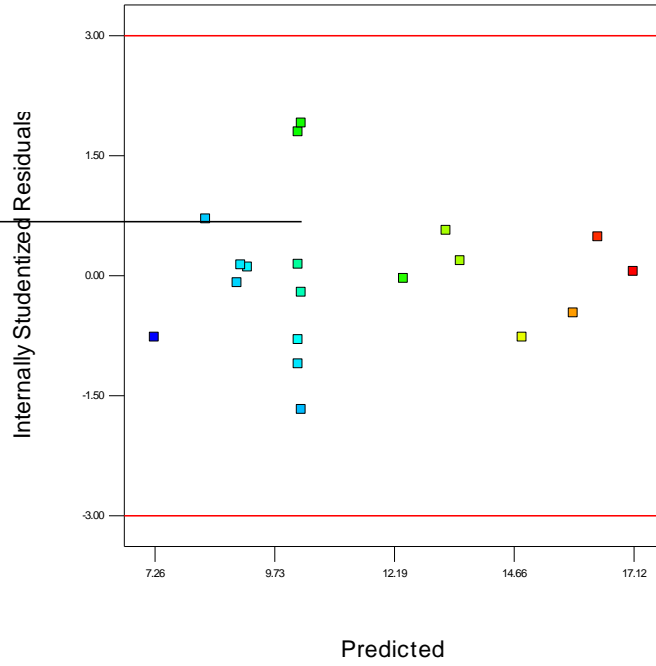


Design-Expert® Software
A.Y.

Color points by value of
A.Y. :

17.15
6.73

Residuals vs. Predicted

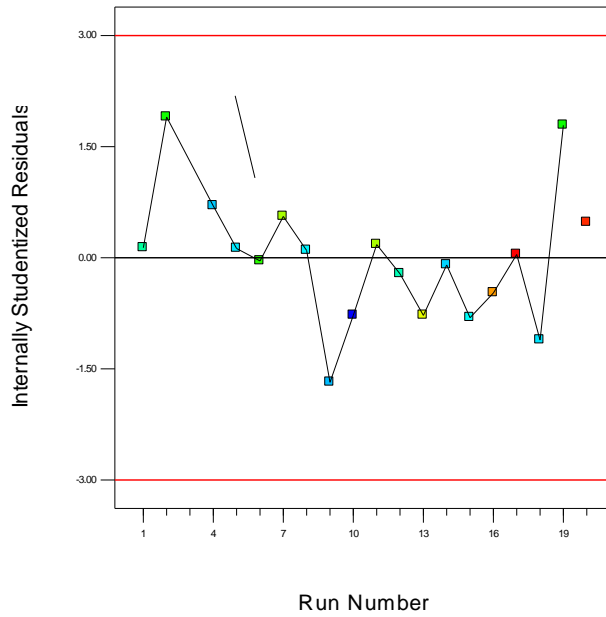


Design-Expert® Software
A.Y.

Color points by value of
A.Y. :

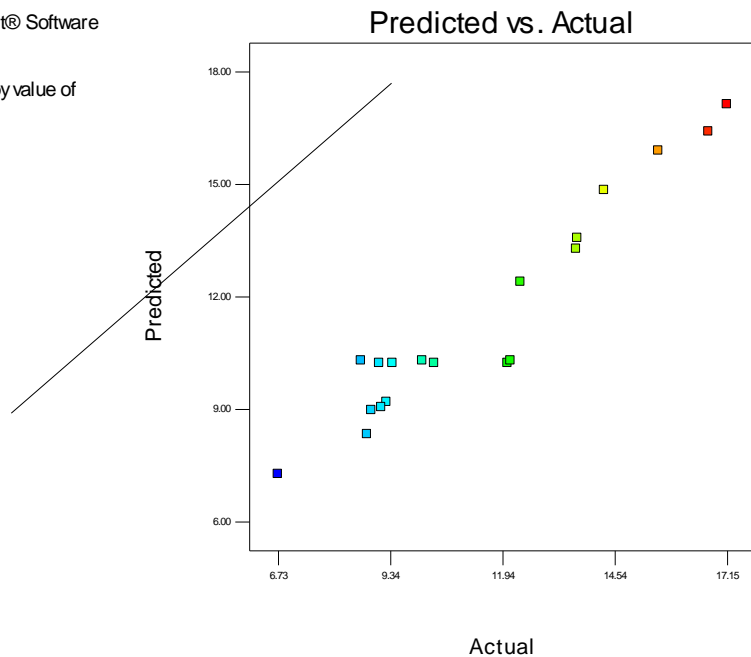
17.15
6.73

Residuals vs. Run



Design-Expert® Software
A.Y.

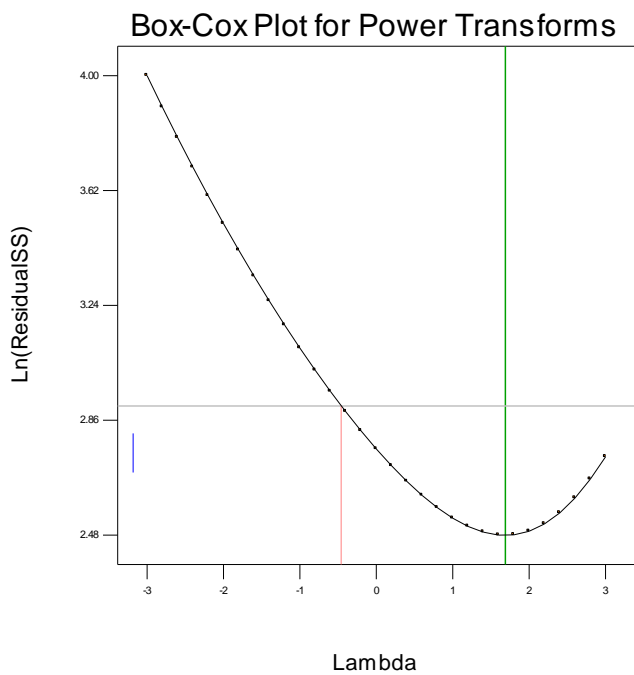
Color points by value of
A.Y. :
17.15
6.73



Design-Expert® Software
A.Y.

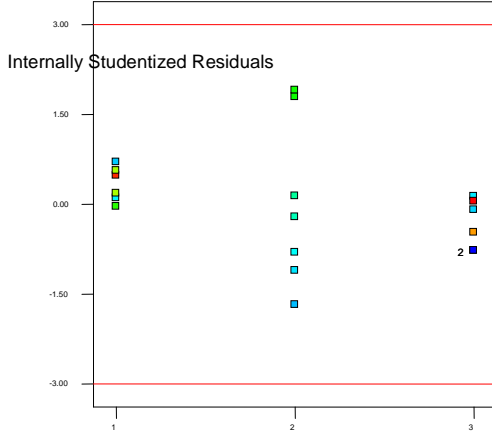
Lambda
Current = 1
Best = 1.69
Low C.I. = -0.46
High C.I. = 3.37

Recommend transform:
None
(Lambda = 1)



Design-Expert® Software
A.Y. :
Residuals vs. Remaining Time (harvest- elision)

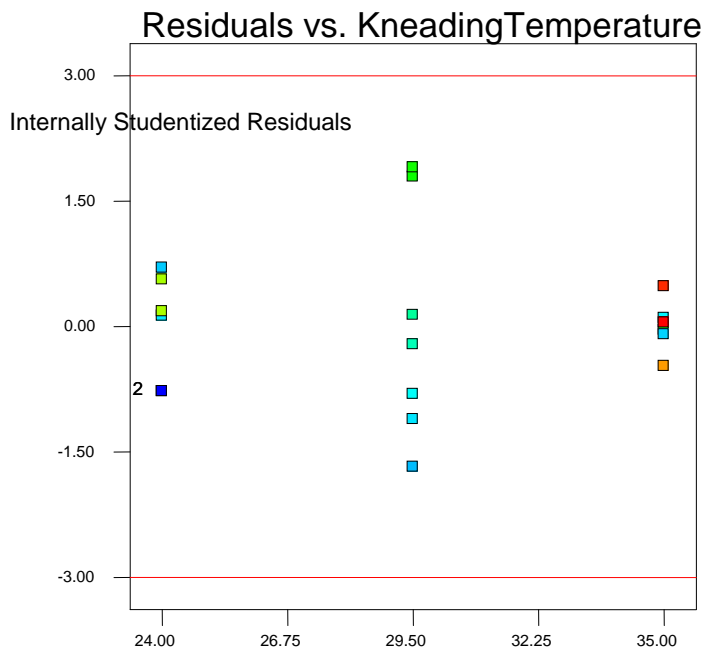
Color points by value of
A.Y. :
17.15
6.73



A : Remaining Time (harvest - elision)

Design-Expert® Software
A.Y. :

Color points by value of
A.Y. :
17.15
6.73

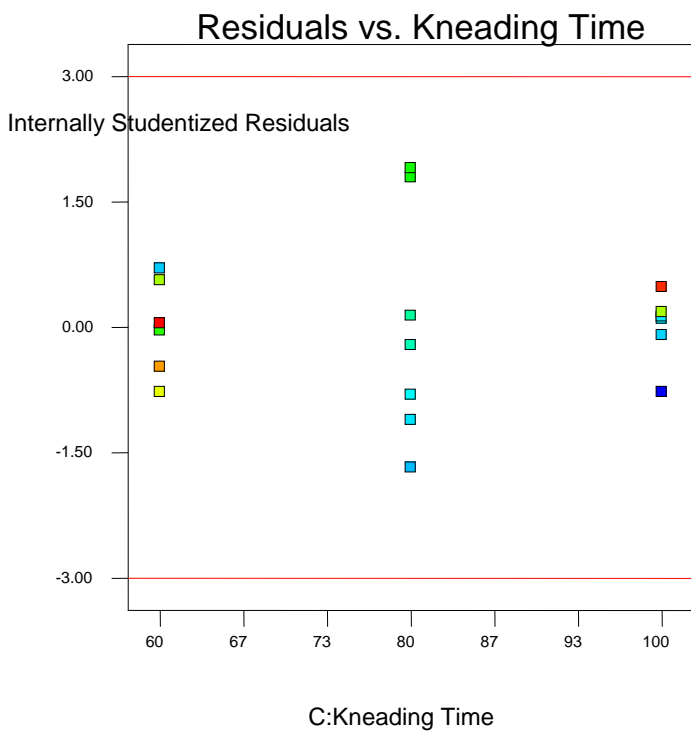


B: Kneading Temperature

Design-Expert® Software
A.Y.

Color points by value of
A.Y. :

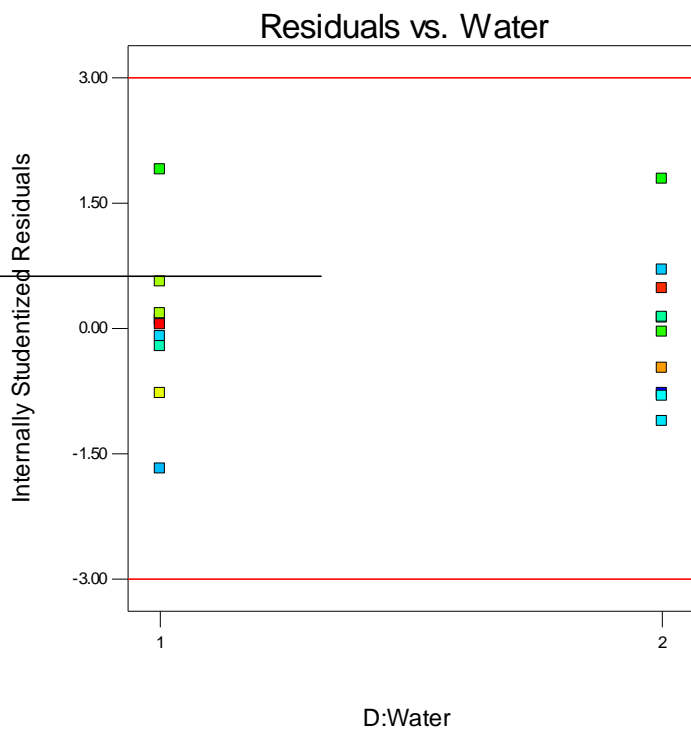
17.15
6.73



Design-Expert® Software
A.Y.

Color points by value of
A.Y. :

17.15
6.73

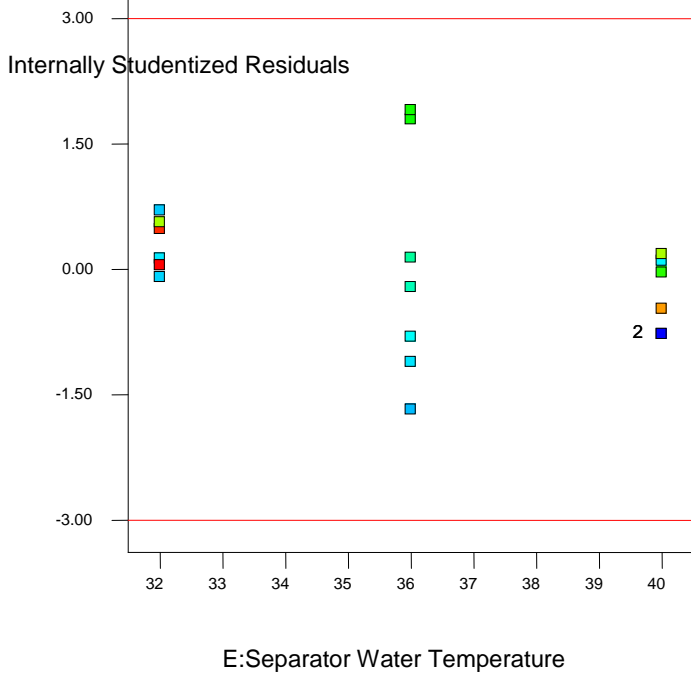


Design-Expert® Software
A.Y.

Color points by value of

A.Y. :
17.15
6.73

Residuals vs. Separator Water Temperature

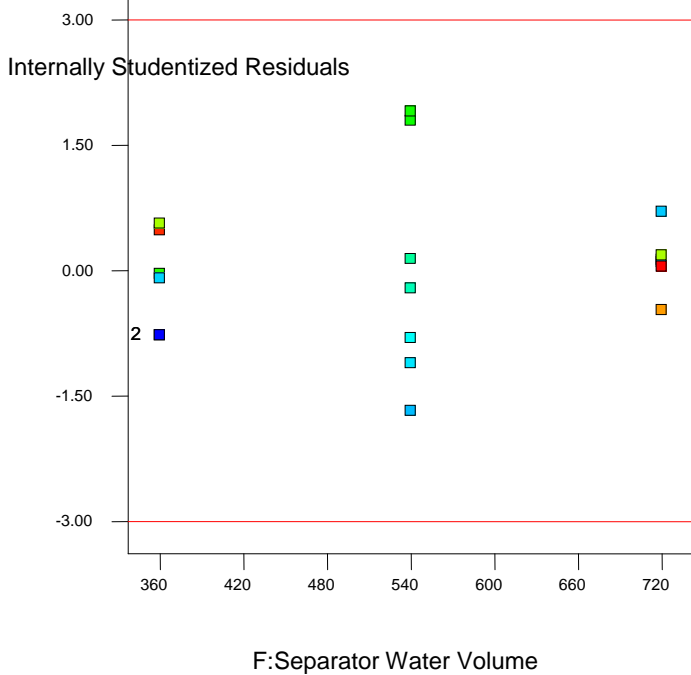


Design-Expert® Software
A.Y.

Color points by value of

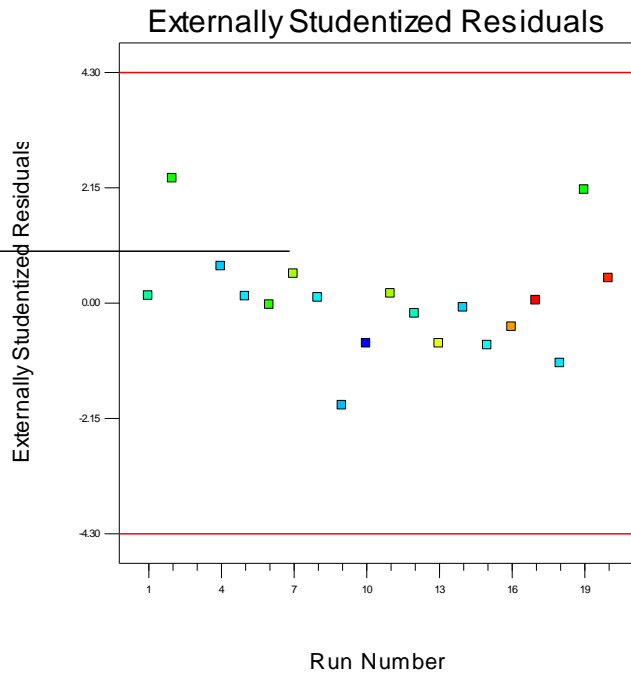
A.Y. :
17.15
6.73

Residuals vs. Separator Water Volume



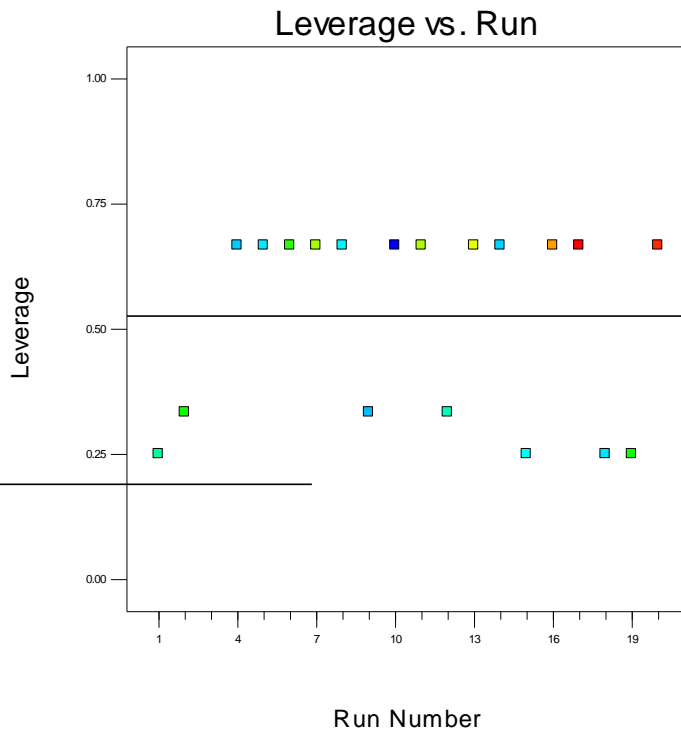
Design-Expert® Software
A.Y.

Color points by value of
A.Y. :
17.15
6.73



Design-Expert® Software
A.Y.

Color points by value of
A.Y. :
17.15
6.73



1.5. K232

Ανάλυση ANOVA

	Sum of	Mean	F	p-value		
Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Model	0.17	5	0.034	12.24	0.0003	significant
C-Kneading Time			9.633E-003	1	9.633E-003	3.47 0.0894
E-Separator WaterTemperature			0.065	1	0.065	23.25 0.0005
G-G	0.043	1	0.043	15.56	0.0023	
H-H	0.030	1	0.030	10.81	0.0072	
J-J	0.023	1	0.023	8.12	0.0158	
Curvature	0.024	2	0.012	4.36	0.0402	significant
Residual	0.031	11	2.776E-003			
Lack of Fit	0.011	6	1.911E-003	0.50	0.7876	not significant
Pure Error	0.019	5	3.813E-003			
Cor Total	0.22	18				

Το μοντέλο κρίνεται στατιστικά σημαντικό καθώς υπάρχει πιθανότητα μόνο 0,03% να έχει προκύψει από τύχη.

Η παράμετρος E : θερμοκρασία νερού στο διαχωριστήρα, είναι στατιστικά σημαντική ενώ η παράμετρος C: χρόνος παραμονής τα ελαιοζύμης στο μαλακτήρα δεν είναι μη σημαντική αλλά είναι οριακά σημαντική.

Η τιμή "Lack of Fit F-value" στο 0,50 υποδηλώνει ότι το μοντέλο είναι προσαρμόσιμο.

Std. Dev.	0.053	R-Squared	0.8477
Mean	1.66	Adj R-Squared	0.7784
C.V. %	3.18	Pred R-Squared	0.6356
PRESS	0.082	Adeq Precision	10.725

Ο συντελεστής συσχέτισης στο 0,8477 δείχνει πολύ καλή ανταπόκριση του μοντέλου στα δεδομένα.

Η τιμή "Adeq Precision" στο 10,725 δείχνει πως δεν υπάρχει σημαντικός «θόρυβος» στο μοντέλο.

Συνεπώς το μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή των αποτελεσμάτων στο δειγματικό χώρο.

	Coefficient	Standard	95% CI	95% CI	
Factor	Estimate	Error	Low	High	VIF
Intercept	1.67	1	0.015	1.64 1.71	

C-KneadingTime	-0.028	1	0.015	-0.062	5.141E-003	1.00
E- Separator WaterTemperature			-0.073	1	0.015	-0.11 -0.040 1.00
G-G	-0.060	1	0.015	-0.093	-0.027	1.00
H-H	0.050	1	0.015	0.017	0.083	1.00
J-J	-0.043	1	0.015	-0.077	-9.859E-003	1.00
Ctr Pt 1	-0.098	1	0.034	-0.17	-0.023	1.05
Ctr Pt 2	-1.667E-003	1	0.030	-0.069	0.065	1.05

Ακολουθούν οι εξισώσεις που περιγράφουν το μοντέλο για την σταθερά K₂₃₂

FinalEquationinTermsofCodedFactors:

$$\begin{aligned}
 K_{232} = & \\
 & +1.67 \\
 & -0.028 * C \\
 & -0.073 * E \\
 & -0.060 * G \\
 & +0.050 * H \\
 & -0.043 * J
 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

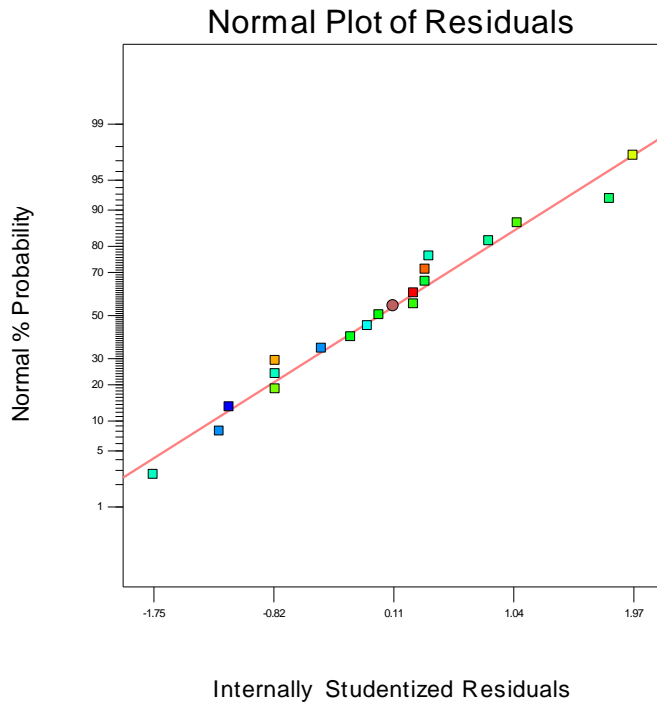
$$\begin{aligned}
 K_{232} = & \\
 & +2.44500 \\
 & -1.41667E-003 * \text{Kneading Time} \\
 & -0.018333 * \text{Separator Water Temperature} \\
 & -0.060000 * G \\
 & +0.050000 * H \\
 & -0.043333 * J
 \end{aligned}$$

Διαγνωστικές Δοκιμασίες

Design-Expert® Software
K232

Color points by value of

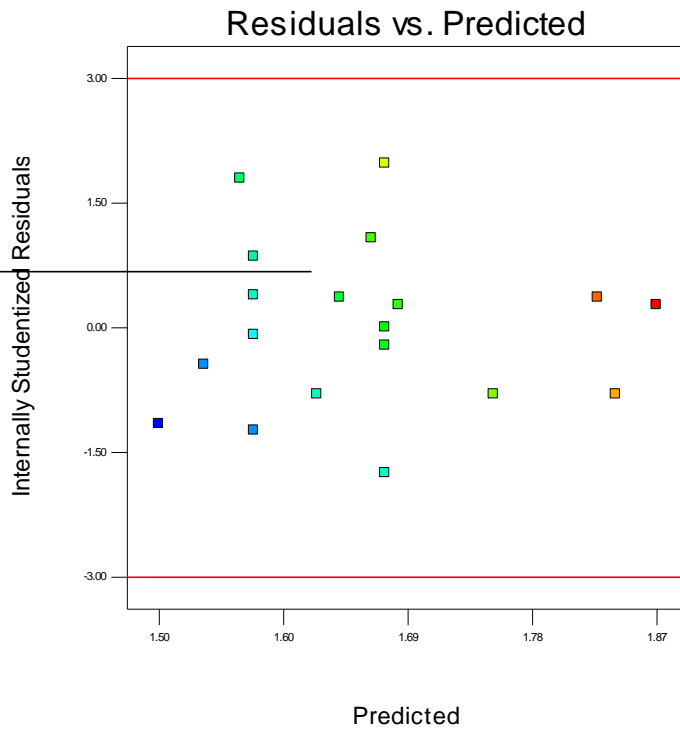
K232:
1.88
1.46



Design-Expert® Software
K232

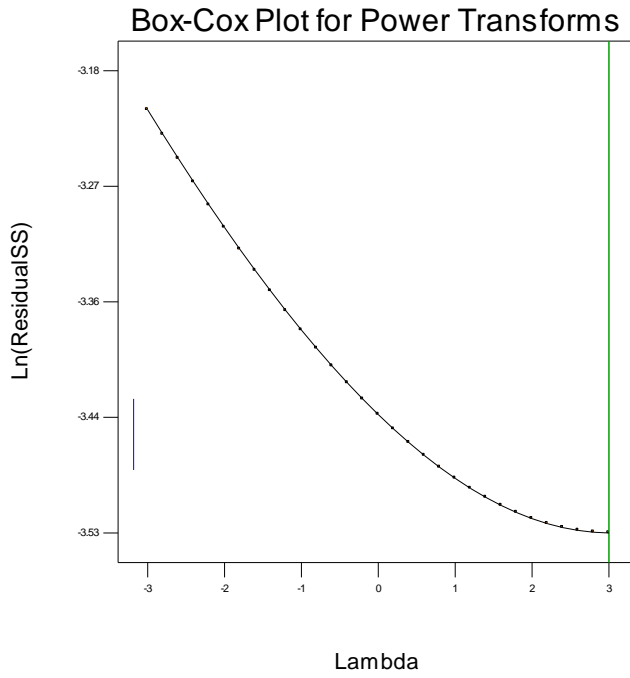
Color points by value of

K232:
1.88
1.46



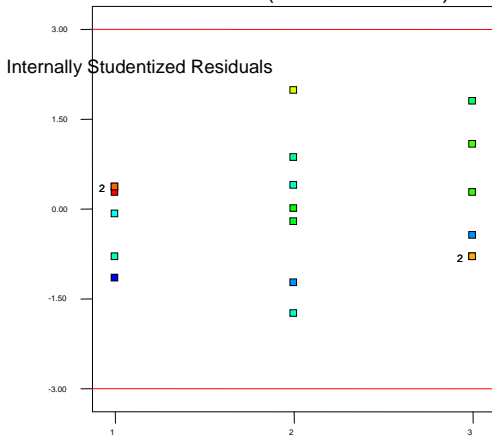
Lambda
Current = 1
Best = 3
Low C.I. =
High C.I. =

Recommend transform:
None
(Lambda = 1)



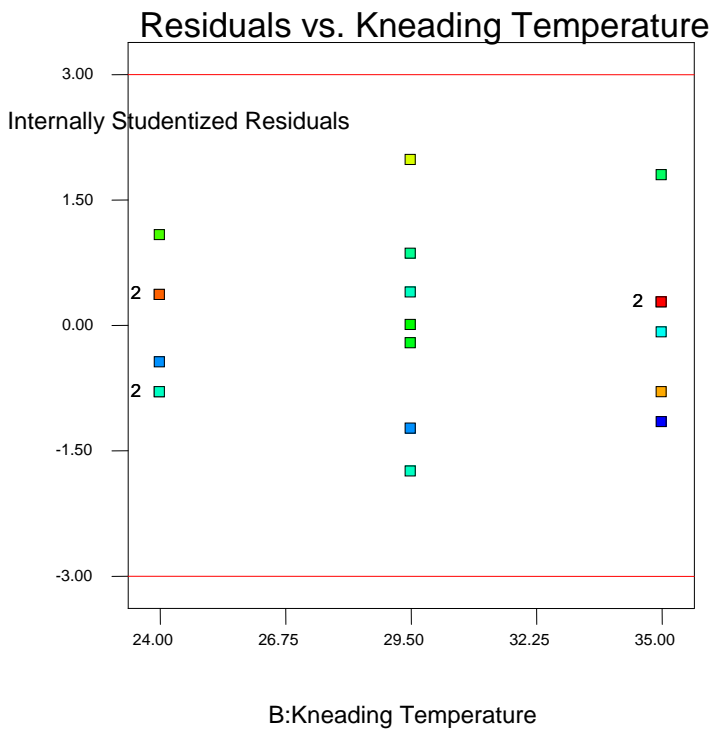
Residuals vs. Remainin Time (harvest - elision)

Design-Expert® Software
K232
Color points by value of
K232:
1.88
1.46

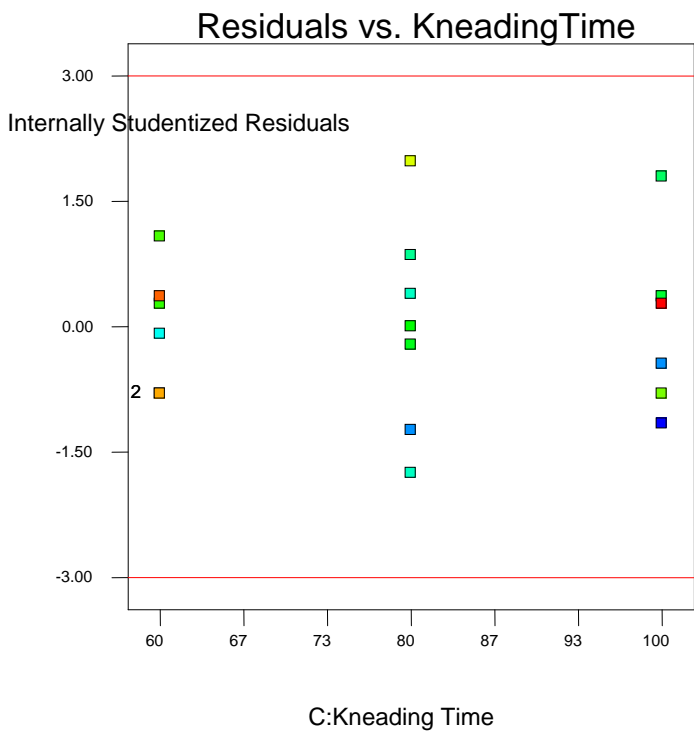


A: Remaining Time (harvest- elision)

Color points by value of
K232:
1.88
1.46

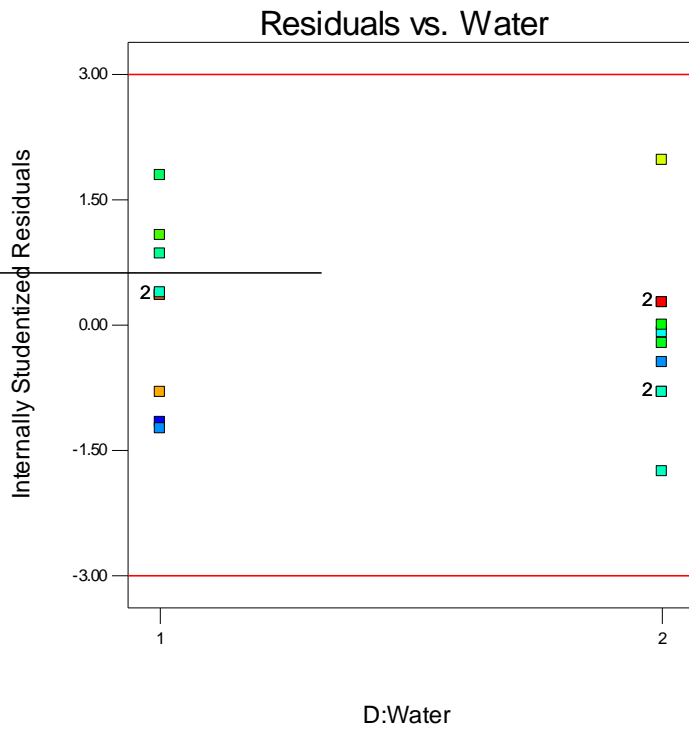


Color points by value of
K232:
1.88
1.46



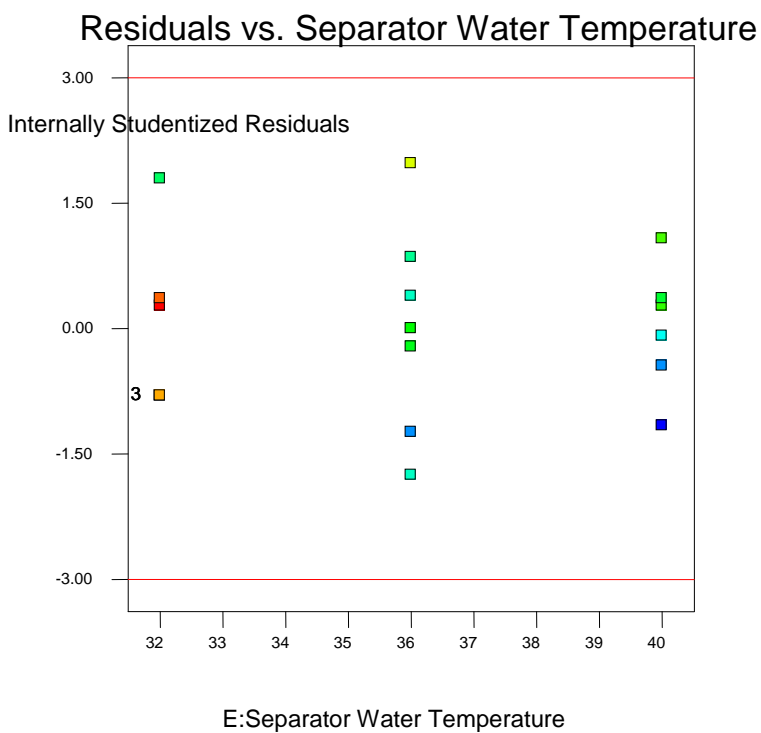
Design-Expert® Software
K232

Color points by value of
K232:

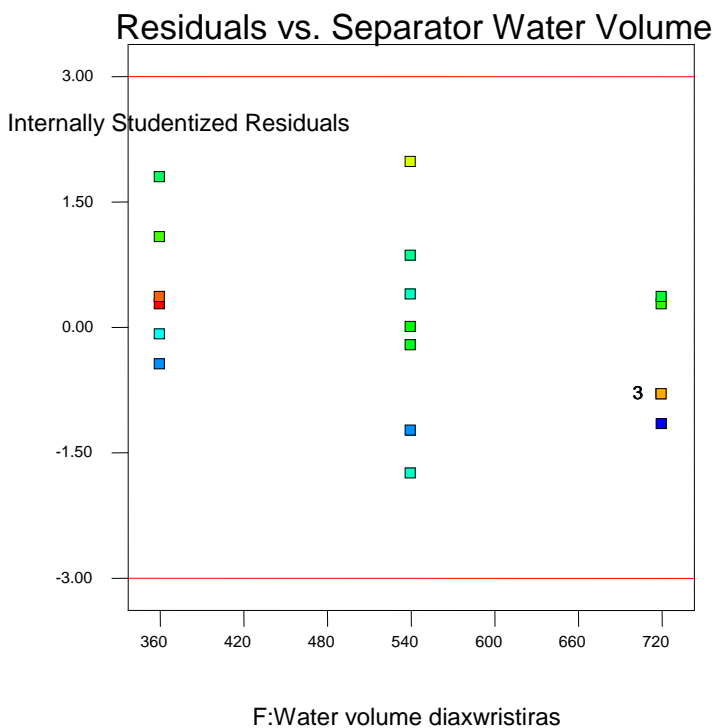


Design-Expert® Software
K232

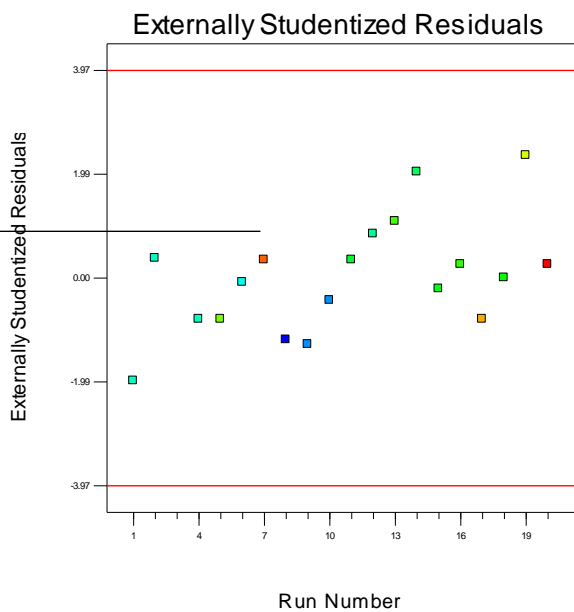
Color points by value of
K232:



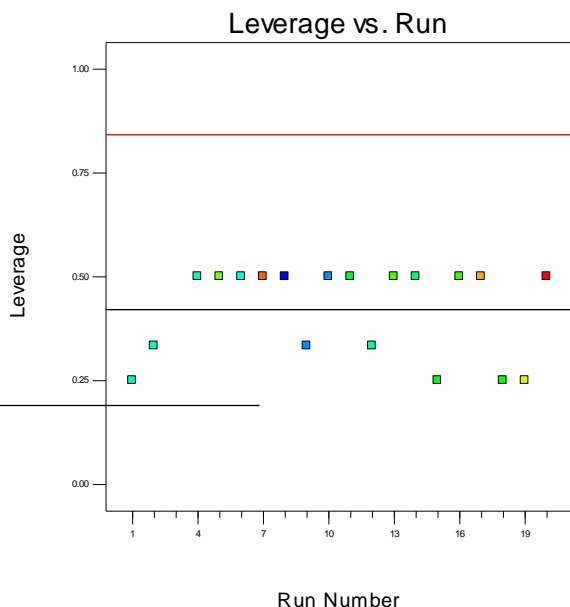
Color points by value of
K232:



Color points by value of
K232:



Color points by value of
K232:
1.88
1.46



1.7. K270

Ανάλυση ANOVA

	Sum of Source Squares	Mean Square	F	p-value	Prob > F
Model	0.000	0			
Curvature	0.063	2	0.031	0.78	0.4770 not significant
Residual	0.65	16	0.040		
Lack of Fit	0.55	11	0.050	2.72	0.1396 not significant
Pure Error	0.093	5	0.019		
Cor Total	0.71	18			

Δεν υπάρχει κάποια στατιστικά σημαντική

Η τιμή "Lack of Fit F-value" στο 2,72 υποδεικνύει επωστο μοντέλο είναι απροσαρμόσιμο implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 13.96% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good -- we want the model to fit.

Std. Dev.	0.20	R-Squared	0.0000
Mean	2.81	Adj R-Squared	0.0000
C.V. %	7.15	Pred R-Squared	-0.1951

Η τιμή "AdeqPrecision" δείχνει την ύπαρξη θορύβου στο μοντέλο, ενώ ο συντελεστής συσχέτισης κρίνει πως το μοντέλο δεν ανταποκρίνεται στα δεδομένα.

Factor	Coefficient		Standard Error	95% CI	
	Estimate	df		Low	High
Intercept	2.81	1	0.058	2.69	2.93
Ctr Pt 1	0.12	1	0.13	-0.16	0.39
Ctr Pt 2	-0.076	1			

Ακολουθούν οι εξισώσεις που περιγράφουν το μοντέλο για τη σταθερά K_{270}

FinalEquationinTermsofCodedFactors:

$$1.0/\text{Sqrt}(K_{270}) = +2.81$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$1.0/\text{Sqrt}(K_{270}) = +2.80829 + 0.11529 * \text{Ctr Pt 1} - 0.075631 * \text{Ctr Pt 2}$$

Η παραπάνω ανάλυση ANOVA δείχνει ότι καμία από τις παραμέτρους που εξετάστηκαν δεν έχει στατιστική σημασία στην παράμετρο K_{270}

1.8. ΔΚ

Ανάλυση ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	0.000	0			
Curvature	1.113E-004	2	5.567E-005	3.39	0.0592 not significant
Residual	2.628E-004	16	1.642E-005		
Lack of Fit	2.019E-005	11	1.835E-006	0.038	1.0000 not significant
Pure Error	2.426E-004	5	4.851E-005		
Cor Total	3.741E-004	18			

1.9. Ολικές Φαινόμενες

Ανάλυση ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	0.24	2	0.12	9.30	0.0027 significant
C-KneadingTime			0.12	1	0.12 9.58 0.0079
F-SeparWaterVol			0.12	1	0.12 9.03 0.0095
Curvature	0.036	2	0.018	1.38	0.2843 not significant
Residual	0.18	14	0.013		
Lack of Fit	0.12	9	0.014	1.16	0.4590 not significant
Pure Error	0.059	5	0.012		
Cor Total	0.46	18			

Το μοντέλο είναι στατιστικά σημαντικό καθώς υπάρχει πιθανότητα μόνο 0,27% να έχει προκύψει από τύχη.

Οι παράμετροι C : χρόνος παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα και F : όγκος νερού στο διαχωριστήρα κρίνονται στατιστικά σημαντικές. Η τιμή "LackofFit" δείχνει ότι το μοντέλο είναι προσαρμόσιμο

Std. Dev.	0.11	R-Squared	0.5706
Mean	2.25	Adj R-Squared	0.5093
C.V. %	5.09	Pred R-Squared	0.2601
PRESS	0.34	AdeqPrecision	6.864

Ο συντελεστής συσχέτισης δείχνει καλή ανταπόκριση του μοντέλου στα δεδομένα και η τιμή AdeqPrecision δείχνει πως δεν υπάρχει σημαντικός «θόρυβος» στο μοντέλο.

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	95% CI VIF
Intercept	2.23	1	0.033	2.16	2.30	
C-KneadingTime	0.10	1	0.033	0.031	0.17	1.00
F-Separ Water Vol	-0.099	1	0.033	-0.17	-0.028	1.00
Ctr Pt 1-0.027	1	0.074	-0.19	0.13	1.05	
Ctr Pt 20.099	1	0.066	-0.043	0.24	1.05	

Ακολουθούν οι εξισώσεις που περιγράφουν το μοντέλο για τιςολικές φαινόμενες

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\text{Log}_{10}(\text{Total Phenols}) = +2.23 + 0.10 * C - 0.099 * F$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

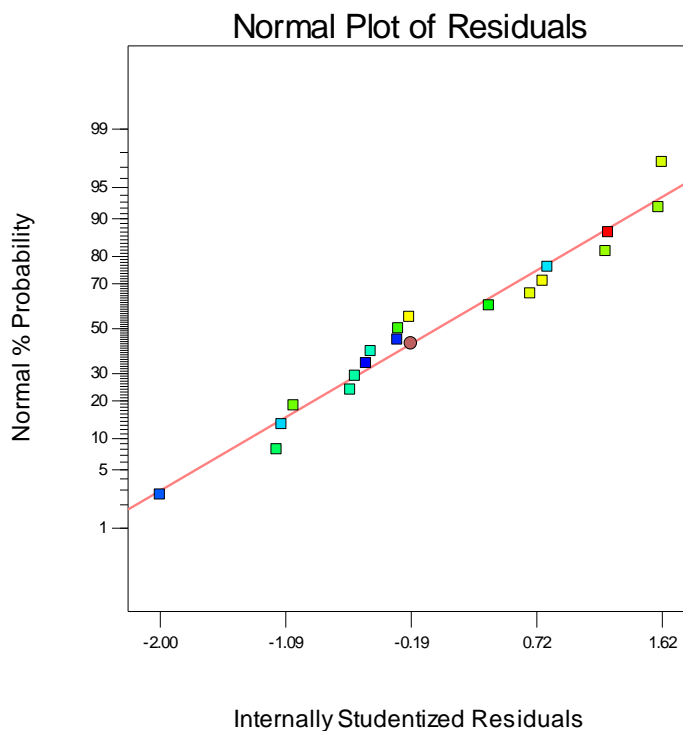
$$\text{Log}_{10}(\text{Total Phenols}) = +2.11778 + 5.09919E-003 * \text{Kneading Time} - 5.50166E-004 * \text{Separ Water Vol}$$

Διαγνωστικές Δοκιμασίες

Design-Expert® Software
Log₁₀(Total Phenols)

Color points by value of
Log₁₀(Total Phenols):

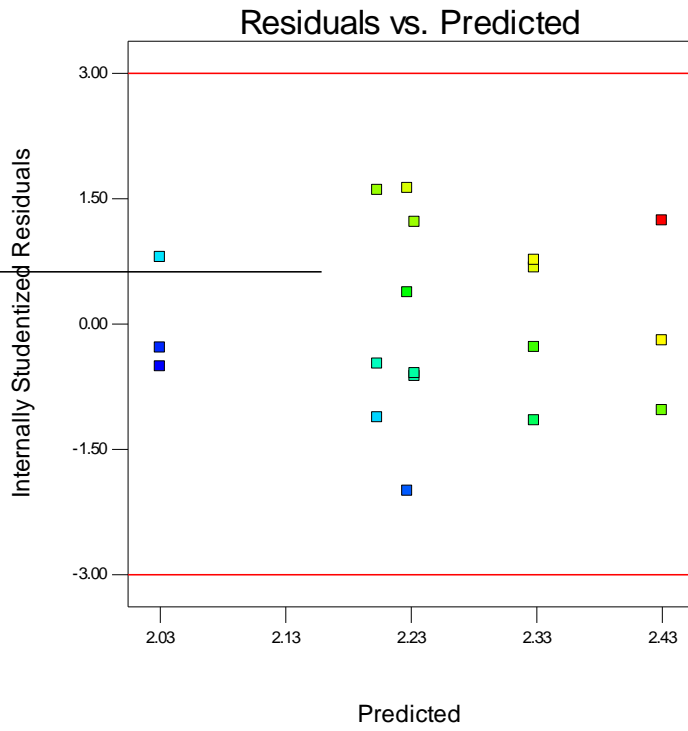
2.55179
1.97704



Design-Expert® Software
Log10(Total Phenols)

Color points by value of
Log10(Total Phenols):

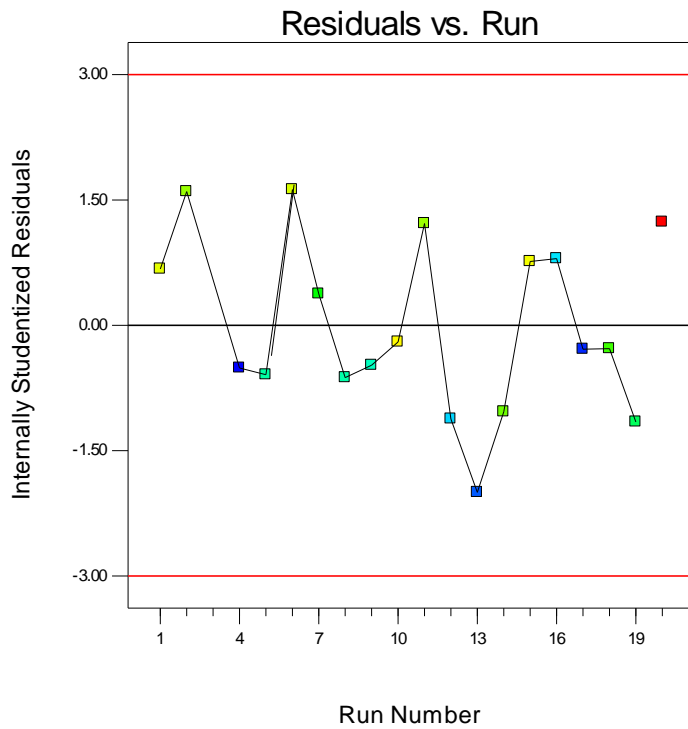
2.55179
1.97704



Design-Expert® Software
Log10(Total Phenols)

Color points by value of
Log10(Total Phenols):

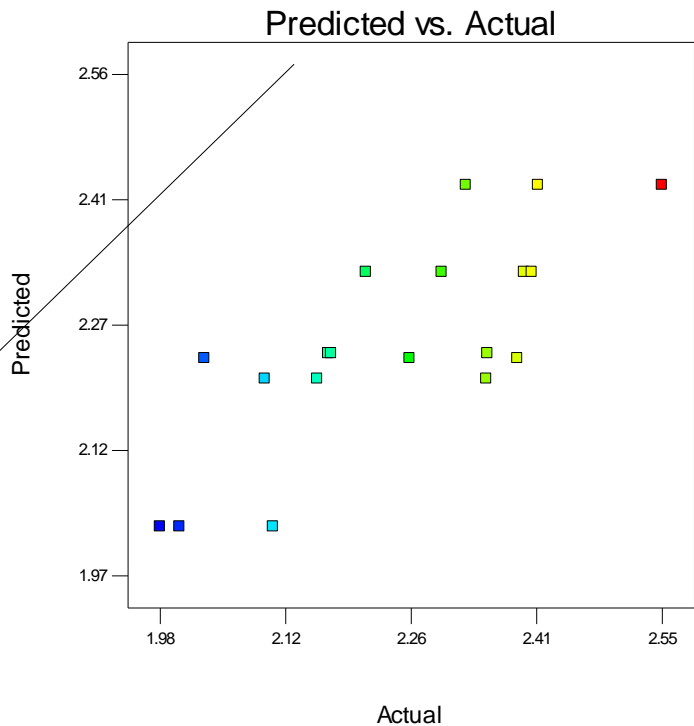
2.55179
1.97704



Design-Expert® Software
Log10(Total Phenols)

Color points by value of
Log10(Total Phenols):

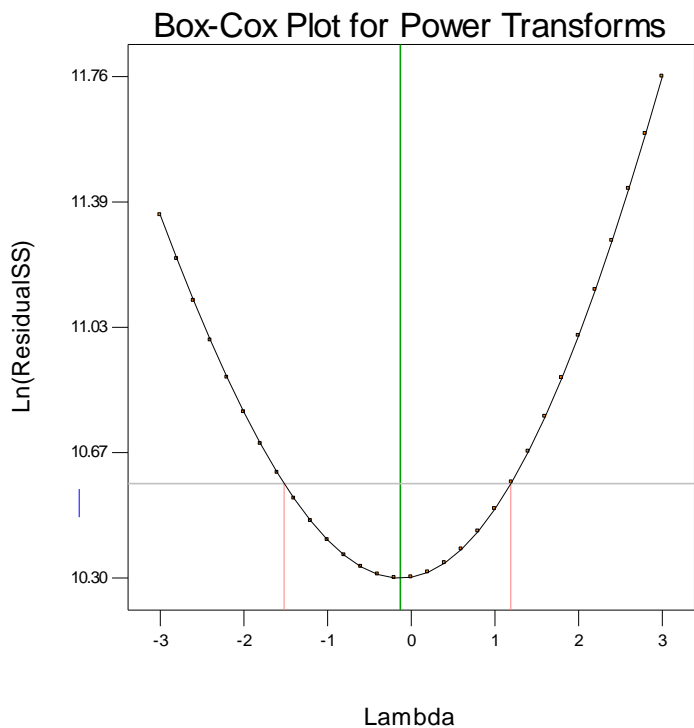
2.55179
1.97704



Design-Expert® Software
Log10(Total Phenols)

Lambda
Current = 0
Best = -0.13
Low C.I. = -1.52
High C.I. = 1.19

Recommend transform:
None
(Lambda = 1)

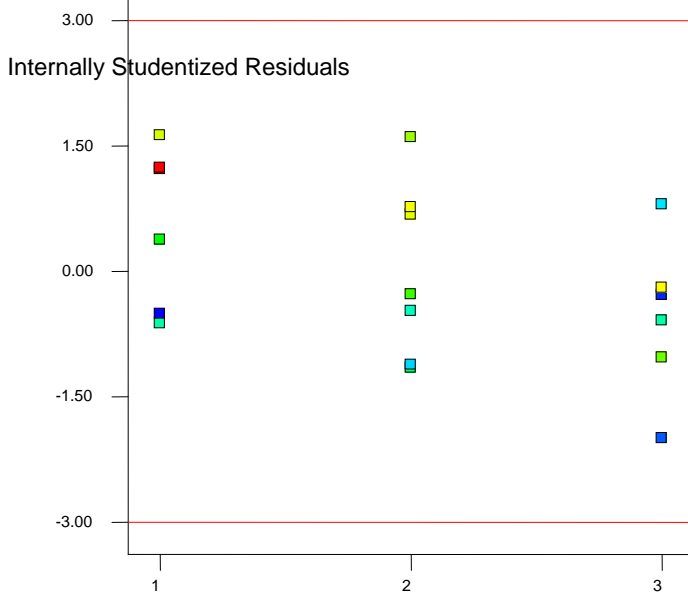


Design-Expert® Software
Log10(Total Phenols)

Residuals vs. Remaining Time (harvest - elision)

Color points by value of
Log10(Total Phenols):

2.55179
1.97704



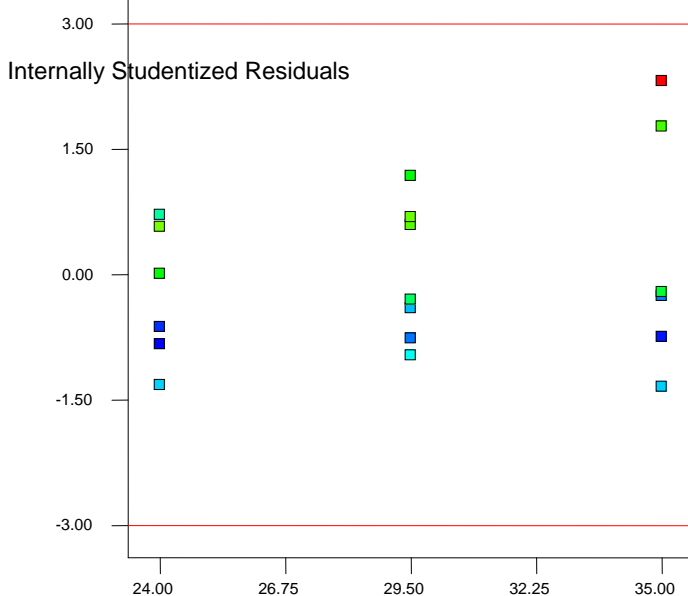
A:Remaining Time (harvest - elision)

Design-Expert® Software
Total Phenols

Residuals vs. Kneading Temperature

Color points by value of
Total Phenols:

356.281
94.85

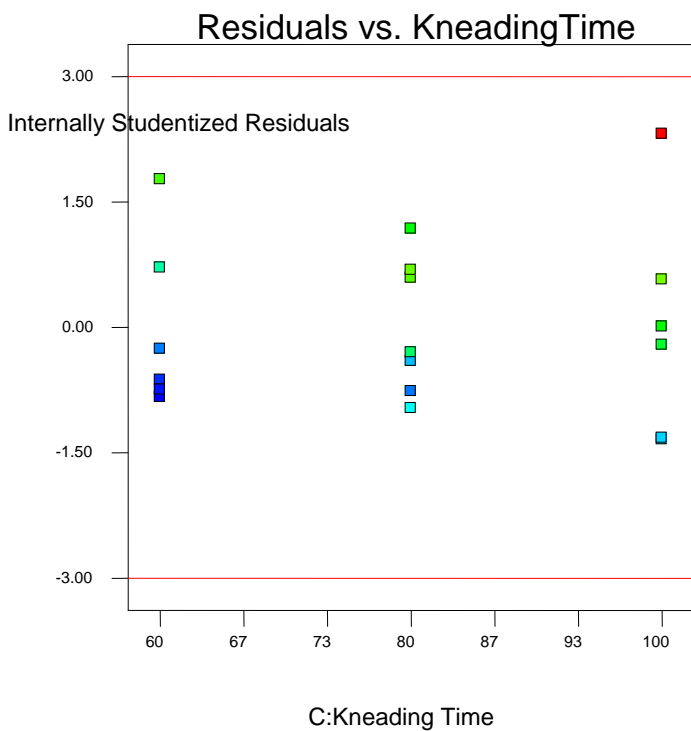


B:Kneading Temperature

Design-Expert® Software
Total Phenols

Color points by value of
Total Phenols:

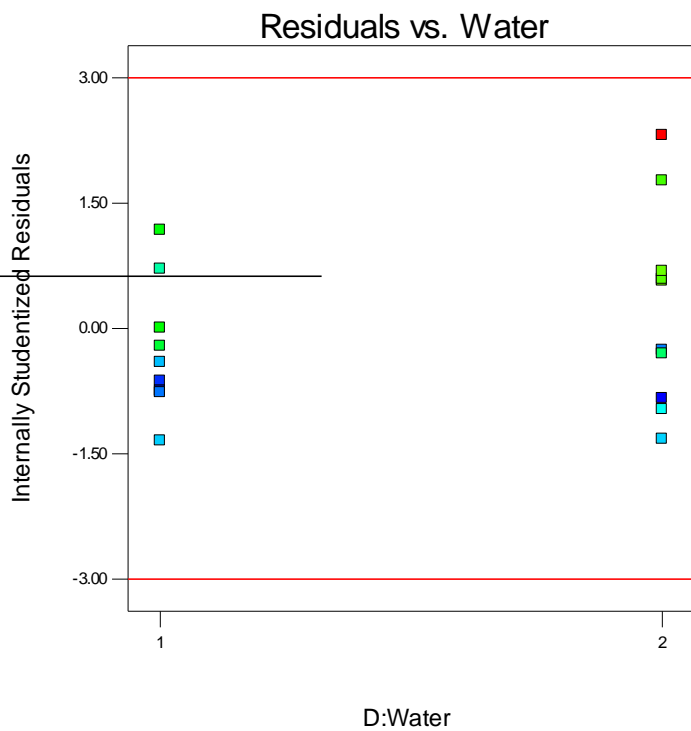
356.281
94.85



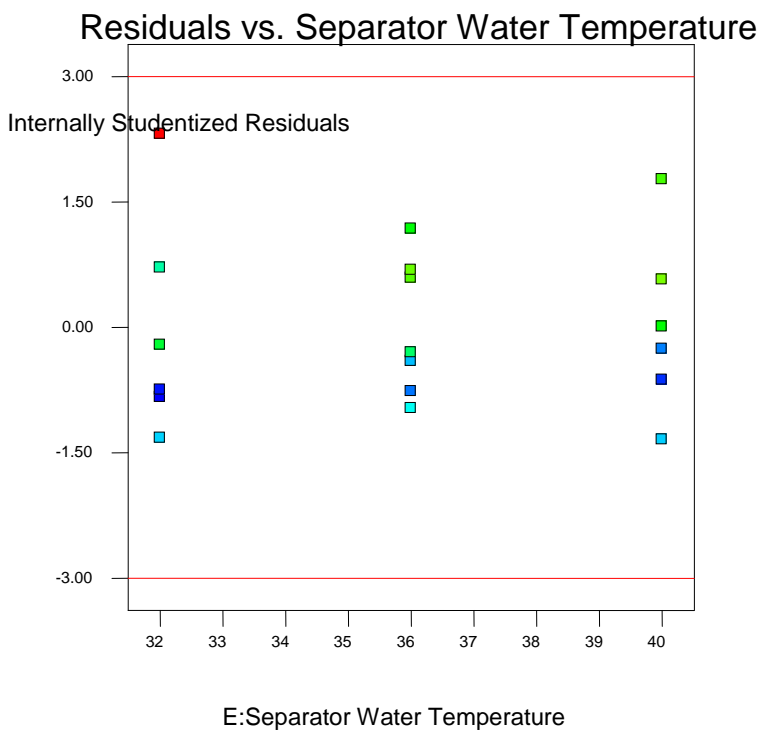
Design-Expert® Software
Total Phenols

Color points by value of
Total Phenols:

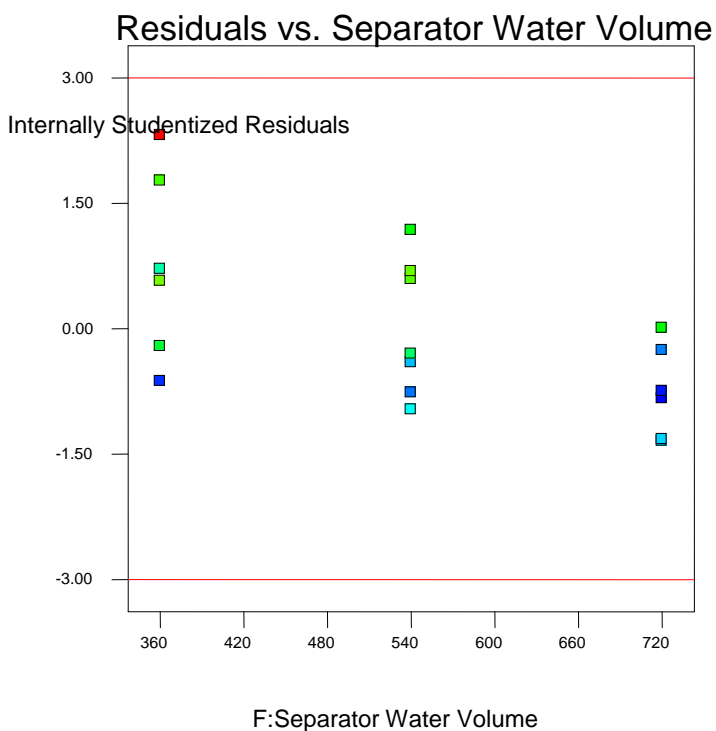
356.281
94.85



Color points by value of
Total Phenols:
356.281
94.85



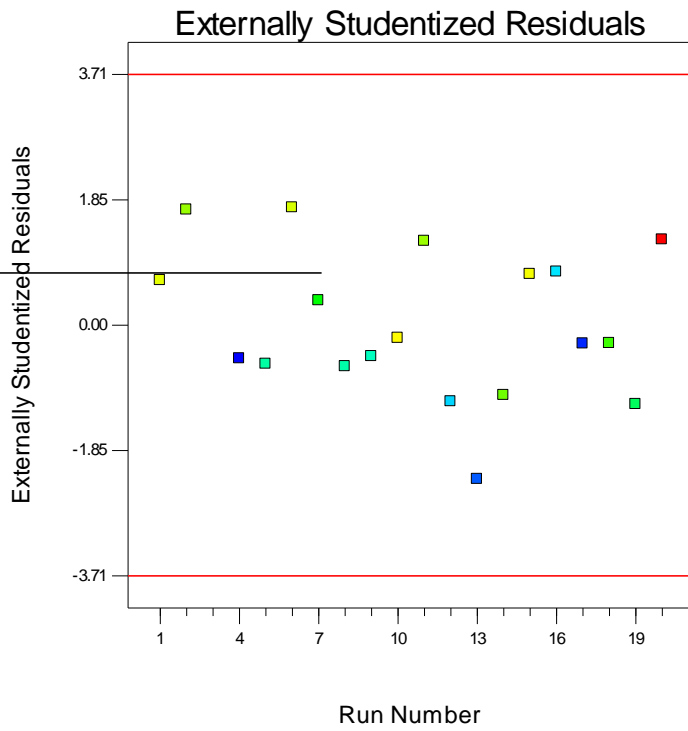
Color points by value of
Total Phenols:
356.281
94.85



Design-Expert® Software
Log10(Total Phenols)

Color points by value of
Log10(Total Phenols):

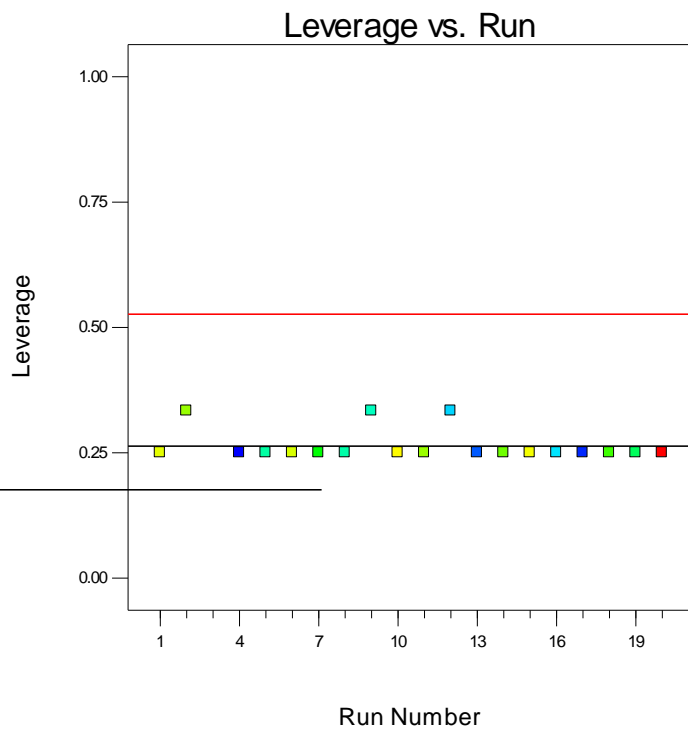
2.55179
1.97704



Design-Expert® Software
Log10(Total Phenols)

Color points by value of
Log10(Total Phenols):

2.55179
1.97704



Τα λάδια που παρήχθησαν με την μεταβολή των συνθηκών όπως αυτή περιγράφεται από την διαδικασία του πειραματικού σχεδιασμού είναι υψηλής ποιότητας και για τον λόγο αυτό παρουσιάζουν πολύ λίγα αρνητικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Οι ελάχιστες αρνητικές τιμές που εμφανίζονται δεν επιτρέπουν την εξαγωγή μοντέλου σάρωσης και θεωρείται ότι γενικά δεν επηρεάζουν την διαδικασία όπως αυτή σχεδιάστηκε στα πλαίσια του προγράμματος.

1.10. Φρουτώδες

Ανάλυση ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F
Model	13.34	5	2.67	7.27	0.0031	significant
D-Water	1.69	1	1.69	4.60	0.0551	
E-Separ WatTemp	3.20	1	3.20	8.73	0.0131	
G-G	6.02	1	6.02	16.41	0.0019	
J-J	2.43	1	2.43	6.62	0.0259	
K-K	1.14	1	1.14	3.11	0.1055	
Curvature	6.57	2	3.28	8.95	0.0049	significant
Residual	4.04	11	0.37			
Lack of Fit	1.34	6	0.22	0.42	0.8427	not significant
Pure Error	2.69	5	0.54			
Cor Total	23.94	18				

Το μοντέλο είναι στατιστικά σημαντικό καθώς υπάρχει μόνο 0,31% πιθανότητα να προκύψει λόγω τυχαιότητας. Οι παράμετροι D: ύπαρξη νερού στο decanter και E: θερμοκρασία νερού στο διαχωριστήρα είναι στατιστικά σημαντικές. Η τιμή "LackofFit" στο 0,8427 υποδικνείει πως το μοντέλο είναι προσαρμόσιμο.

Std. Dev.	0.61	R-Squared	0.7677
Mean	3.44	AdjR-Squared	0.6621
C.V. %	17.58	PredR-Squared	0.5615
PRESS	10.50	AdeqPrecision	8.524

Ο συντελεστής συσχέτισης 0,7677 δείχνει πολύ καλή ανταπόκριση του μοντέλου στα δεδομένα. Η τιμή AdeqPrecision στο 8.524 δείχνει πως το μοντέλο δεν έχει σημαντικό «θόρυβο».

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	3.06	1	0.17	2.67	3.44	

D-Water	0.38	1	0.17	-9.825E-003	0.76	1.58
E-separWatTemp	-0.52	1	0.17	-0.90	-0.13	1.00
G-G	0.71	1	0.17	0.32	1.09	1.00
J-J	0.45	1	0.17	0.065	0.83	1.00
K-K	-0.31	1	0.17	-0.69	0.076	1.00
Ctr Pt D[1]	1.75	1	0.43	0.81	2.69	1.26
Ctr Pt D[2]	0.43	1	0.39	-0.43	1.29	

Ακολουθούν οι εξισώσεις που περιγράφουν το μοντέλο για τη φρουτώδη γεύση
Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\text{Fruity} = +3.06 + 0.38 * D - 0.52 * E + 0.71 * G + 0.45 * J - 0.31 * K$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

Water yes

$$\text{Fruity} = +7.33333 - 0.12917 * \text{Separator Water Temperature} + 0.70833 * G + 0.45000 * J - 0.30833 * K$$

* K

Water no

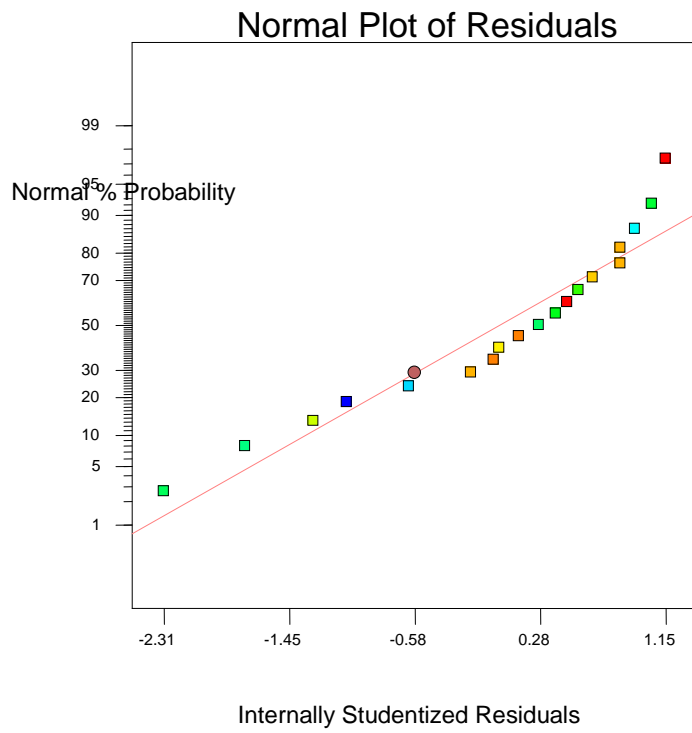
$$\text{Fruity} = +8.08333 - 0.12917 * \text{Separator Water Temperature} + 0.70833 * G + 0.45000 * J - 0.30833 * K$$

K

Διαγνωστικές δοκιμασίες

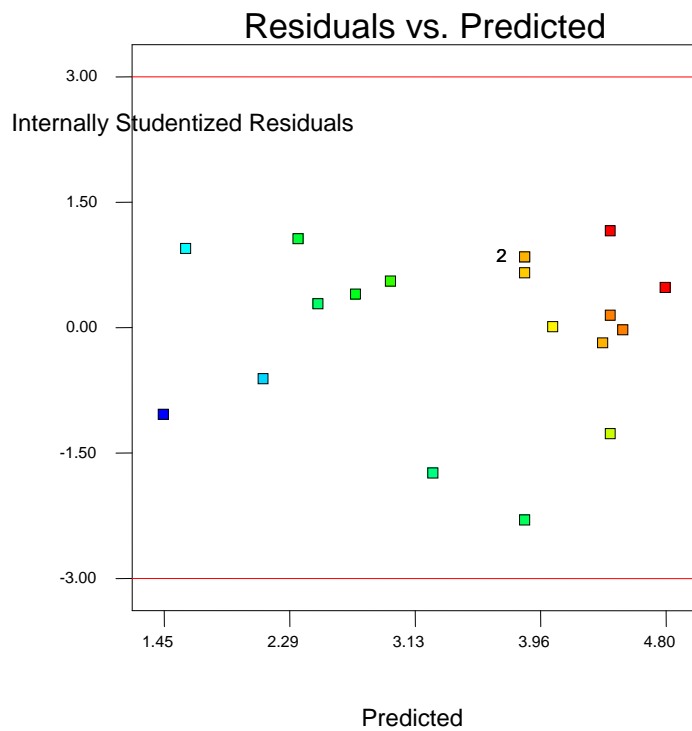
Design-Expert® Software
Fruity

Color points by value of
Fruity:



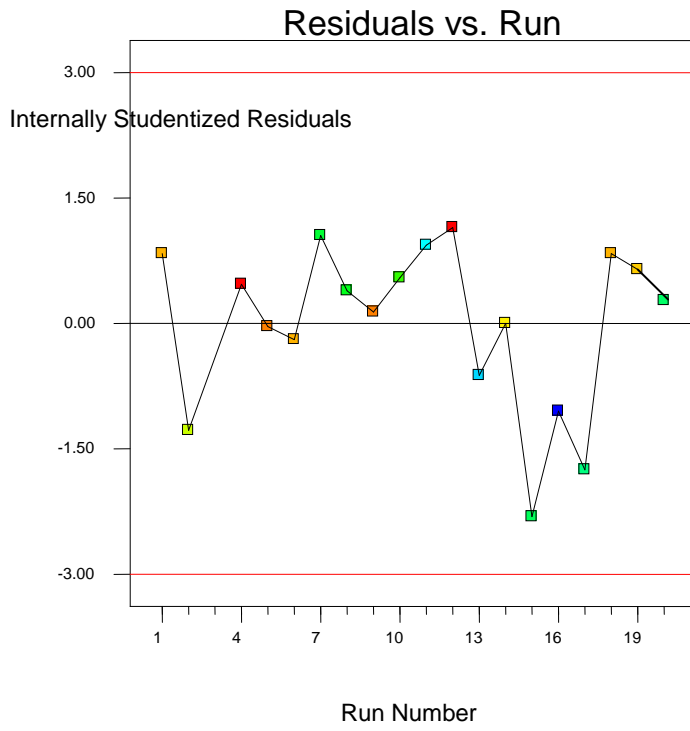
Design-Expert® Software
Fruity

Color points by value of
Fruity:



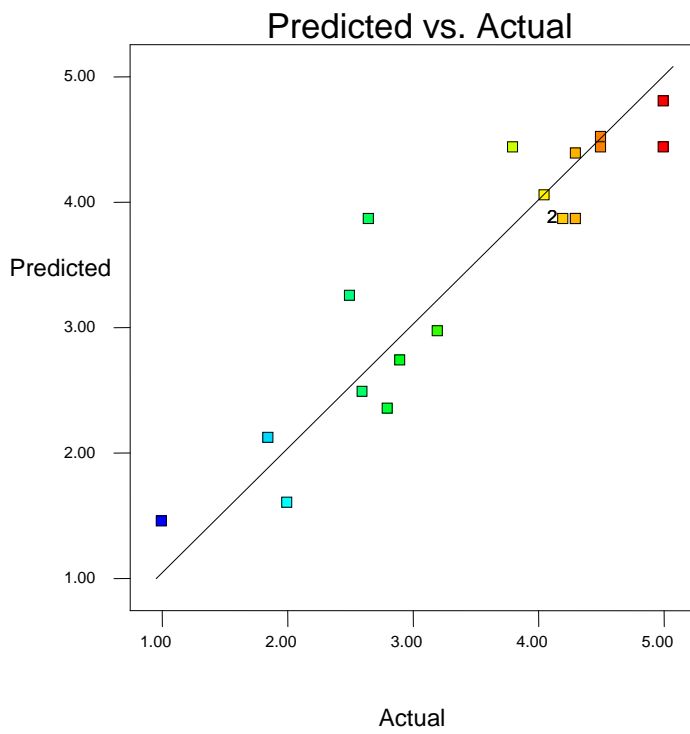
Design-Expert® Software
Fruity

Color points by value of
Fruity:



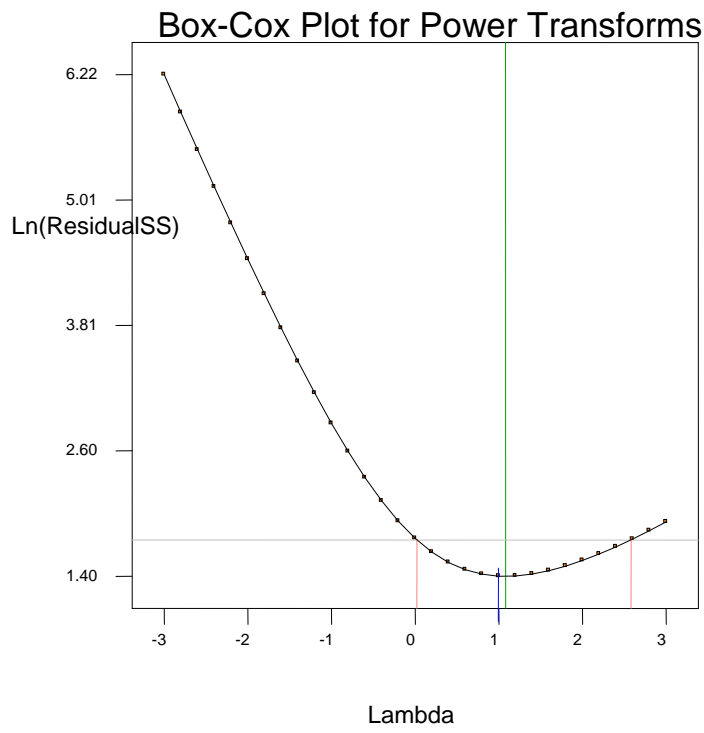
Design-Expert® Software
Fruity

Color points by value of
Fruity:



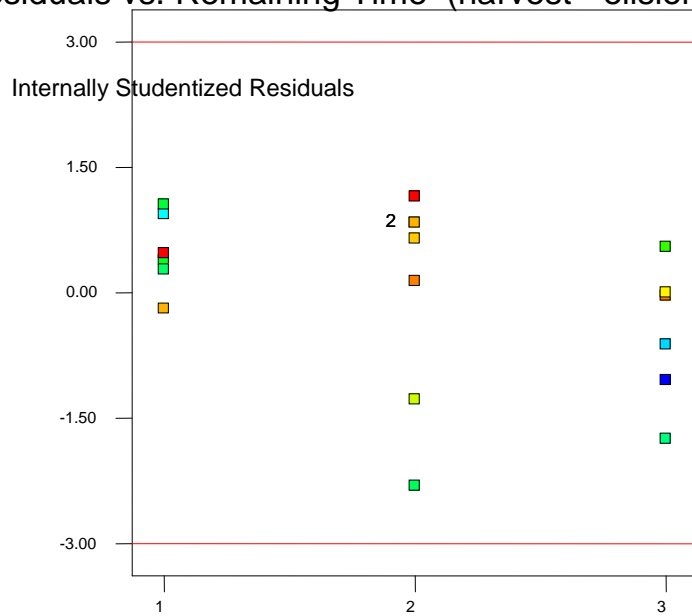
Lambda
Current = 1
Best = 1.08
Low C.I. = 0.02
High C.I. = 2.58

Recommend transform:
None
(Lambda = 1)



Color points by value of
Fruity:
5
1

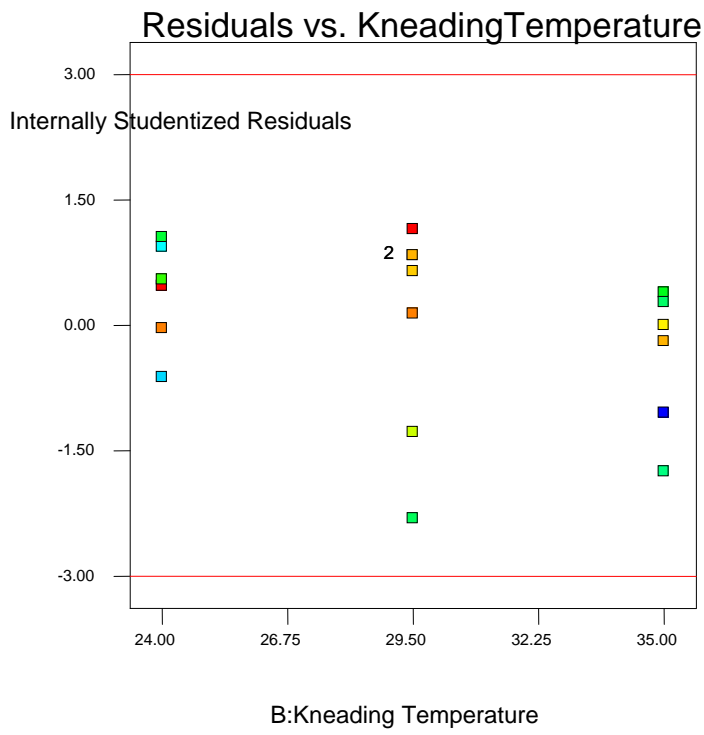
Residuals vs. Remaining Time (harvest - elision)



A: Remaining Time (harvest - elision)

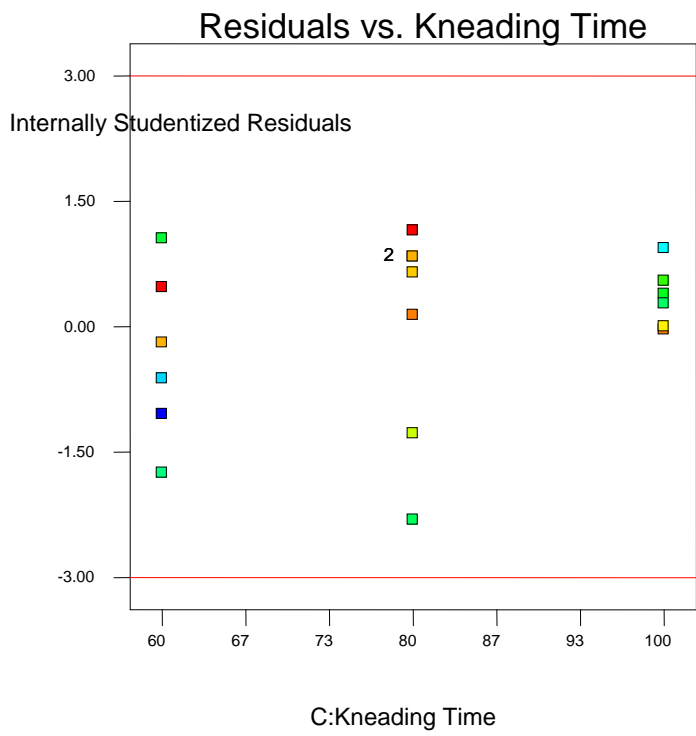
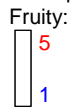
Design-Expert® Software
Fruity

Color points by value of

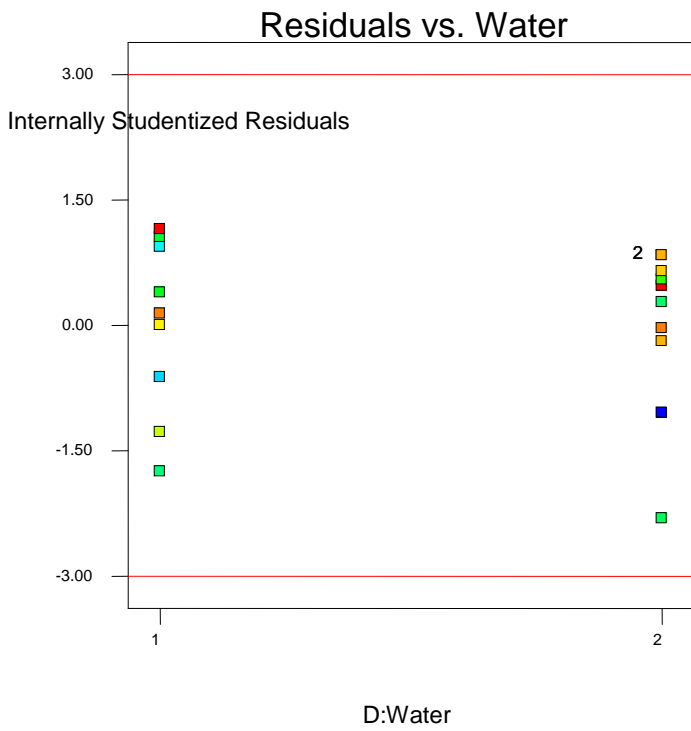


Design-Expert® Software
Fruity

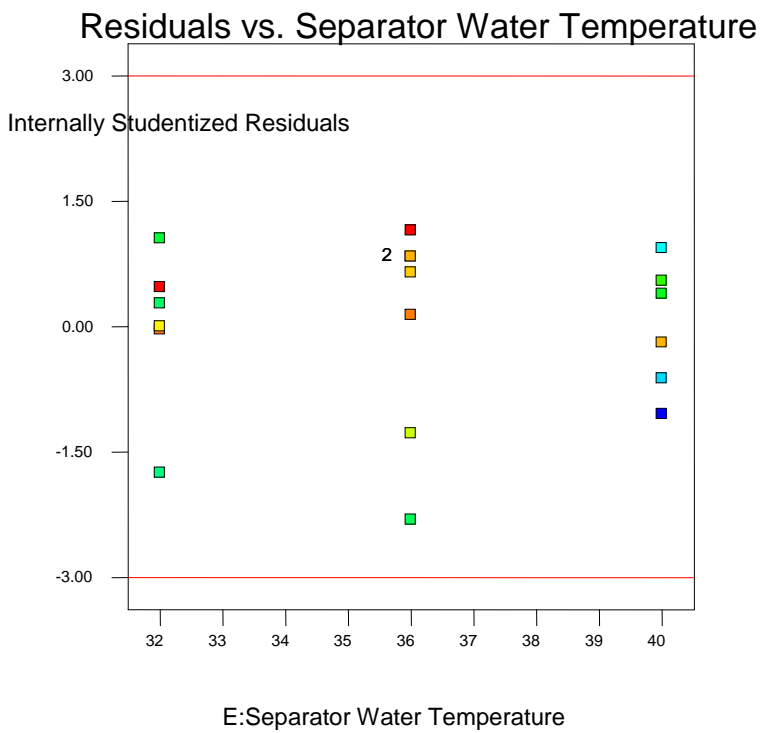
Color points by value of



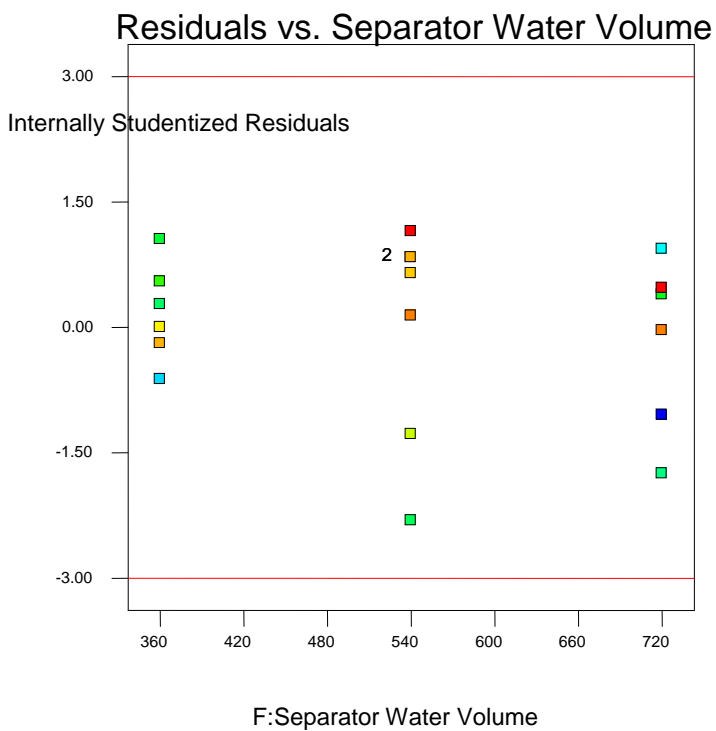
Color points by value of
Fruity:
5
1



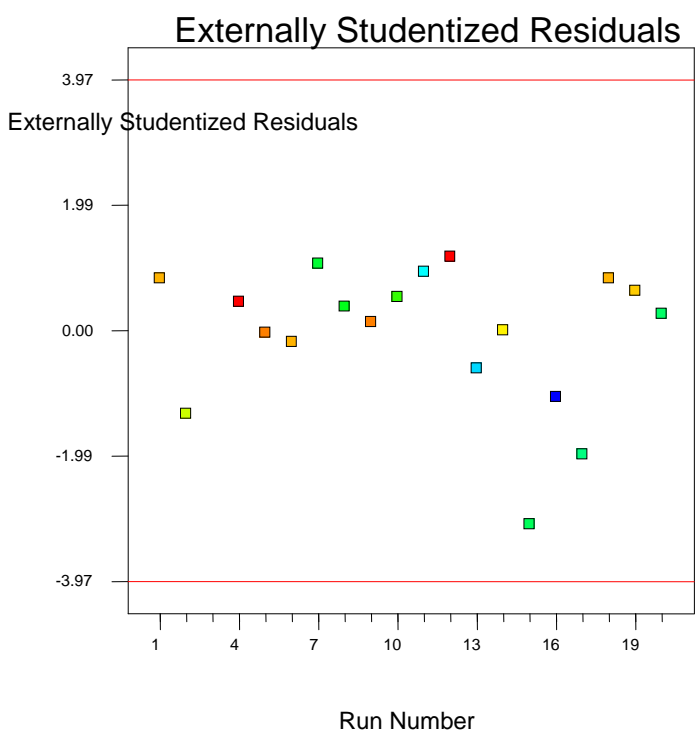
Color points by value of
Fruity:
5
1



Color points by value of
Fruity:
5
1

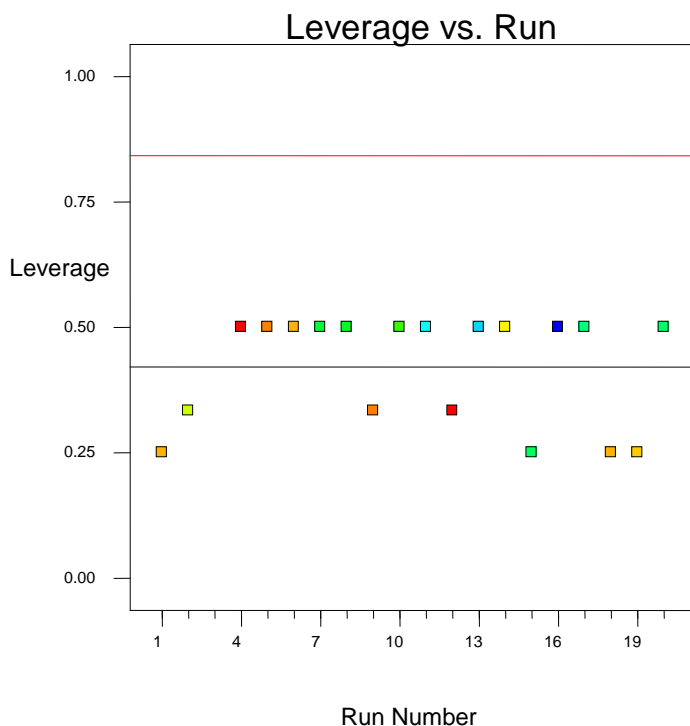


Color points by value of
Fruity:
5
1



Color points by value of

Fruity:



1.11. Πικρό

Ανάλυση ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F
Model	27.71	3	9.24	12.76	0.0004	significant
A-Remaining Time	6.23	1	6.23	8.60	0.0117	
C-KneadingTime	13.48	1	13.48	18.61	0.0008	
F-Separ Water Vol	8.00	1	8.00	11.05	0.0055	
Curvature	5.53	2	2.77	3.82	0.0496	significant
Residual	9.41	13	0.72			
Lack of Fit	6.76	8	0.84	1.59	0.3158	not significant
Pure Error	2.65	5	0.53			
Cor Total	42.65	18				

Το μοντέλο κρίνεται αξιόπιστο καθώς υπάρχει λιγότερο από 0.04% πιθανότητα να οφείλεται σε τυχαίους παράγοντες. Οι παράμετροι A: Χρόνος παραμονής του ελαιοκάρπου από τη συγκομιδή μέχρι την έκθλιψη C: Χρόνος

παραμονής της ελαιοζύμης στο μαλακτήρα F: Όγκος νερού στο διαχωριστήρα είναι στατιστικά σημαντικές. Η τιμή “LackofFit” δείχνει πως το μοντέλο είναι προσαρμόσιμο.

Std. Dev. 0.85 R-Squared 0.7464

Mean -0.28 Adj R-Squared 0.6879

C.V. % 304.18 Pred R-Squared 0.5153

PRESS 20.67 AdeqPrecision 10.861

Ο συντελεστής συσχέτισης με τιμή 0,7464 δείχνει πολύ καλή ανταπόκριση του μοντέλου στα δεδομένα. Η τιμή AdeqPrecision στο 10,861 υποδικνείει πως δεν υπάρχει σημαντικός «θόρυβος στο μοντέλο» Συνεπώς το μοντέλο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή των αποτελεσμάτων στο δειγματικό χώρο.

Factor	Coefficient		Error	Standard		95% CI	
	Estimate	df		Low	High	VIF	
Intercept	-0.69	1	0.25	-1.22	-0.16		
A-Remaining Time	-0.72	1	0.25	-1.25	-0.19	1.00	
C-Kneading Time	1.06	1	0.25	0.53	1.59	1.00	
F-Separ Water Vol	-0.82	1	0.25	-1.35	-0.29	1.00	
Ctr Pt 11.24	1	0.55	0.058	2.43	1.05		
Ctr Pt 21.01	1	0.49	-0.055	2.07	1.05		

Ακολουθούν οι εξισώσεις που περιγράφουν το μοντέλο για την πικρή γεύση.

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\text{Logit(Bitter)} = \ln\left[\frac{\text{Bitter} - 0.01}{5.00 - \text{Bitter}}\right] = -0.69 - 0.72 * A + 1.06 * C - 0.82 * F$$

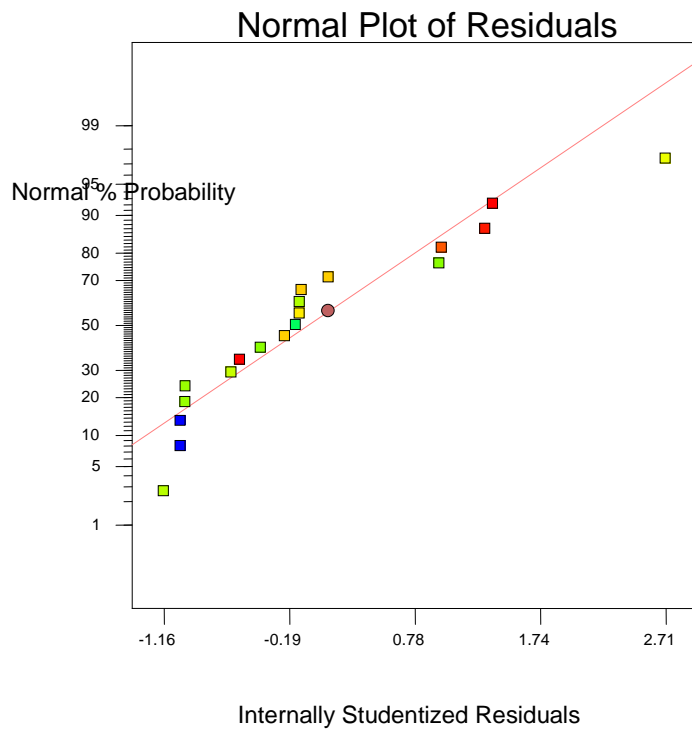
Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\text{Logit(Bitter)} = \ln\left[\frac{\text{Bitter} - 0.01}{5.00 - \text{Bitter}}\right] = -1.03683 - 0.72040 * \text{Remaining Time(harvesti - elision)} + 0.052989 * \text{Kneading Time} - 4.53646E-003 * \text{Separator Water Volume}$$

Διαγνωστικές δοκιμασίες

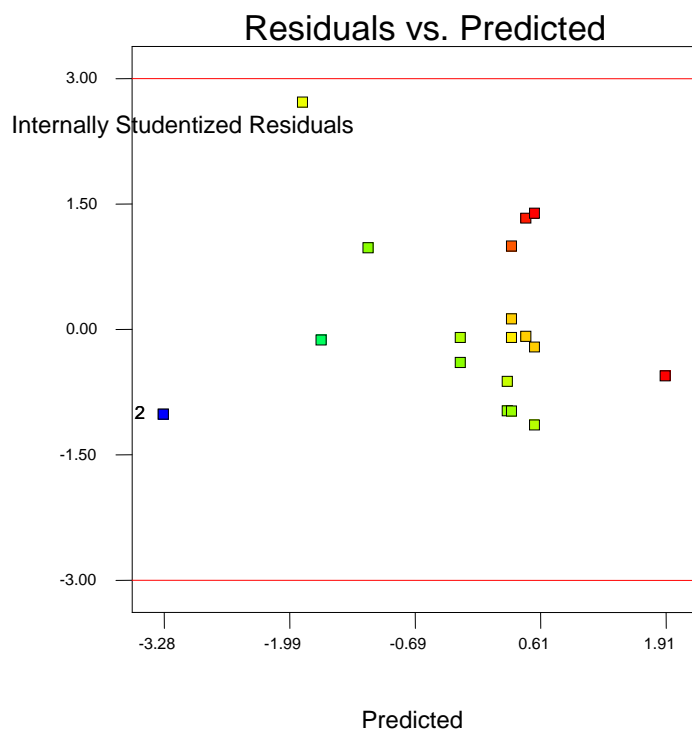
Design-Expert® Software
Logit(Bitter)

Color points by value of
Logit(Bitter):
1.51391
-3.99718



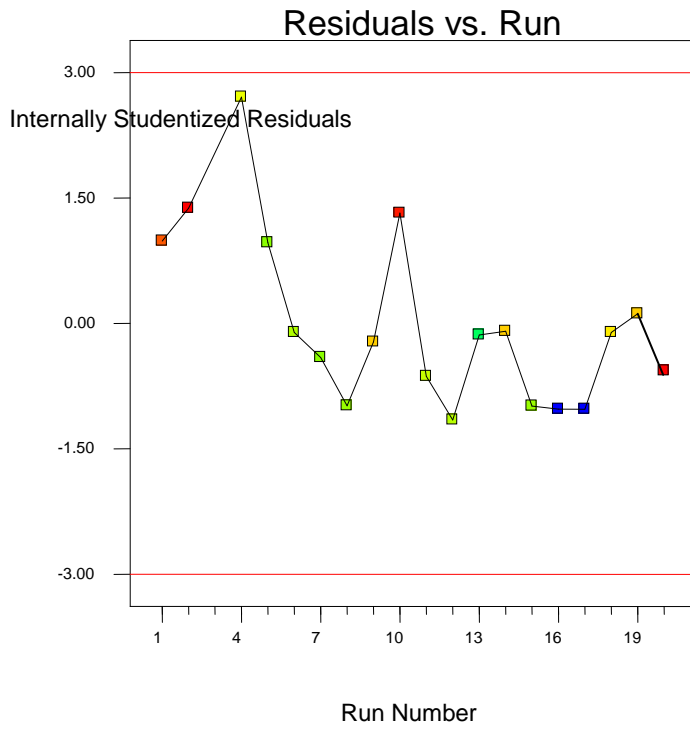
Design-Expert® Software
Logit(Bitter)

Color points by value of
Logit(Bitter):
1.51391
-3.99718



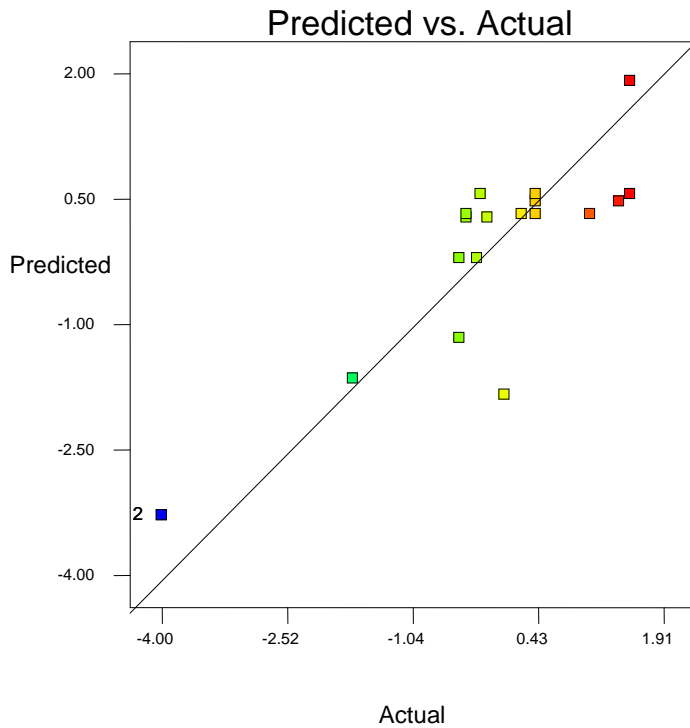
Design-Expert® Software
Logit(Bitter)

Color points by value of
Logit(Bitter):
1.51391
-3.99718



Design-Expert® Software
Logit(Bitter)

Color points by value of
Logit(Bitter):
1.51391
-3.99718

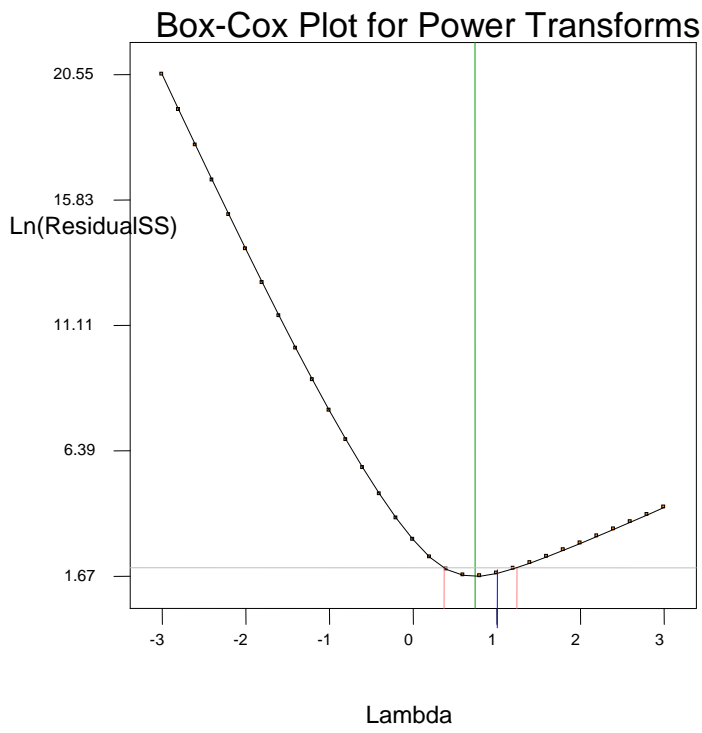


Design-Expert® Software
Bitter

Lambda
Current = 1
Best = 0.74
Low C.I. = 0.37
High C.I. = 1.24

Recommend transform:
None
(Lambda = 1)

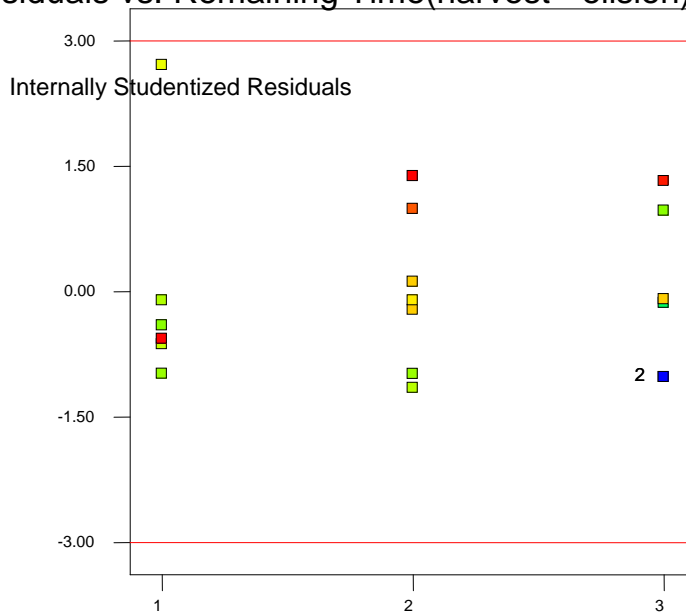
k = 0.041
(used to make
response values
positive)



Design-Expert® Software
Logit(Bitter)

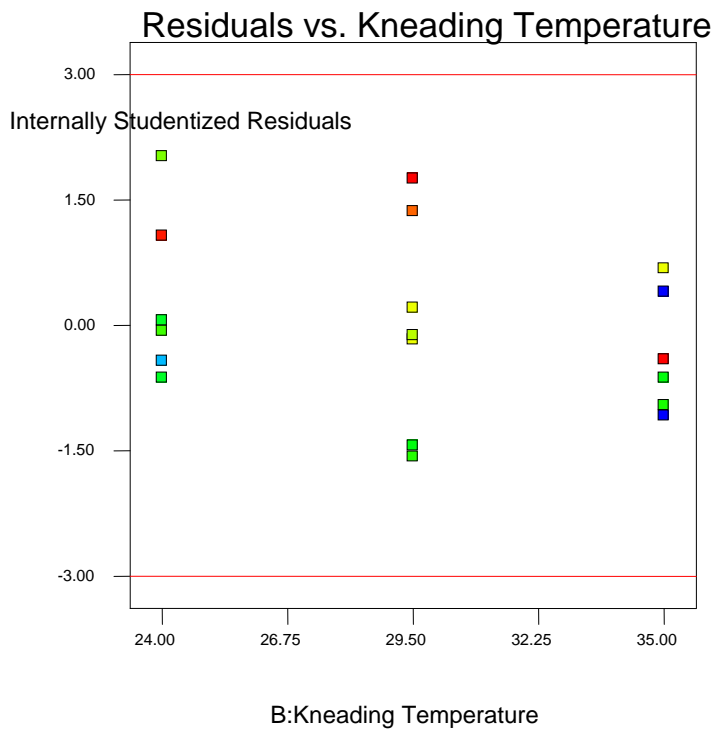
Color points by value of
Logit(Bitter):
1.51391
-3.99718

Residuals vs. Remaining Time(harvest - elision)

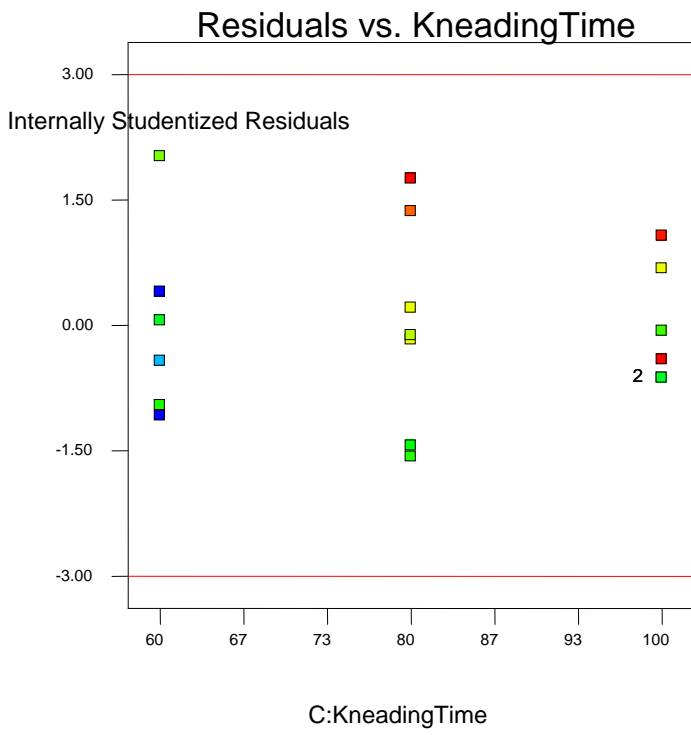


A: Remaining Time(harvest - elision)

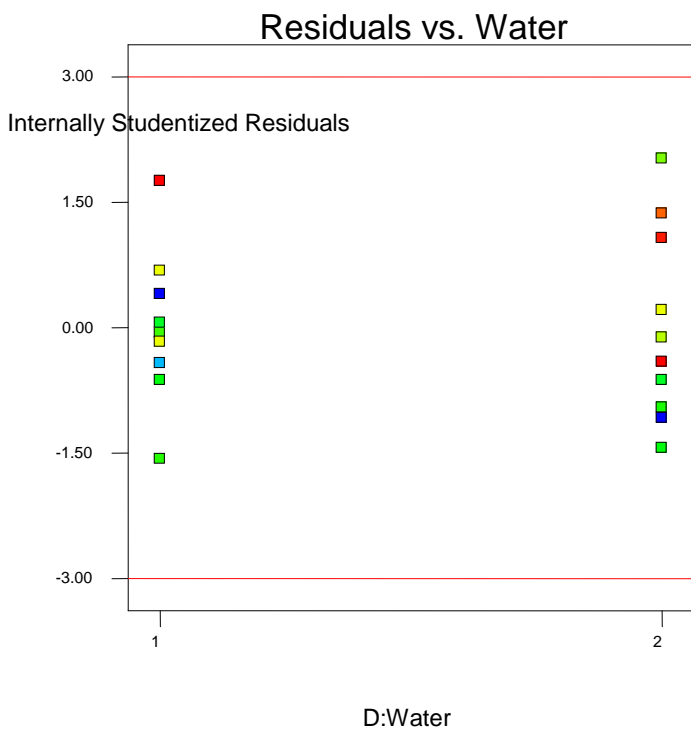
Color points by value of
Bitter:
4.1
0



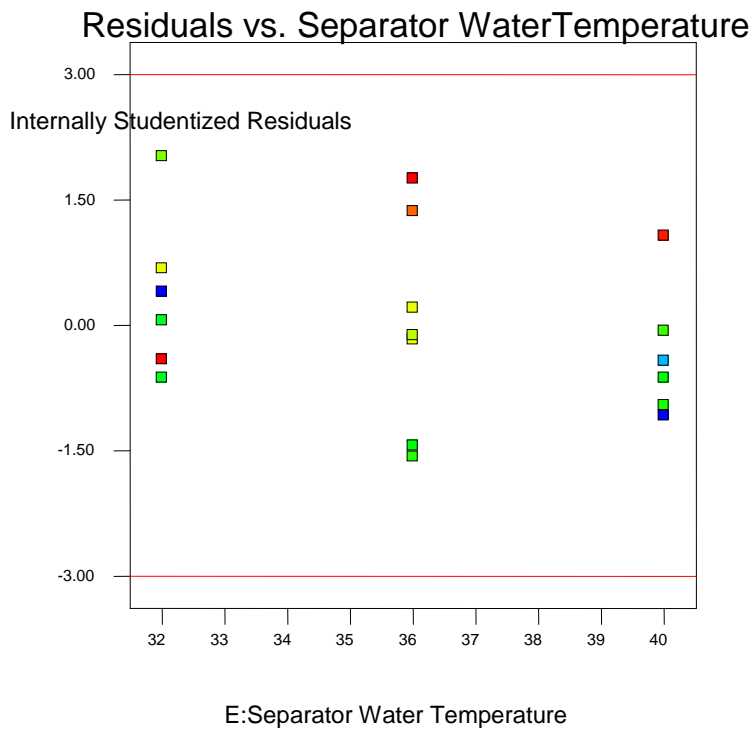
Color points by value of
Bitter:
4.1
0



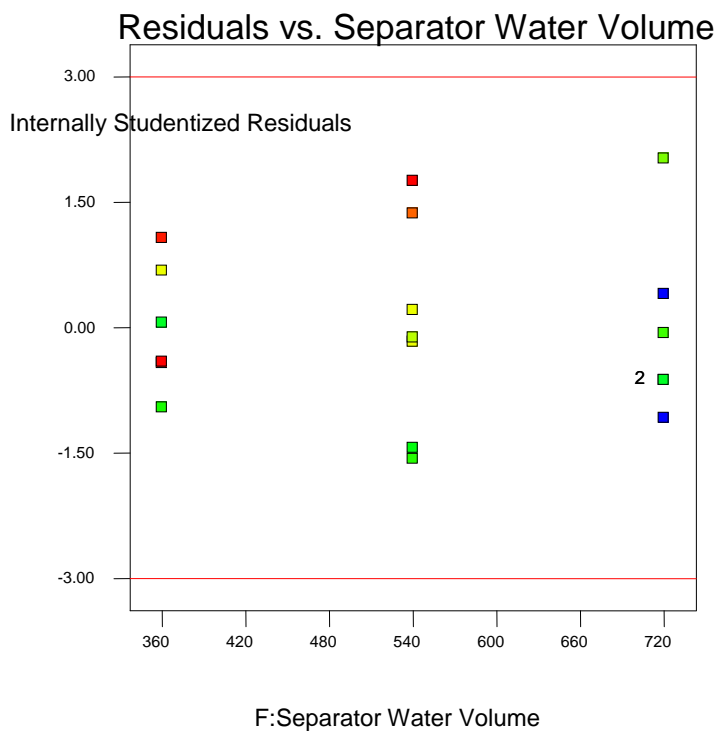
Color points by value of
Bitter:
4.1
0



Color points by value of
Bitter:
4.1
0



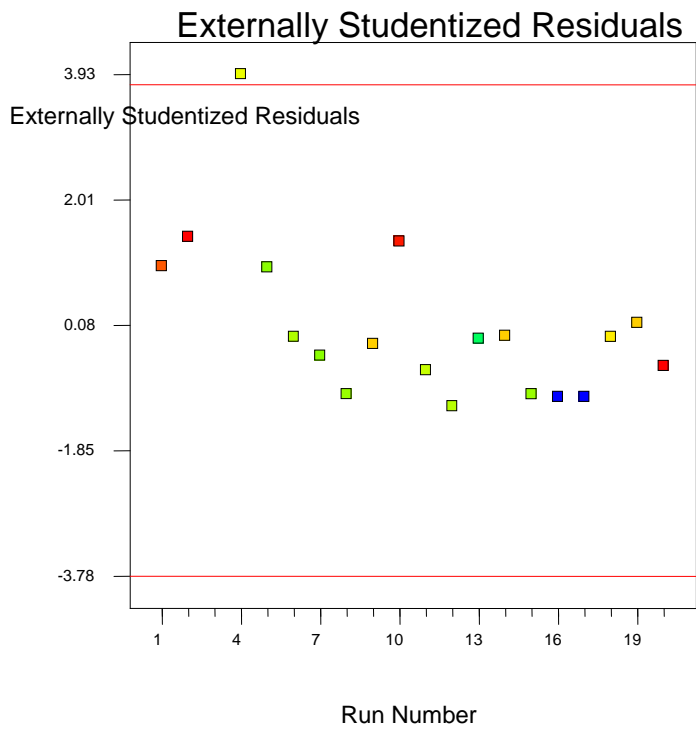
Color points by value of
Bitter:
4.1
0



Design-Expert® Software
Logit(Bitter)

Color points by value of
Logit(Bitter):

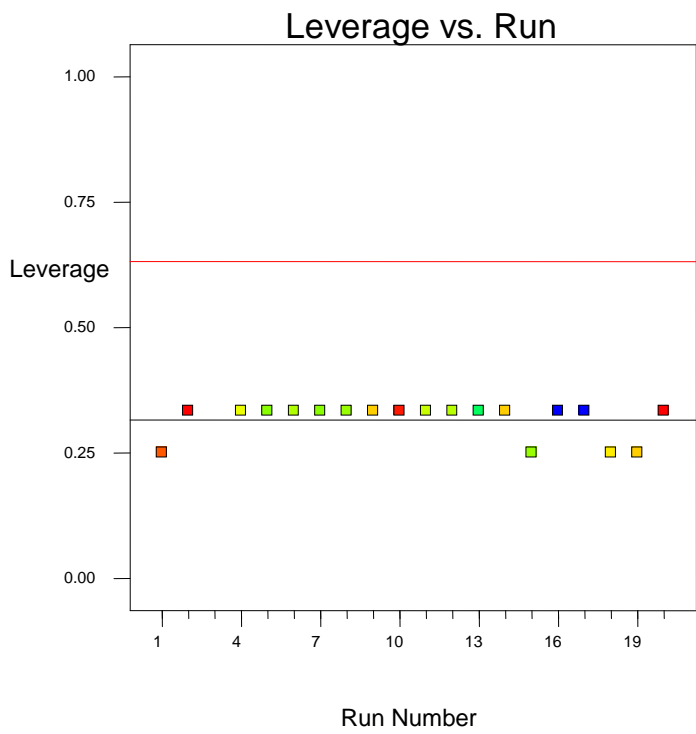
1.51391
-3.99718



Design-Expert® Software
Logit(Bitter)

Color points by value of
Logit(Bitter):

1.51391
-3.99718



1.12. Πικάντικο

Ανάλυση ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F
Model	5.42	2	2.71	4.00	0.0423	significant
C-Kneading Time			2.80	1	2.80	4.14 0.0613
G-G	2.61	1	2.61	3.86	0.0696	
Curvature	4.84	2	2.42	3.57	0.0557	not significant
Residual	9.48	14	0.68			
Lack of Fit	6.94	9	0.77	1.52	0.3350	not significant
Pure Error	2.53	5	0.51			
Cor Total	19.74	18				

Το μοντέλο κρίνεται αξιόπιστο καθώς υπάρχει λιγότερο από 4.2% πιθανότητα να οφείλεται σε τυχαίους παράγοντες. Η τιμή "LackofFit" υποδικενείει πως το μοντέλο είναι προσαρμόσιμο.

Std. Dev.	0.82	R-Squared	0.3637
Mean	2.43	Adj R-Squared	0.2727
C.V. %	33.80	Pred R-Squared	0.1431
PRESS	16.91	AdeqPrecision	5.449

Ο συντελεστής συσχέτισης με τιμή 0,3637 δείχνει πως το μοντέλο ανταποκρίνεται μέτρια στα δεδομένα, ενώ η τιμή AdeqPrecision δείχνει πως δεν υπάρχει σημαντικός «θόρυβος» στο μοντέλο.

Coefficient	Standard	95% CI	95% CI	VIF	
Factor	Estimate	df	Error	Low	High
Intercept	2.08	1	0.24	1.57	2.59

C-KneadingTime	0.48	1	0.24	-0.026	0.99	1.00
G-G	0.47	1	0.24	-0.043	0.98	1.00
Ctr Pt 11.35	1	0.53	0.21	2.49	1.05	
Ctr Pt 20.65	1	0.48	-0.36	1.67	1.05	

Ακολουθούν οι εξισώσεις που περιγράφουν το μοντέλο για την πικάντικη γεύση

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\text{Pungent} = +2.08 + 0.48 * C + 0.47 * G$$

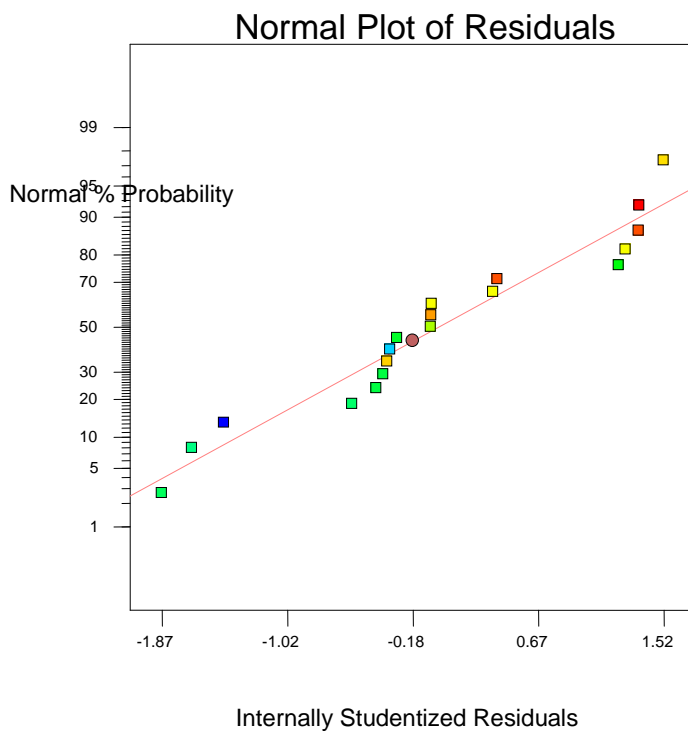
Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\text{Pungent} = +0.15000 + 0.024167 * \text{Kneading Time} + 0.46667 * G$$

Διαγνωστικές δοκιμασίες

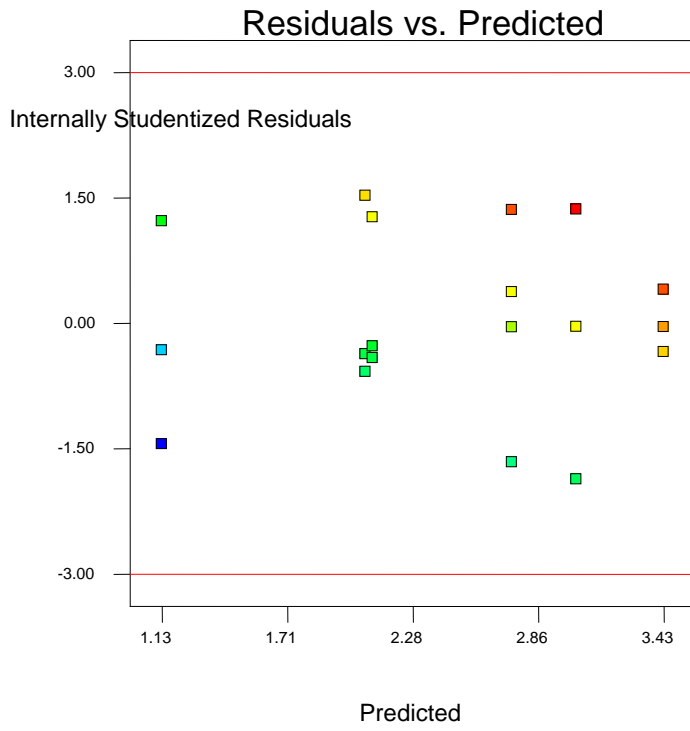
Design-Expert® Software
Pungent

Color points by value of
Pungent:



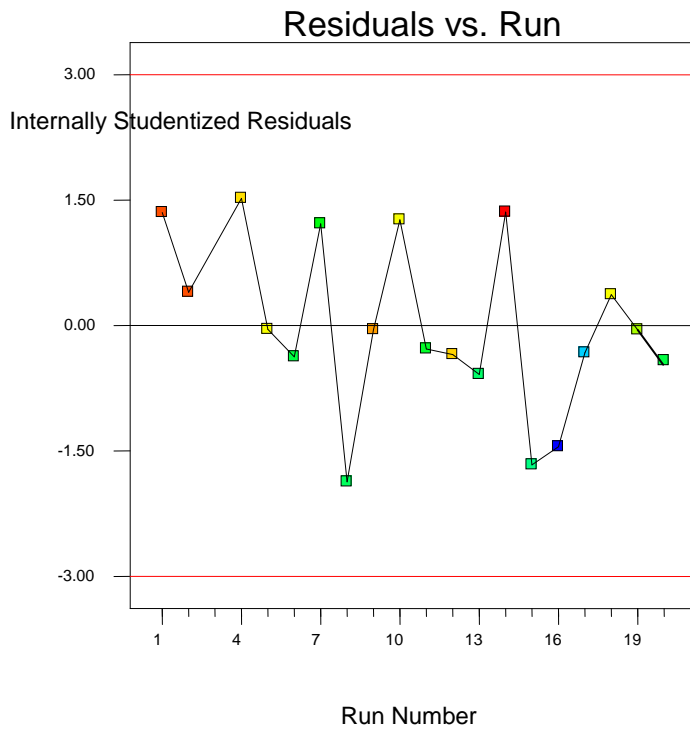
Design-Expert® Software
Pungent

Color points by value of
Pungent ;



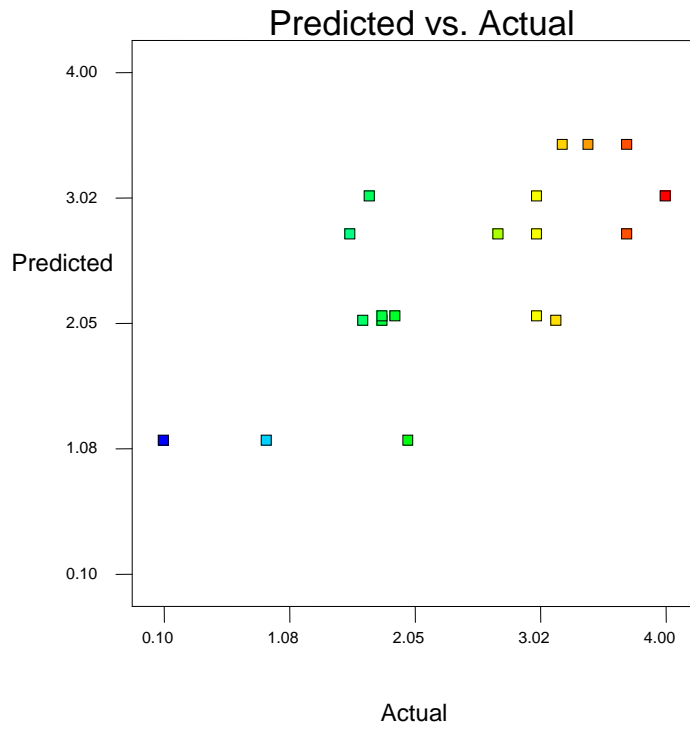
Design-Expert® Software
Pungent

Color points by value of
Pungent:



Design-Expert® Software
Pungent

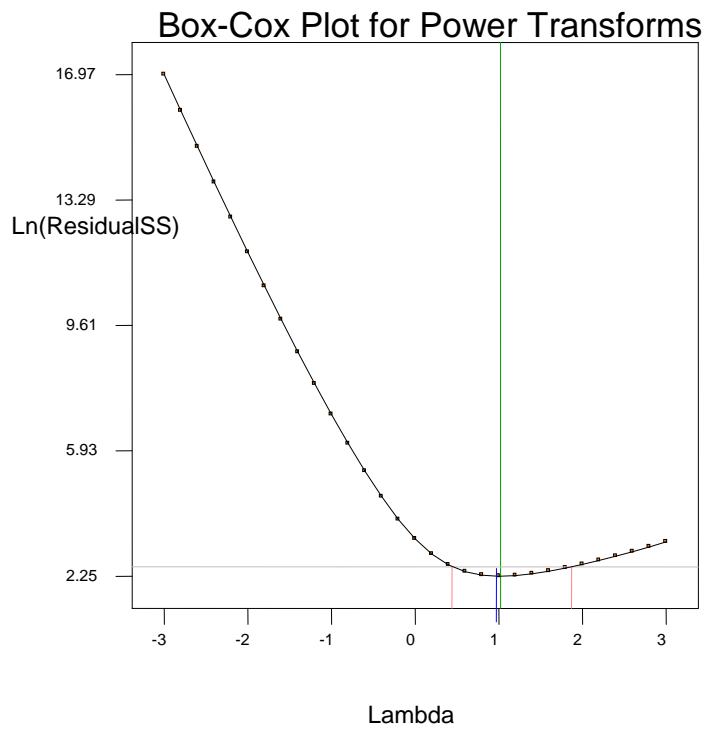
Color points by value of
Pungent;



Design-Expert® Software
Pungent

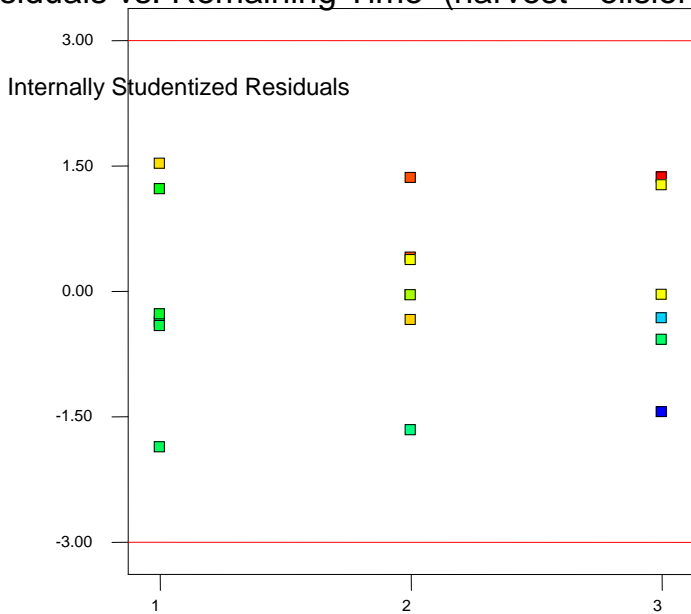
Lambda
Current = 1
Best = 1.02
Low C.I. = 0.44
High C.I. = 1.87

Recommend transform:
None
(Lambda = 1)



Residuals vs. Remaining Time (harvest - elision)

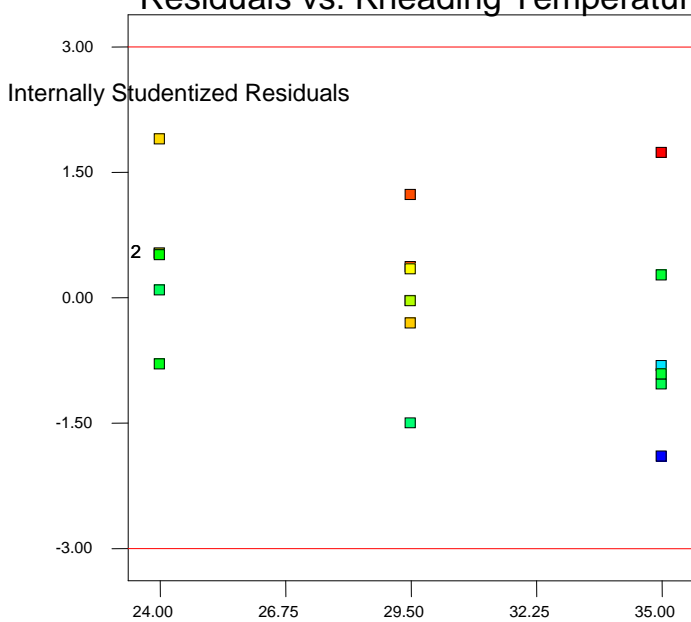
Color points by value of
Pungent:



A: Remaining Time (harvest- elision)

Residuals vs. Kneading Temperature

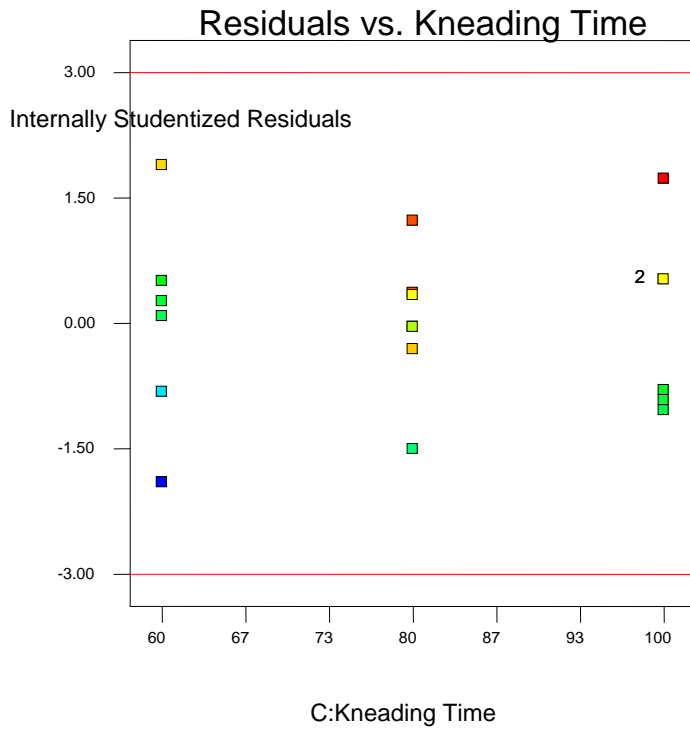
Color points by value of
Pungent:



B:Kneading Temperature

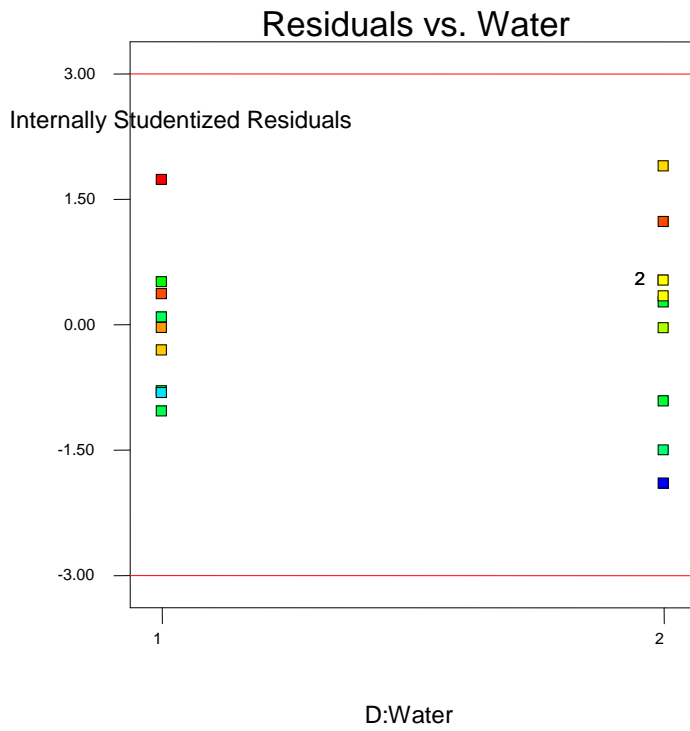
Design-Expert® Software
Pungent

Color points by value of
Pungent:



Design-Expert® Software
Pungent

Color points by value of
Pungent:

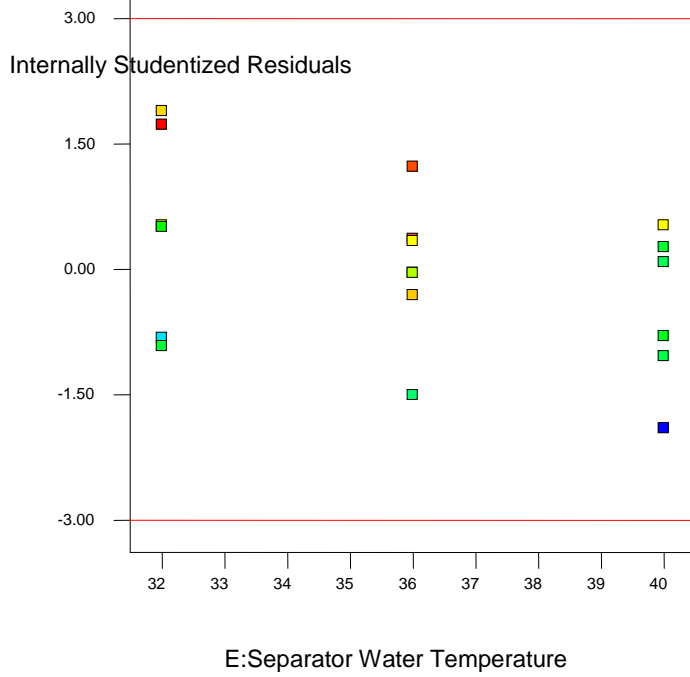


Design-Expert® Software
Pungent

Color points by value of
Pungent:



Residuals vs. Separator WaterTemperature

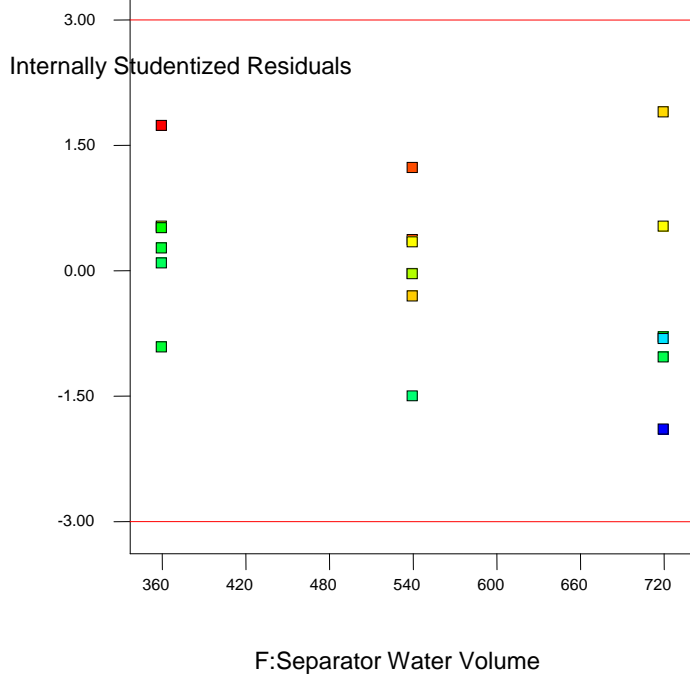


Design-Expert® Software
Pungent

Color points by value of
Pungent:

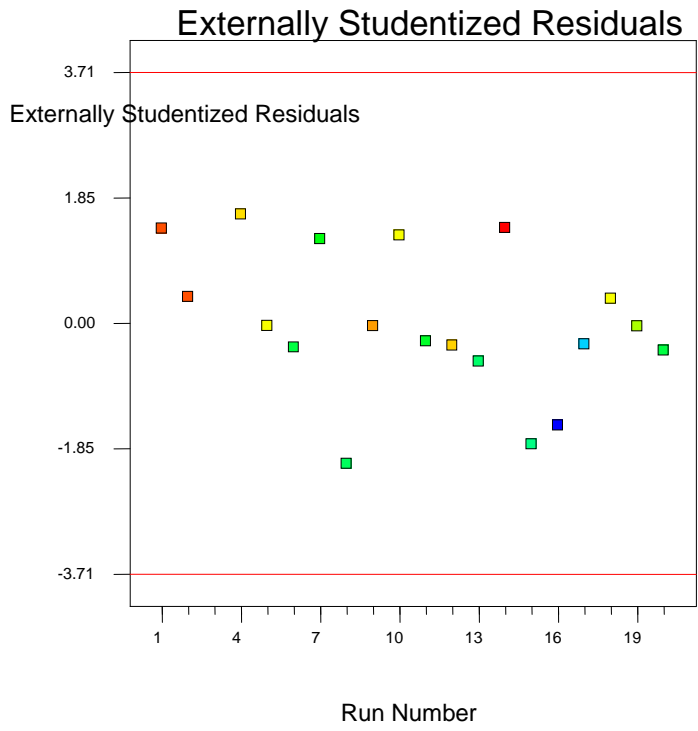


Residuals vs. Separator Water Volume



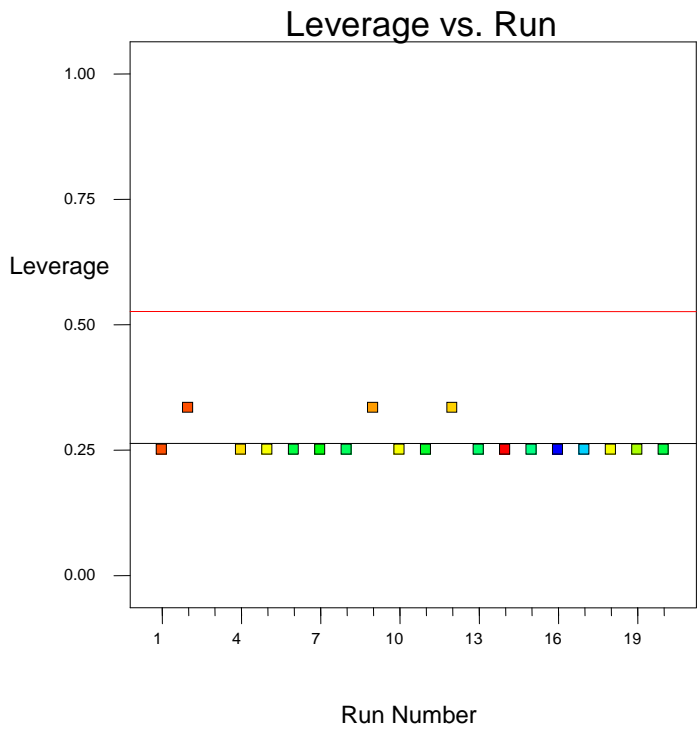
Design-Expert® Software
Pungent

Color points by value of
Pungent:



Design-Expert® Software
Pungent

Color points by value of
Pungent:



2. Αναλύσεις ANOVA και διαγνωστικές δοκιμασίες από τα αποτελέσματα του σχεδιασμού επιφανειών απόκρισης

2.1. Τυροσόλη

ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ

Επελέγη αρχικά το τετραγωνικό μοντέλο με την προσθήκη συντελεστών αλληλεπίδρασης δεύτερης τάξης.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F
Quadratic vs 2FI	7.73E+11	3	2.58E+11	5.827588	0.0144	Suggested

Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS
Quadratic	2.10E+05	0.6776	0.3874	-1.1168	2.90E+12 Suggested

Το μοντέλο κρίνεται ικανοποιητικό με ικανοποιητικούς συντελεστές προσαρμογής και αλλά όχι πρόβλεψης. Στη συνέχεια εφαρμόζεται αλγόριθμος stepwise και οι μεταβλητές που διατηρούνται φαίνονται στην ανάλυση ANOVA, η οποία παρέχει δεδομένα για την αξιοπιστία του μοντέλου.

ΑΝΑΛΥΣΗ ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F
Model	8.45869E+11	2	4.22934E+11	13.67220653	0.0003	significant
C-Separator Water Volume	90557073744	1	90557073744	2.927439281	0.1053	
C^2	7.55312E+11	1	7.55312E+11	24.41697377	0.0001	
Residual	5.25876E+11	17	30933886258			
Lack of Fit	4.47722E+11	12	37310148644	2.386954839	0.1732	not significant
Pure Error	78154282666	5	15630856533			

Cor Total 1.37175E+12 19

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μοντέλο είναι σημαντικό με μόνο 0,03% πιθανότητα να έχει συμβεί λόγω τύχης. Οι όροι C και C² είναι σημαντικοί. Η τιμή "Lack of Fit" δείχνει ότι το μοντέλο είναι προσαρμόσιμο.

Std. Dev.	175880.318	R-Squared	0.616637163
Mean	614199.4	Adj R-Squared	0.571535653
C.V. %	28.63570332	Pred R-Squared	0.399555266
PRESS	8.23657E+11	Adeq Precision	11.43073084

Ο συντελεστής συχέτισης με τιμή 0,6166 δείχνει πως το μοντέλο ανταποκρίνεται επαρκώς στα δεδομένα.

Η τιμή AdeqPrecision δείχνει ότι ο λόγος S/N είναι χαμηλός και συνεπώς το μοντέλο είναι κατάλληλο για τον υπολογισμό του πειραματικού χώρου.

ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Οι τιμές των μεταβλητών σε κωδικοποιημένες και σε φυσικές παραμέτρους παρέχονται από τις εξισώσεις που ακολουθούν.

$$T = +4.593E+005 + 81430.27 * C + 2.269E+005 * C^2$$

$$T = +1.68793E+006 - 5724.66136 * \text{Separator Water Volume} + 6.62884 * \text{Separator Water Volume}^2$$

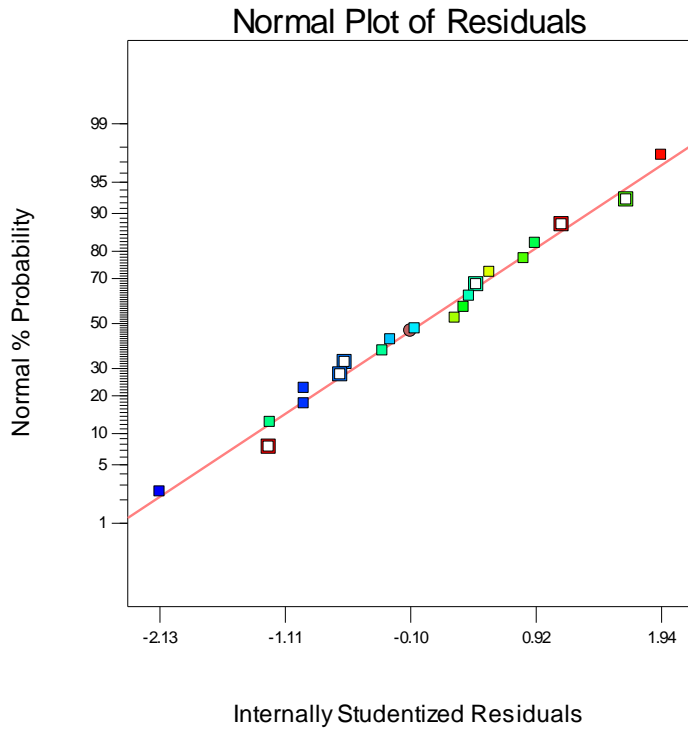
ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ

Οι διαγνωστικές δοκιμασίες επιδεικνύουν την απουσία έκτροπων τιμών

Design-Expert® Software
T

Color points by value of

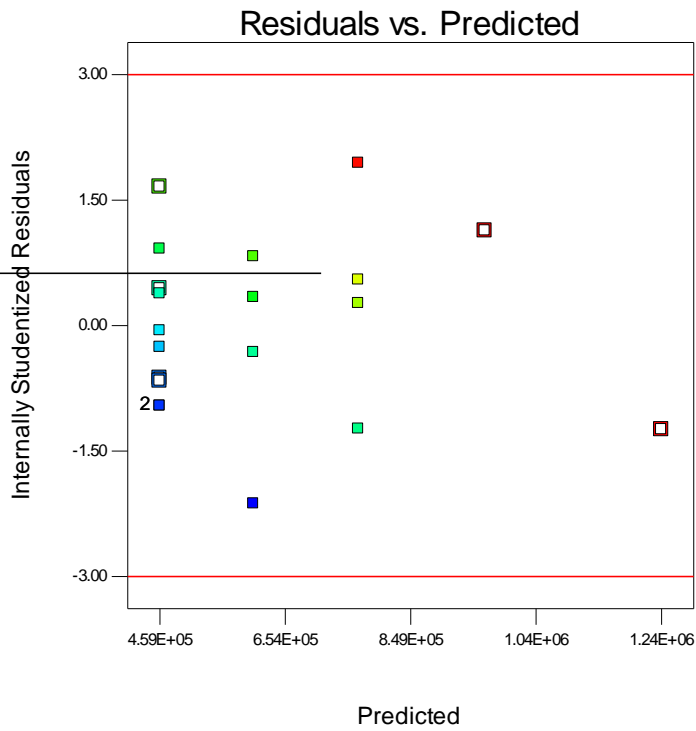
T:
1.09453E+006
255095



Design-Expert® Software
T

Color points by value of

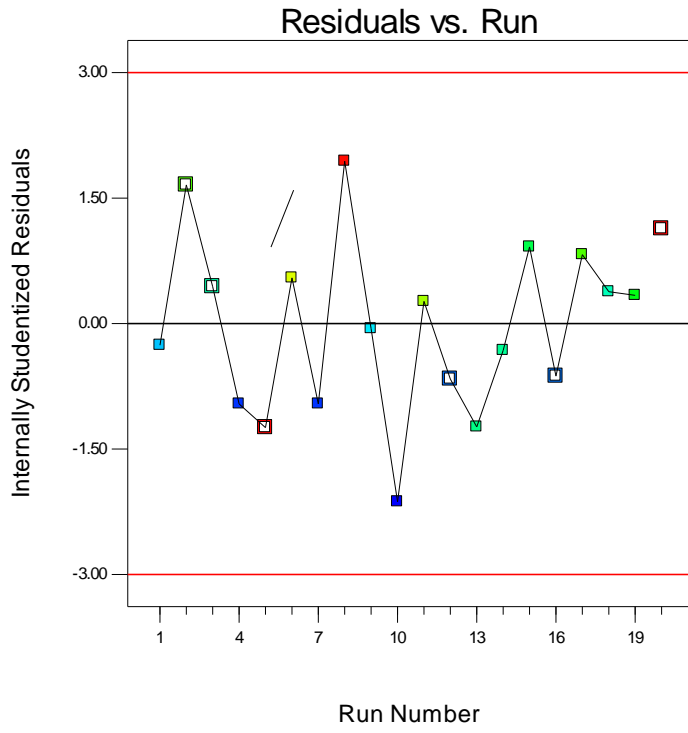
T:
1.09453E+006
255095



Design-Expert® Software
T

Color points by value of

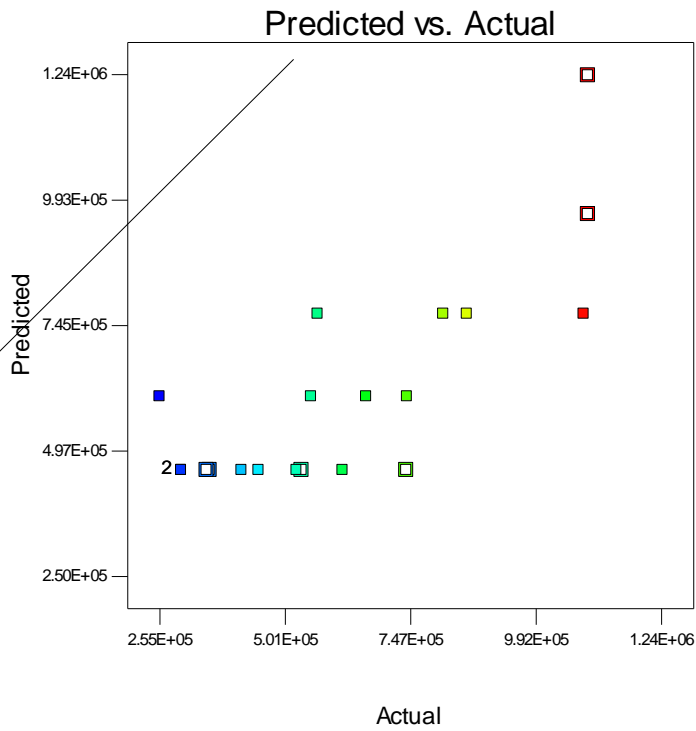
T:
1.09453E+006
255095



Design-Expert® Software
T

Color points by value of

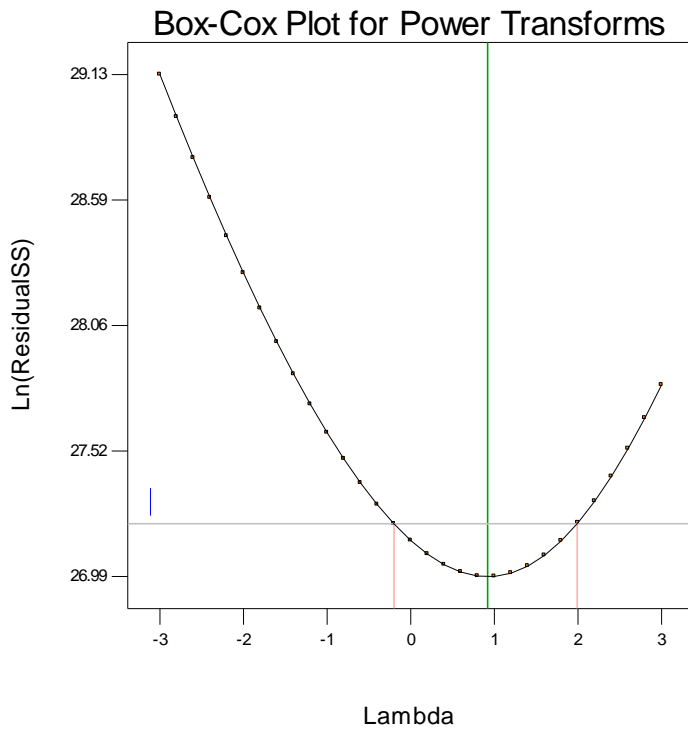
T:
1.09453E+006
255095



Design-Expert® Software
T

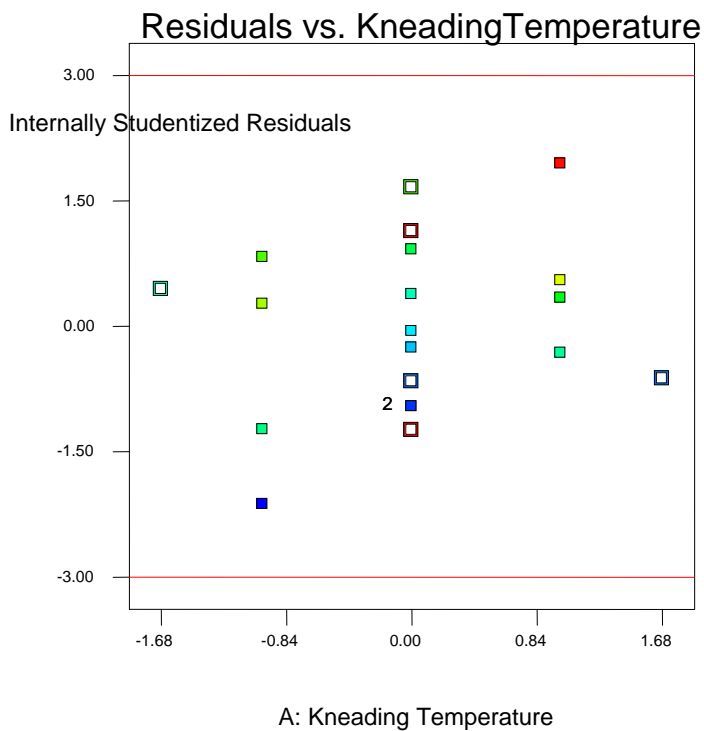
Lambda
Current = 1
Best = 0.92
Low C.I. = -0.2
High C.I. = 1.99

Recommend transform:
None
(Lambda = 1)



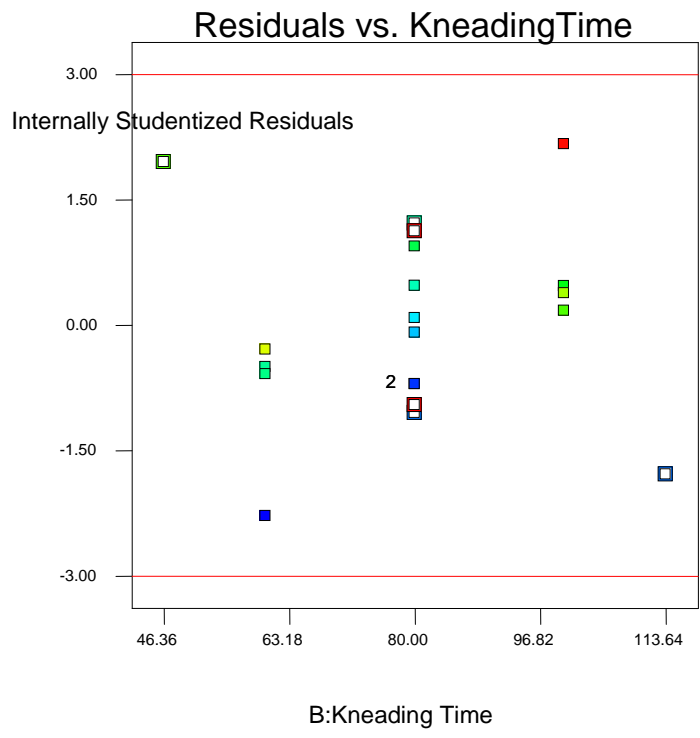
Design-Expert® Software
T

Color points by value of
T:
1.09453E+006
255095



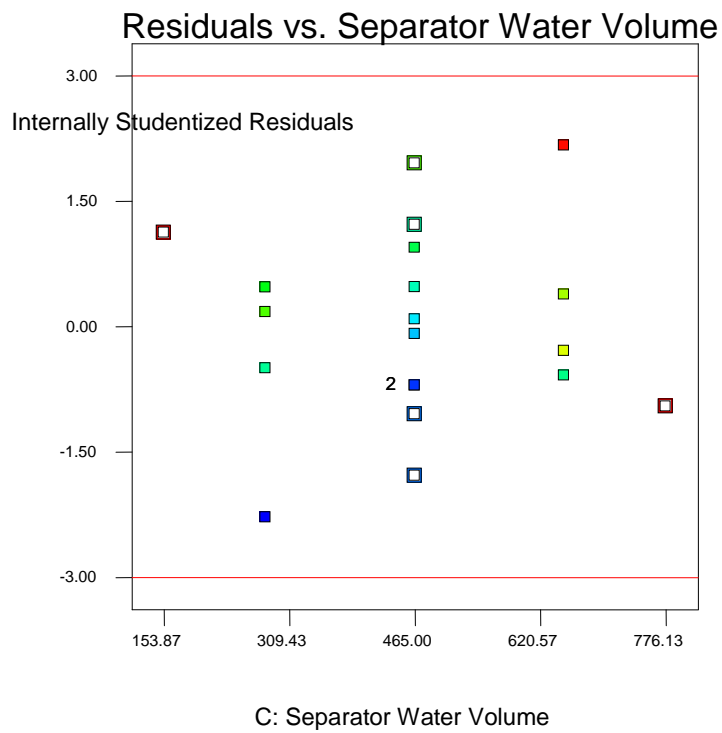
Design-Expert® Software
T

Color points by value of
T:
1.09453E+006
255095



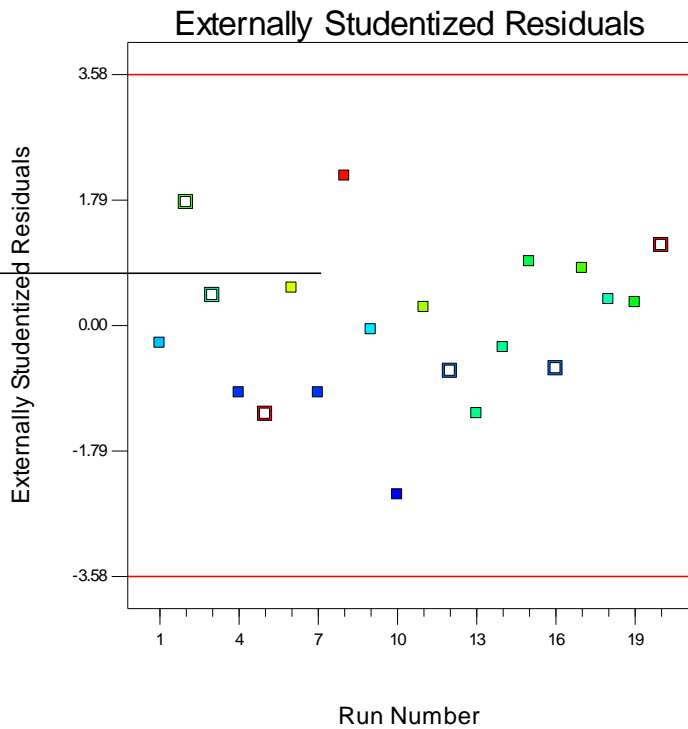
Design-Expert® Software
T

Color points by value of
T:
1.09453E+006
255095



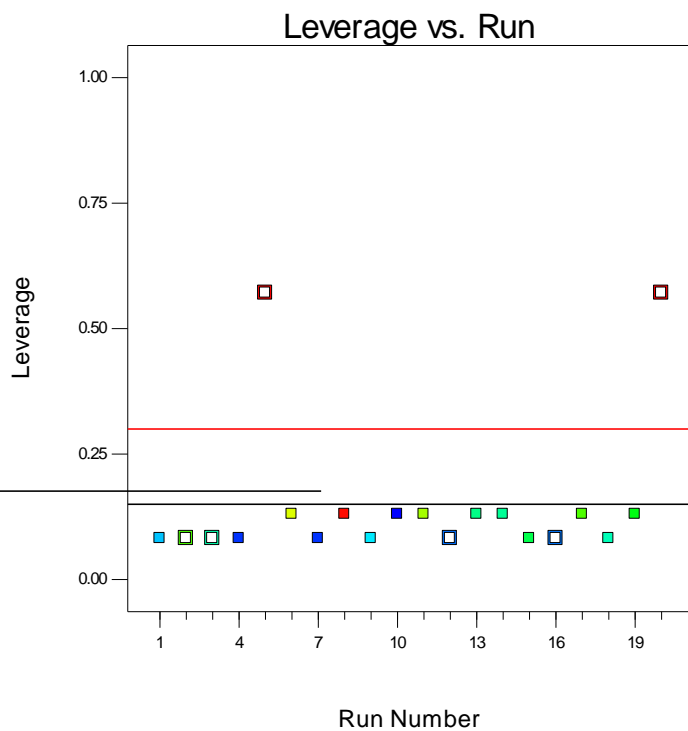
Color points by value of

T:
1.09453E+006
255095



Color points by value of

T:
1.09453E+006
255095



2.2. Ολεασίνη

ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ

Επελέγη αρχικά το γραμμικό μοντέλο χωρίς την προσθήκη συντελεστών αλληλεπίδρασης δεύτερης τάξης.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	
Linear vs Mean	2.77E+12	3	9.22E+11	8.084003	0.0017	Suggested

Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	
Linear	337694.3	0.602504	0.527974	0.329378	3.08E+12	Suggested

Το μοντέλο κρίνεται ικανοποιητικό με μέτριους συντελεστές προσαρμογής και πρόβλεψης. Στη συνέχεια εφαρμόζεται αλγόριθμος stepwise και οι μεταβλητές που διατηρούνται φαίνονται στην ανάλυση ANOVA, η οποία παρέχει δεδομένα για την αξιοπιστία του μοντέλου.

ΑΝΑΛΥΣΗ ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	
Model	2.44553E+12	2	1.22276E+12	9.69	0.0016	significant
A-Kneading Temperature	5.49122E+11	1	5.49122E+11	4.35	0.0523	
B-Kneading Time	1.8964E+12	1	1.8964E+12	15.03	0.0012	
Residual	2.14471E+12	17	1.2616E+11			
Lack of Fit	1.92549E+12	12	1.60458E+11	3.65	0.0809	not significant
Pure Error	2.19217E+11	5	43843431302			
Cor Total	4.59024E+12	19				

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μοντέλο είναι σημαντικό με μόνο 0,16% πιθανότητα να έχει συμβεί λόγω τύχης. Ο όρος B είναι σημαντικός. Η τιμή "Lack of Fit" δείχνει ότι το μοντέλο είναι προσαρμόσιμο.

Std. Dev.	355189.4394	R-Squared	0.532766624
Mean	1571897.4	Adj R-Squared	0.477797992
C.V. %	22.59622285	Pred R-Squared	0.308723125
PRESS	3.17313E+12	Adeq Precision	9.111436485

Ο συντελεστής συσχέτισης με τιμή 0,5327 δείχνει πως το μοντέλο ανταποκρίνεται μέτρια στα δεδομένα.

Η τιμή AdeqPrecision δείχνει ότι ο λόγος S/N είναι χαμηλός και συνεπώς το μοντέλο είναι κατάλληλο για τον υπολογισμό του πειραματικού χώρου.

ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Οι τιμές των μεταβλητών σε κωδικοποιημένες και σε φυσικές παραμέτρους παρέχονται από τις εξισώσεις που ακολουθούν.

$$\text{Oleacin} = +1.572\text{E}+006 + 2.005\text{E}+005 * A + 3.726\text{E}+005 * B$$

$$\text{Oleacin} = -1.14407\text{E}+006 + 44560.13598 * \text{Kneading Temperature} + 18632.02414 * \text{Kneading Time}$$

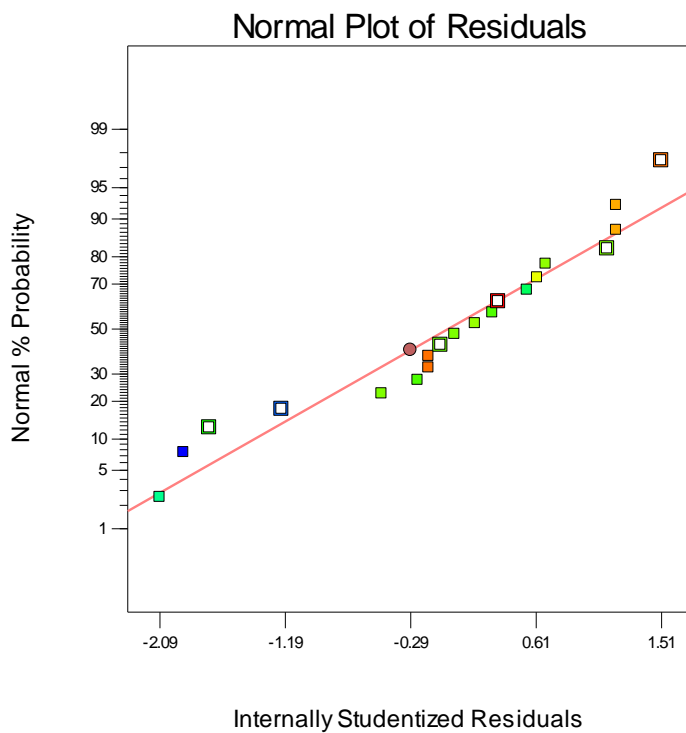
ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ

Οι διαγνωστικές δοκιμασίες επιδεικνύουν την απουσία έκτροπων τιμών

Design-Expert® Software
Oleacin

Color points by value of
Oleacin:

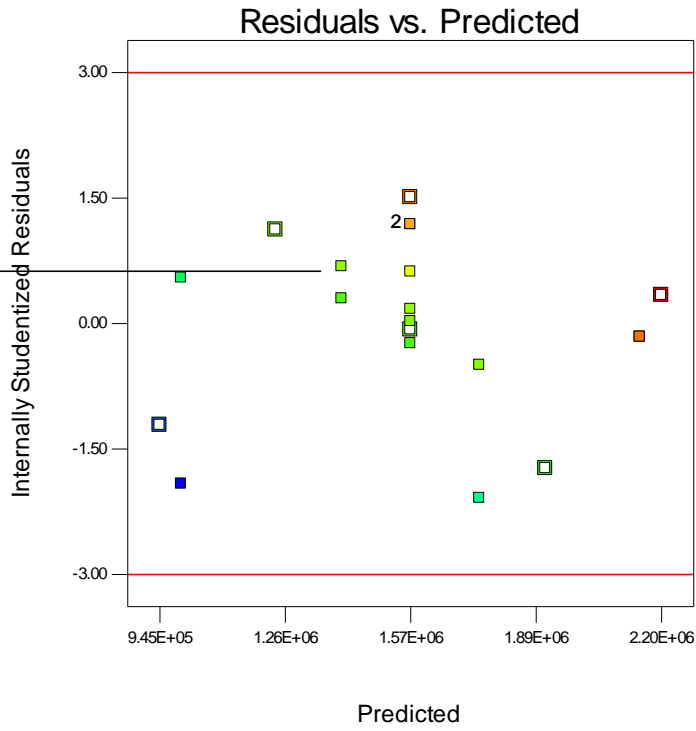
2.30183E+006
387769



Design-Expert® Software
Oleacin

Color points by value of
Oleacin:

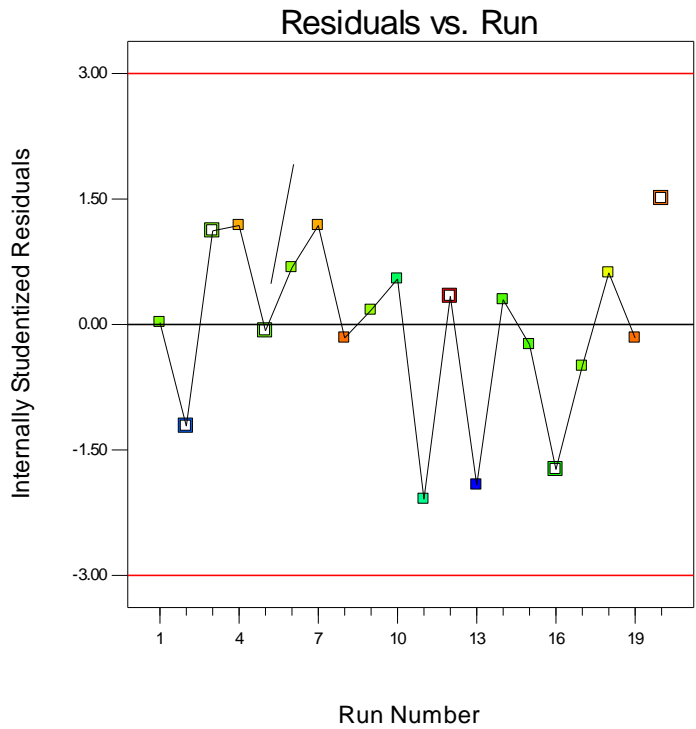
2.30183E+006
387769



Design-Expert® Software
Oleacin

Color points by value of
Oleacin:

2.30183E+006
387769



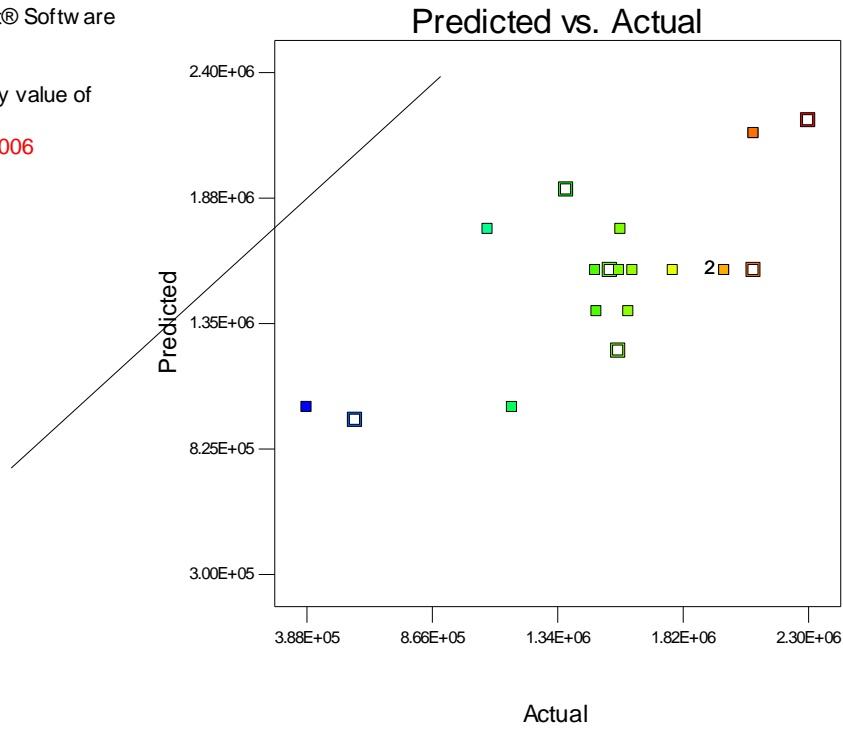
Design-Expert® Software
Oleacin

Color points by value of

Oleacin:

2.30183E+006

387769



Design-Expert® Software
Oleacin

Lambda

Current = 1

Best = 1.7

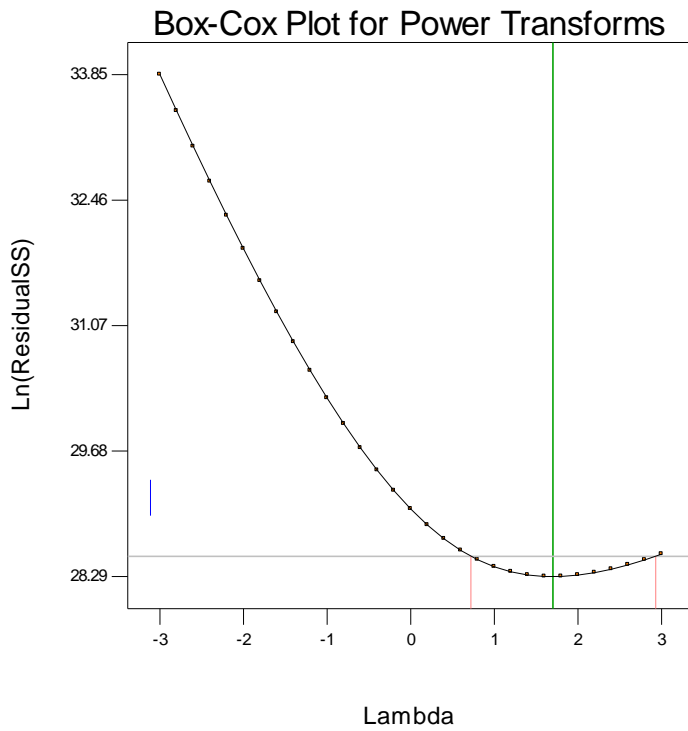
Low C.I. = 0.72

High C.I. = 2.93

Recommend transform:

None

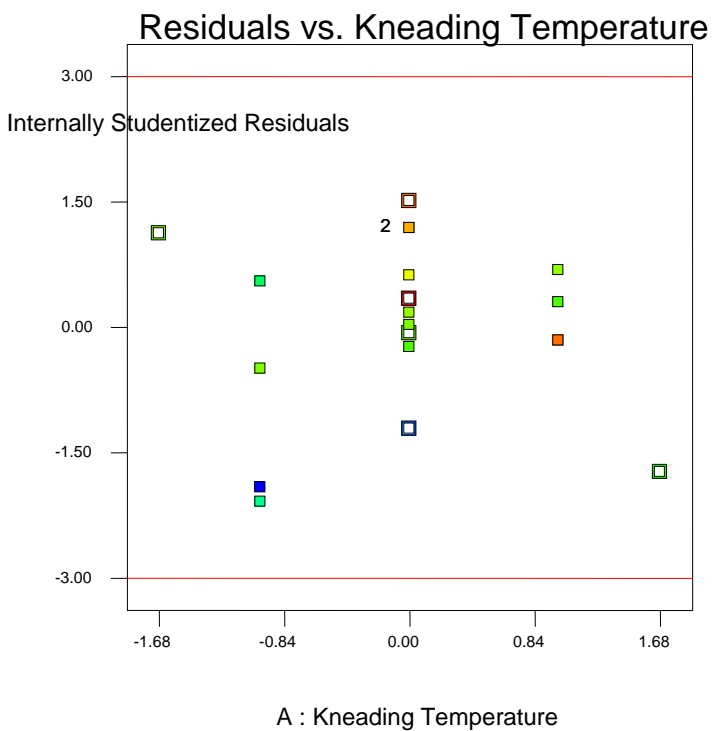
(Lambda = 1)



Design-Expert® Software
Oleacin

Color points by value of
Oleacin:

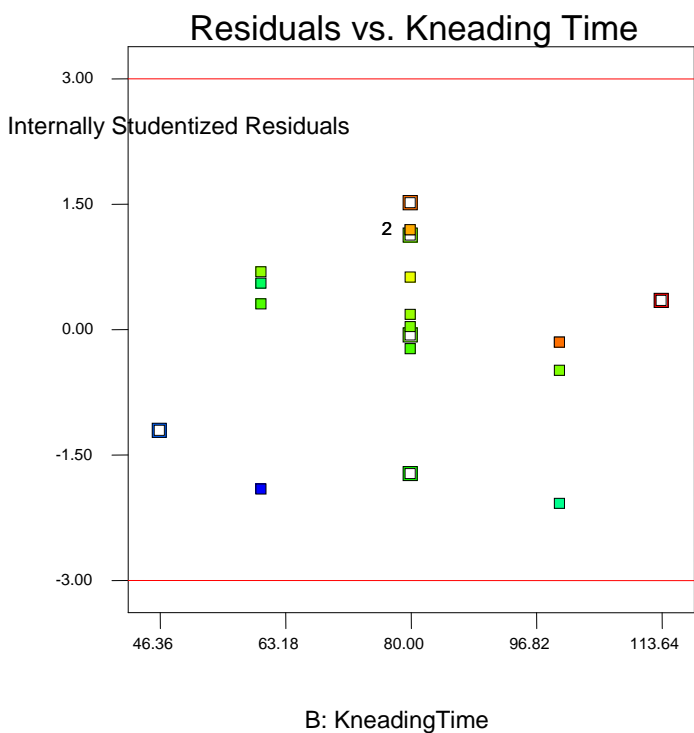
2.30183E+006
387769



Design-Expert® Software
Oleacin

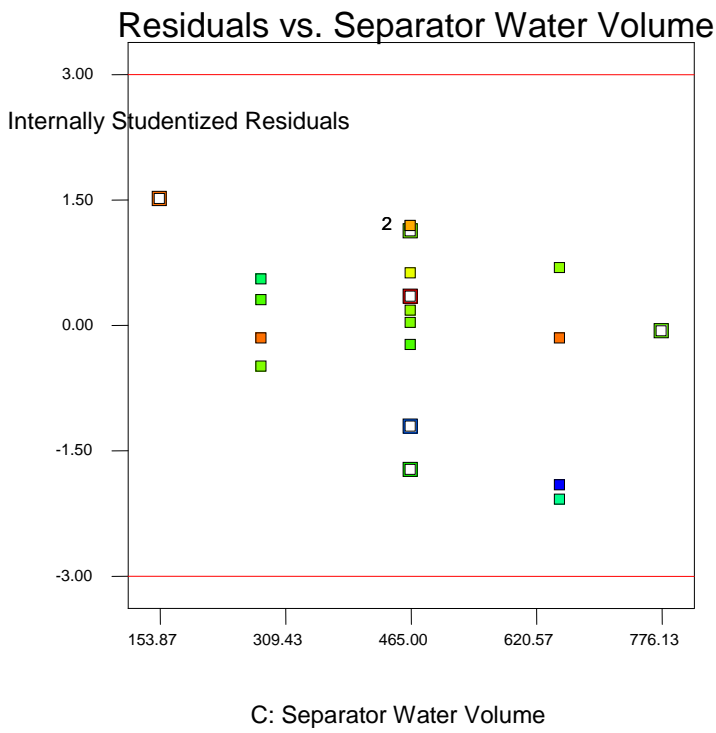
Color points by value of
Oleacin:

2.30183E+006
387769



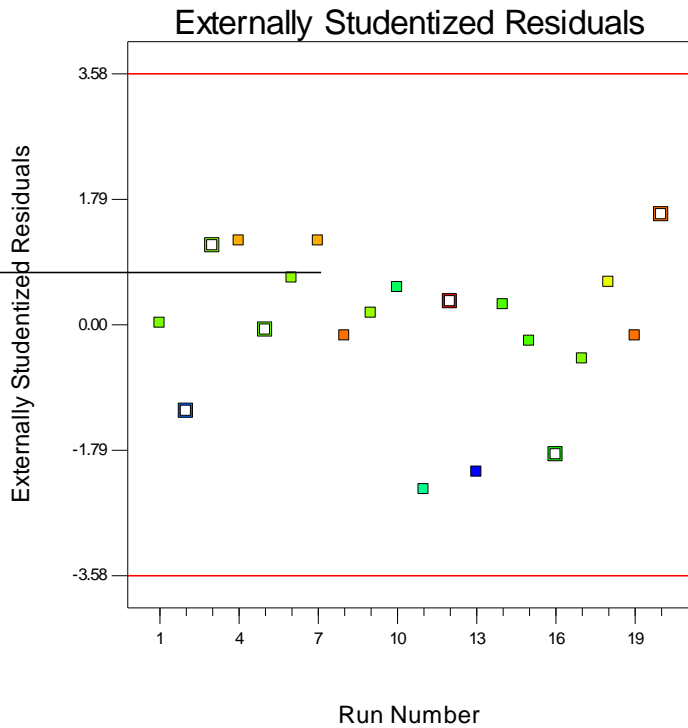
Design-Expert® Software
Oleacin

Color points by value of
Oleacin:
2.30183E+006
387769



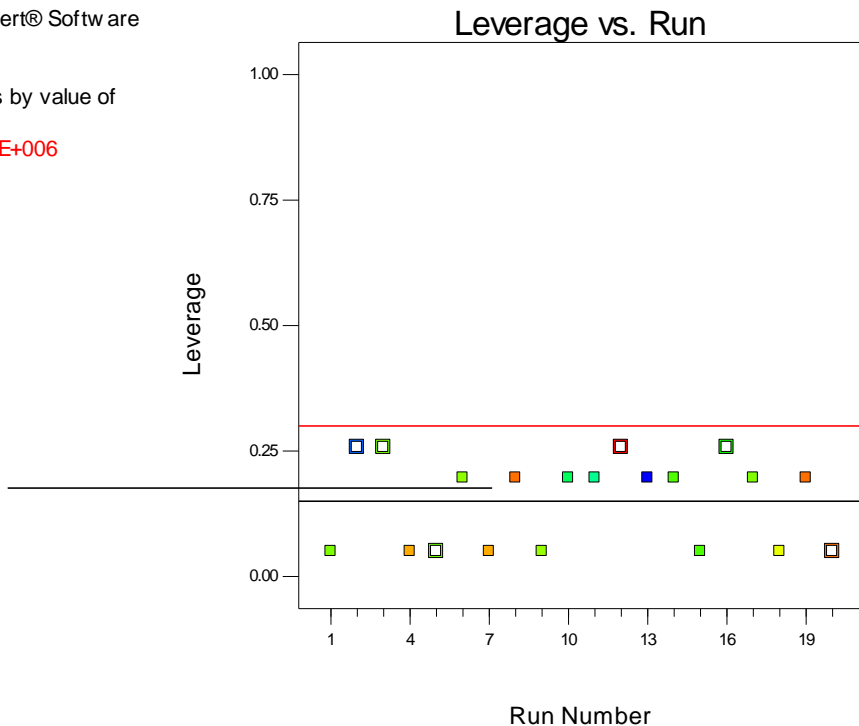
Design-Expert® Software
Oleacin

Color points by value of
Oleacin:
2.30183E+006
387769



Color points by value of
Oleacin:

2.30183E+006
387769



2.3. Ολεοκανθάλη

ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ

Επελέγη αρχικά το γραμμικό μοντέλο χωρίς την προσθήκη συντελεστών αλληλεπίδρασης δεύτερης τάξης.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F
Linear vs Mean	2.04185E+12	3	6.80618E+11	4.952506292	0.0128	Suggested

Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS
Linear	370714.1092	0.4814878	0.384266762	0.092065278	3.9E+12 Suggested

Το μοντέλο κρίνεται ικανοποιητικό με ικανοποιητικό συντελεστή προσαρμογής όχι όμως και πρόβλεψης. Στη συνέχεια εφαρμόζεται αλγόριθμος stepwise και οι μεταβλητές που διατηρούνται φαίνονται στην ανάλυση ANOVA, η οποία παρέχει δεδομένα για την αξιοπιστία του μοντέλου.

ΑΝΑΛΥΣΗ ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob >F	
Model	1.68621E+12	2	8.43103E+11	5.610764145	0.0135	significant
A-Kneading Temperature	1.11565E+12	1	1.11565E+12	7.424534475	0.0144	
C-Separator Water Volume	5.70556E+11	1	5.70556E+11	3.796993815	0.0680	
Residual	2.55451E+12	17	1.50265E+11			
Lack of Fit	2.39567E+12	12	1.9964E+11	6.284476059	0.0271	significant
Pure Error	1.58835E+11	5	31767095818			
Cor Total	4.24072E+12	19				

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μοντέλο είναι σημαντικό με μόνο 1,35% πιθανότητα να έχει συμβεί λόγω τύχης. Οι όροι A είναι σημαντικοί. Η τιμή "Lack of Fit" δείχνει πως το μοντέλο δεν είναι προσαρμόσιμο.

Std. Dev.	387640.6854	R-Squared	0.397622984
Mean	2030048.05	Adj R-Squared	0.3267551
C.V. %	19.09514829	Pred R-Squared	0.112710096
PRESS	3.76274E+12	Adeq Precision	6.530415667

Ο συντελεστής συσχέτισης με τιμή 0,3976 δείχνει πως το μοντέλο ανταποκρίνεται μέτρια στα δεδομένα.

Η τιμή AdeqPrecision δείχνει ότι ο λόγος S/N είναι χαμηλός και συνεπώς το μοντέλο είναι κατάλληλο για τον υπολογισμό του πειραματικού χώρου.

ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Οι τιμές των μεταβλητών σε κωδικοποιημένες και σε φυσικές παραμέτρους παρέχονται από τις εξισώσεις που ακολουθούν.

$$\text{Oleocanthal} = +2.030E+006 + 2.858E+005 * A - 2.044E+005 * C$$

$$\text{Oleocanthal} = +7.97140E+005 + 63514.97271 * \text{Kneading Temperature} - 104.84723 * \text{Separator Water Volume}$$

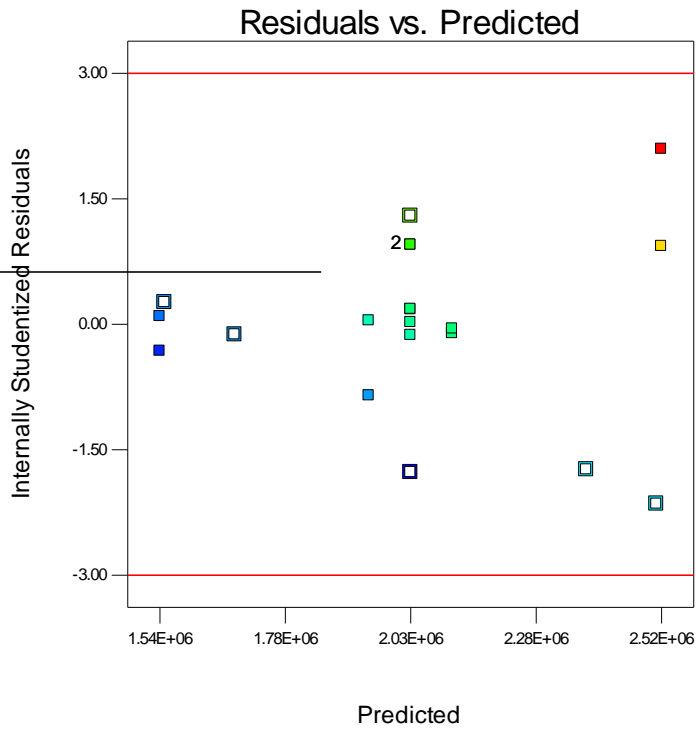
ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ

Οι διαγνωστικές δοκιμασίες επιδεικνύουν την απουσία έκτροπων τιμών

Design-Expert® Software
Oleocanthal

Color points by value of
Oleocanthal:

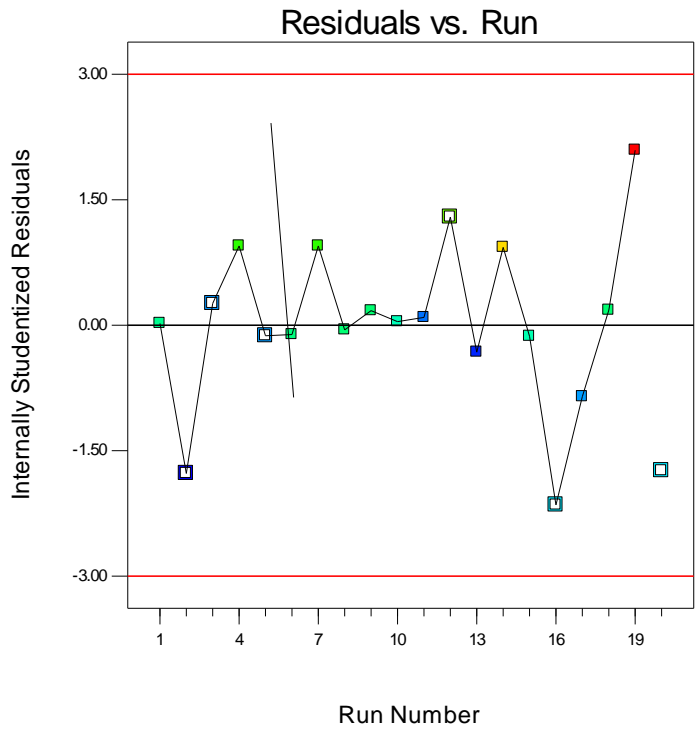
3.24727E+006
1.36034E+006



Design-Expert® Software
Oleocanthal

Color points by value of
Oleocanthal:

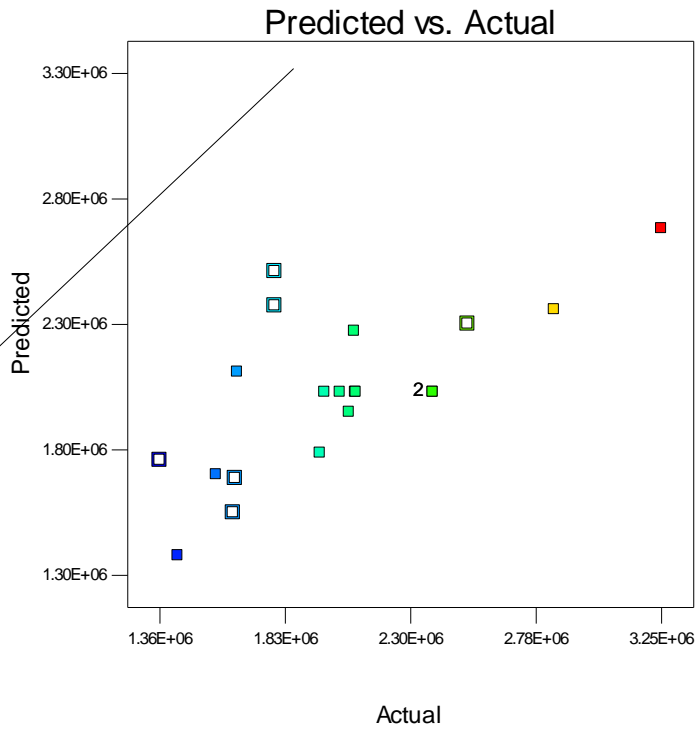
3.24727E+006
1.36034E+006



Design-Expert® Software
Oleocanthal

Color points by value of
Oleocanthal:

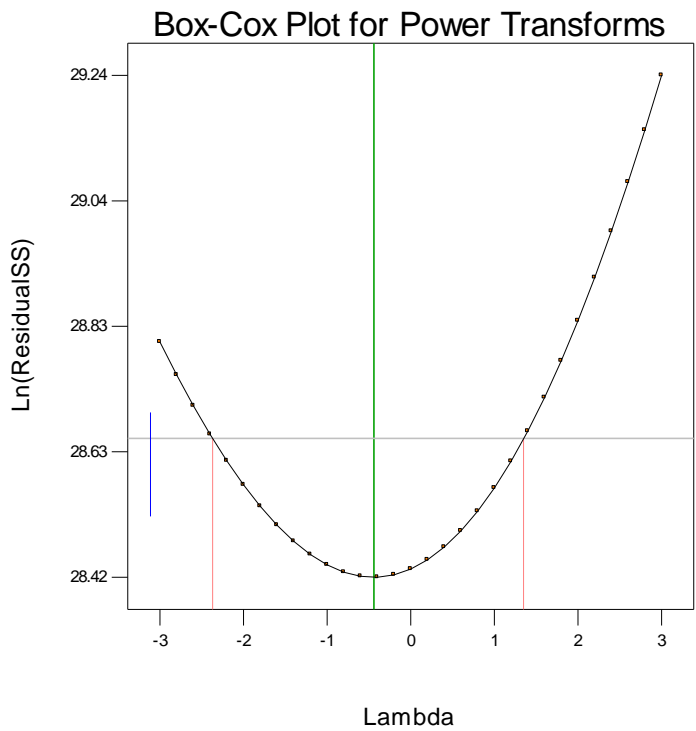
3.24727E+006
1.36034E+006



Design-Expert® Software
Oleocanthal

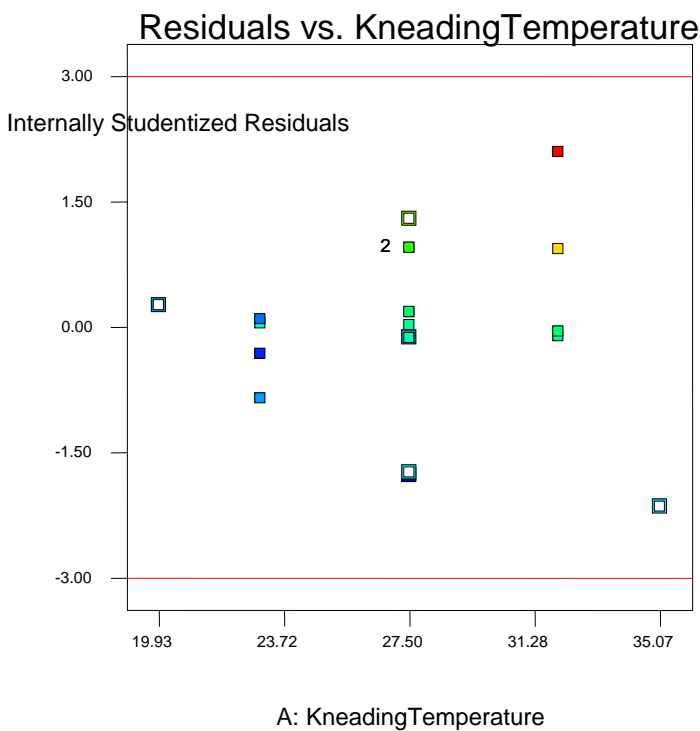
Lambda
Current = 1
Best = -0.44
Low C.I. = -2.37
High C.I. = 1.35

Recommend transform:
None
(Lambda = 1)



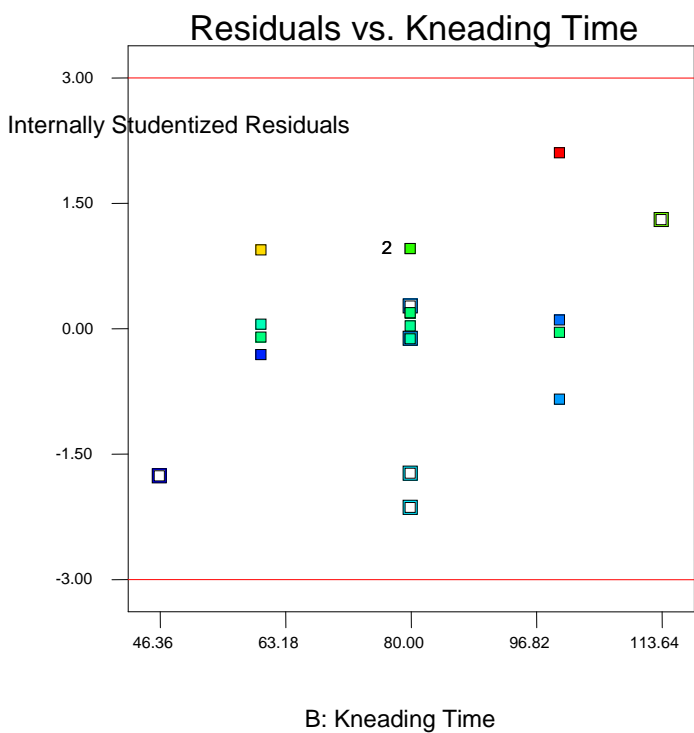
Color points by value of
Oleocanthal:

- 3.24727E+006
- 1.36034E+006



Color points by value of
Oleocanthal:

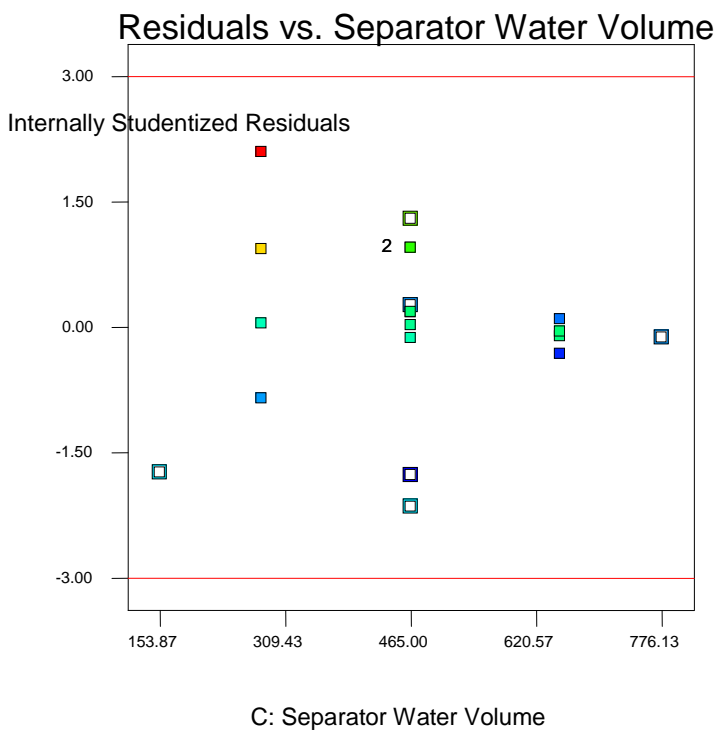
- 3.24727E+006
- 1.36034E+006



Design-Expert® Software
Oleocanthal

Color points by value of
Oleocanthal:

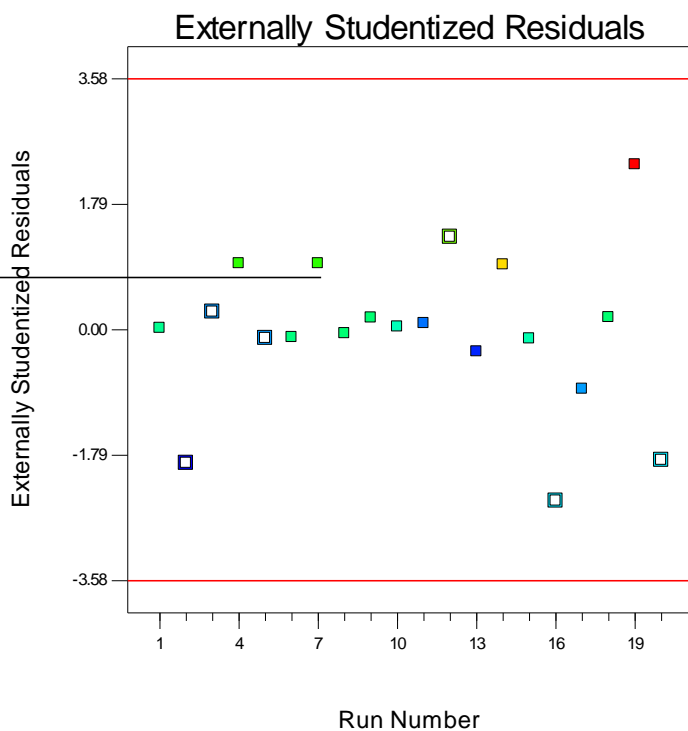
3.24727E+006
1.36034E+006



Design-Expert® Software
Oleocanthal

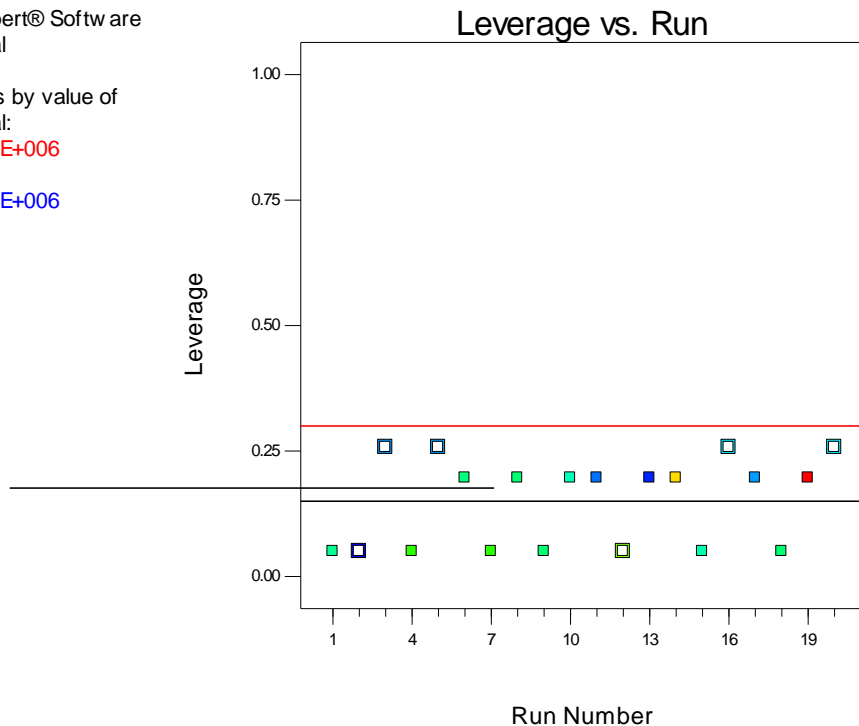
Color points by value of
Oleocanthal:

3.24727E+006
1.36034E+006



Color points by value of
Oleocanthal:

3.24727E+006
1.36034E+006



2.4. Ολικές φαινόλες

ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ

Επελέγη αρχικά το γραμμικό μοντέλο χωρίς την προσθήκη συντελεστών αλληλεπίδρασης δεύτερης τάξης. Η απόκριση «συγκέντρωση ολικών φαινολών» υφίσταται λογαριθμική προσαρμογή.

Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F
Linear vs Mean	0.572018	3	0.190673	3.562049	0.0380

	Std.		Adjusted	Predicted	
Source	Dev.	R-Squared	R-Squared	R-Squared	PRESS
Linear	0.231363	0.400438	0.28802	-0.0313	1.47319

Το μοντέλο κρίνεται μέτριο με μέτριο συντελεστές προσαρμογής και αρνητικό πρόβλεψης. Στη συνέχεια εφαρμόζεται αλγόριθμος stepwise και οι μεταβλητές που διατηρούνται φαίνονται στην ανάλυση ANOVA, η οποία παρέχει δεδομένα για την αξιοπιστία του μοντέλου.

ΑΝΑΛΥΣΗ ANOVA

Sum of	Mean	F	p-value
--------	------	---	---------

Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Model	0.46121	1	0.46121	8.582686	0.0090	significant
B-Kneading Time	0.46121	1	0.46121	8.582686	0.0090	
Residual	0.96727	18	0.053737			
Lack of Fit	0.966351	13	0.074335	404.127	< 0.0001	significant
Pure Error	0.00092	5	0.000184			
Cor Total	1.42848	19				

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μοντέλο είναι σημαντικό με μόνο 0,09% πιθανότητα να έχει συμβεί λόγω τύχης. Ο όρος B είναι σημαντικός. Η τιμή "Lack of Fit" δείχνει πως το μοντέλο δεν είναι προσαρμόσιμο.

Std. Dev.	0.231813	R-Squared	0.322868
Mean	4.785624	Adj R-Squared	0.285249
C.V. %	4.843944	Pred R-Squared	0.15584
PRESS	1.205866	Adeq Precision	8.432159

Ο συντελεστής συσχέτισης με τιμή 0,3228 δείχνει πως το μοντέλο ανταποκρίνεται μέτρια στα δεδομένα.

Η τιμή AdeqPrecision δείχνει ότι ο λόγος S/N είναι χαμηλός και συνεπώς το μοντέλο είναι κατάλληλο για τον υπολογισμό του πειραματικού χώρου.

ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Οι τιμές των μεταβλητών σε κωδικοποιημένες και σε φυσικές παραμέτρους παρέχονται από τις εξισώσεις που ακολουθούν.

$$\text{Ln(phenols)} = +4.79 + 0.18 * B$$

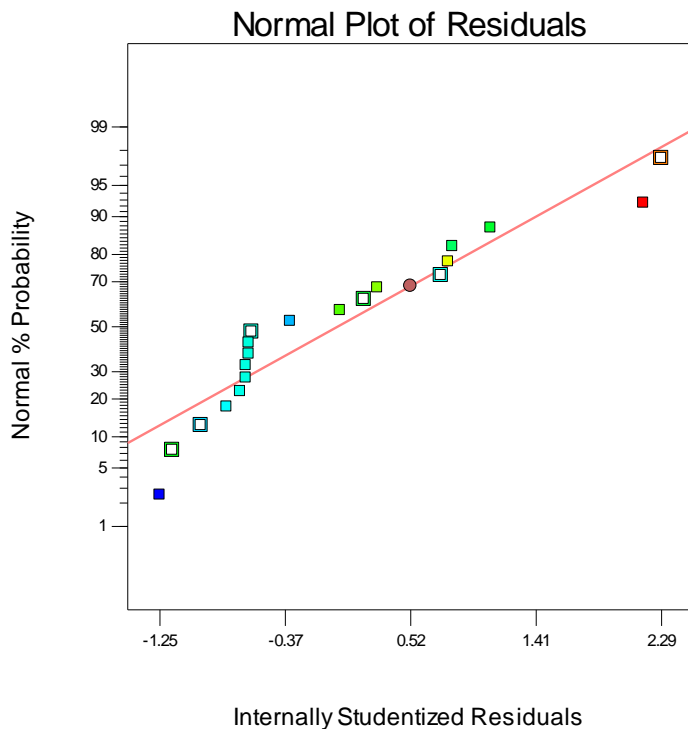
$$\text{Ln(phenols)} = +4.05055 + 9.18849E-003 * \text{Kneading Time}$$

ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ

Οι διαγνωστικές δοκιμασίες επιδεικνύουν την απουσία έκτροπων τιμών

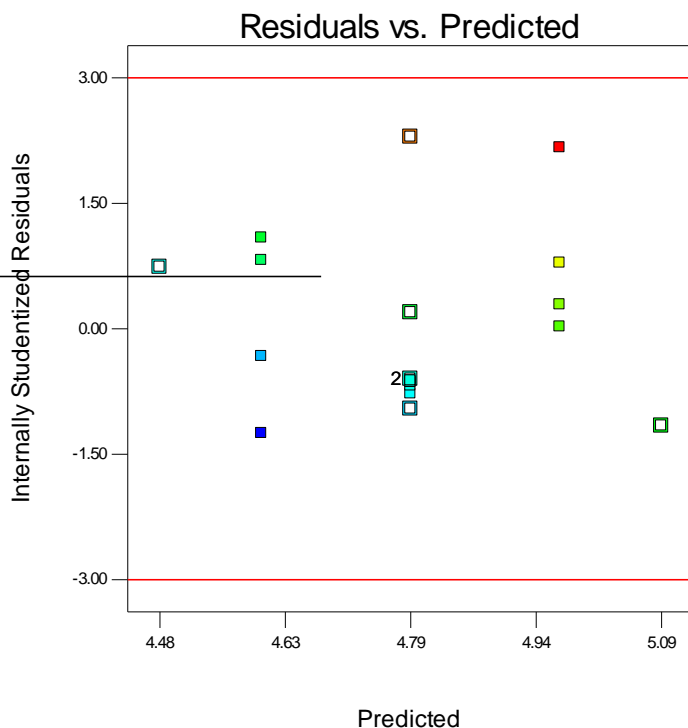
Design-Expert® Software
Ln(phenols)

Color points by value of
Ln(phenols):
5.43935
4.33026



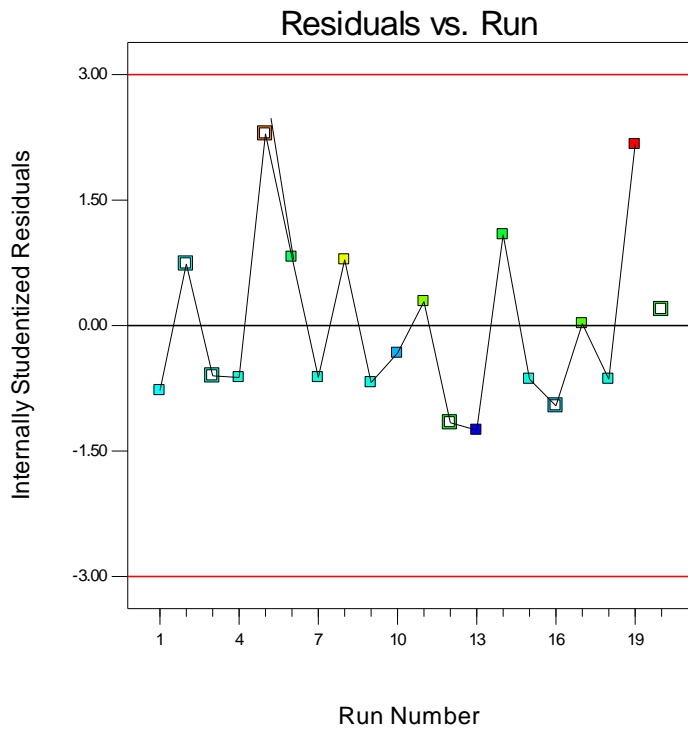
Design-Expert® Software
Ln(phenols)

Color points by value of
Ln(phenols):
5.43935
4.33026



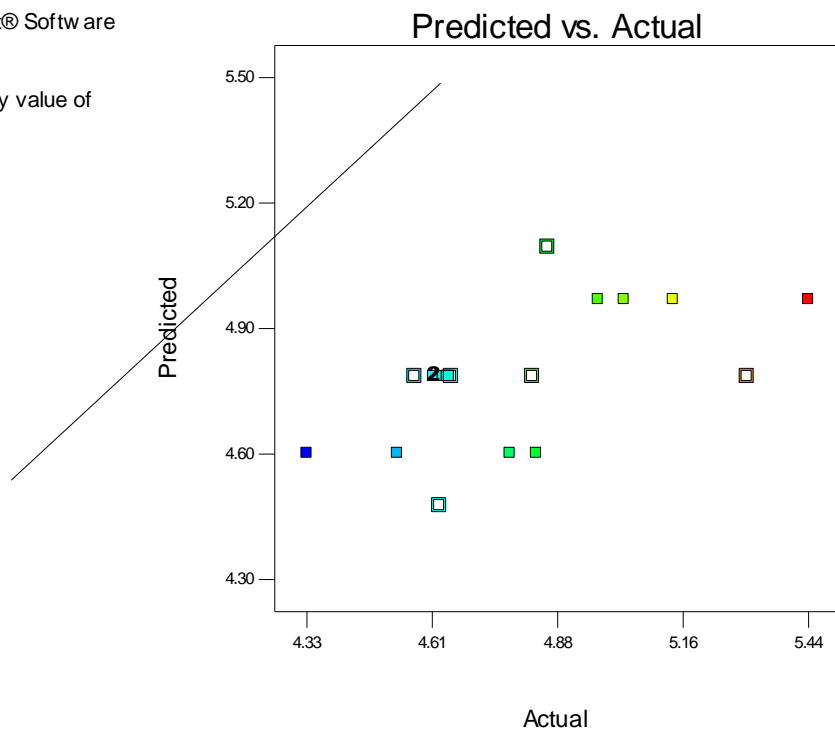
Design-Expert® Software
Ln(phenols)

Color points by value of
Ln(phenols):
5.43935
4.33026



Design-Expert® Software
Ln(phenols)

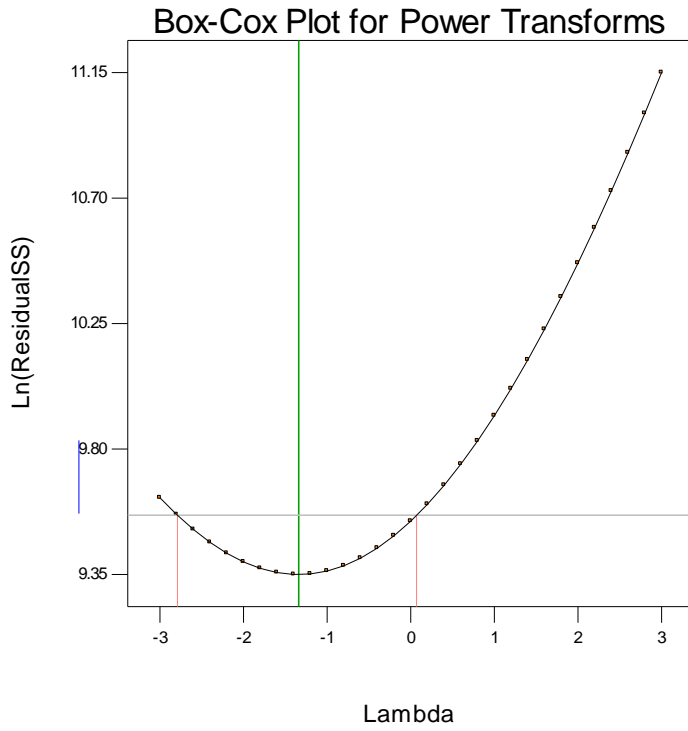
Color points by value of
Ln(phenols):
5.43935
4.33026



Design-Expert® Software
Ln(phenols)

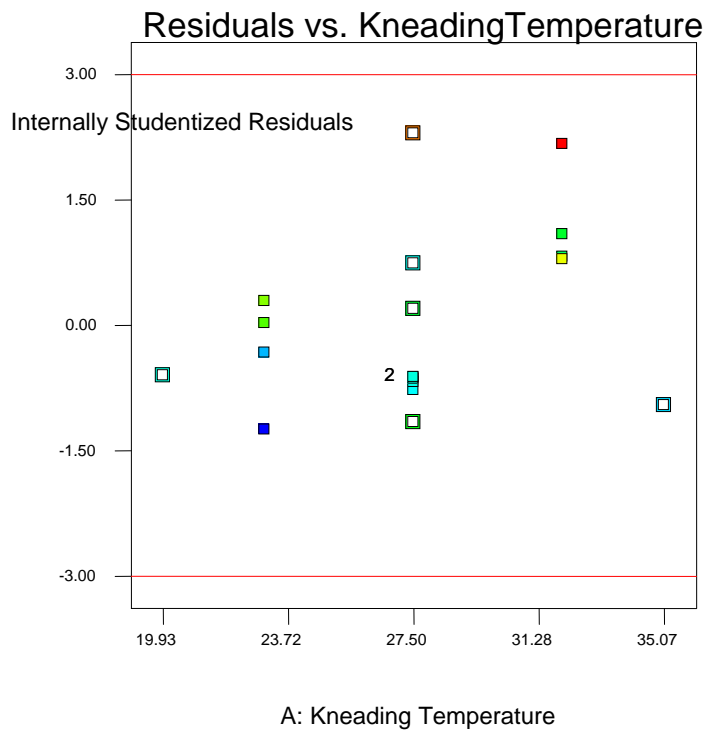
Lambda
Current = 0
Best = -1.34
Low C.I. = -2.79
High C.I. = 0.07

Recommend transform:
Power
(Lambda = -1.34)



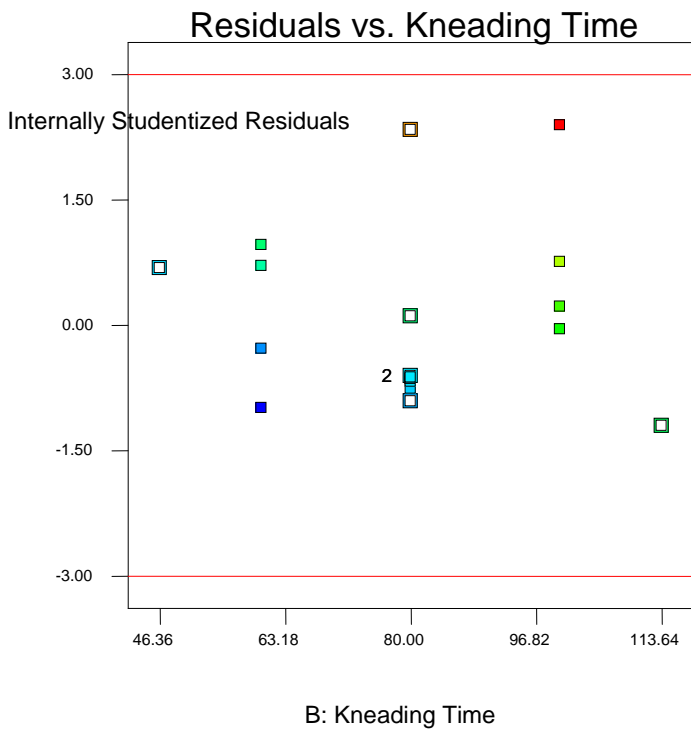
Design-Expert® Software
Ln(phenols)

Color points by value of
Ln(phenols):
5.43935
4.33026



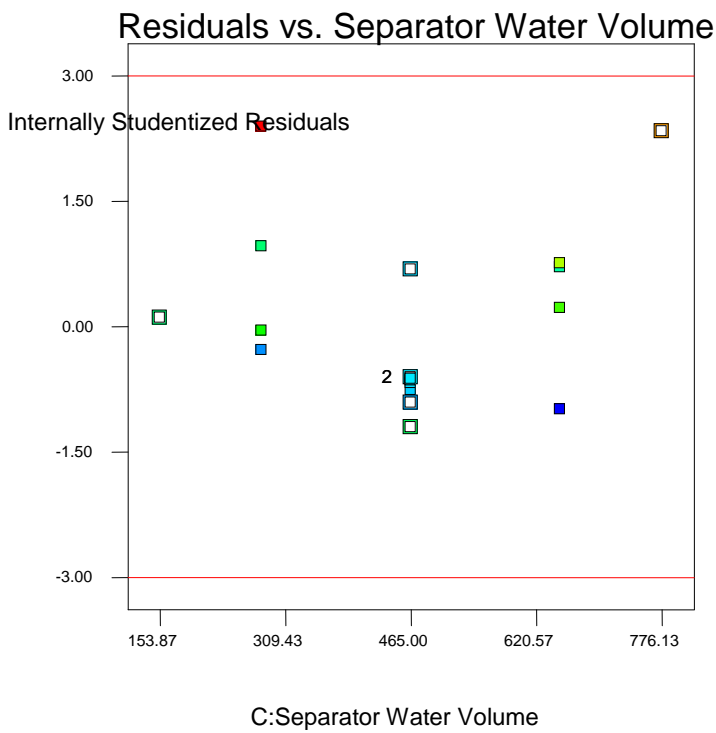
Design-Expert® Software
Sqrt(phenols)

Color points by value of
Sqrt(phenols):
15.1754
8.71574



Design-Expert® Software
Sqrt(phenols)

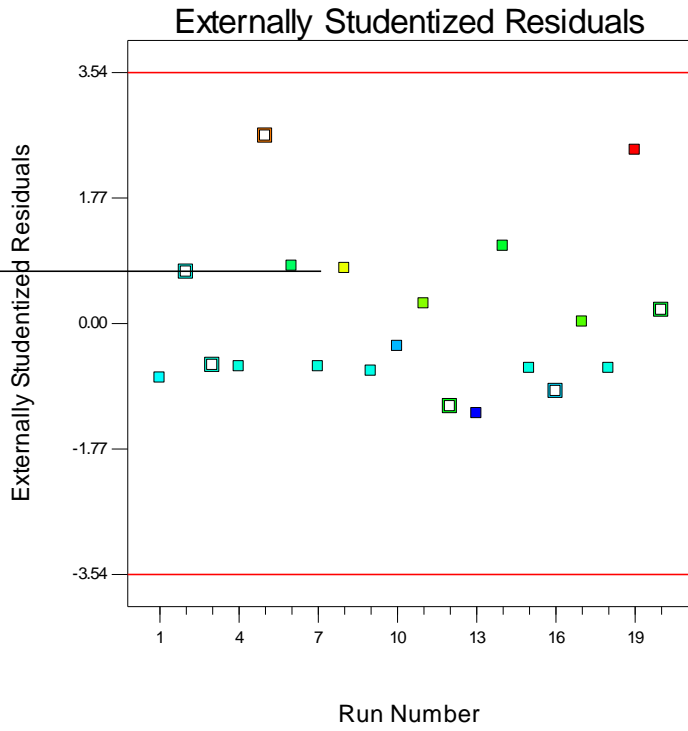
Color points by value of
Sqrt(phenols):
15.1754
8.71574



Design-Expert® Software
Ln(phenols)

Color points by value of
Ln(phenols):

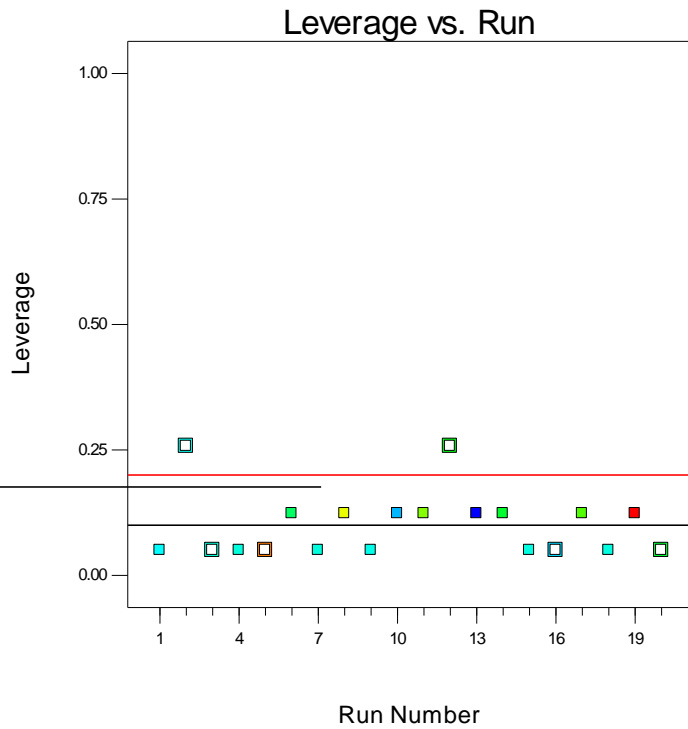
5.43935
4.33026



Design-Expert® Software
Ln(phenols)

Color points by value of
Ln(phenols):

5.43935
4.33026



2.5. Οξύτητα

ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ

Επελέγη αρχικά το τετραγωνικό μοντέλο με την προσθήκη συντελεστών αλληλεπίδρασης δεύτερης τάξης.

	Sum of		Mean	F	p-value	
Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Quadratic vs 2FI	0.087012	3	0.029004	6.206808	0.0119	Suggested

	Std.		Adjusted	Predicted		
Source	Dev.	R-Squared	R-Squared	R-Squared	PRESS	
Quadratic	0.068359	0.778092	0.578375	-0.67169	0.352025	Suggested

Το αρχικό μοντέλο κρίνεται ικανοποιητικό με ικανοποιητικό συντελεστή προσαρμογής αλλά αρνητικό συντελεστή πρόβλεψης. Στη συνέχεια εφαρμόζεται αλγόριθμος stepwise και οι μεταβλητές που διατηρούνται φαίνονται στην ανάλυση ANOVA, η οποία παρέχει δεδομένα για την αξιοπιστία του μοντέλου.

ΑΝΑΛΥΣΗ ANOVA

	Sum of		Mean	F	p-value	
Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Model	0.148351	6	0.024725	5.165186	0.0064	significant
A-Kneading Temperature	0.034769	1	0.034769	7.263486	0.0184	
B- KneadingTime	0.003904	1	0.003904	0.815554	0.3829	
C-Separator Water Volume	0.022665	1	0.022665	4.734856	0.0486	
A^2	0.028013	1	0.028013	5.852123	0.0310	
B^2	0.019748	1	0.019748	4.12551	0.0632	
C^2	0.054981	1	0.054981	11.48579	0.0048	
Residual	0.062229	13	0.004787			
Lack of Fit	0.061696	8	0.007712	72.30006	< 0.0001	significant
Pure Error	0.000533	5	0.000107			
Cor Total	0.21058	19				

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μοντέλο είναι σημαντικό με μόνο 0,64% πιθανότητα να έχει συμβεί λόγω τύχης. Οι όροι A, C, A² και C² είναι σημαντικοί. Φαίνεται πως το μοντέλο δεν είναι προσαρμόσιμο από την τιμή "Lack of Fit".

Std. Dev.	0.069187	R-Squared	0.704486
Mean	0.429	Adj R-Squared	0.568095
C.V. %	16.12756	Pred R-Squared	-0.16518
PRESS	0.245364	Adeq Precision	6.1316

Ο συντελεστής συσχέτισης με τιμή 0,7044 δείχνει καλή προσαρμογή του μοντέλου στα δεδομένα.

Η τιμή AdeqPrecision δείχνει ότι ο λόγος S/N είναι χαμηλός και συνεπώς το μοντέλο είναι κατάλληλο για τον υπολογισμό του πειραματικού χώρου.

ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Οι τιμές των μεταβλητών σε κωδικοποιημένες και σε φυσικές παραμέτρους παρέχονται από τις εξισώσεις που ακολουθούν.

$$\text{acidity} = +0.53 + 0.050 * A + 0.017 * B - 0.041 * C - 0.044 * A^2 - 0.037 * B^2 - 0.062 * C^2$$

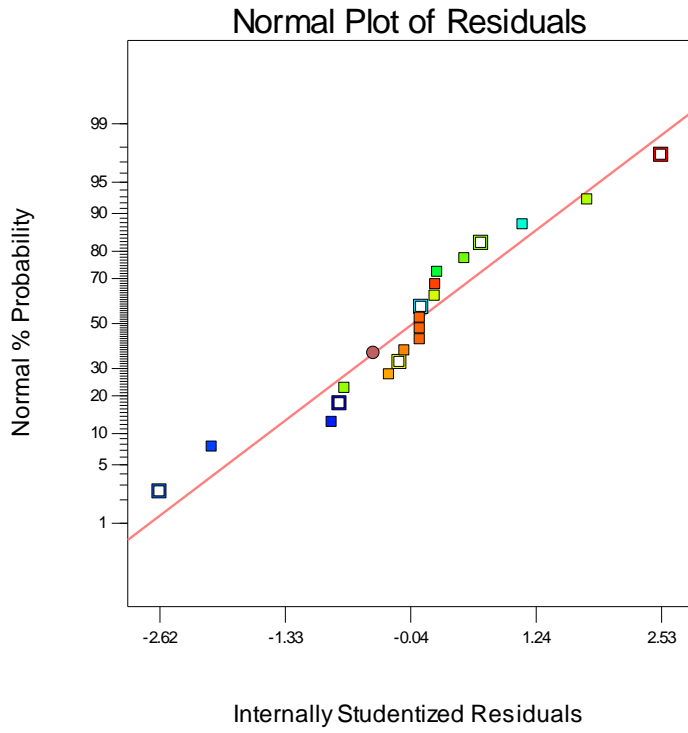
$$\text{acidity} = -2.376076 + 0.130960923 * \text{KneadingTemperature} + 0.015652588 * \text{KneadingTime} + 0.001458189 * \text{Separator Water Volume} - 0.00217724 * \text{Kneading Temperature}^2 - 9.25451E-05 * \text{Kneading Time}^2 - 1.80473E-06 * \text{Separator Water Volume}^2$$

ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ

Οι διαγνωστικές δοκιμασίες επιδεικνύουν την απουσία έκτροπων τιμών

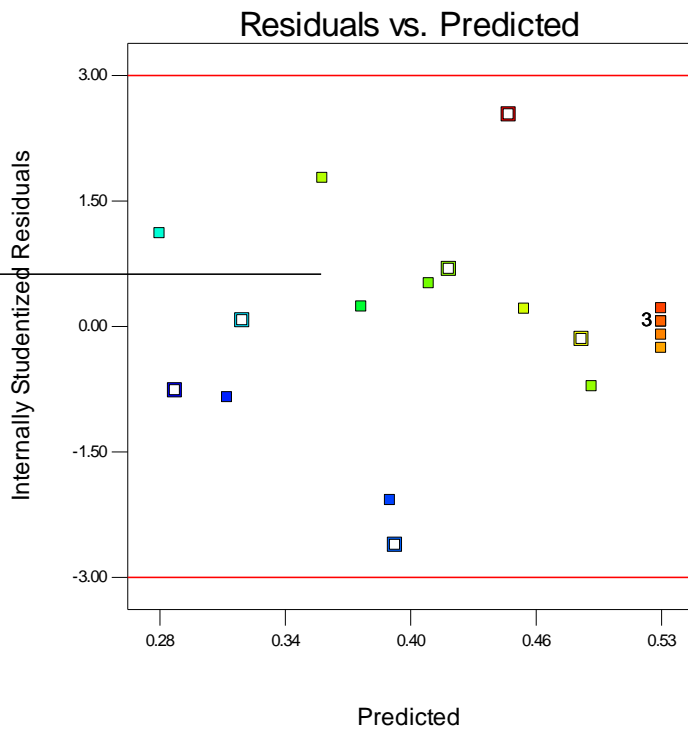
Design-Expert® Software
acidity

Color points by value of
acidity:



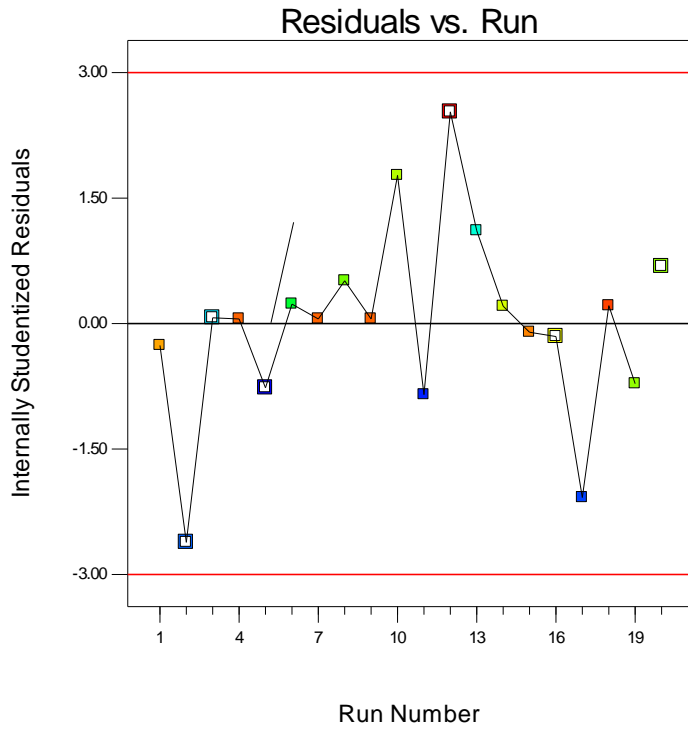
Design-Expert® Software
acidity

Color points by value of
acidity:



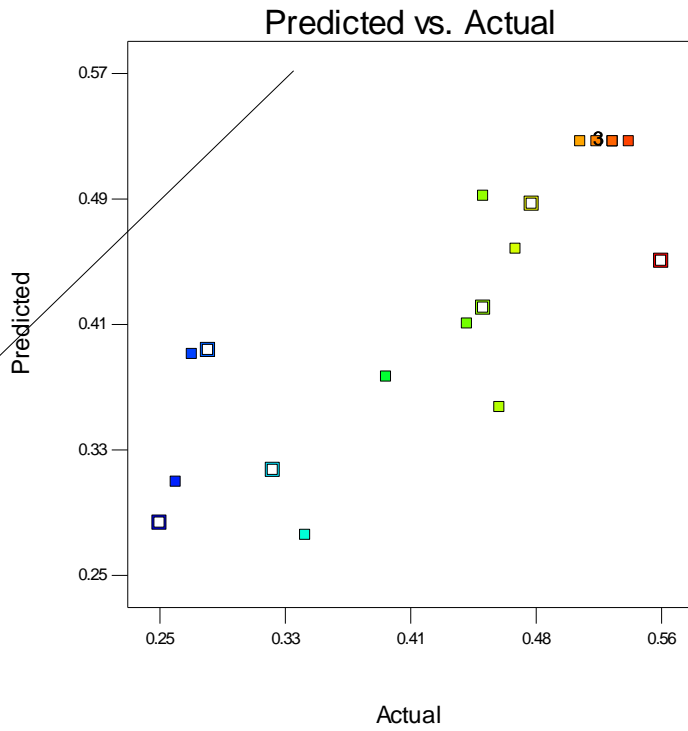
Design-Expert® Software
acidity

Color points by value of
acidity:
0.56
0.25



Design-Expert® Software
acidity

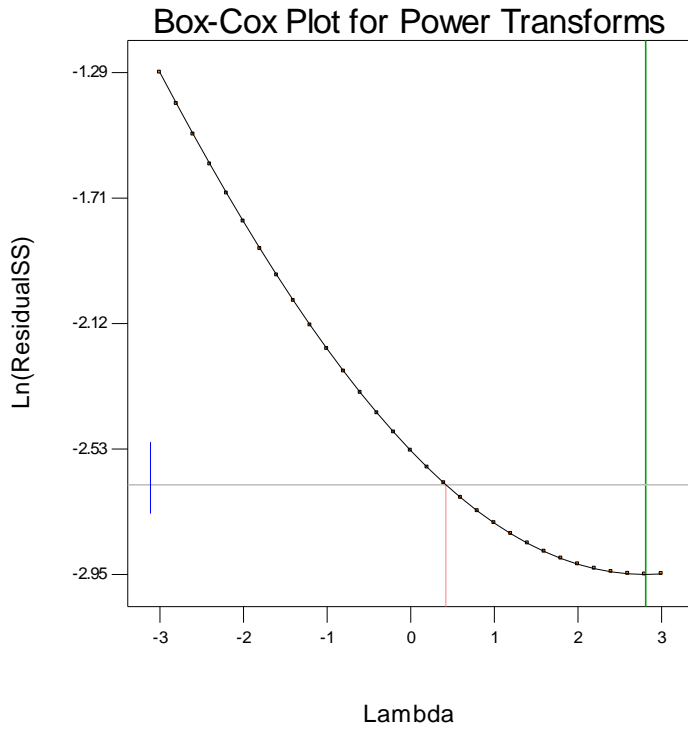
Color points by value of
acidity:
0.56
0.25



Design-Expert® Software
acidity

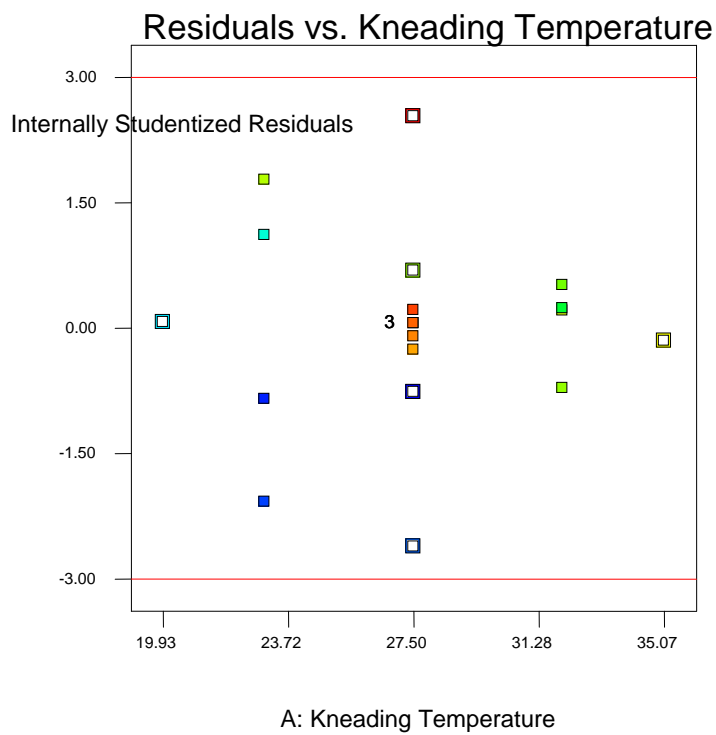
Lambda
Current = 1
Best = 2.81
Low C.I. = 0.42
High C.I. = 5.25

Recommend transform:
None
(Lambda = 1)



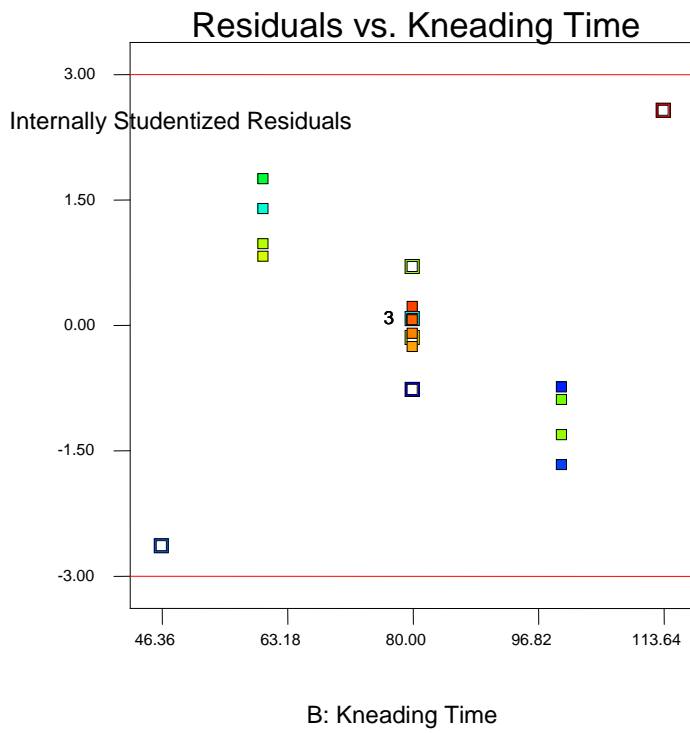
Design-Expert® Software
acidity

Color points by value of
acidity:
0.56
0.25



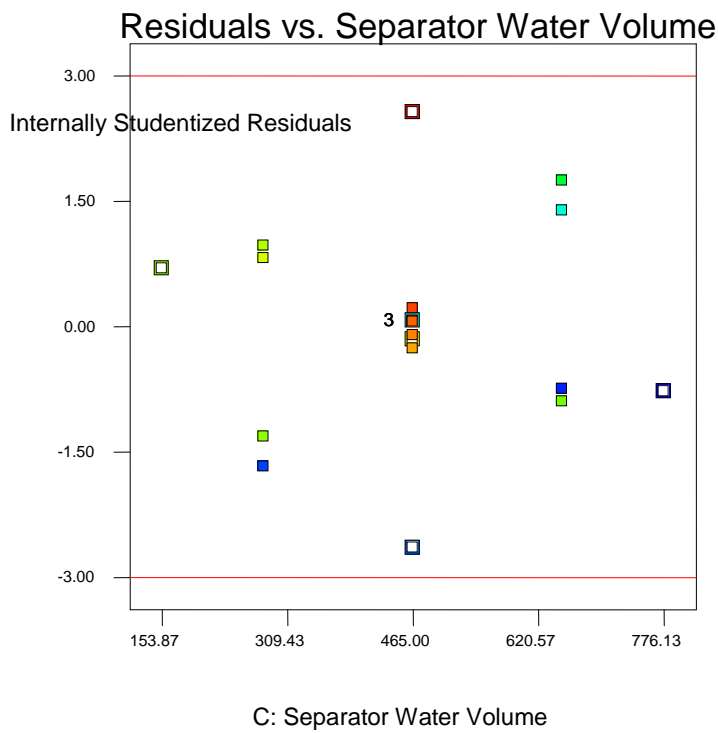
Design-Expert® Software
acidity

Color points by value of
acidity:
0.56
0.25



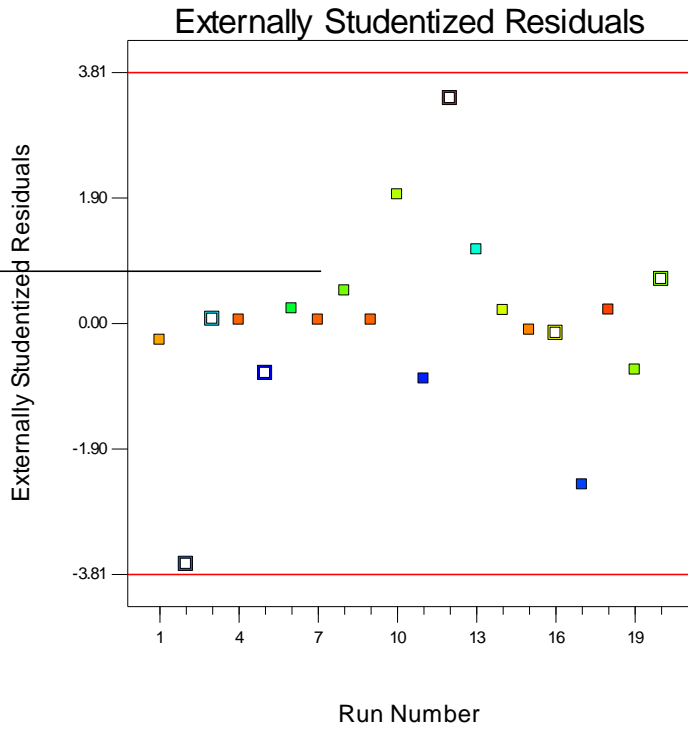
Design-Expert® Software
acidity

Color points by value of
acidity:
0.56
0.25



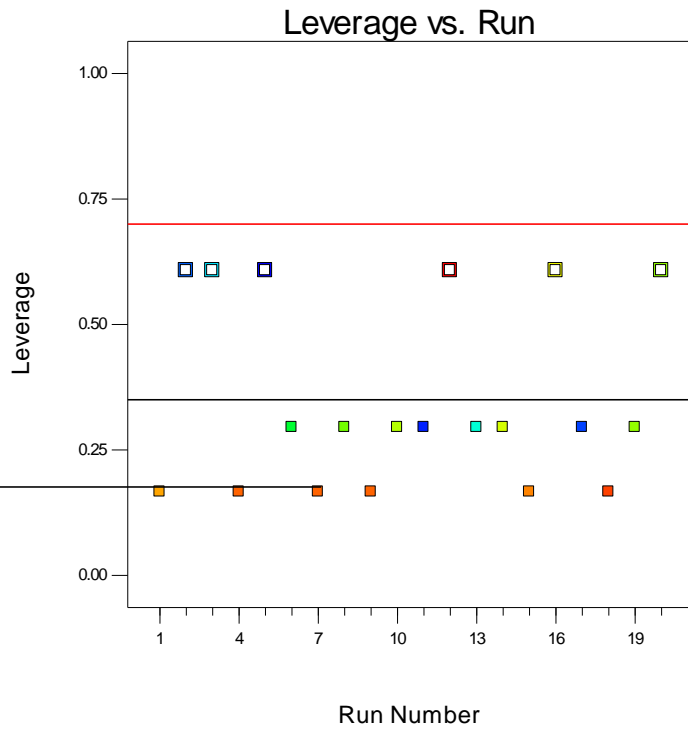
Design-Expert® Software
acidity

Color points by value of
acidity:



Design-Expert® Software
acidity

Color points by value of
acidity:



2.6. Αριθμός Υπεροξειδίων

ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ

Επελέγη αρχικά το τετραγωνικό μοντέλο με την προσθήκη συντελεστών αλληλεπίδρασης δεύτερης τάξης.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F	
Quadratic vs 2FI	16.73121	3	5.577069	6.183992	0.0120		Suggested

Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	
Quadratic	0.949661	0.834788	0.686098	-0.20626	65.84717	Suggested

Το αρχικό μοντέλο κρίνεται ικανοποιητικό με ικανοποιητικό συντελεστή προσαρμογής και αρνητικό συντελεστή πρόβλεψης. Στη συνέχεια εφαρμόζεται αλγόριθμος stepwise και οι μεταβλητές που διατηρούνται φαίνονται στην ανάλυση ANOVA, η οποία παρέχει δεδομένα για την αξιοπιστία του μοντέλου.

ΑΝΑΛΥΣΗ ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F	
Model	43.09166	4	10.77291	14.05623	< 0.0001		significant
A-KneadingTemperature	0.005248	1	0.005248	0.006848	0.9351		
C-Separator Water Volume	26.35726	1	26.35726	34.39029	< 0.0001		
A^2	6.779785	1	6.779785	8.846094	0.0095		
C^2	8.445873	1	8.445873	11.01996	0.0047		
Residual	11.49624	15	0.766416				
Lack of Fit	11.01915	10	1.101915	11.54846	0.0073		significant
Pure Error	0.477083	5	0.095417				
Cor Total	54.5879	19					

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μοντέλο είναι σημαντικό με < 0,01% πιθανότητα να έχει συμβεί λόγω τύχης. Οι όροι C, A² και C² είναι σημαντικοί. Η τιμή "Lack of Fit" δείχνει πως το μοντέλο δεν είναι προσαρμόσιμο.

Std. Dev.	0.875452	R-Squared	0.7894
Mean	13.7855	Adj R-Squared	0.733239
C.V. %	6.350526	Pred R-Squared	0.352011
PRESS	35.37233	Adeq Precision	14.74523

Ο συντελεστής συσχέτισης 0,7894 δείχνει πολύ καλή ανταπόκριση του μοντέλου στα δεδομένα

Η τιμή AdeqPrecision δείχνει ότι ο λόγος S/N είναι χαμηλός και συνεπώς το μοντέλο είναι κατάλληλο για τον υπολογισμό του πειραματικού χώρου.

ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Οι τιμές των μεταβλητών σε κωδικοποιημένες και σε φυσικές παραμέτρους παρέχονται από τις εξισώσεις που ακολουθούν.

$$AY = +13.84 + 0.020 * A - 1.39 * C + 0.68 * A^2 - 0.76 * C^2$$

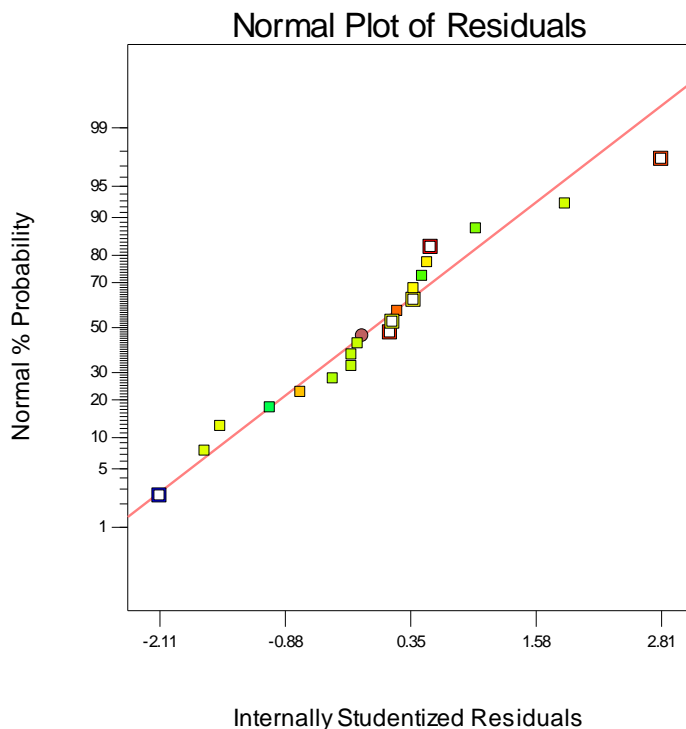
$$AY = +37.88762 - 1.84936 * \text{Kneading Temperature} + 0.013190 * \text{Separator Water Volume} + 0.033704 * \text{Kneading Temperature}^2 - 2.22575E-005 * \text{Separator Water Volume}^2$$

ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ

Οι διαγνωστικές δοκιμασίες επιδεικνύουν την απουσία έκτροπων τιμών

Design-Expert® Software
AY

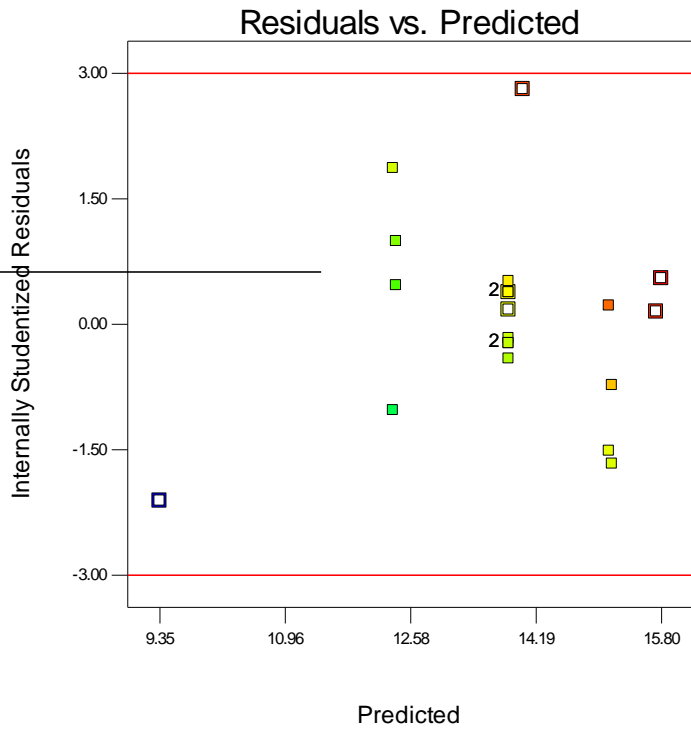
Color points by value of
AY:
16.11
8.16



Design-Expert® Software
AY

Color points by value of

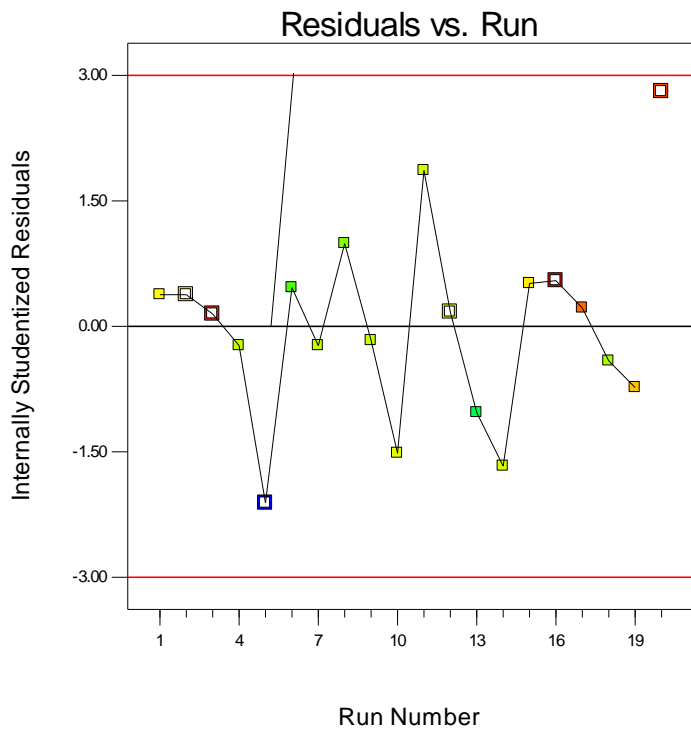
AY:
16.11
8.16



Design-Expert® Software
AY

Color points by value of

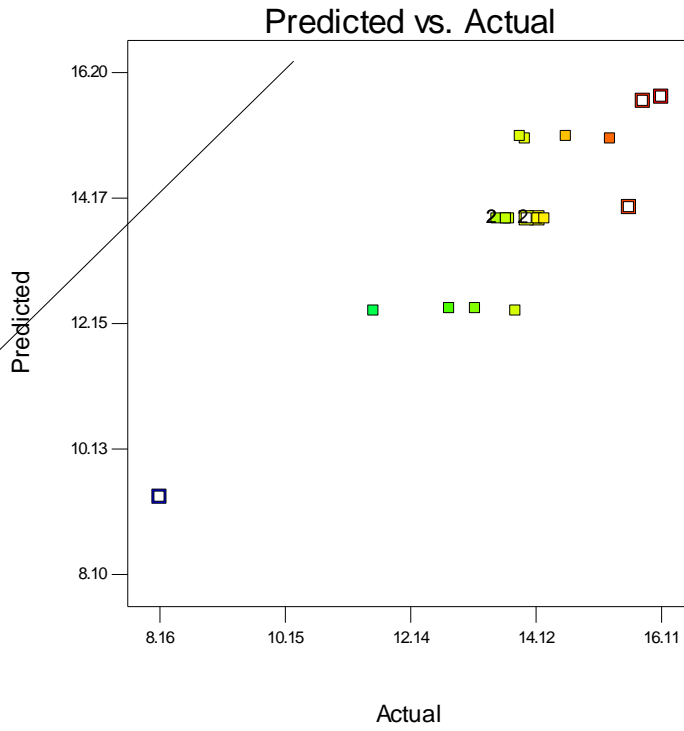
AY:
16.11
8.16



Design-Expert® Software
AY

Color points by value of

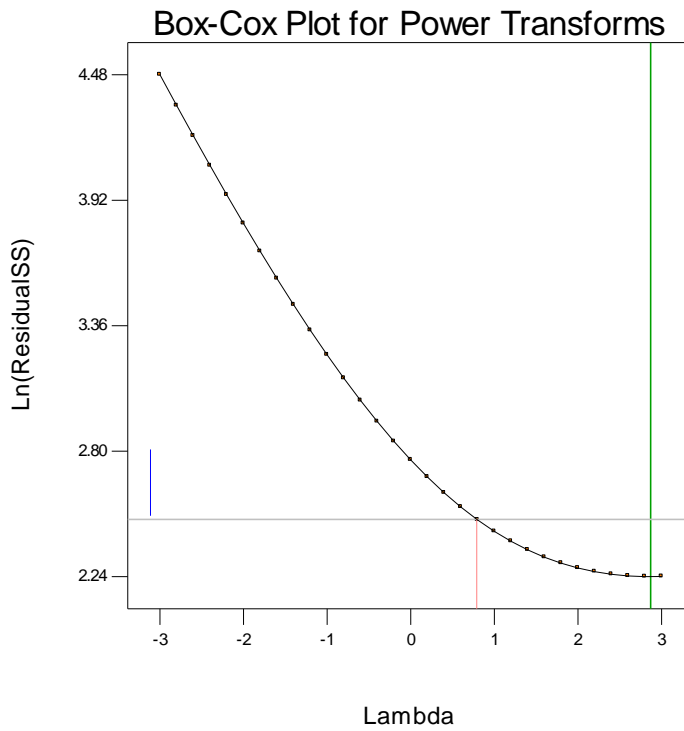
AY:
16.11
8.16



Design-Expert® Software
AY

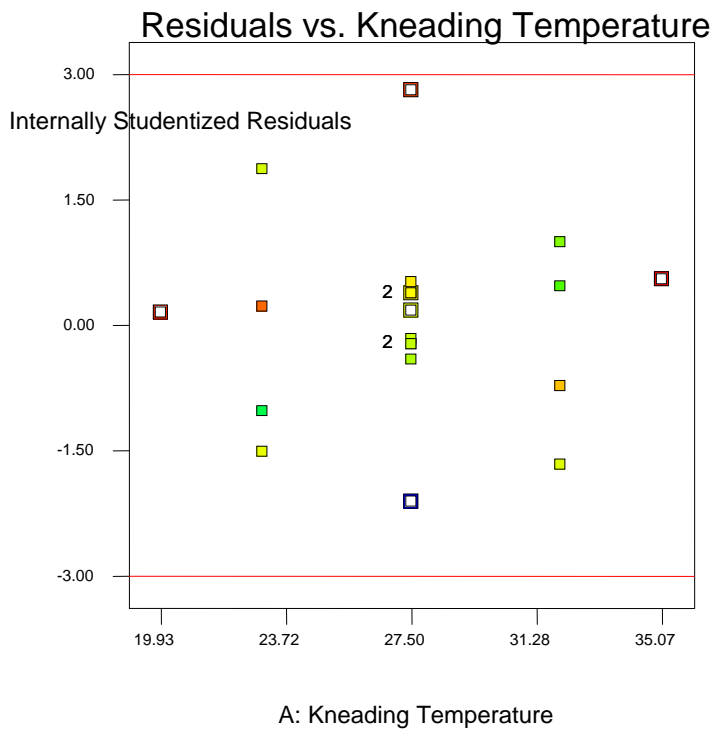
Lambda
Current = 1
Best = 2.87
Low C.I. = 0.79
High C.I. = 5.23

Recommend transform:
None
(Lambda = 1)



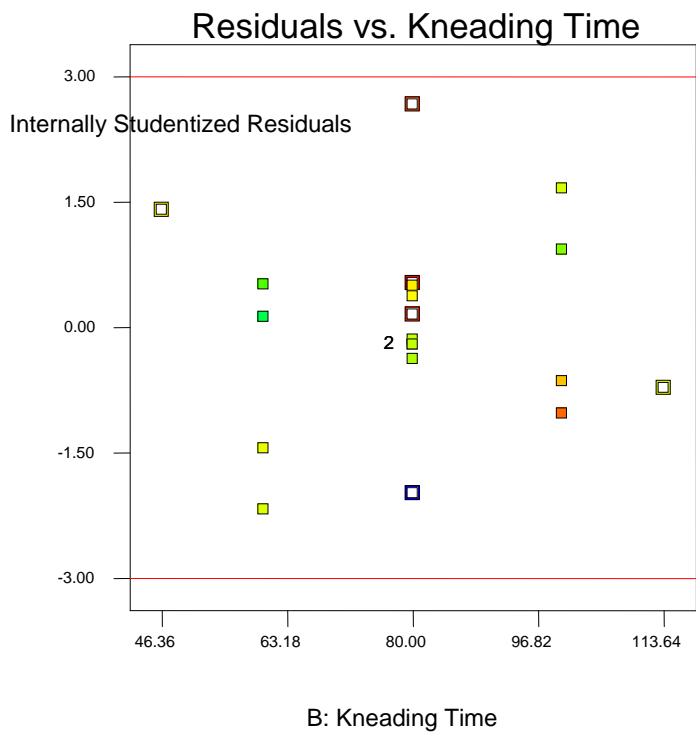
Design-Expert® Software
AY

Color points by value of
AY:
16.11
8.16



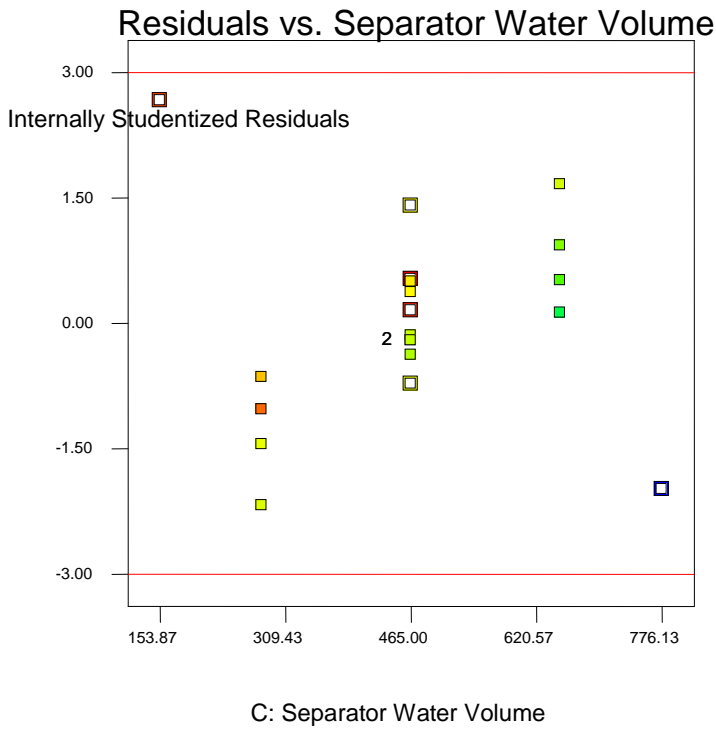
Design-Expert® Software
AY

Color points by value of
AY:
16.11
8.16



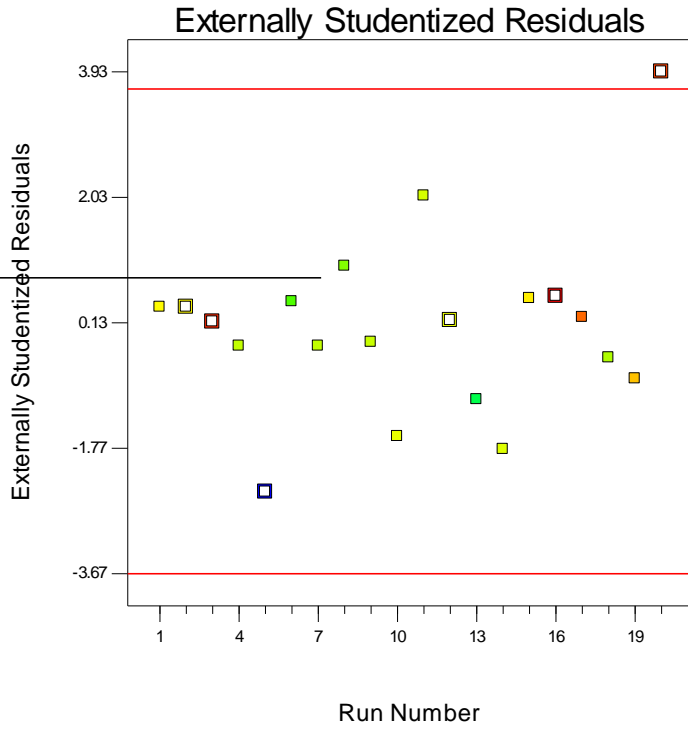
Design-Expert® Software
AY

Color points by value of
AY:
16.11
8.16



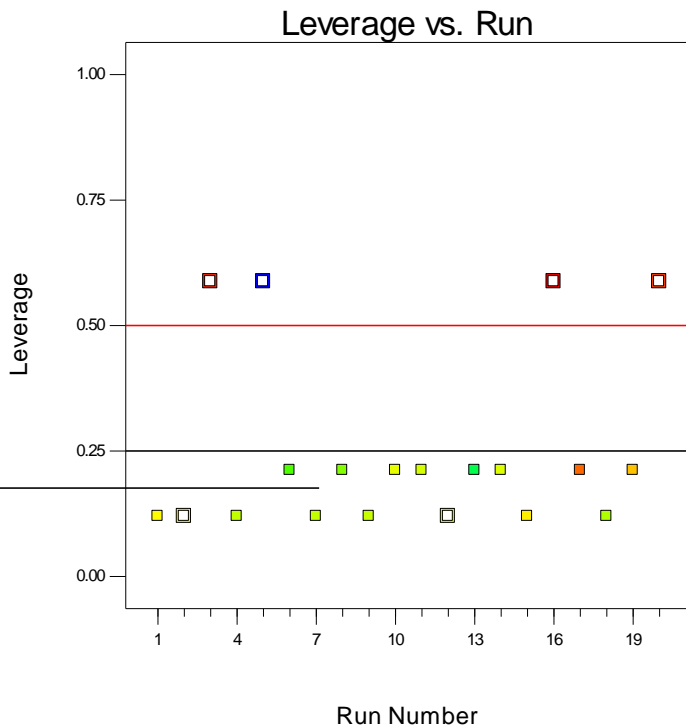
Design-Expert® Software
AY

Color points by value of
AY:
16.11
8.16



Color points by value of

AY:
16.11
8.16



2.7. K232

ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ

Επελέγη αρχικά το τετραγωνικό μοντέλο με την προσθήκη συντελεστών αλληλεπίδρασης δεύτερης τάξης.

Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F	
Mean vs Total	58.03459	1	58.03459			
Quadratic vs 2FI	0.018949	3	0.006316	4.243526	0.0526	Suggested

	Std.		Adjusted	Predicted		
Source	Dev.	R-Squared	R-Squared	R-Squared	PRESS	
Quadratic	0.038581	0.924665	0.827806	-0.18559	0.163974	Suggested

Το μοντέλο κρίνεται ικανοποιητικό με ικανοποιητικούς συντελεστές προσαρμογής αλλά αρνητικό συντελεστή πρόβλεψης. Στη συνέχεια εφαρμόζεται αλγόριθμος stepwise και οι μεταβλητές που διατηρούνται φαίνονται στην ανάλυση ANOVA, η οποία παρέχει δεδομένα για την αξιοπιστία του μοντέλου.

ΑΝΑΛΥΣΗ ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	
Model	0.124989	6	0.020832	15.64351	0.0001	significant
A-Kneading Temperature	0.008412	1	0.008412	6.316802	0.0307	
B-Kneading Time	0.030456	1	0.030456	22.87091	0.0007	
C-Separator Water Volume	0.018882	1	0.018882	14.17928	0.0037	
AB	0.013606	1	0.013606	10.21743	0.0095	
B ²	0.010445	1	0.010445	7.843978	0.0188	
C ²	0.006064	1	0.006064	4.553629	0.0586	
Residual	0.013316	10	0.001332			
Lack of Fit	0.012196	6	0.002033	7.259784	0.0378	significant
Pure Error	0.00112	4	0.00028			
Cor Total	0.138306	16				

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μοντέλο είναι σημαντικό με μόνο 0,01% πιθανότητα να έχει συμβεί λόγω τύχης. Οι όροι A, B,C, AB, B² και C² είναι σημαντικοί. Η τιμή "LackofFit" δείχνει ότι το μοντέλο δεν είναι προσαρμόσιμο.

Std. Dev.	0.036492	R-Squared	0.903717
Mean	1.847647	Adj R-Squared	0.845948
C.V. %	1.975036	Pred R-Squared	0.649753
PRESS	0.048441	Adeq Precision	14.79762

Ο συντελεστής συχέτισης με τιμή 0.9037 δείχνει άριστη ανταπόκριση του μοντέλου στα δεδομένα.

Η τιμή AdeqPrecision δείχνει ότι ο λόγος S/N είναι χαμηλός και συνεπώς το μοντέλο είναι κατάλληλο για τον υπολογισμό του πειραματικού χώρου.

ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Οι τιμές των μεταβλητών σε κωδικοποιημένες και σε φυσικές παραμέτρους παρέχονται από τις εξισώσεις που ακολουθούν.

$$K232 = +1.85 - 0.027 * A + 0.051 * B - 0.053 * C - 0.046 * A * B + 0.028 * B^2 - 0.029 * C^2$$

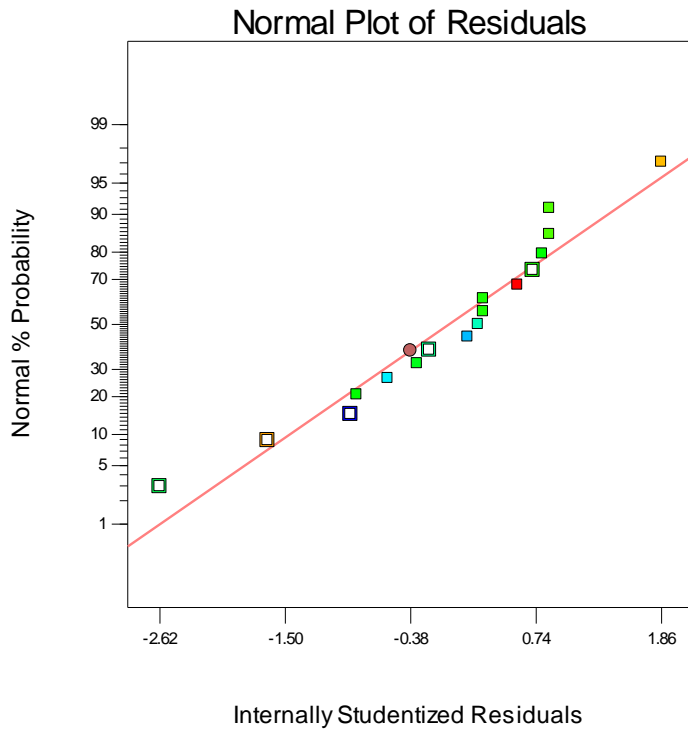
$$K232 = +1.07398 + 0.035190 * \text{Kneading Temperature} + 5.52183E-003 * \text{Kneading Time} + 5.09772E-004 * \text{Separator Water Volume} - 5.13836E-004 * \text{Kneading Temperature} * \text{Kneading Time} + 6.96352E-005 * \text{Kneading Time}^2 - 8.55064E-007 * \text{Separator Water Volume}^2$$

ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ

Οι διαγνωστικές δοκιμασίες επιδεικνύουν την απουσία έκτροπων τιμών

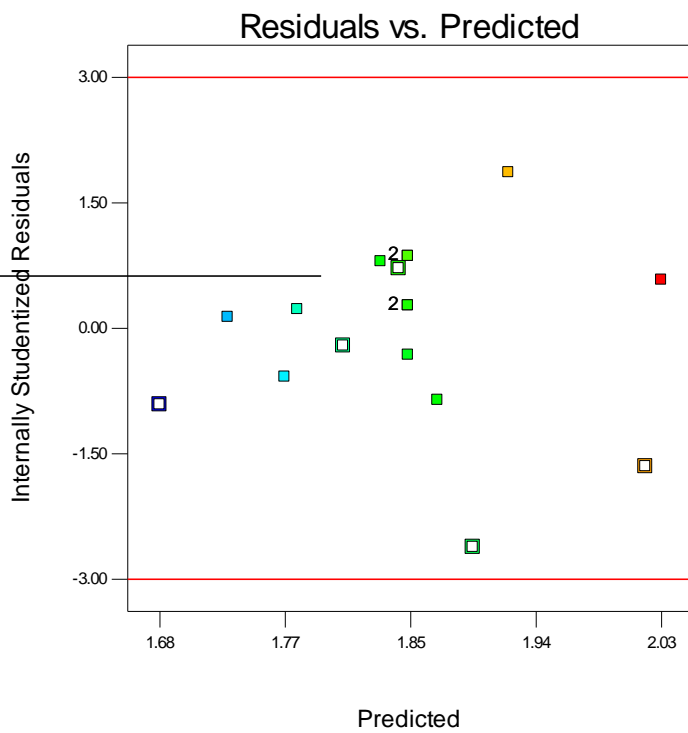
Design-Expert® Software
K232

Color points by value of
K232:
2.04
1.66



Design-Expert® Software
K232

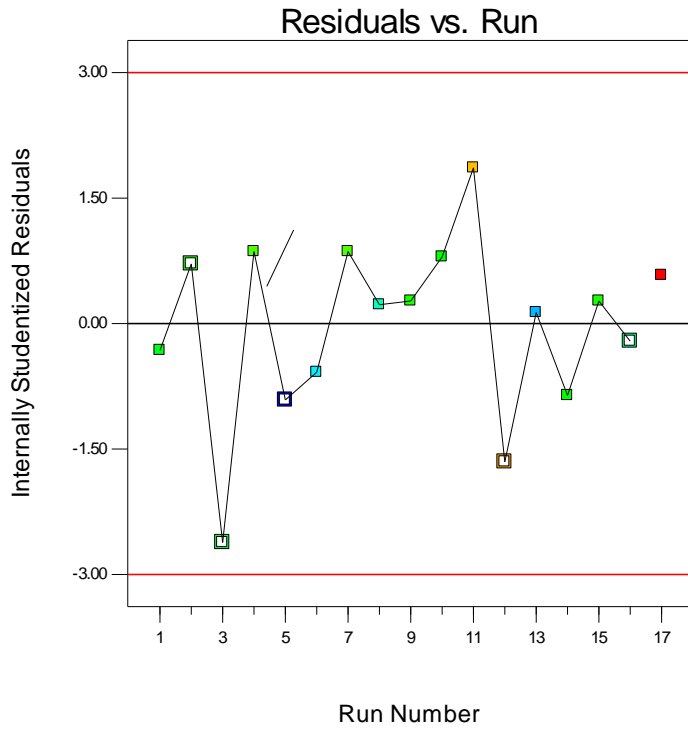
Color points by value of
K232:
2.04
1.66



Design-Expert® Software
K232

Color points by value of

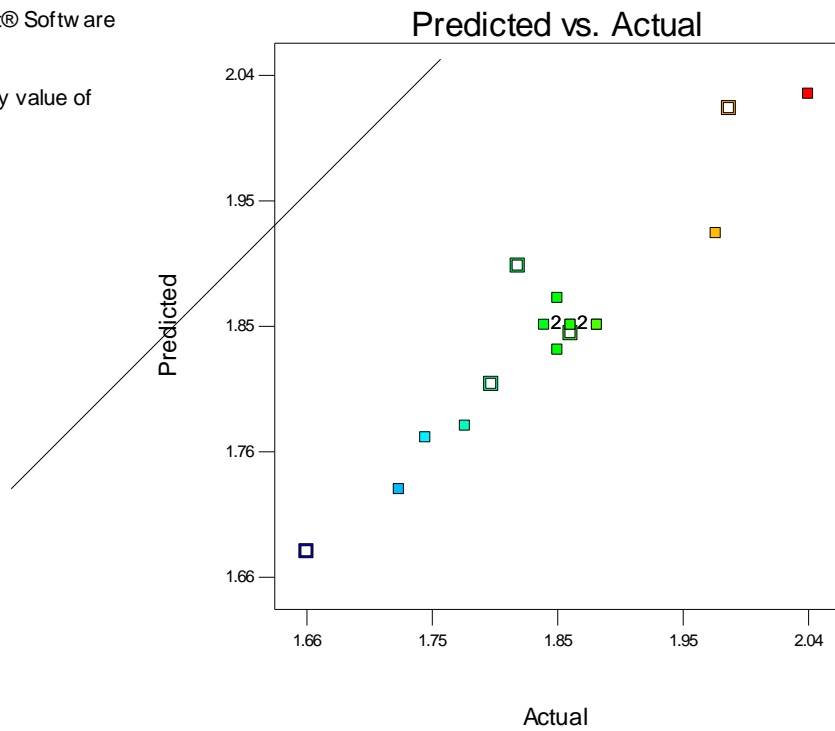
K232:
2.04
1.66



Design-Expert® Software
K232

Color points by value of

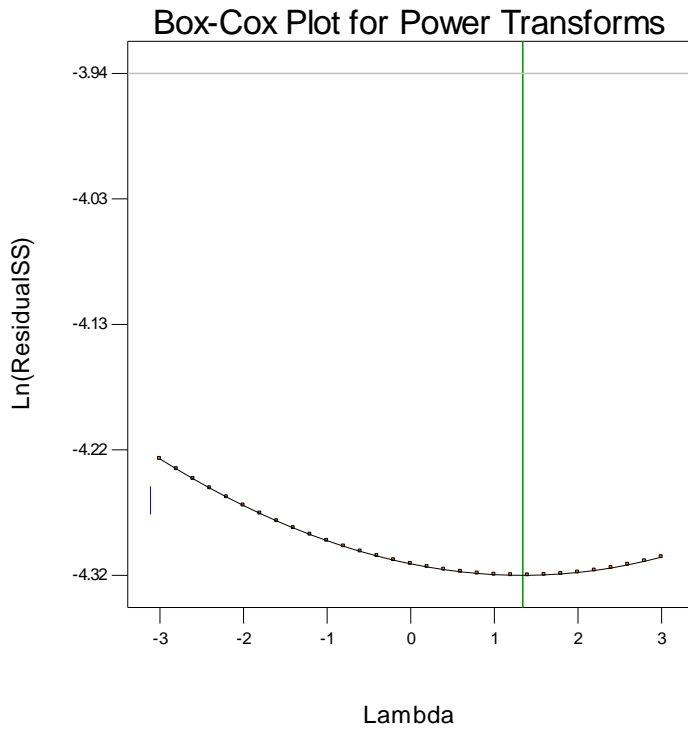
K232:
2.04
1.66



Design-Expert® Software
K232

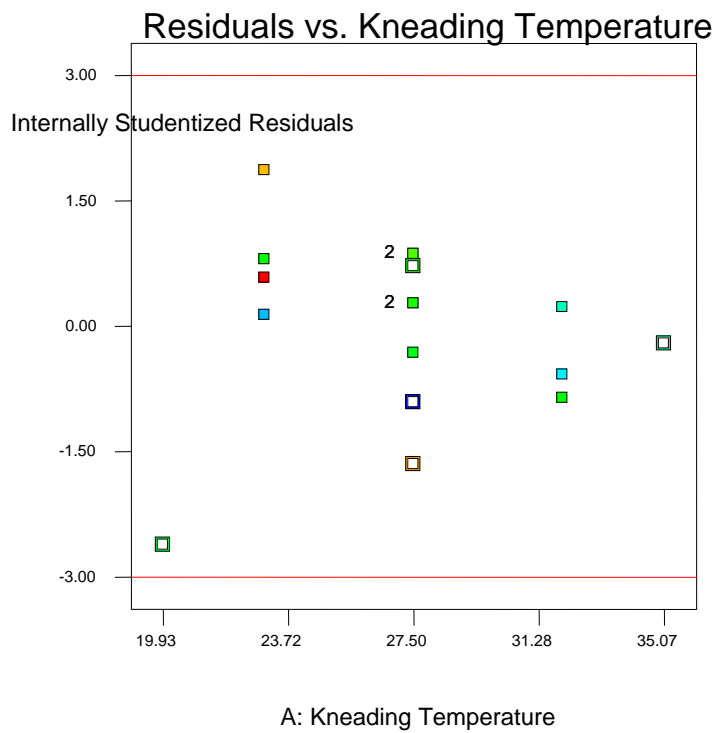
Lambda
Current = 1
Best = 1.34
Low C.I. = -7.44
High C.I. = 10.11

Recommend transform:
None
(Lambda = 1)

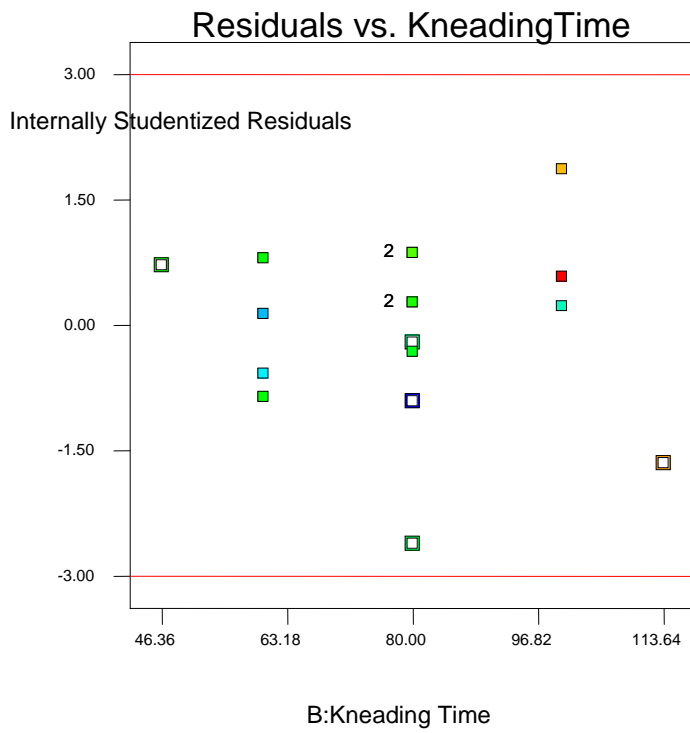


Design-Expert® Software
K232

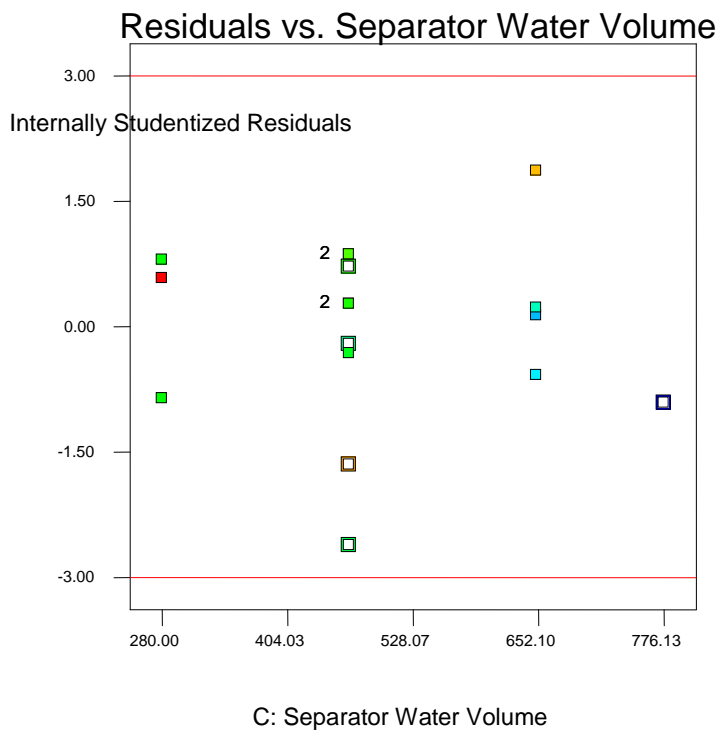
Color points by value of
K232:
2.04
1.66



Color points by value of
K232:
2.04
1.66

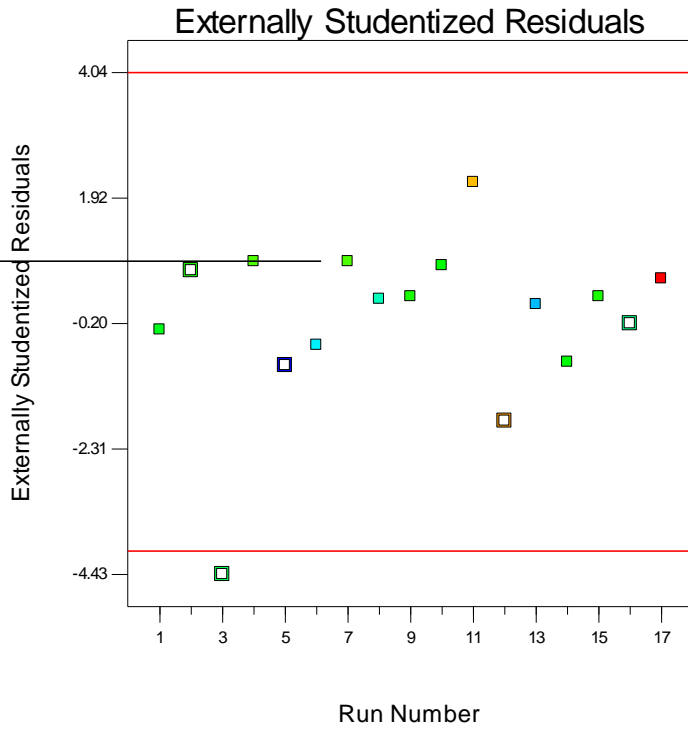


Color points by value of
K232:
2.04
1.66



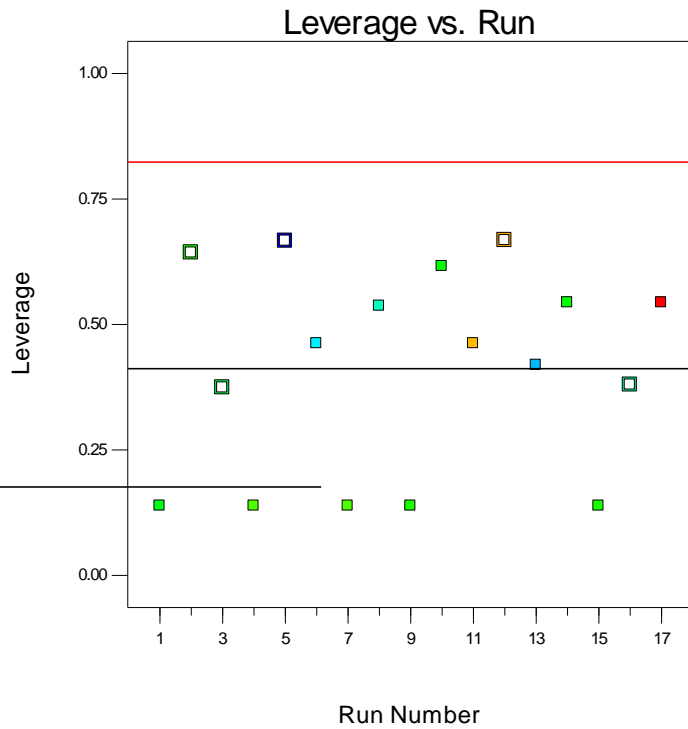
Design-Expert® Software
K232

Color points by value of
K232:



Design-Expert® Software
K232

Color points by value of
K232:



2.8. K270

ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ

Το μοντέλο σύμφωνα με την αρχική ανάλυση φαίνεται πως δεν είναι σημαντικό για καμία από τις εξεταζόμενες μεταβλητές ή με άλλα λόγια δεν εξαρτάται από αυτές. Προτείνεται μοντέλο αλληλεπιδράσεων δεύτερης τάξης που θα εξετασθεί στη συνέχεια.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F	
Mean vs Total	0.259412	1	0.259412				Suggested
Linear vs Mean	0.000571	3	0.00019	2.107877	0.1486		
2FI vs Linear	0.000427	3	0.000142	1.909589	0.1920		Suggested
Quadratic vs 2FI	0.00015	3	4.99E-05	0.585297	0.6435		
Cubic vs Quadratic	0.000522	3	0.000174	9.298297	0.0282		Aliased

Στη συνέχεια εφαρμόζεται αλγόριθμος stepwise και οι μεταβλητές εξετάζονται με ανάλυση ANOVA, προκειμένου να εξετασθεί ή αξιολογηθεί η αξιοπιστία του μοντέλου.

ΑΝΑΛΥΣΗ ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F	
Model	0.000998	6	0.000166	2.22996	0.1256		not significant
A-Kneading Temperature	0.000234	1	0.000234	3.131696	0.1072		
B-Kneading Time	3.81E-06	1	3.81E-06	0.05101	0.8259		
C-Separator Water Volume	0.000169	1	0.000169	2.270037	0.1628		
AB	0.000283	1	0.000283	3.798493	0.0799		
AC	0.000145	1	0.000145	1.948397	0.1930		
BC	5.18E-06	1	5.18E-06	0.069442	0.7975		
Residual	0.000746	10	7.46E-05				
Lack of Fit	0.000671	6	0.000112	5.982576	0.0526		not significant
Pure Error	7.48E-05	4	1.87E-05				

Cor Total 0.001744 16

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μοντέλο δεν είναι στατιστικά σημαντικό και δεν θα εξετασθεί στη συνέχεια.

2.9. Φρουτώδες

ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ

Επελέγη αρχικά το κυβικό μοντέλο με την προσθήκη συντελεστών αλληλεπίδρασης δεύτερης τάξης.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Quadratic vs 2FI	8.61469	3	2.871563	2.693966	0.1026	Suggested

Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	
Quadratic	1.032436	1	0.50235	0.060016	38.25396	Suggested

Το μοντέλο παρουσιάζει ικανοποιητικό συντελεστή προσαρμογής αλλά χαμηλο συντελεστή πρόβλεψης. Στη συνέχεια εφαρμόζεται αλγόριθμος stepwise και οι μεταβλητές που διατηρούνται φαίνονται στην ανάλυση ANOVA, η οποία παρέχει δεδομένα για την αξιοπιστία του μοντέλου.

ΑΝΑΛΥΣΗ ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	28.91789	6	4.819648	5.31948	0.0057	significant
A-KneadingTemperature	1.63946	1	1.63946	1.809484	0.2016	
B-KneadingTime	2.76737	1	2.76737	3.054366	0.1041	
C-Separator Water Volume	4.567177	1	4.567177	5.040827	0.0428	
AB	3.850313	1	3.850313	4.249618	0.0598	
BC	8.507813	1	8.507813	9.390134	0.0090	
C^2	7.585757	1	7.585757	8.372454	0.0126	

Residual	11.77849	13	0.906037			
Lack of Fit	4.850153	8	0.606269	0.437529	0.8570	not significant
Pure Error	6.928333	5	1.385667			
Cor Total	40.69638	19				

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μοντέλο είναι στατιστικά σημαντικό με μόνο 0,57% πιθανότητα να έχει παρατηρηθεί λόγω τύχης. Οι όροι C, C² και AB είναι σημαντικοί. Το μοντέλο κρίνεται προσαρμόσιμο όπως υποδικνύει η τιμή "LackofFit" .

Std. Dev.	0.95186	R-Squared	0.710577
Mean	2.8425	Adj R-Squared	0.576996
C.V. %	33.48672	Pred R-Squared	0.393724
PRESS	24.67325	Adeq Precision	7.725246

Ο συντελεστής συσχέτισης με τιμή 0,71057 δείχνει καλή ανταπόκριση του μοντέλου στα δεδομένα.

Η τιμή AdeqPrecision δείχνει ότι ο λόγος S/N είναι χαμηλός και συνεπώς το μοντέλο είναι κατάλληλο για τον υπολογισμό του πειραματικού χώρου.

ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Οι τιμές των μεταβλητών σε κωδικοποιημένες και σε φυσικές παραμέτρους παρέχονται από τις εξισώσεις που ακολουθούν.

$$\text{Fruity} = +2.35 + 0.35 * A - 0.45 * B + 0.58 * C + 0.69 * A * B - 1.03 * B * C + 0.72 * C^2$$

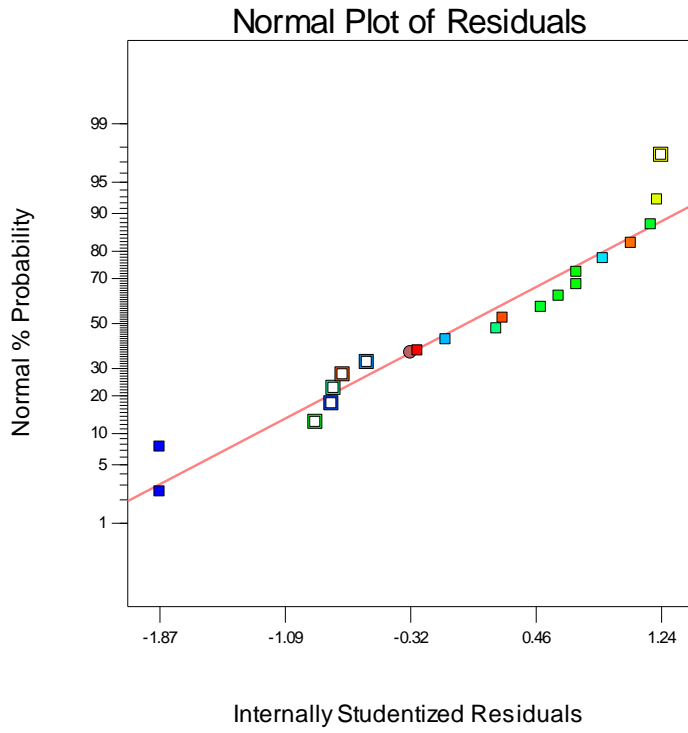
$$\text{Fruity} = +11.71367 - 0.53967 * \text{Kneading Temperature} - 0.10488 * \text{Time malakitiras} + 5.88625E-003 * \text{Volume water diaxwristiras} + 7.70833E-003 * \text{Kneading Temperature} * \text{Kneading Time} - 2.78716E-004 * \text{Kneading Time} * \text{Separator Water Volume} + 2.10075E-005 * \text{Separator Water Volume}^2$$

ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ

Οι διαγνωστικές δοκιμασίες επιδεικνύουν την απουσία έκτροπων τιμών

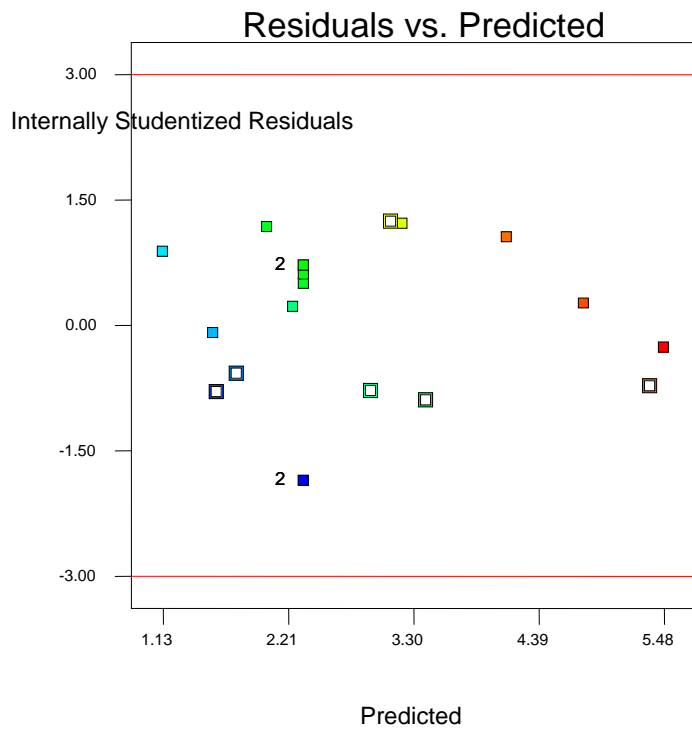
Design-Expert® Software
Frouw des

Color points by value of
Frouw des:

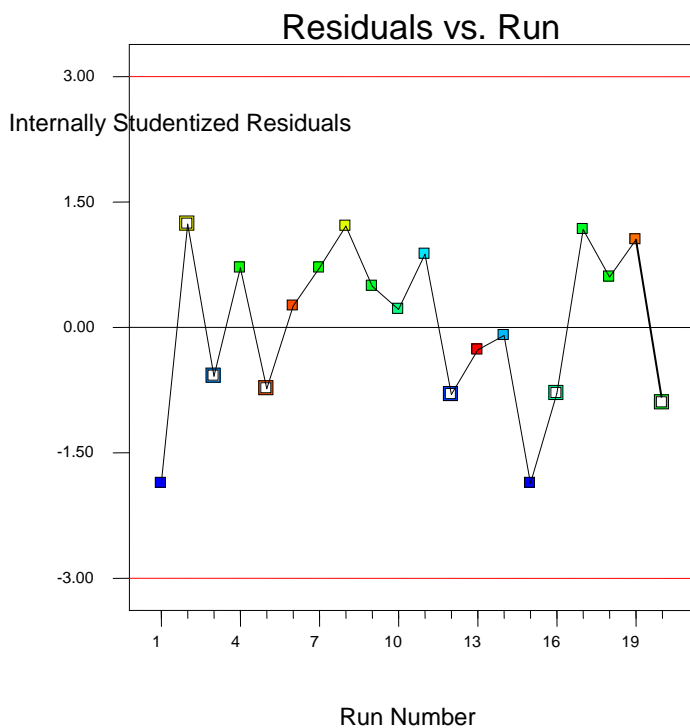


Design-Expert® Software
Fruity

Color points by value of
Fruity:



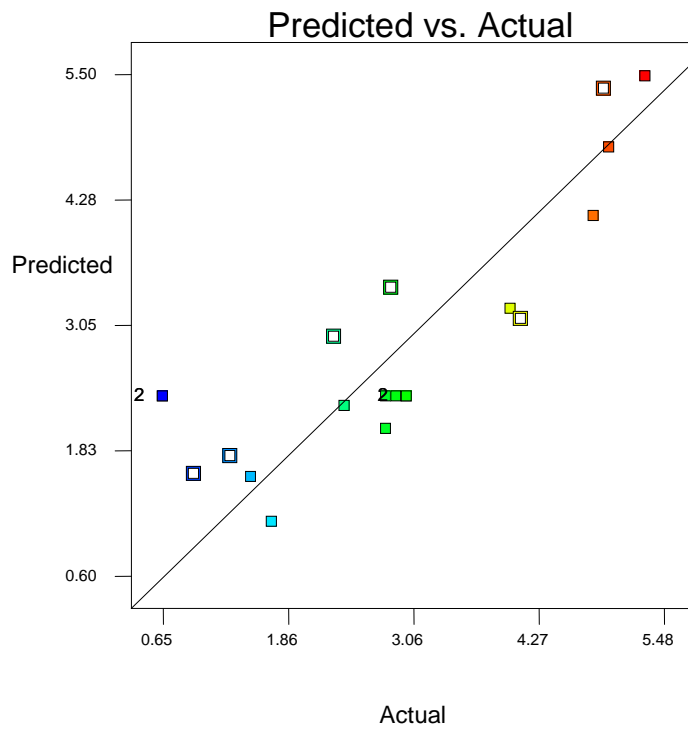
Color points by value of
Fruity:
5.3
0.65



Είναι σημαντικό η σειρά εκτέλεσης των runs να μην επηρεάζει την έκβαση των αποτελεσμάτων και προς απόδειξη αυτού χρησιμοποιούμε το διάγραμμα Residuals vs Run. Όπως φαίνεται λοιπόν από αυτό δεν υπάρχει κάποια τέτοια επιρροή.

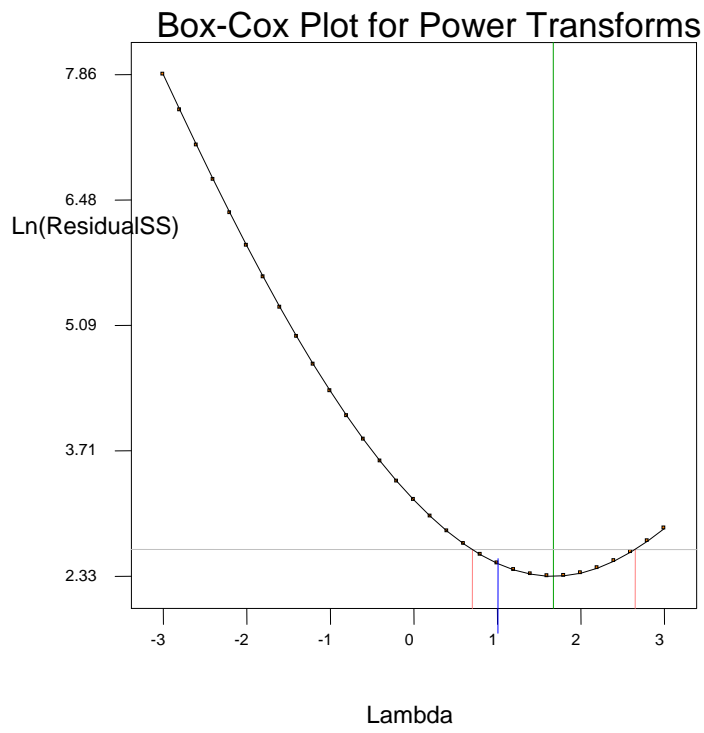
Design-Expert® Software
Fruity

Color points by value of
Fruity:

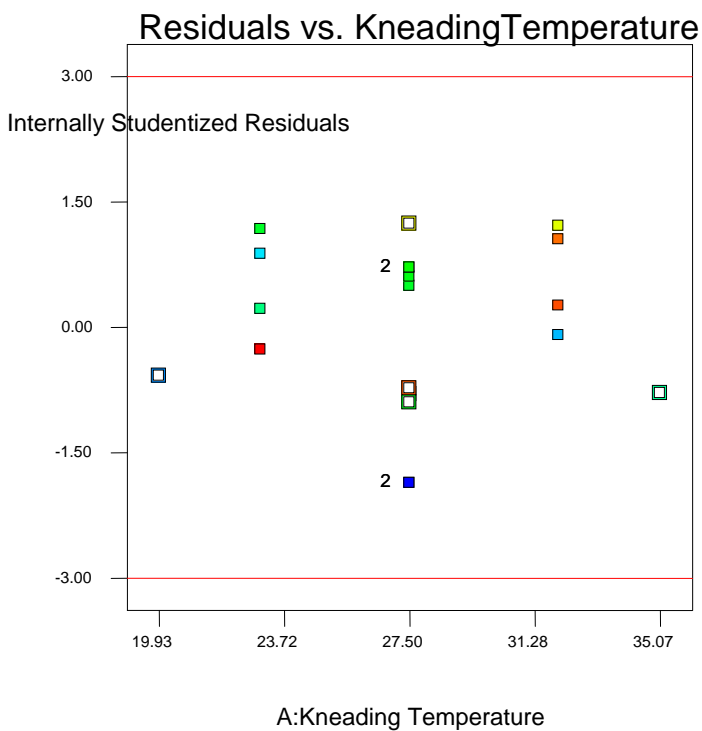


Lambda
Current = 1
Best = 1.67
Low C.I. = 0.7
High C.I. = 2.65

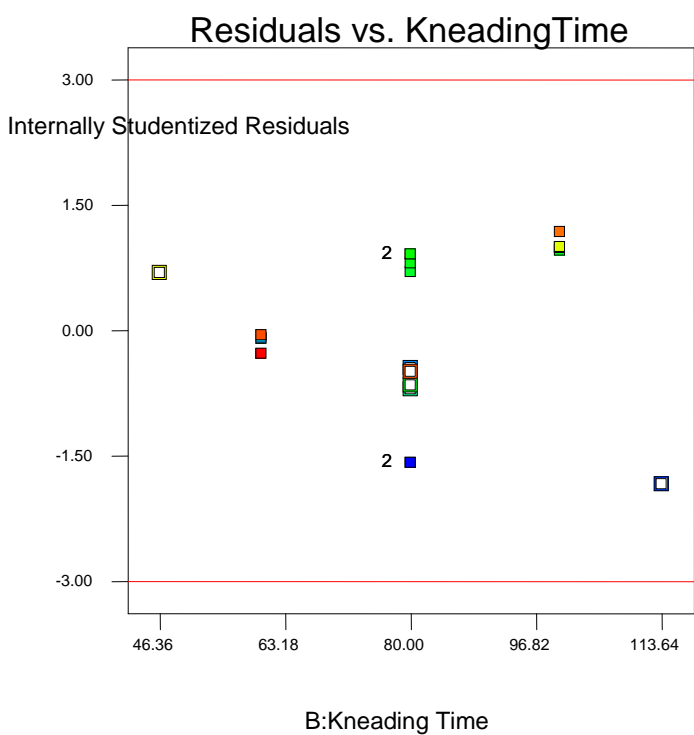
Recommend transform:
None
(Lambda = 1)



Color points by value of
Fruity:
5.3
0.65

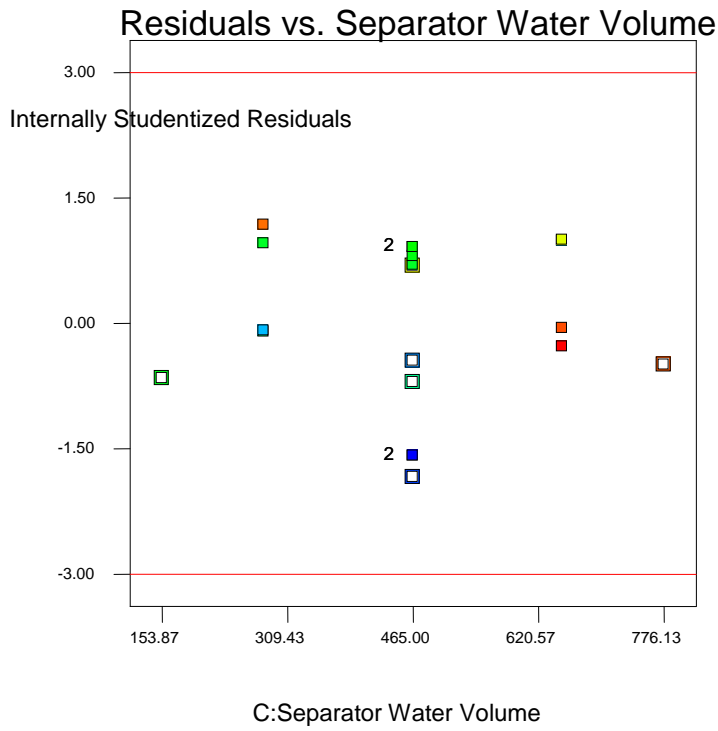


Color points by value of
Fruity:
5.3
0.65



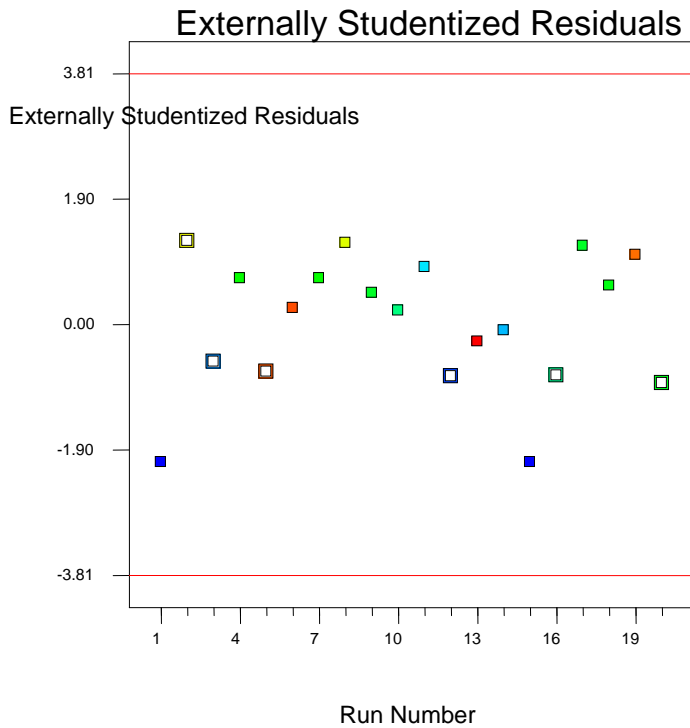
Design-Expert® Software
Fruity

Color points by value of
Fruity:
5.3
0.65

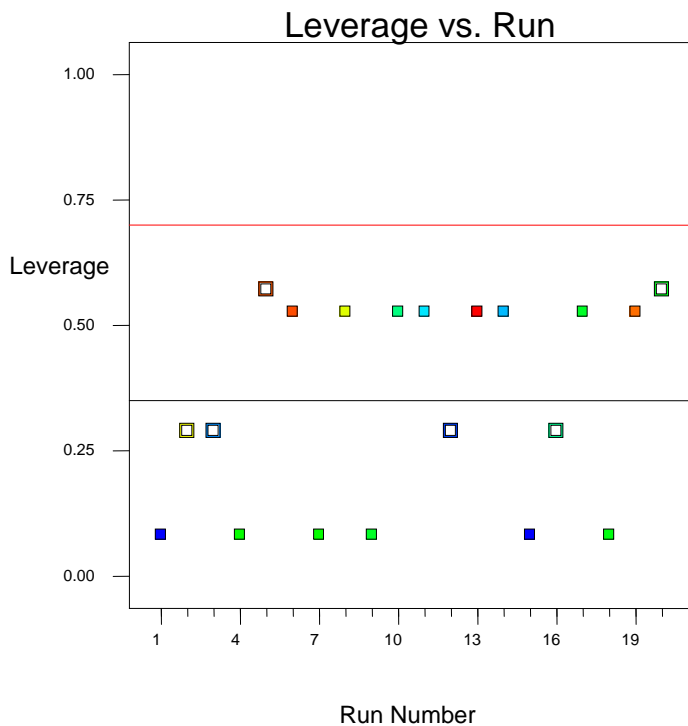


Design-Expert® Software
Fruity

Color points by value of
Fruity:
5.3
0.65



Color points by value of
Fruity:
5.3
0.65



2.10. Πικρό

ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ

Επελέγη αρχικά το τετραγωνικό μοντέλο με την προσθήκη συντελεστών αλληλεπίδρασης δεύτερης τάξης.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F
Quadratic vs 2FI	7.282849	3	2.427616	6.761794	0.0111	Suggested

Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS
Quadratic	0.599182	1	0.624875	-0.06236	18.30152

Το μοντέλο κρίνεται ικανοποιητικό με ικανοποιητικό συντελεστή προσαρμογής αλλά αρνητικό συντελεστή πρόβλεψης. Στη συνέχεια εφαρμόζεται αλγόριθμος stepwise και οι μεταβλητές που διατηρούνται φαίνονται στην ανάλυση ANOVA, η οποία παρέχει δεδομένα για την αξιοπιστία του μοντέλου.

ΑΝΑΛΥΣΗ ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	
Model	12.33615	5	2.467231	6.557681	0.0030	significant
B-Kneading Time	2.114337	1	2.114337	5.61972	0.0339	
C-Separator Water Volume	0.804647	1	0.804647	2.138681	0.1674	
BC	3.9762	1	3.9762	10.56839	0.0063	
B ²	3.408146	1	3.408146	9.058551	0.0100	
C ²	2.757436	1	2.757436	7.329021	0.0179	
Residual	4.891058	13	0.376235			
Lack of Fit	3.039175	8	0.379897	1.025704	0.5131	not significant
Pure Error	1.851883	5	0.370377			
Cor Total	17.22721	18				

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μοντέλο είναι σημαντικό με μόνο 0,3% πιθανότητα να έχει συμβεί λόγω τύχης. Οι όροι B, B² και C² είναι σημαντικοί. Επίσης το μοντέλο κρίνεται προσαρμόσιμο βάση της τιμής “LackofFit”.

Std. Dev.	0.61338	R-Squared	0.716085
Mean	1.213158	Adj R-Squared	0.606887
C.V. %	50.56062	Pred R-Squared	0.36766
PRESS	10.89345	Adeq Precision	6.888422

Ο συντελεστής συσχέτισης με τιμή 0,7160 δείχνει καλή ανταπόκριση του μοντέλου στα δεδομένα.

Η τιμή AdeqPrecision δείχνει ότι ο λόγος S/N είναι χαμηλός και συνεπώς το μοντέλο είναι κατάλληλο για τον υπολογισμό του πειραματικού χώρου.

ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Οι τιμές των μεταβλητών σε κωδικοποιημένες και σε φυσικές παραμέτρους παρέχονται από τις εξισώσεις που ακολουθούν.

$$\text{Bitter} = + 0.57 + 0.48 * B + 0.24 * C - 0.71 * B * C + 0.64 * B^2 + 0.44 * C^2$$

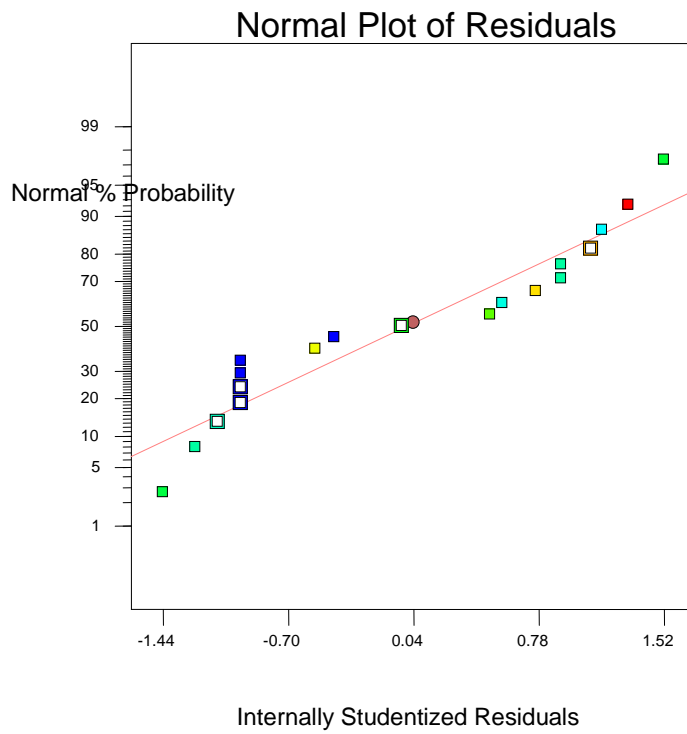
$$\text{Bitter} = +3.91449 - 0.14135 * \text{Kneading Time} + 4.49478\text{E-}003 * \text{Separator Water Volume} - 1.90541\text{E-}004 * \text{KneadingTime} * \text{Separator Water Volume} + 1.58790\text{E-}003 * \text{Kneading Time}^2 + 1.29683\text{E-}005 * \text{Separator Water Volume}^2$$

ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ

Οι διαγνωστικές δοκιμασίες επιδεικνύουν την απουσία έκτροπων τιμών

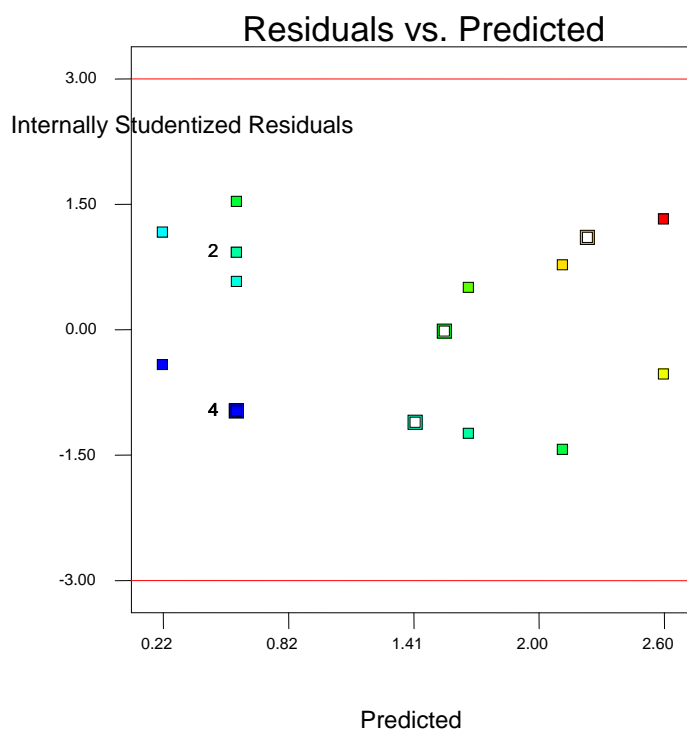
Design-Expert® Software
Bitter

Color points by value of
Bitter:
3.2
0.01



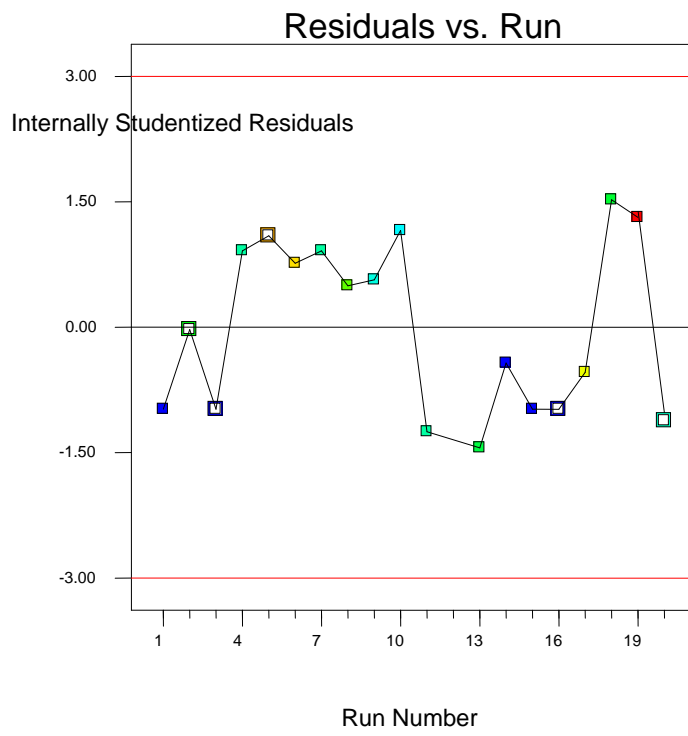
Design-Expert® Software
Bitter

Color points by value of
Bitter:
3.2
0.01



Design-Expert® Software
Bitter

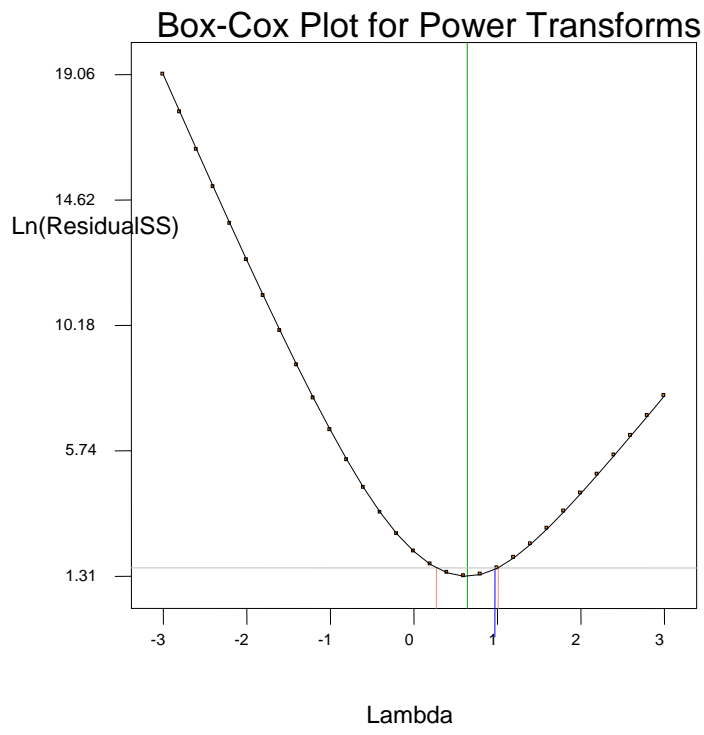
Color points by value of
Bitter:



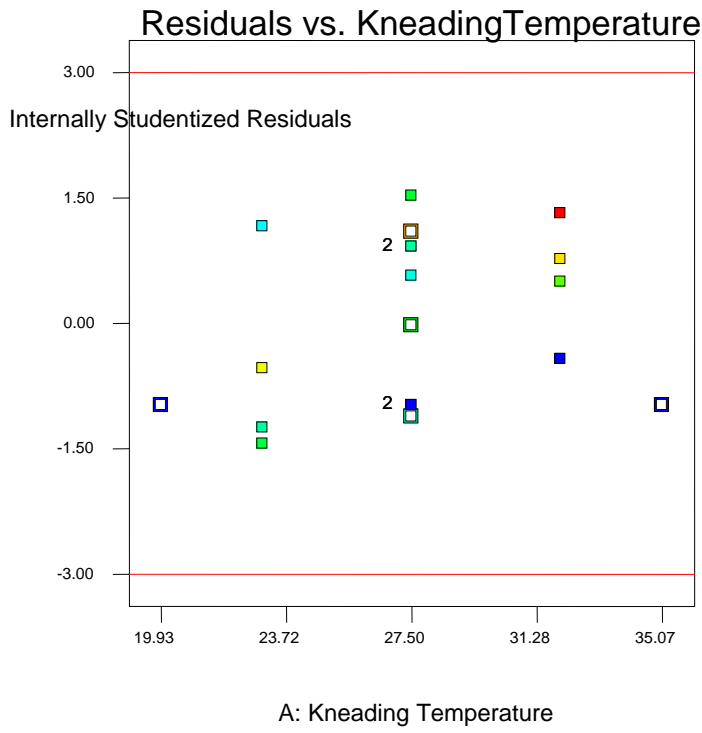
Design-Expert® Software
Bitter

Lambda
Current = 1
Best = 0.64
Low C.I. = 0.27
High C.I. = 1.01

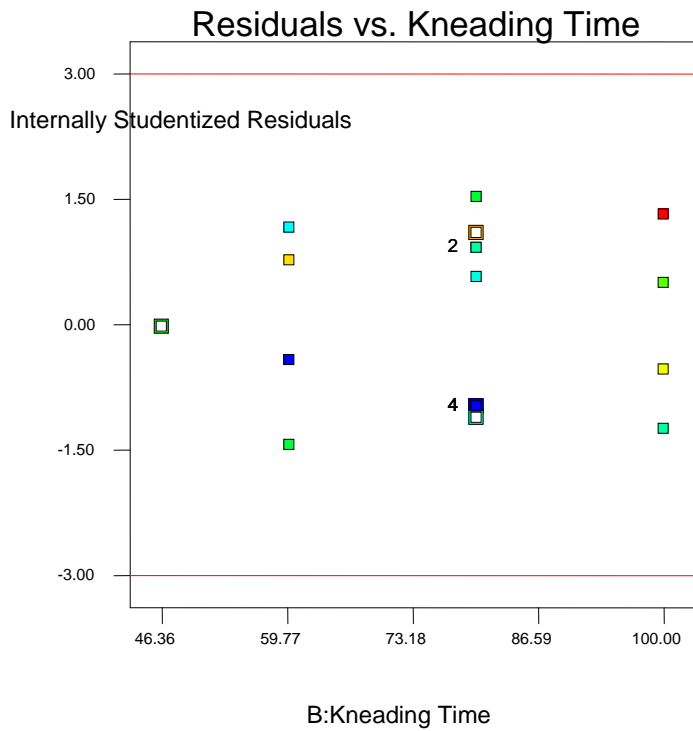
Recommend transform:
None
(Lambda = 1)



Color points by value of bitter:
3.2
0.01

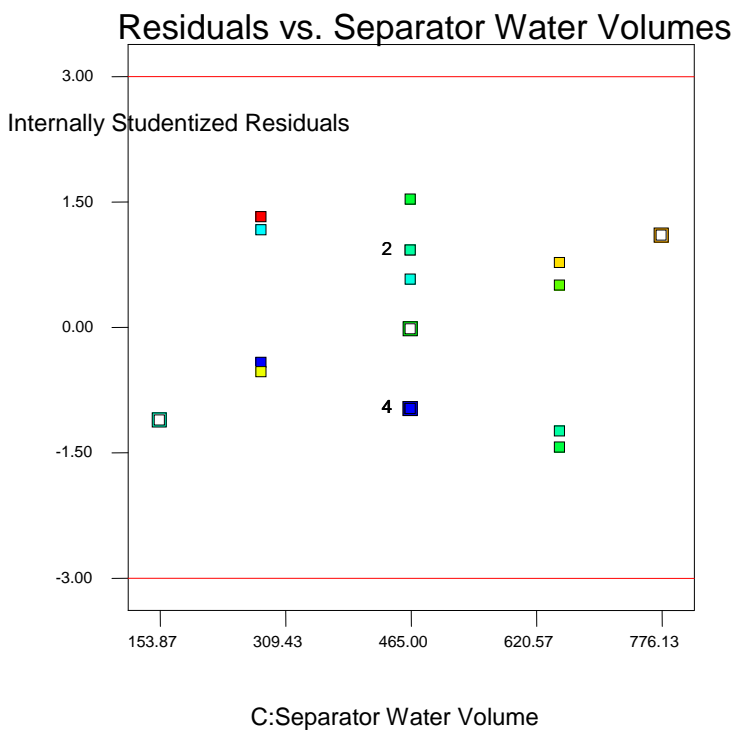


Color points by value of bitter:
3.2
0.01



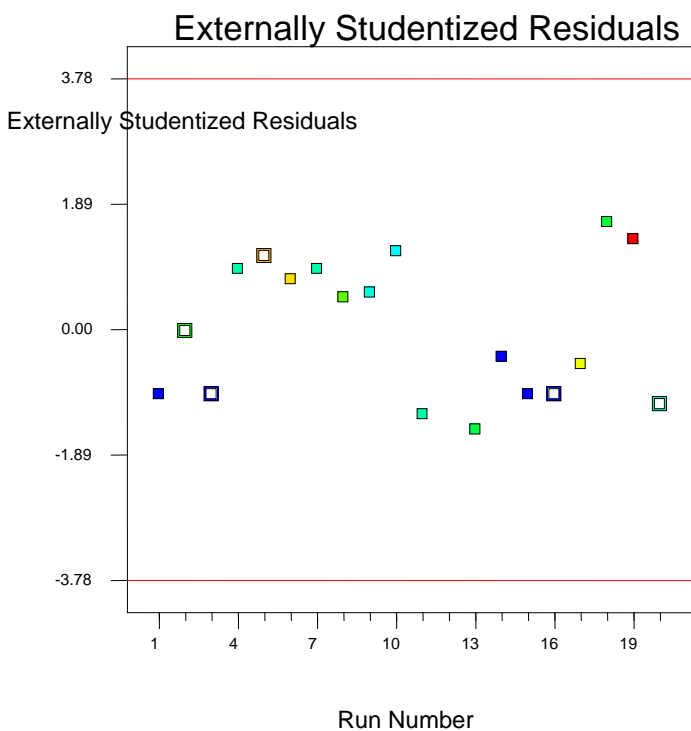
Color points by value of

Bitter:
3.2
0.01

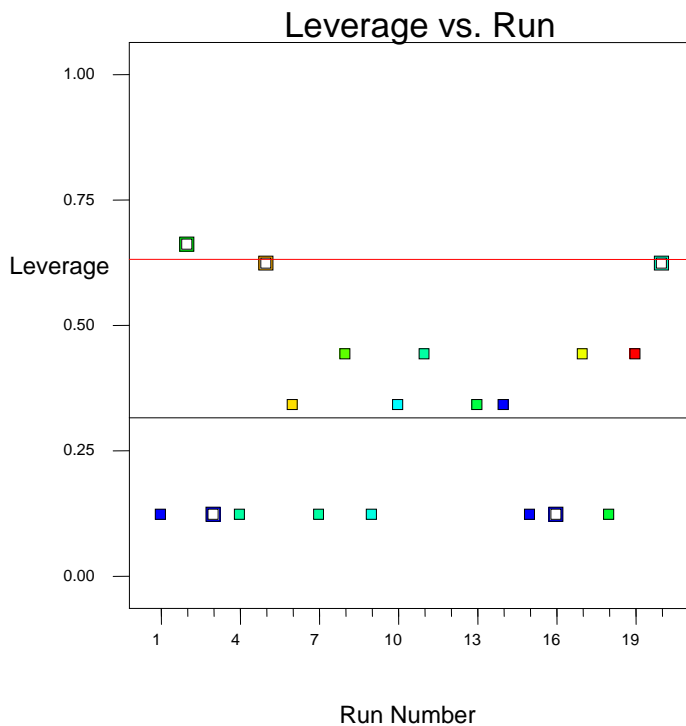


Color points by value of

Bitter:
3.2
0.01



Color points by value of
Bitter:
3.2
0.01



2.11. Πικάντικο

ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ

Επελέγη αρχικά το τετραγωνικό μοντέλο με την προσθήκη συντελεστών αλληλεπίδρασης δεύτερης τάξης.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value	Prob > F
Quadratic vs 2FI	6.546673	3	2.182224	11.60498	0.0019	Suggested

Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS
Quadratic	0.433638	1	0.773405	0.075433	13.81066

Το μοντέλο κρίνεται ικανοποιητικό με ικανοποιητικούς συντελεστή προσαρμογής αλλά κακό συντελεστή πρόβλεψης. Στη συνέχεια εφαρμόζεται αλγόριθμος stepwise και οι μεταβλητές που διατηρούνται φαίνονται στην ανάλυση ANOVA, η οποία παρέχει δεδομένα για την αξιοπιστία του μοντέλου.

	Sum of	Mean	F	p-value			
Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F		
Model	9.74	5	1.95	4.87	0.0099	significant	
<i>B-KneadingTime</i>			0.84	1	0.84	2.09	0.1717
<i>C-Separ WaterVolume</i>			1.48	1	1.48	3.70	0.0766
<i>BC</i>	2.93	1	2.93	7.32	0.0180		
<i>B²</i>	2.75	1	2.75	6.87	0.0211		
<i>C²</i>	2.06	1	2.06	5.16	0.0408		
Residual	5.20	13	0.40				
<i>Lack of Fit</i>	4.74	8	0.59	6.46	0.0274	significant	
<i>Pure Error</i>	0.46	5	0.092				
Cor Total	14.94	18					

Το μοντέλο κρίνεται στατιστικά σημαντικό με πιθανότητα μονο 0,9% να έχει προκύψει από τύχη. Οι παράμετροι BC, B² και C² είναι στατιστικά σημαντικοί. Το μοντέλο δεν είναι προσαρμόσιμο

Std. Dev.	0.63	R-Squared	0.6520
Mean	1.56	Adj R-Squared	0.5181
C.V. %	40.63	Pred R-Squared	0.1102
PRESS	13.29	Adeq Precision	5.409

Ο συντελεστής συχέτισης 0,6520 δείχνει καλή ανταπόκριση του μοντέλου στα δεδομένα. Η τιμή Adeq Precision δείχνει ότι ο λόγος S/N είναι χαμηλός και συνεπώς το μοντέλο είναι κατάλληλο για τον υπολογισμό του πειραματικού χώρου.

	Coefficient		Standard	95% CI	95% CI	
Factor	Estimate	df	Error	Low	High	VIF
Intercept	0.98	1	0.22	0.51	1.46	
B-KneadingTime	0.30	1	0.21	-0.15	0.76	1.17
C-Separ WateVolume	0.33	1	0.17	-0.041	0.70	1.00
BC	-0.61	1	0.22	-1.09	-0.12	1.00

B ²	0.57	1	0.22	0.10	1.04	1.16
C ²	0.38	1	0.17	0.019	0.75	1.01

ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΩΝ vs ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned} \text{Pungent} &= \\ &+0.98 \\ &+0.30 * B \\ &+0.33 * C \\ &-0.61 * B * C \\ &+0.57 * B^2 \\ &+0.38 * C^2 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned} \text{Pungent} &= \\ &+4.40982 \\ &-0.13696 * \text{KneadingTime} \\ &+4.43190\text{E-}003 * \text{Separator Water Volume} \\ &-1.63514\text{E-}004 * \text{Kneading Time} * \text{Separator Water Volume} \\ &+1.42599\text{E-}003 * \text{Kneading Time}^2 \\ &+1.12130\text{E-}005 * \text{Separator Water Volume}^2 \end{aligned}$$

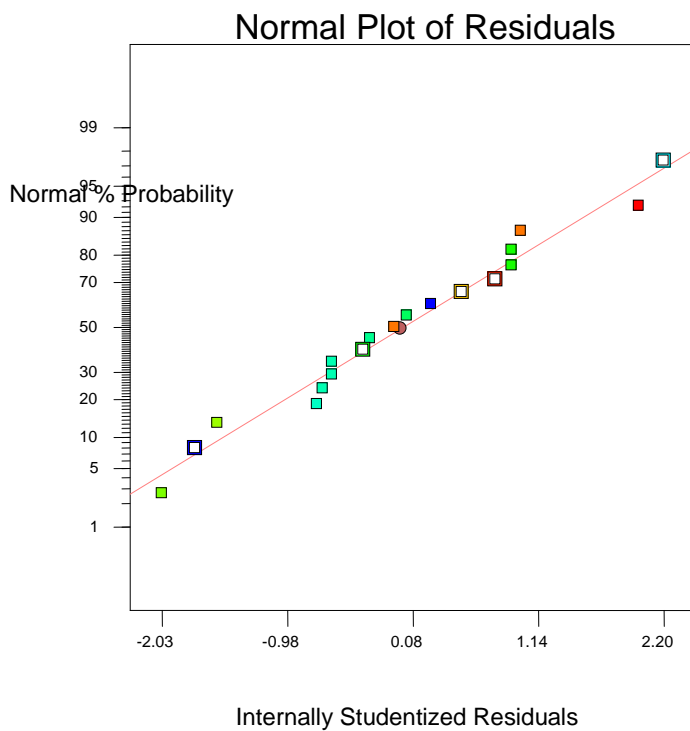
ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΑΣΙΕΣ

Οι διαγνωστικές δοκιμασίες επιδεικνύουν την απουσία έκτροπων τιμών

Design-Expert® Software
Pungent

Color points by value of
Pungent:

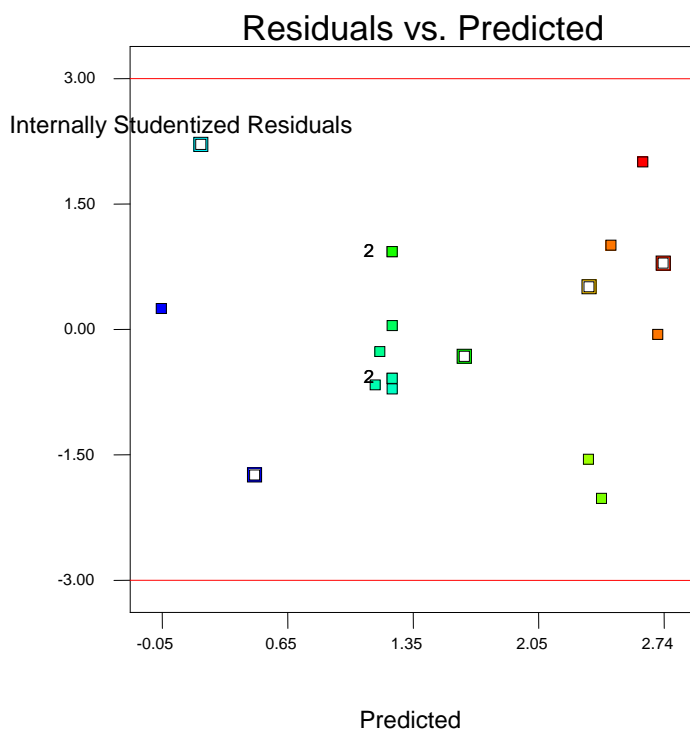
3.05
0.01



Design-Expert® Software
Pungent

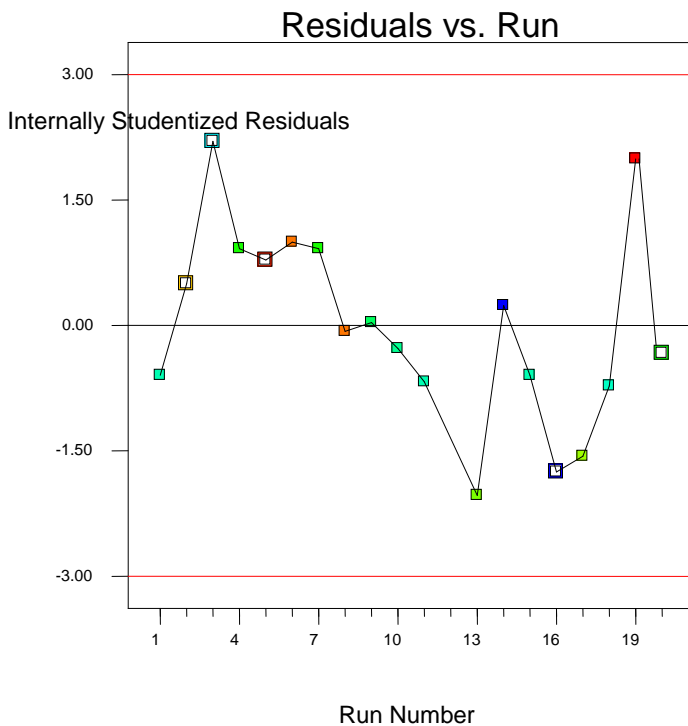
Color points by value of
Pungent:

3.05
0.01



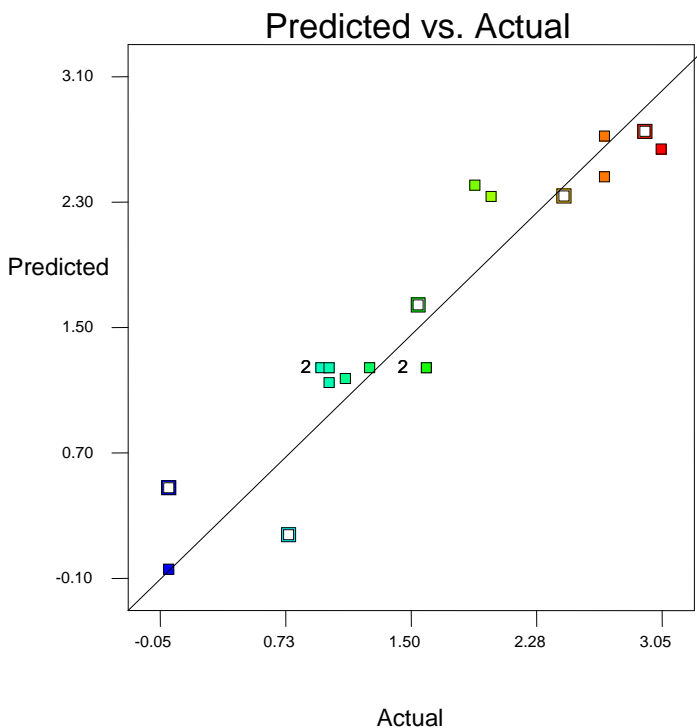
Design-Expert® Software
Pungent

Color points by value of
Pungent:



Design-Expert® Software
Pungent

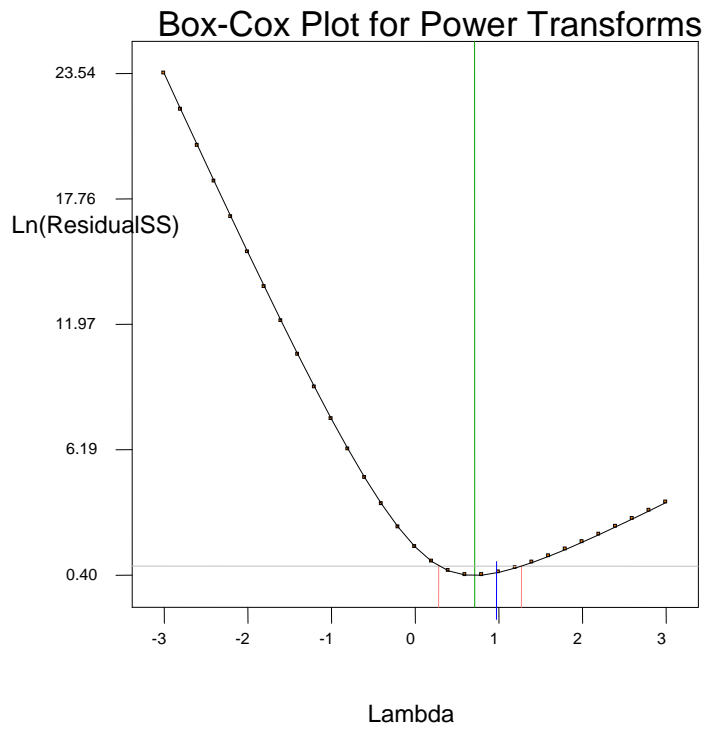
Color points by value of
Pungent:



Design-Expert® Software
Pungent

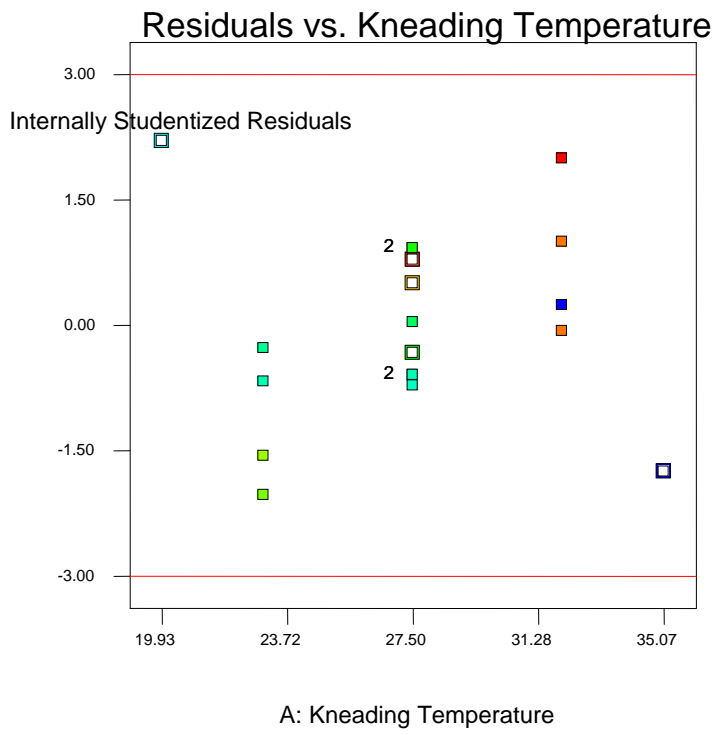
Lambda
Current = 1
Best = 0.71
Low C.I. = 0.28
High C.I. = 1.27

Recommend transform:
None
(Lambda = 1)



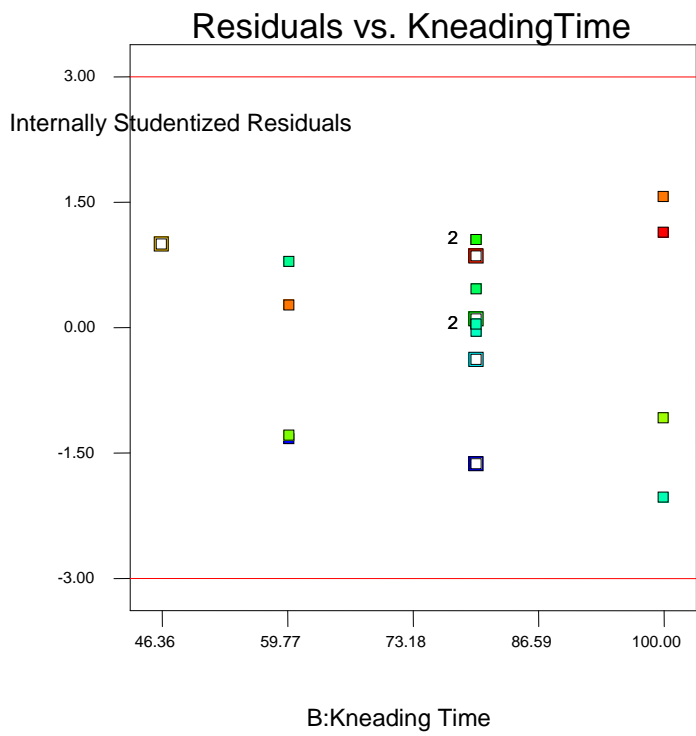
Design-Expert® Software
Pungent

Color points by value of
Pungent:
3.05
0.01



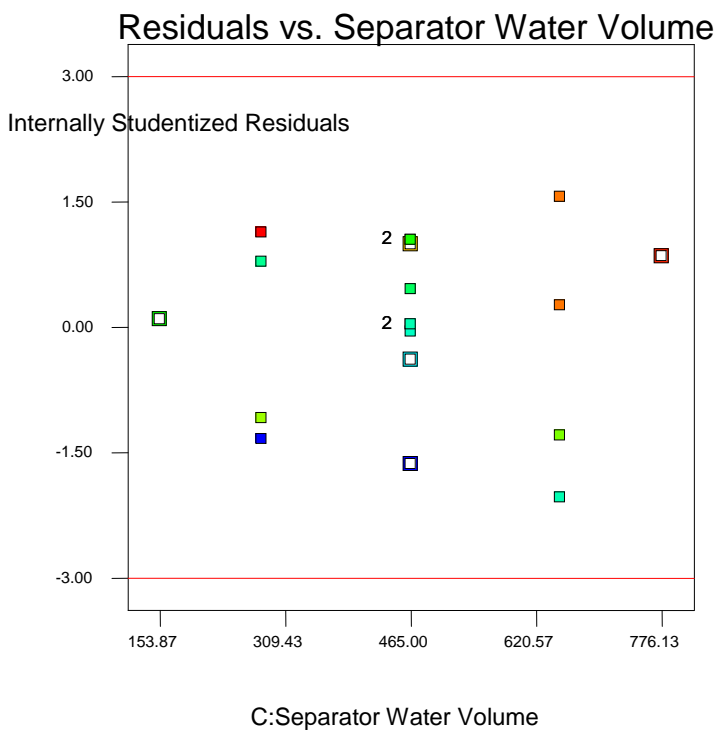
Design-Expert® Software
Pungent

Color points by value of
Pungent:
3.05
0.01



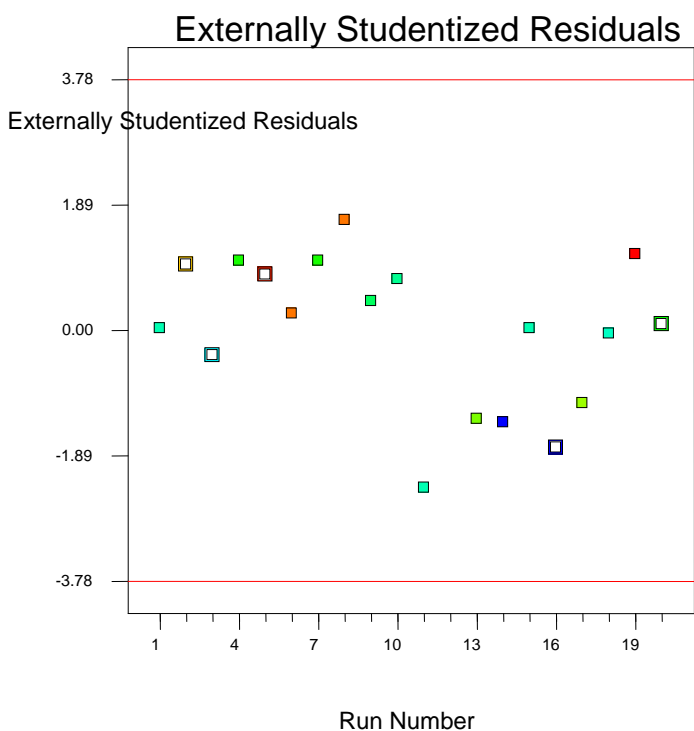
Design-Expert® Software
Pungent

Color points by value of
Pungent:



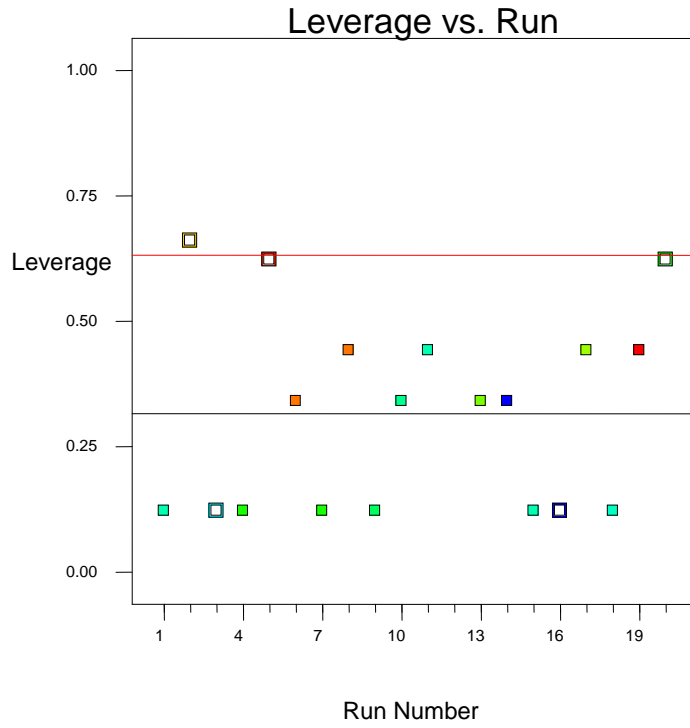
Design-Expert® Software
Pungent

Color points by value of
Pungent:



Design-Expert® Software
Pungent

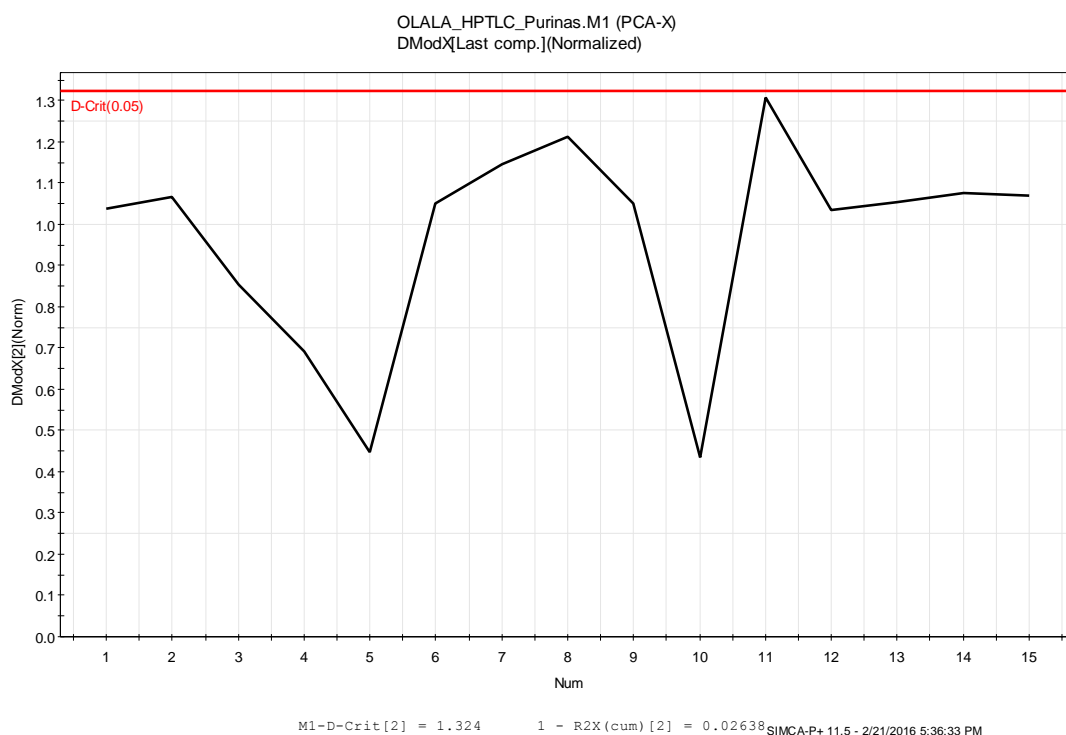
Color points by value of
Pungent:



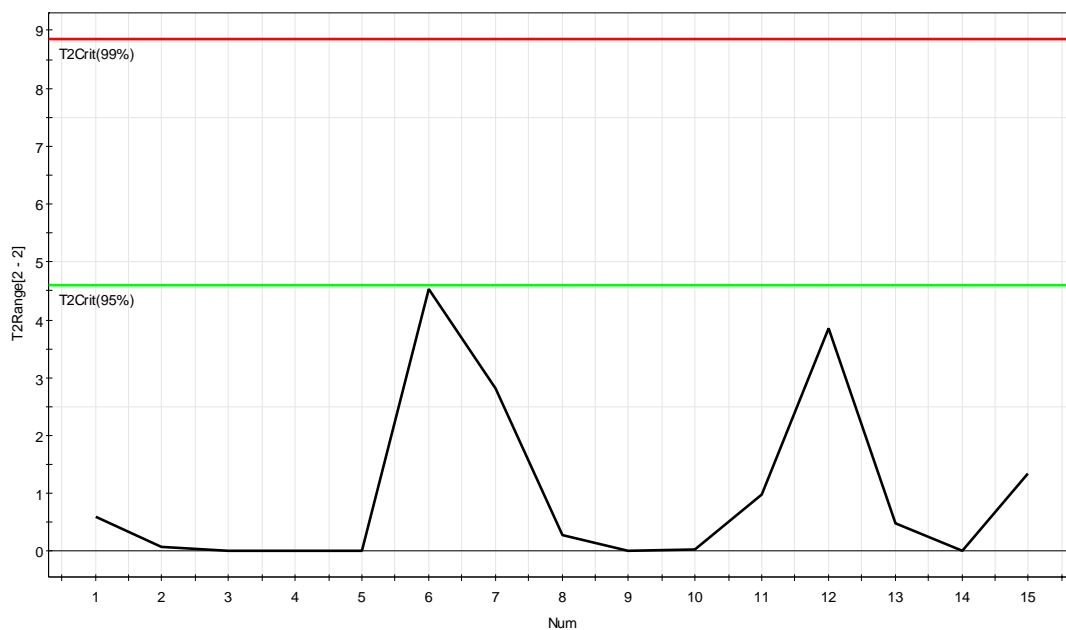
3. 2^ο μέρος : Στατιστικές Δοκιμασίες για την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων από την ανάλυση με PCA για τον ολικό ποιοτικό έλεγχο του ελαιολάδου.

3.1. HPTLC

3.1.1. Παραπροϊόν πυρήνα Decanter



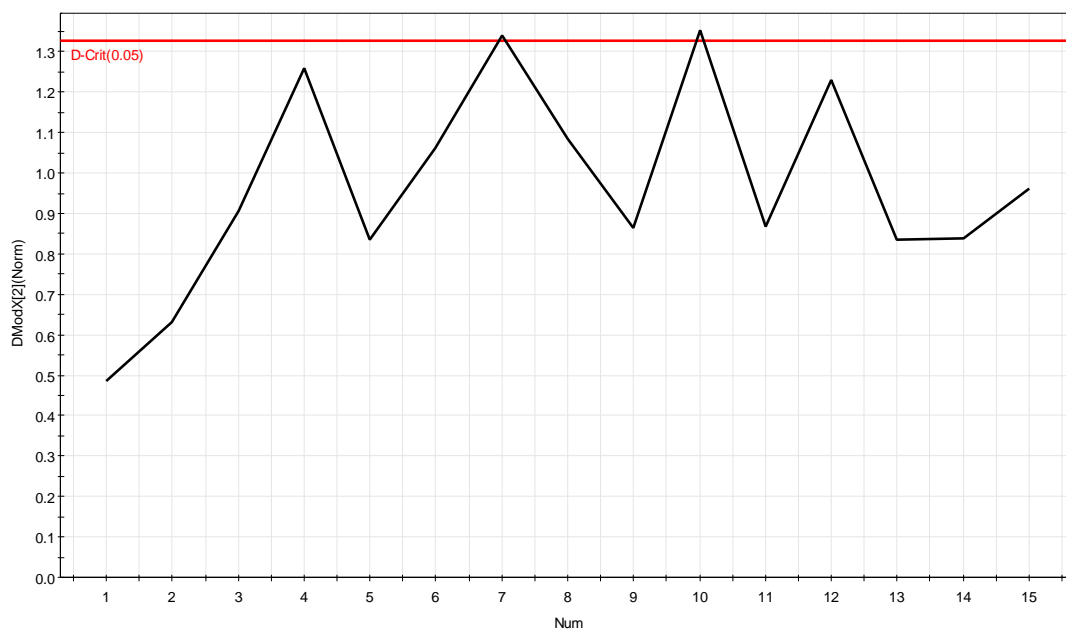
OLALA_HPTLC_Purinas.M1 (PCA-X)
T2Range[Comp. 2 - Last comp.]



T2Crit(95%) = 4.60013 T2Crit(99%) = 8.86161 SIMCA-P+ 11.5 - 2/21/2016 5:36:52 PM

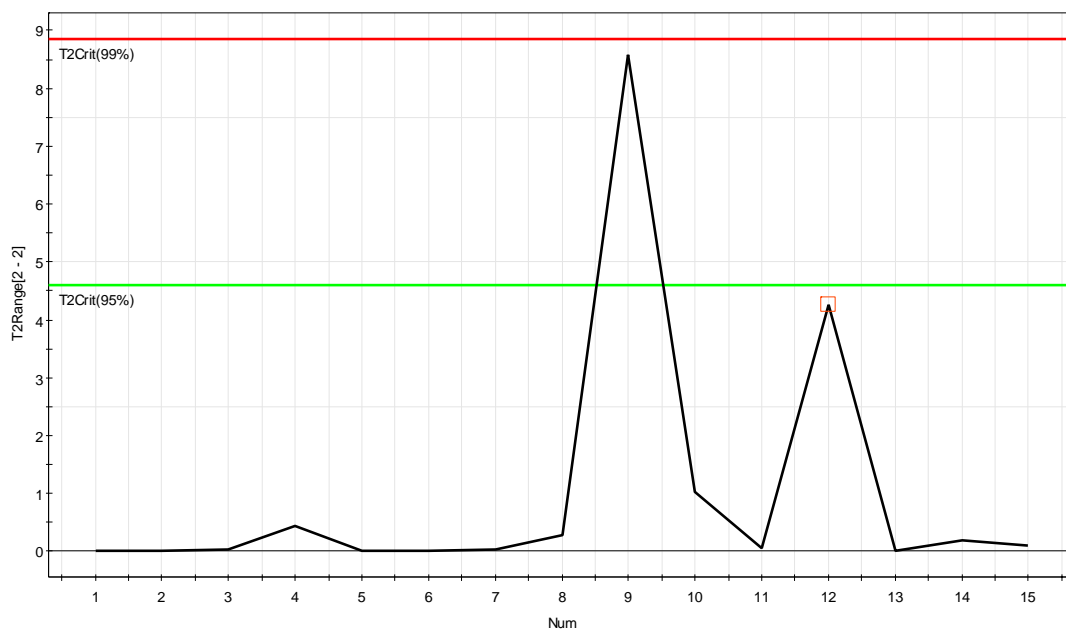
3.1.2. Κασιγάρος (υδατικό παραπροϊόν) Decanter

OLALA_HPTLC_S_katsigaros.M1 (PCA-X)
DModX[Last comp.](Normalized)



M1-D-Crit [2] = 1.326 1 - R2X(cum) [2] = 0.01445 SIMCA-P+ 11.5 - 2/21/2016 4:47:05 PM

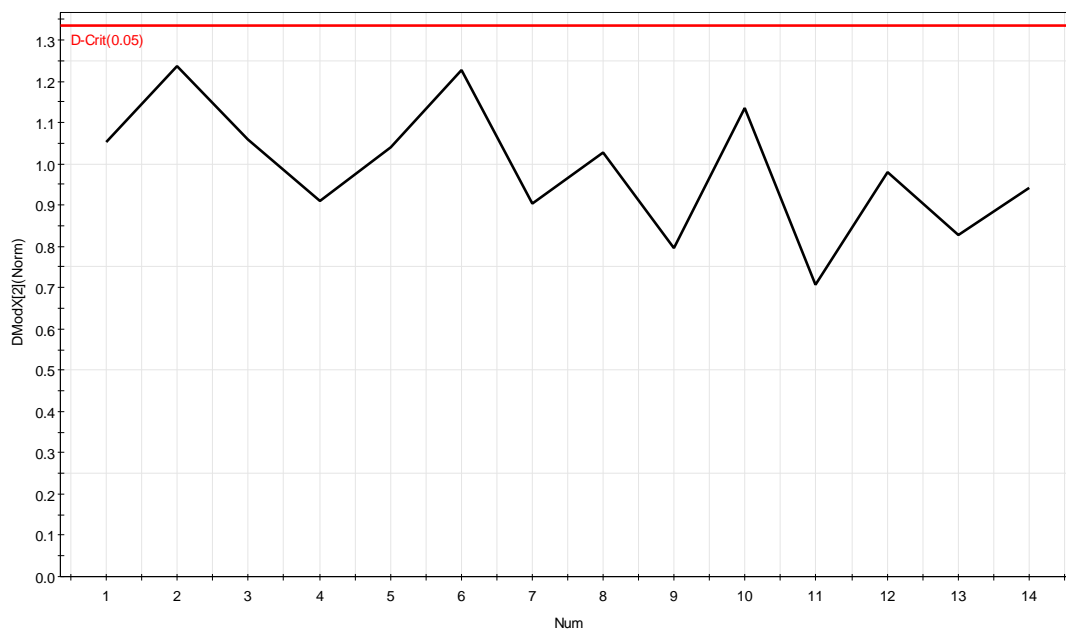
OLALA_HPTLC_S_katsigaros.M1 (PCA-X)
T2Range[Comp. 2 - Last comp.]



T2Crit(95%) = 4.60013 T2Crit(99%) = 8.86161 SIMCA-P+ 11.5 - 2/21/2016 4:48:38 PM

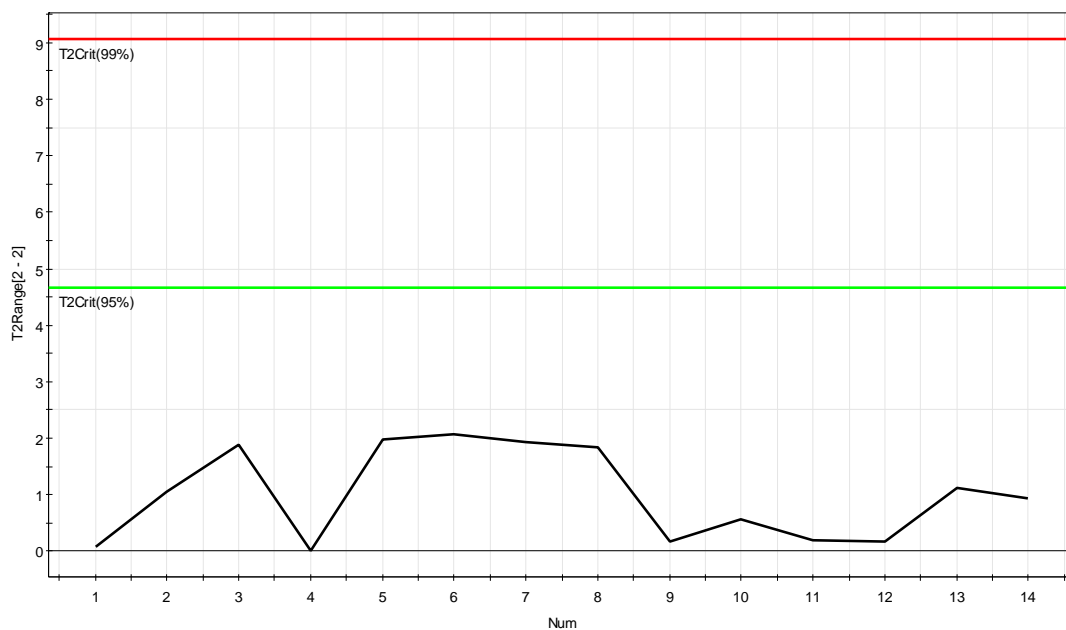
3.1.3. Ελαιόλαδο Decanter

OLALA_HPTLC_S_ladi.M2 (PCA-X)
DModX[Last comp.](Normalized)



M2-D-Crit[2] = 1.335 1 - R2X(cum)[2] = 0.01811 SIMCA-P+ 11.5 - 2/21/2016 5:17:02 PM

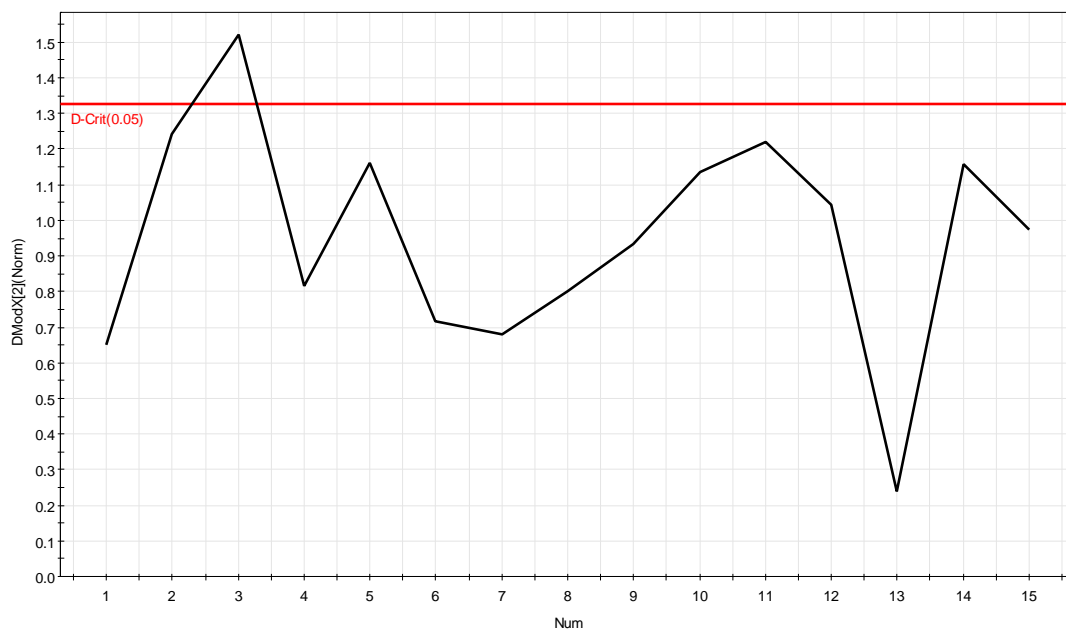
OLALA_HPTLC_S_ladi.M2 (PCA-X)
T2Range[Comp. 2 - Last comp.]



T2Crit(95%) = 4.66719 T2Crit(99%) = 9.07381 SIMCA-P+ 11.5 - 2/21/2016 5:17:22 PM

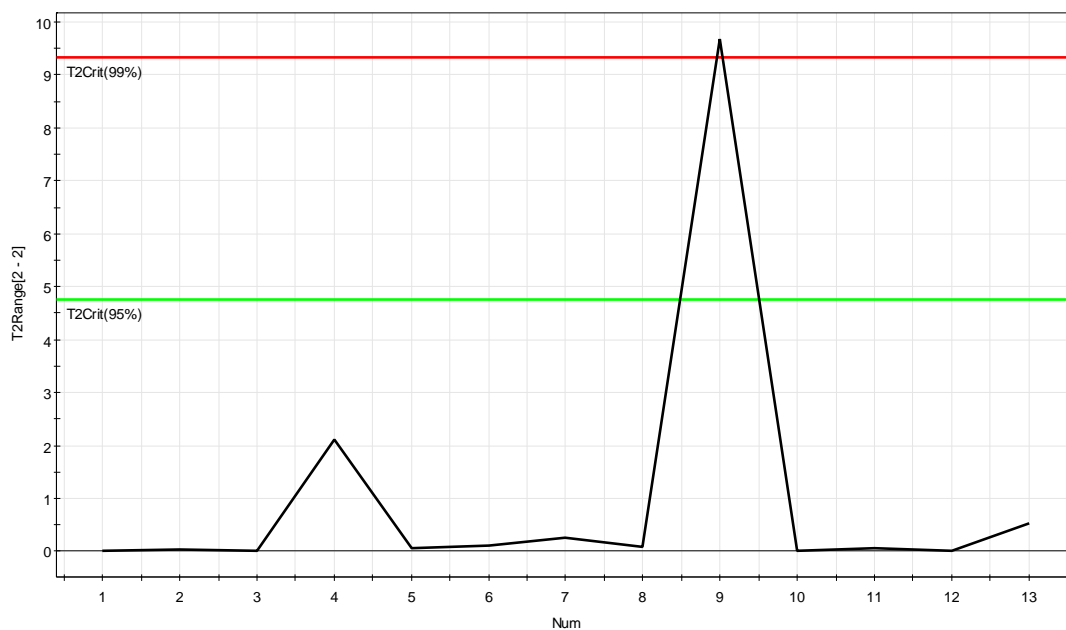
3.1.4. Κατσίγαρος (υδατικό παραπροϊόν) Διαχωριστήρα

OLALA_HPTLC_D_Katsigaros.M2 (PCA-X)
DModX[Last comp.](Normalized)



M2-D-Crit[2] = 1.326 1 - R2X(cum)[2] = 0.03841 SIMCA-P+ 11.5 - 2/21/2016 6:53:10 PM

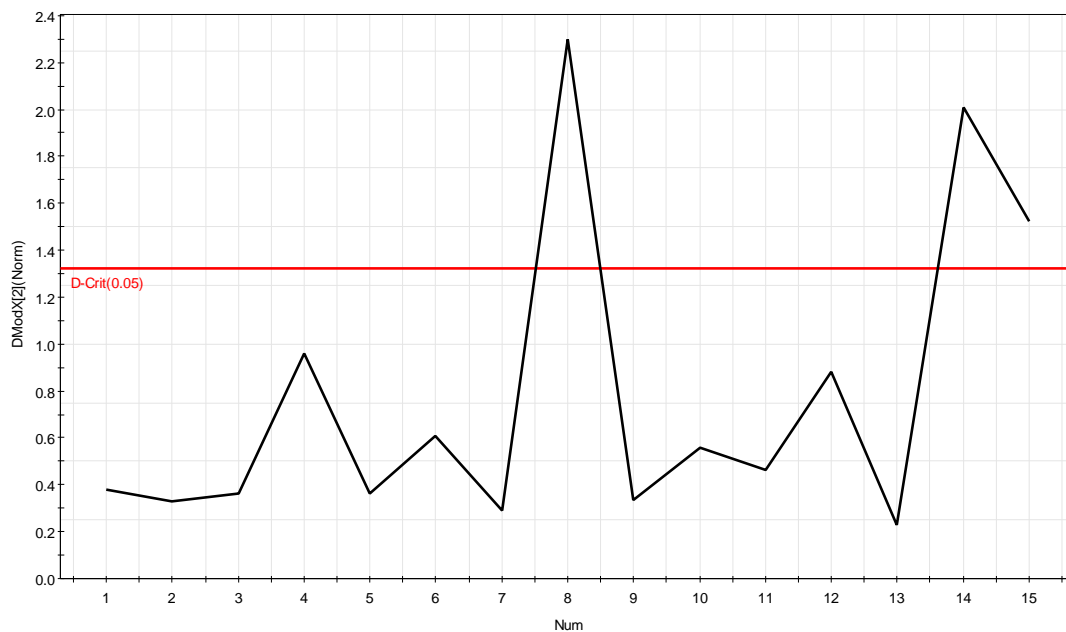
OLALA_HPTLC_S_katsigaros.M3 (PCA-X)
T2Range[Comp. 2 - Last comp.]



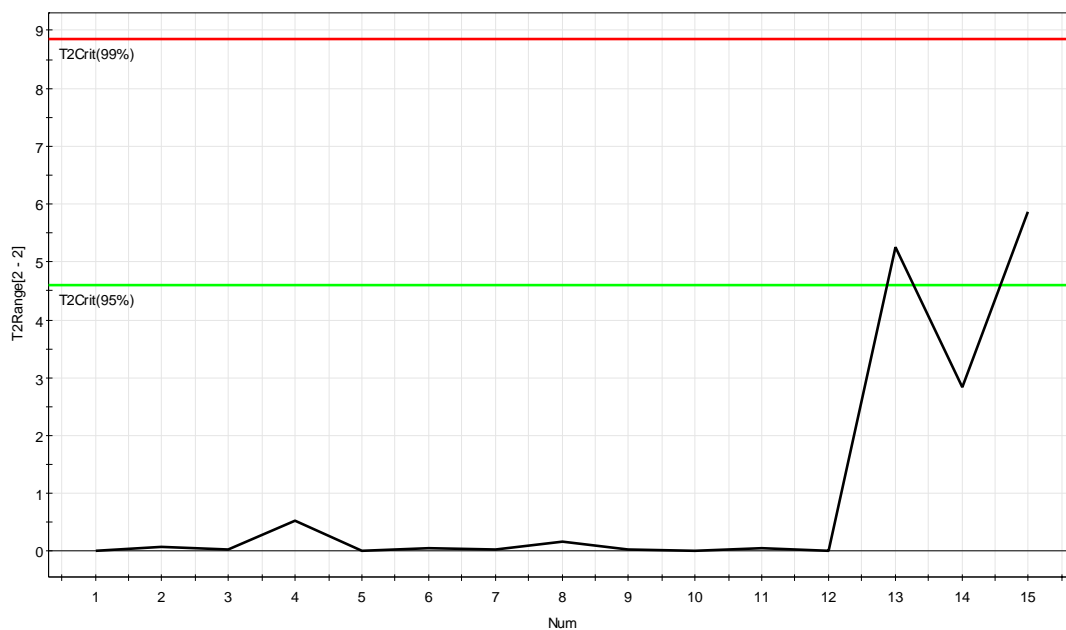
T2Crit(95%) = 4.74722 T2Crit(99%) = 9.3302 SIMCA-P+ 11.5 - 2/21/2016 6:54:18 PM

3.1.5.Ελαιόλαδο Διαχωριστήρα (τελικό)

OLALA_HPTLC.M1 (PCA-X)
DModX[Last comp.](Normalized)



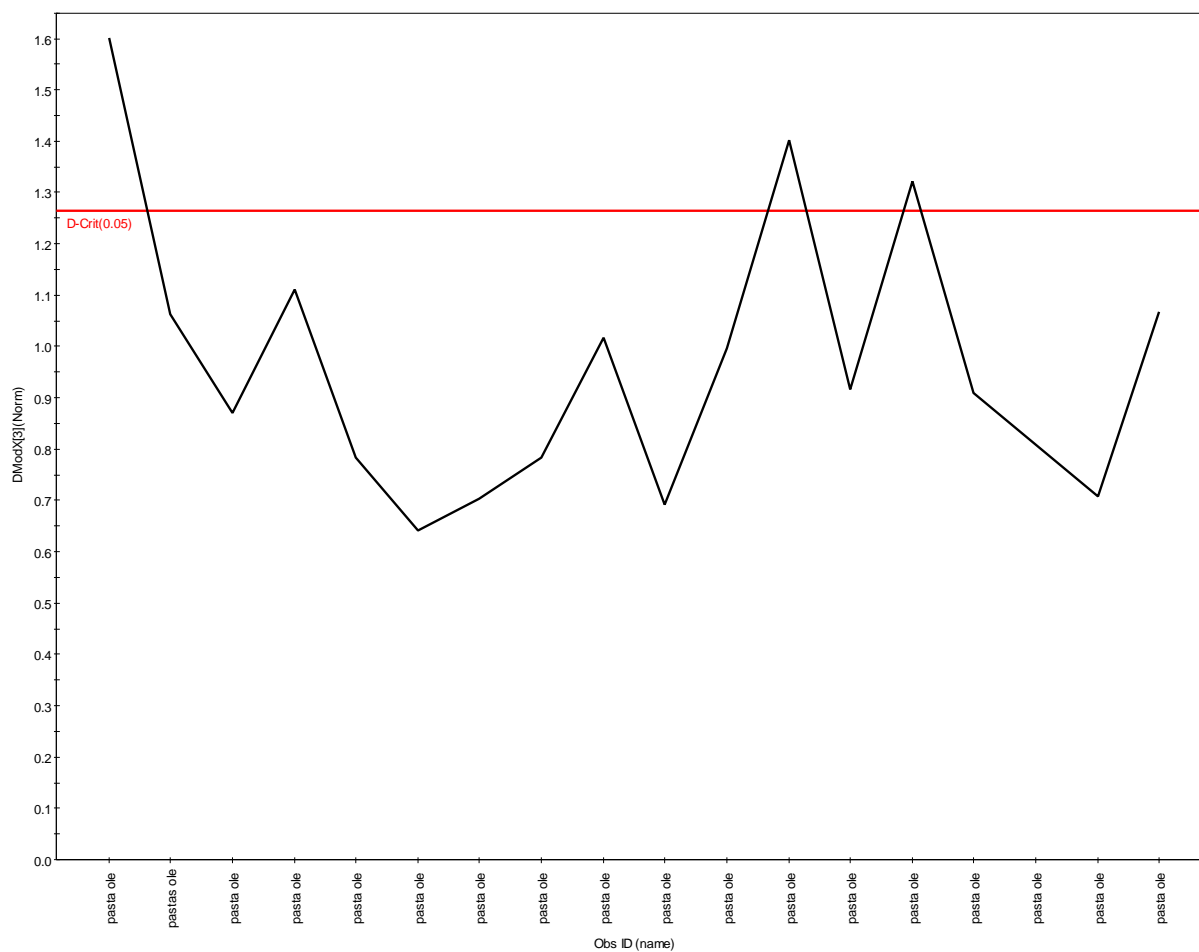
M1-D-Crit[2] = 1.324 1 - R2X(cum)[2] = 0.00111 SIMCA-P+ 11.5 - 2/21/2016 6:49:33 PM



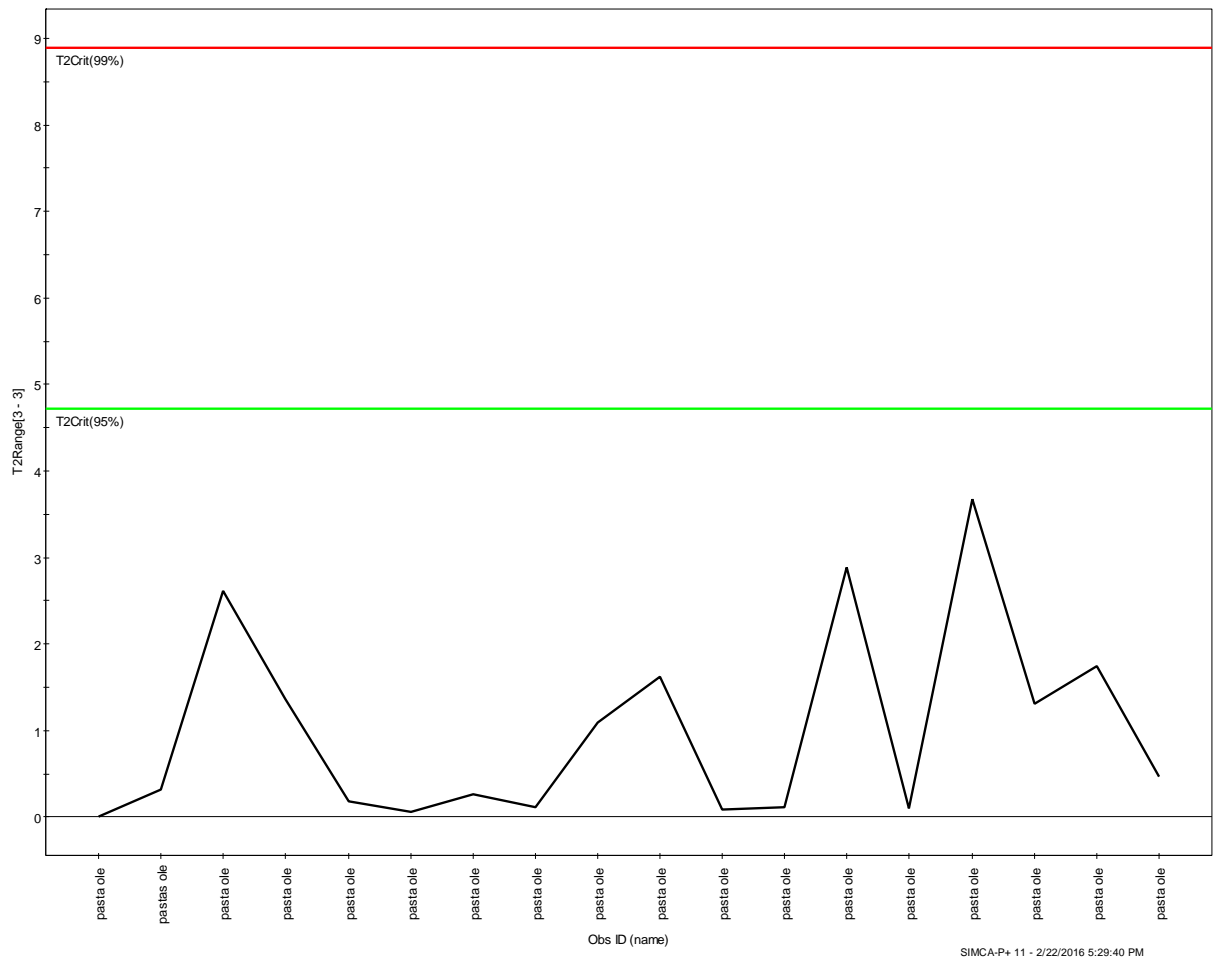
T2Crit(95%) = 4.60013 T2Crit(99%) = 8.86161 SIMCA-P+ 11.5 - 2/21/2016 6:49:52 PM

3.2. UPLC

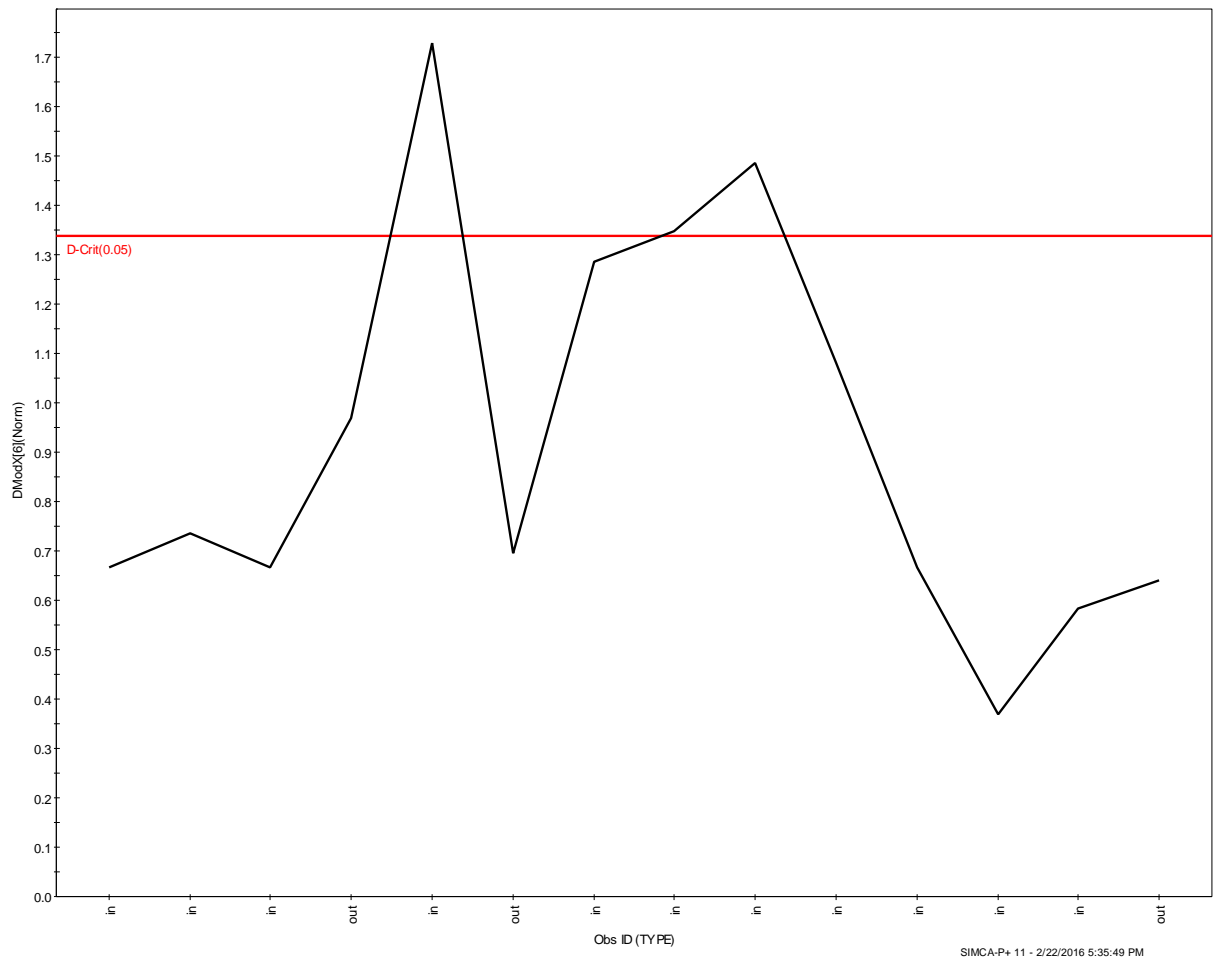
3.2.1. Ελαιοζύμη Μαλακτήρα

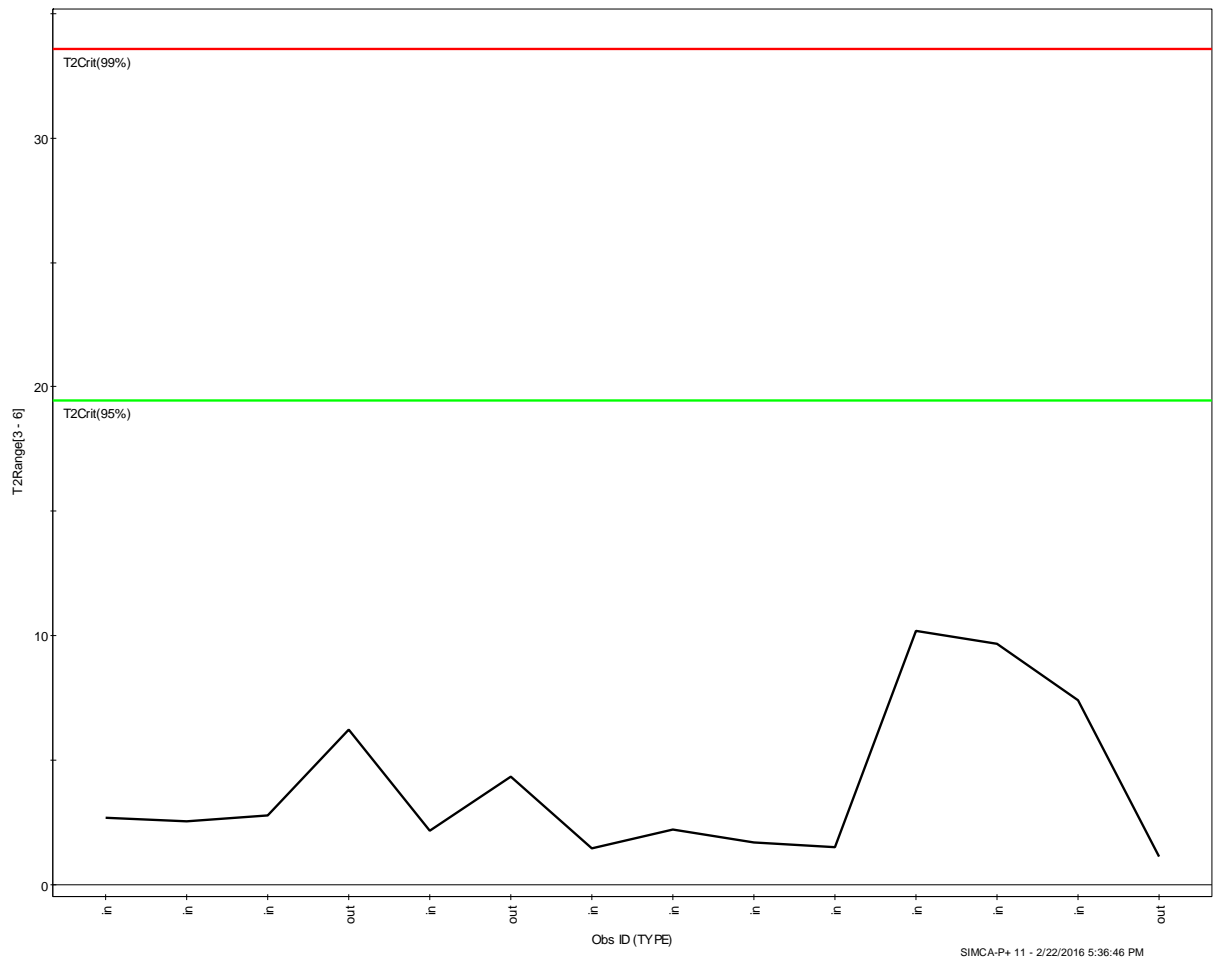


SIMCA-P+ 11 - 2/22/2016 5:28:34 PM



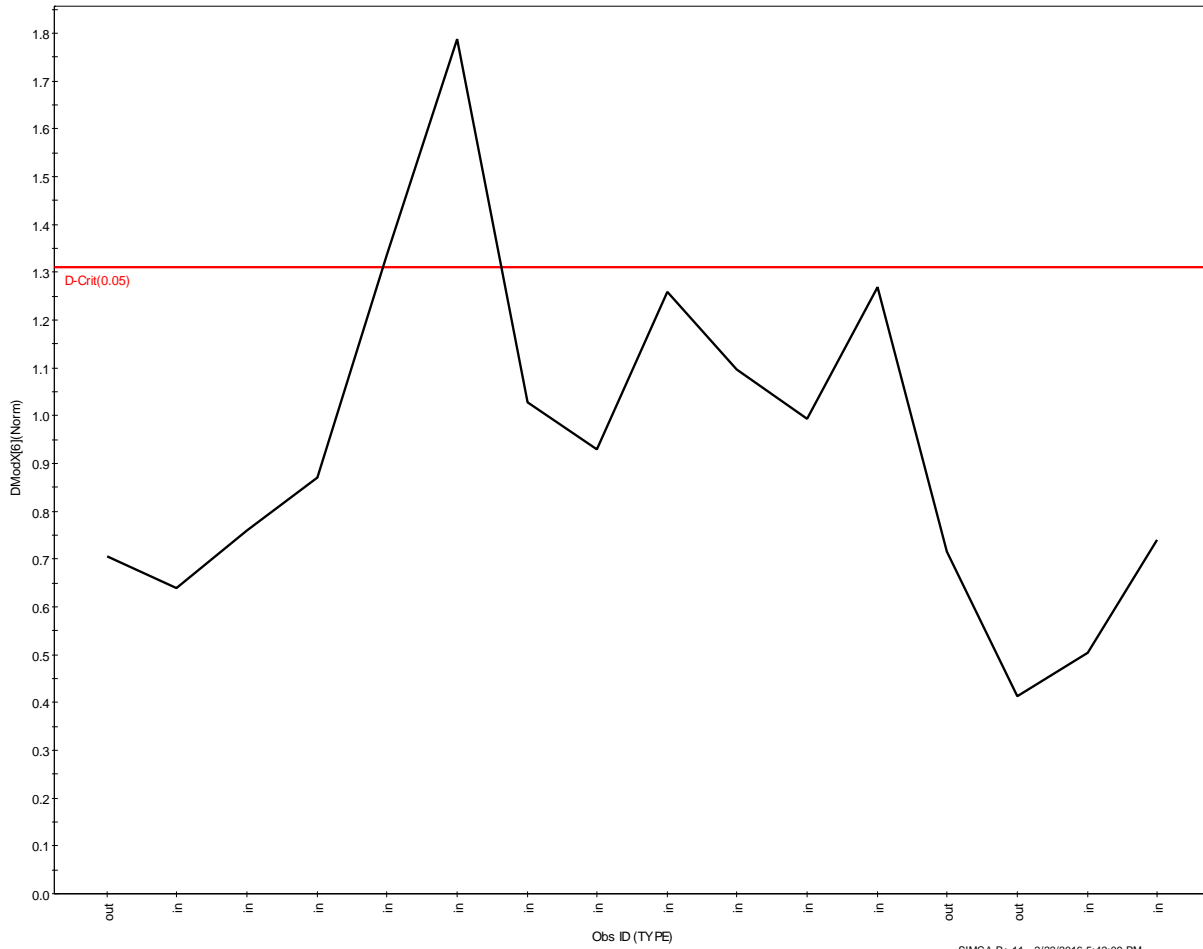
3.2.2. Παραπροϊόν Πυρήνα Decanter



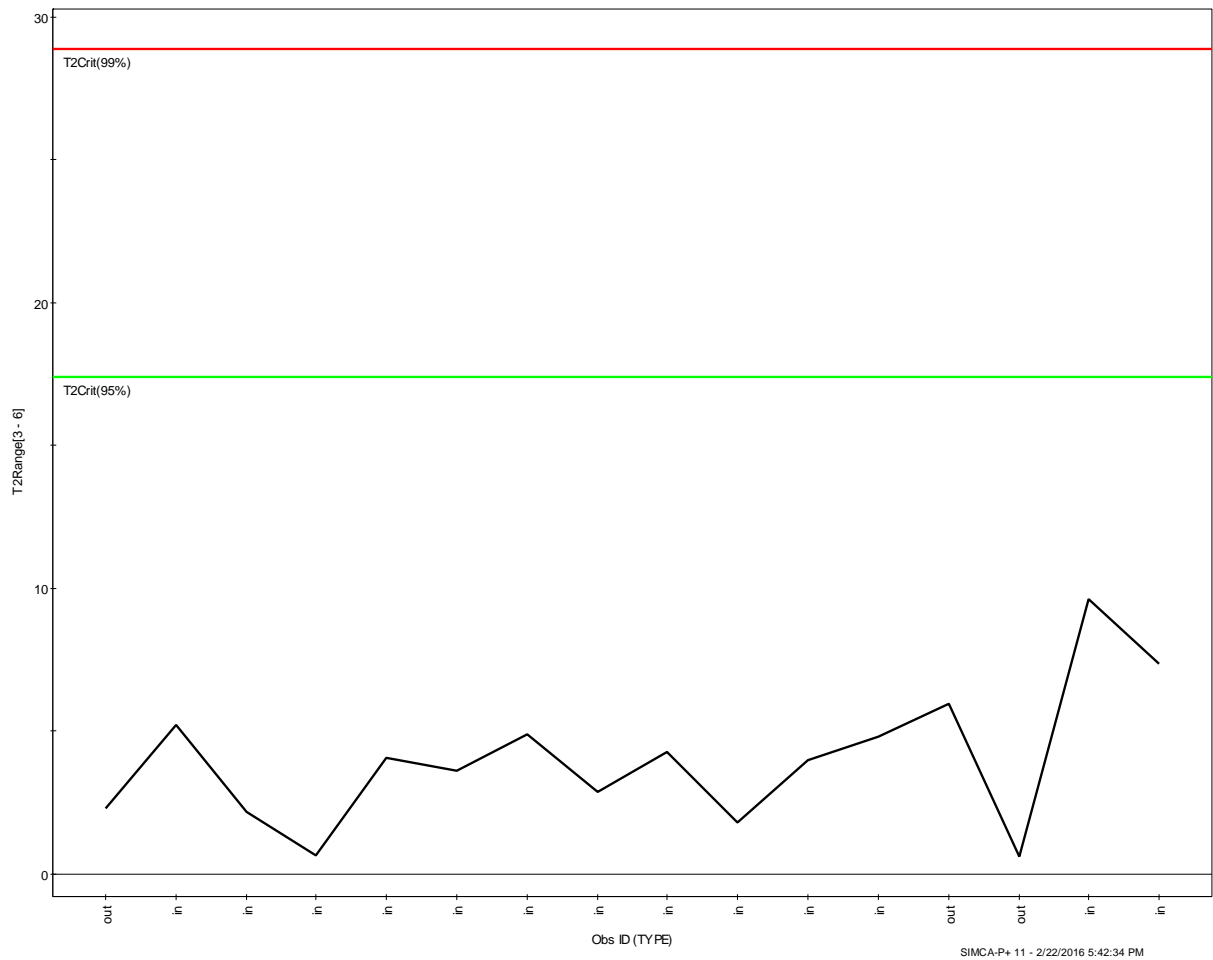


SIMCA-P+ 11 - 2/22/2016 5:36:46 PM

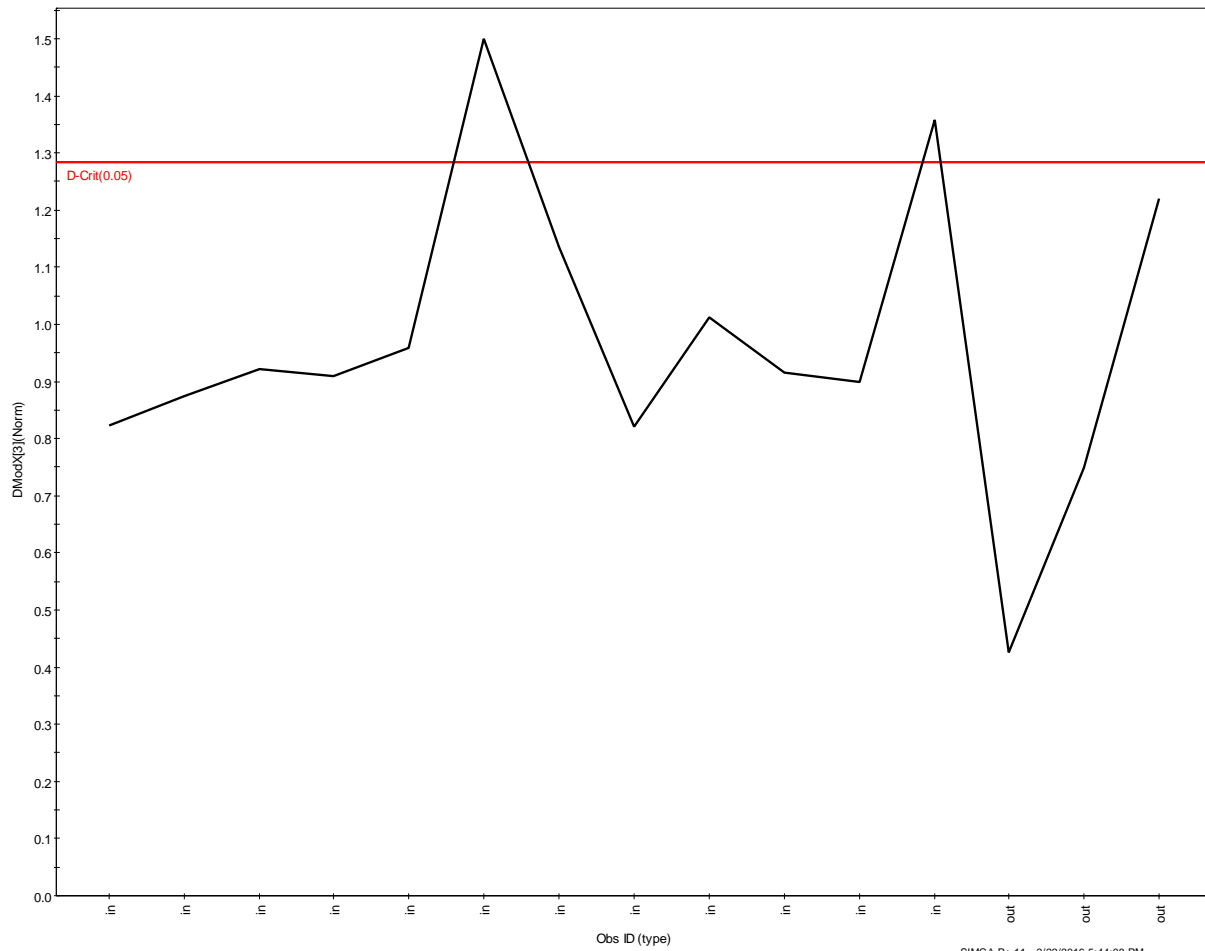
3.2.3. Κατσίγαρος (υδατικό παραπροϊόν) *Decanter*



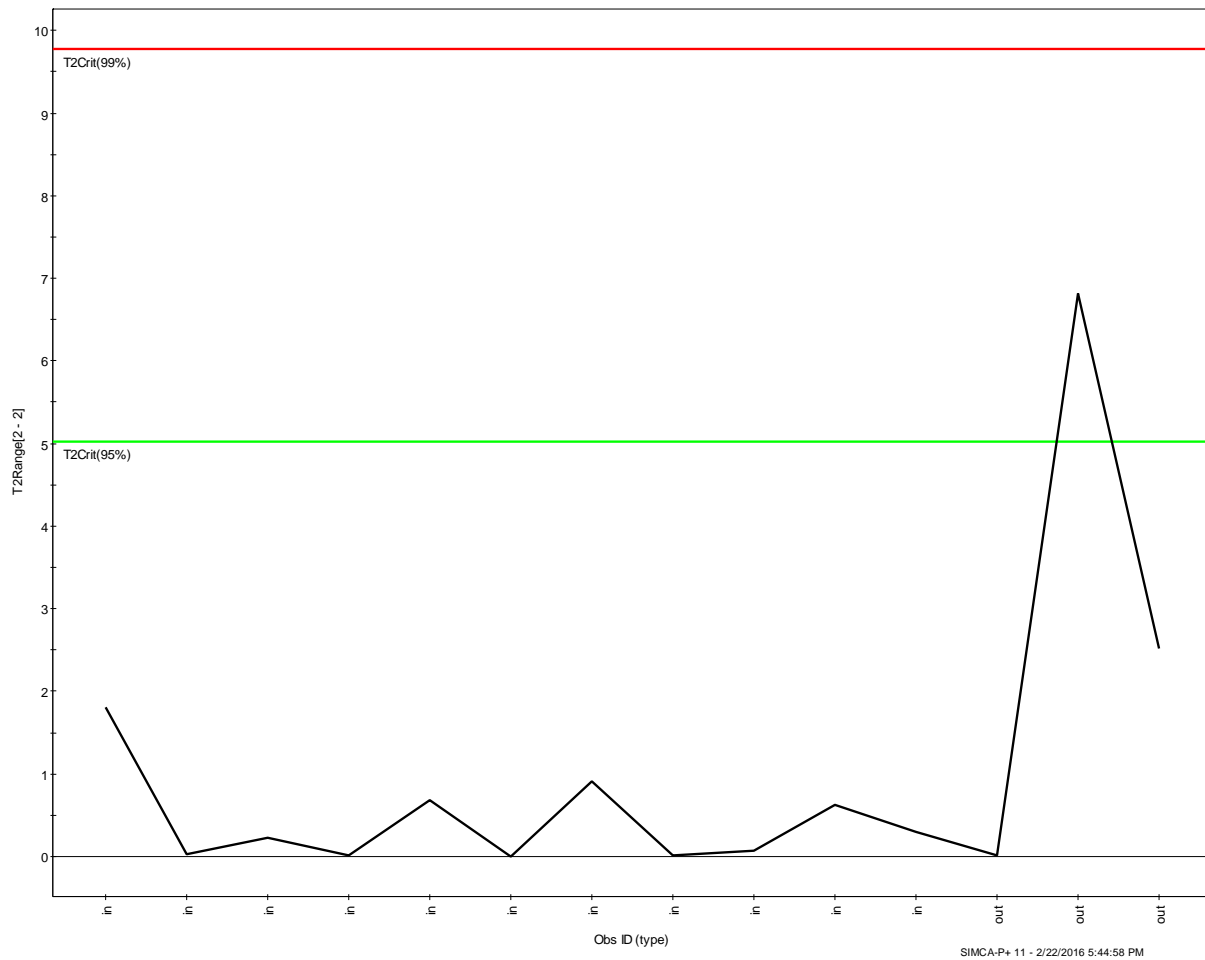
SIMCA-P+ 11 - 2/22/2016 5:42:09 PM



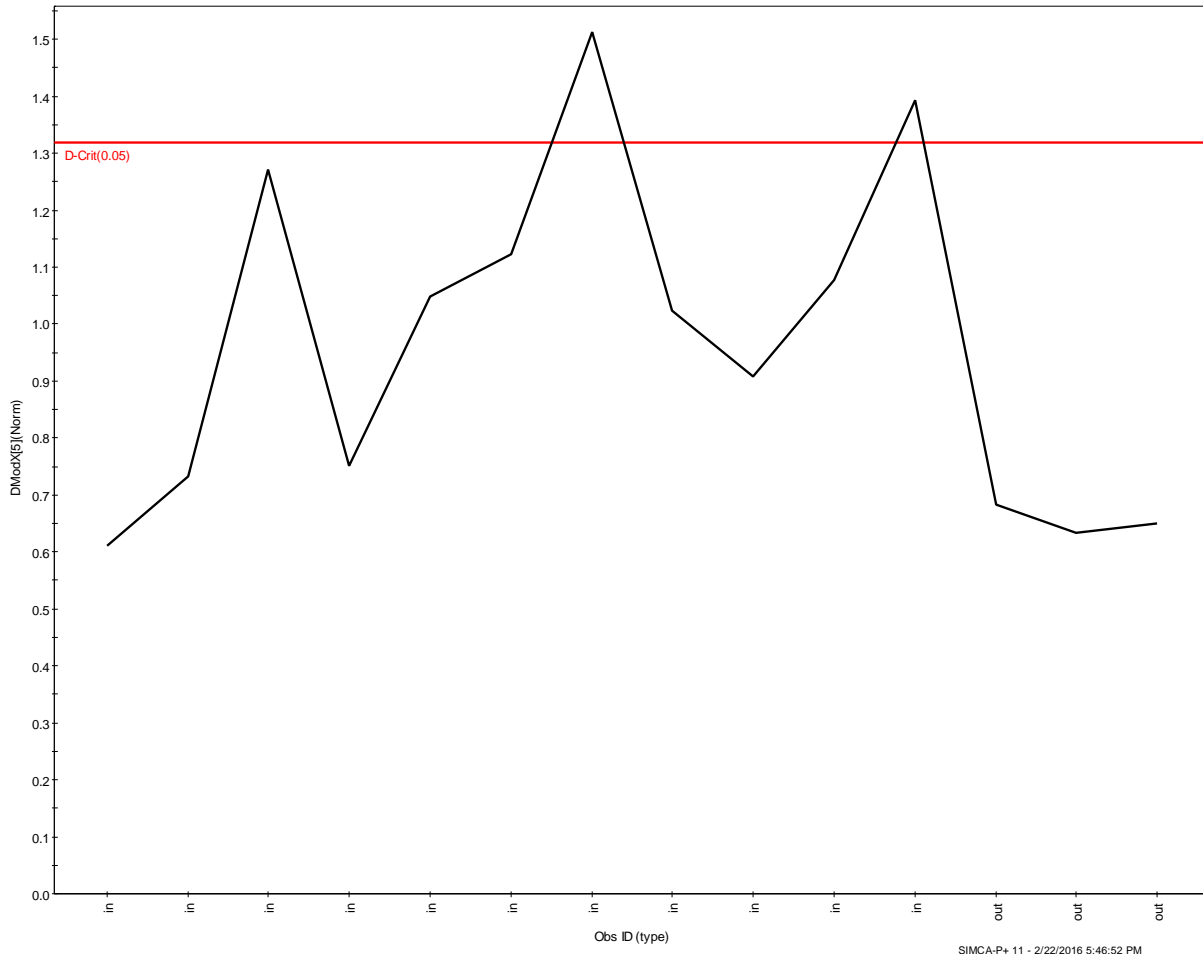
3.2.4. Ελαιόλαδο Decanter



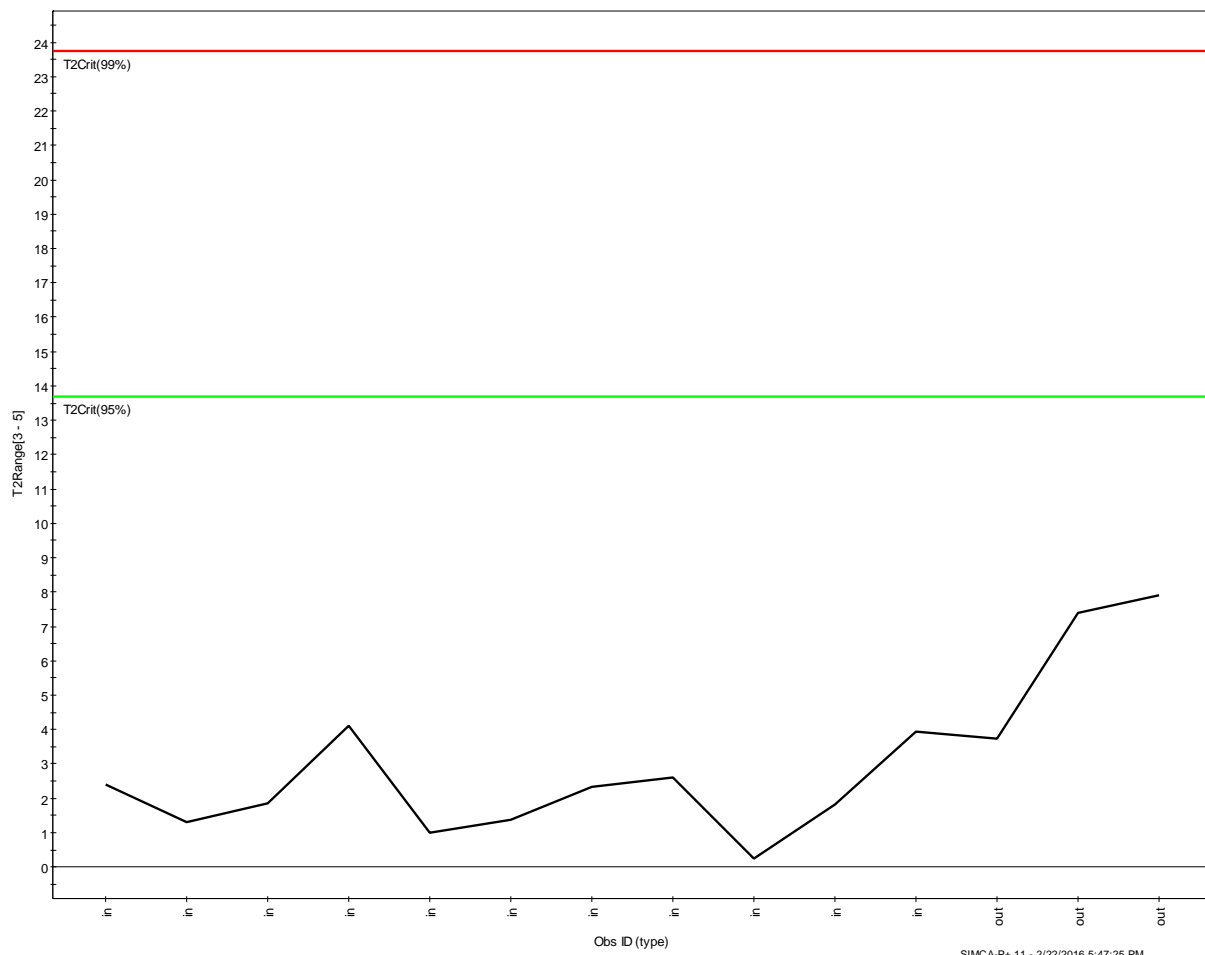
SIMCA-P+ 11 - 2/22/2016 5:44:08 PM



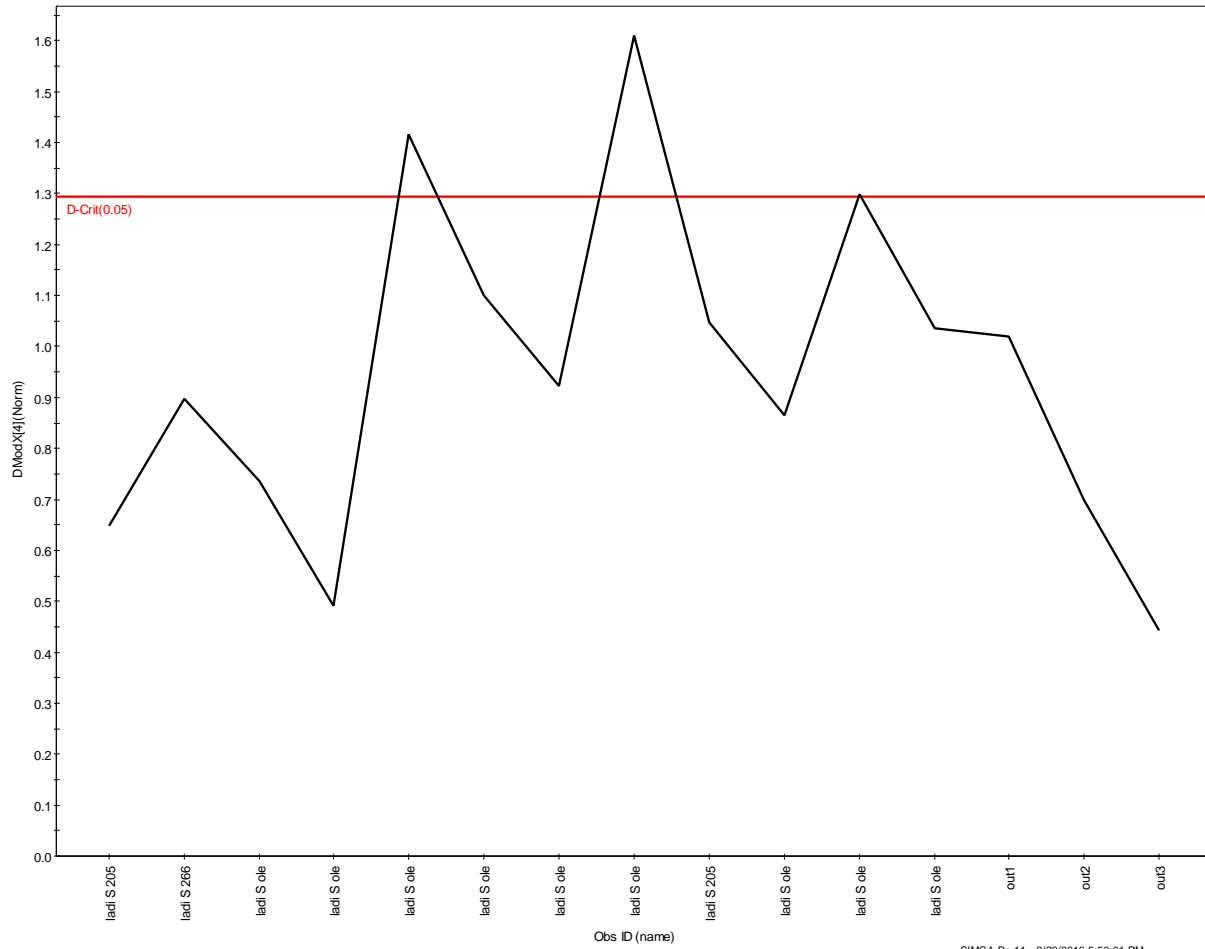
3.2.5. Κατσίγαρος (υδατικό παραπροϊόν) Διαχωριστήρα



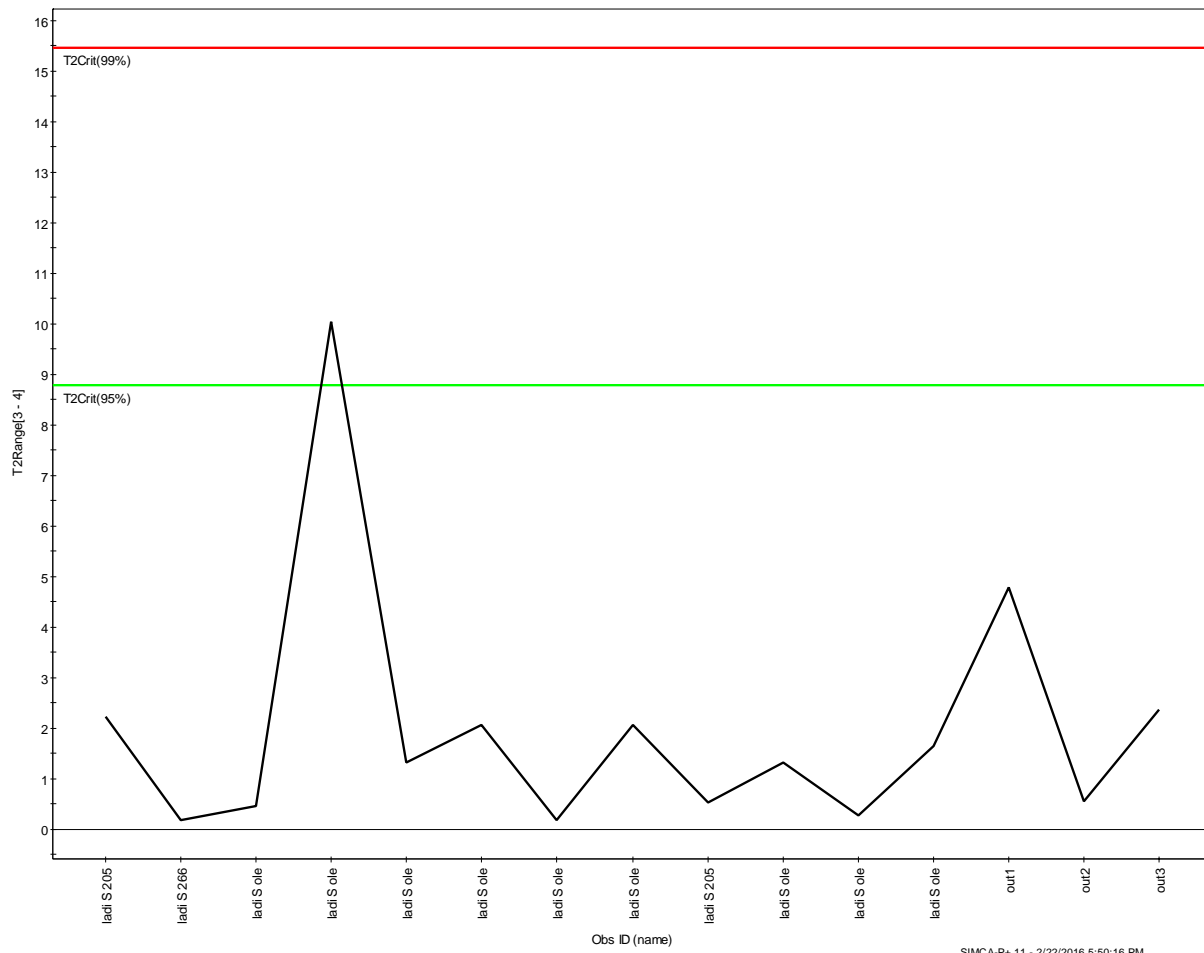
SIMCA-P+ 11 - 2/22/2016 5:46:52 PM



3.2.6. Ελαιόλαδο Διαχωριστήρα (τελικό)



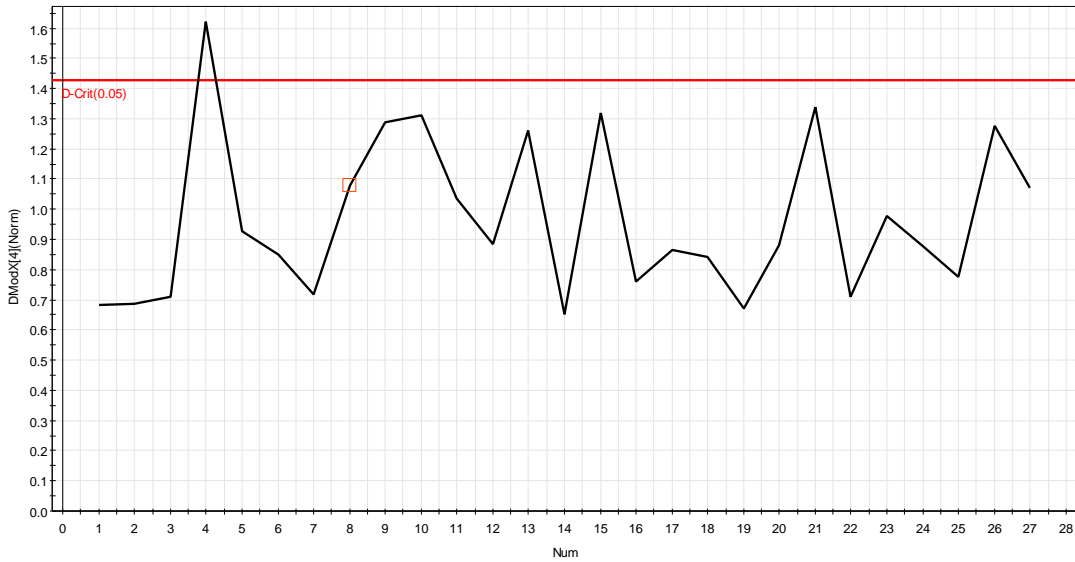
SIMCA-P+ 11 - 2/22/2016 5:50:01 PM



3.3. LCMS

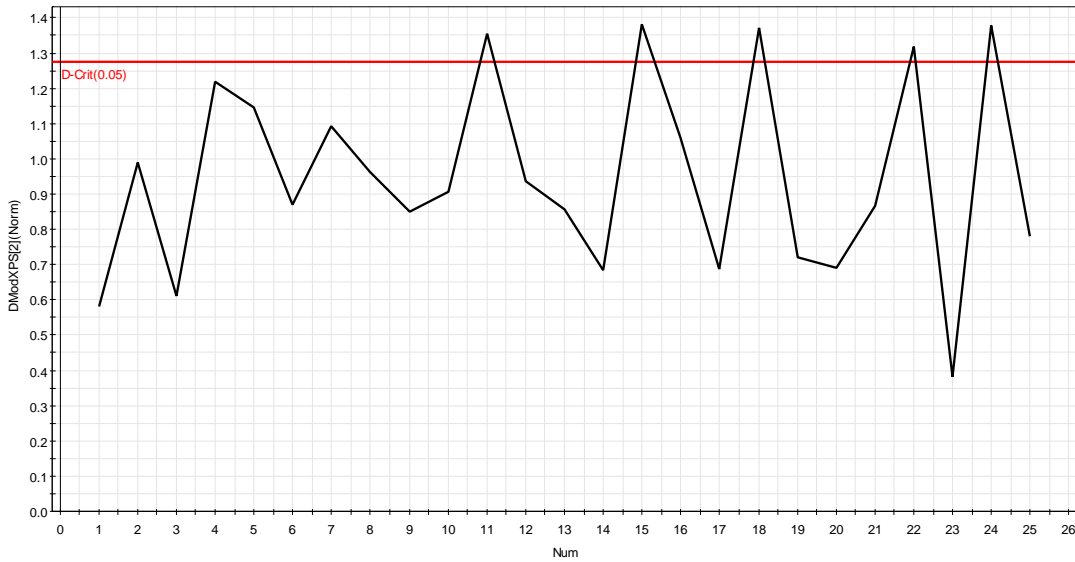
3.3.1. Ελαιοζύμη Μαλακτήρα

olala_MZMine_Pos_Pasta.M3 (PCA-X)
 DModX[Last comp.](Normalized)



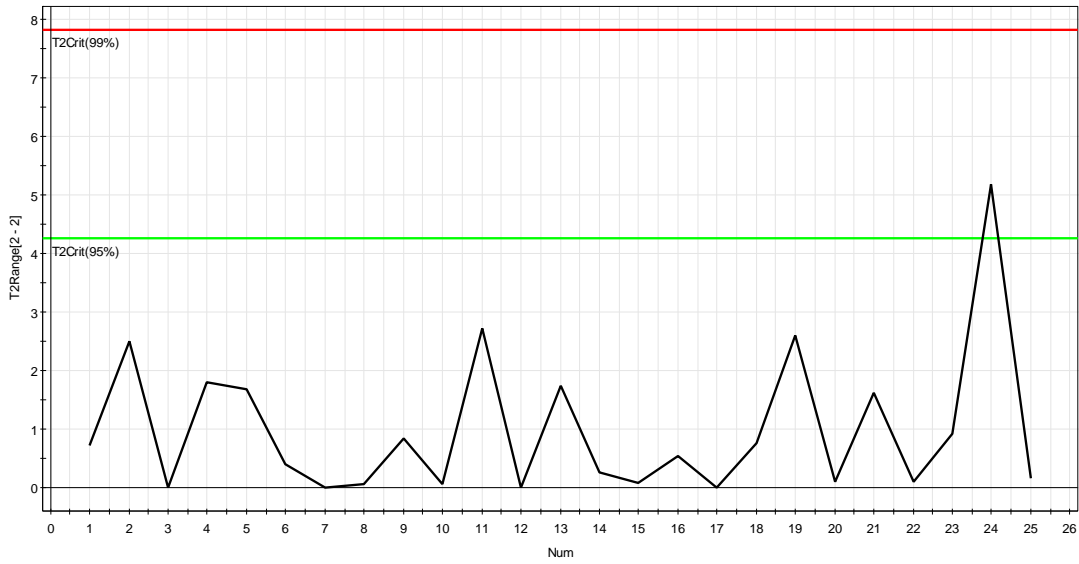
M3-D-Crit[4] = 1.427 1 - R2X(cum) [4] = 0.4691 SIMCA-P+ 11.5 - 2/16/2016 2:26:08 PM

olala_MZMine_Neg_Pasta.M3 (PCA-X), PS-olala_MZMine_Neg_Pasta
 DModXPS[Last comp.](Normalized)



M3-D-Crit[2] = 1.275 1 - R2X(cum) [2] = 0.5984 SIMCA-P+ 11.5 - 2/16/2016 2:24:14 PM

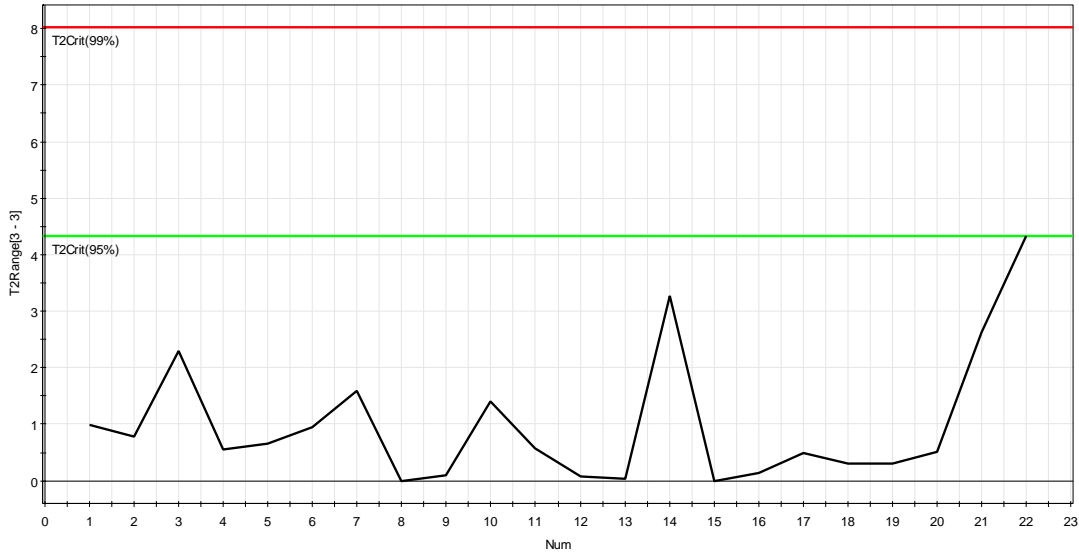
olala_MZMine_Pos_Pasta.M7 (PCA-X)
T2Range[Comp. 2 - Last comp.]



T2Crit(95%) = 4.25966 T2Crit(99%) = 7.82287

SIMCA-P+ 11.5 - 2/16/2016 2:27:30 PM

olala_MZMine_Neg_Pasta.M5 (PCA-X)
T2Range[Comp. 3 - Last comp.]

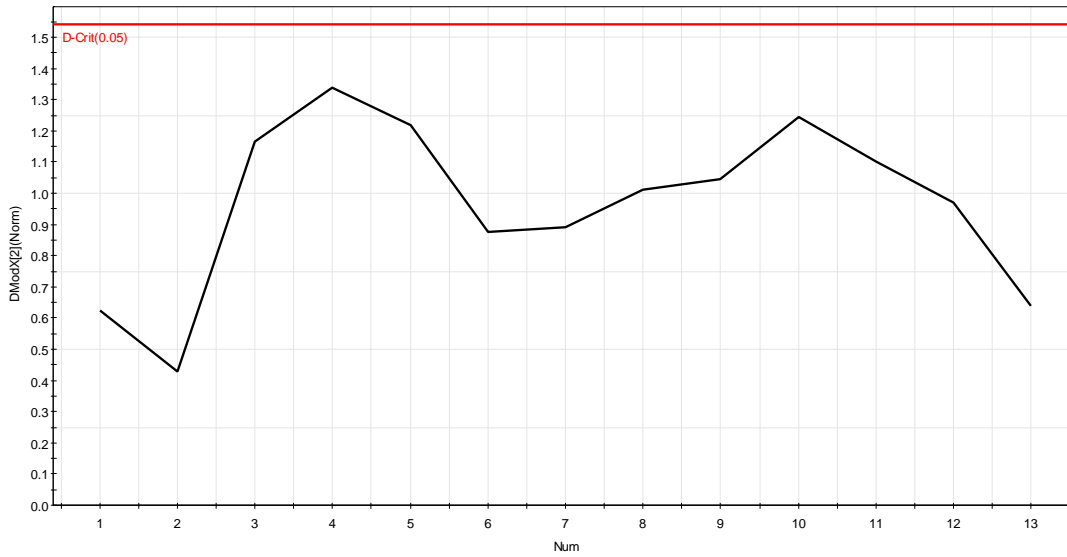


T2Crit(95%) = 4.32478 T2Crit(99%) = 8.01661

SIMCA-P+ 11.5 - 2/16/2016 4:03:18 PM

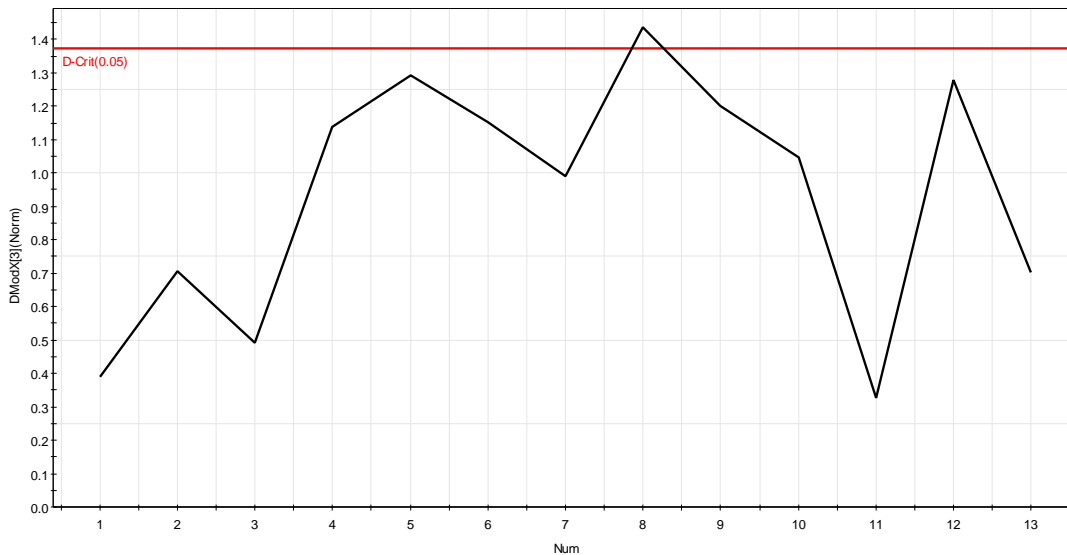
3.3.2. Παραπροϊόν πυρήνα *Decanter*

olala_MZMine_Pos_Purinas.M4 (PCA-X)
DModX[Last comp.](Normalized)



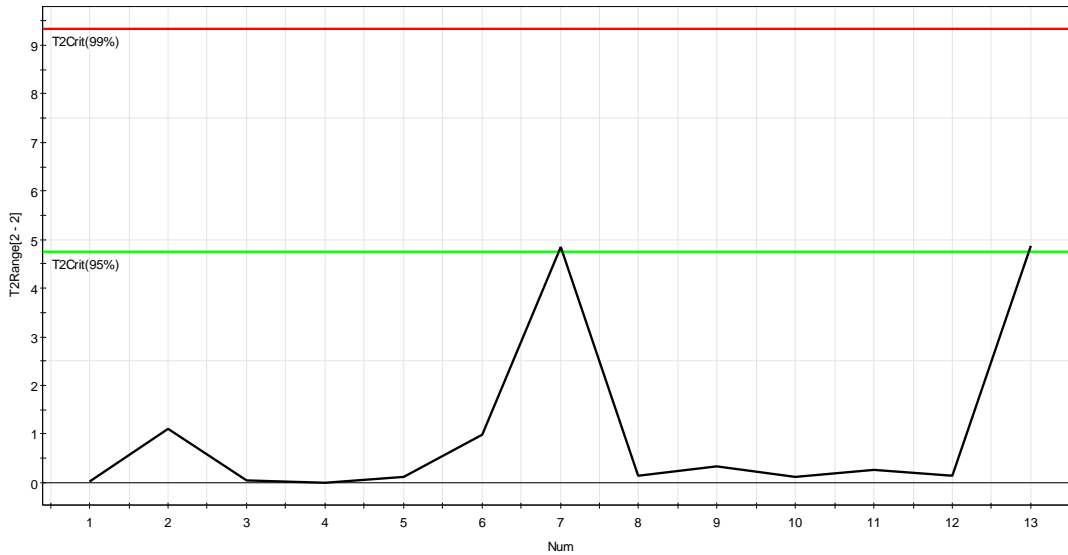
M4-D-Crit[2] = 1.542 1 - R2X(cum) [2] = 0.5939 SIMCA-P+ 11.5 - 2/16/2016 4:09:17 PM

olala_MZMine_Neg_Pirinas.M5 (PCA-X)
DModX[Last comp.](Normalized)



M5-D-Crit[3] = 1.372 1 - R2X(cum) [3] = 0.3884 SIMCA-P+ 11.5 - 2/16/2016 4:28:33 PM

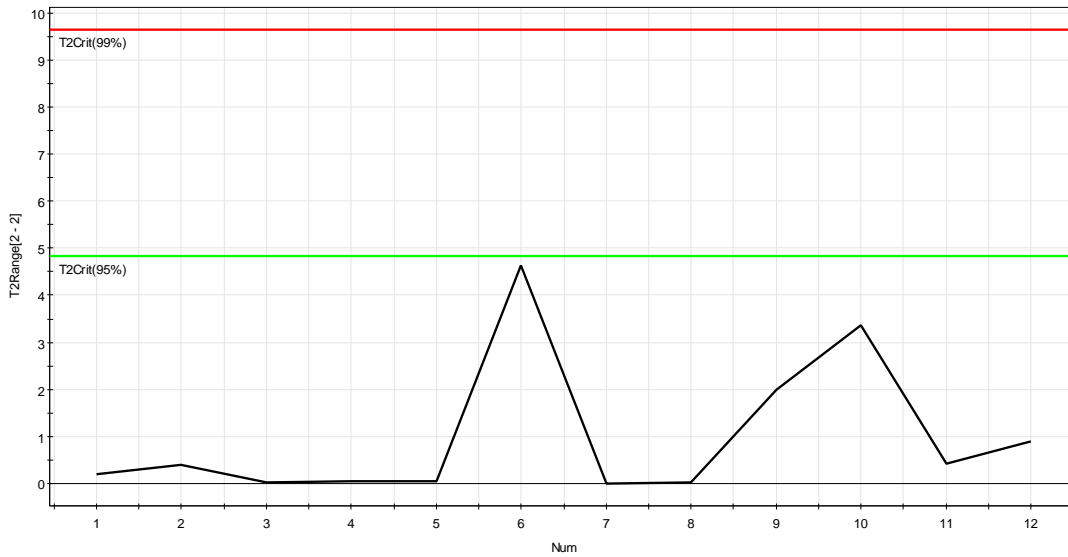
olala_MZMine_Pos_Purinas.M4 (PCA-X)
T2Range[Comp. 2 - Last comp.]



T2Crit(95%) = 4.74722 T2Crit(99%) = 9.3302

SIMCA-P+ 11.5 - 2/16/2016 4:09:35 PM

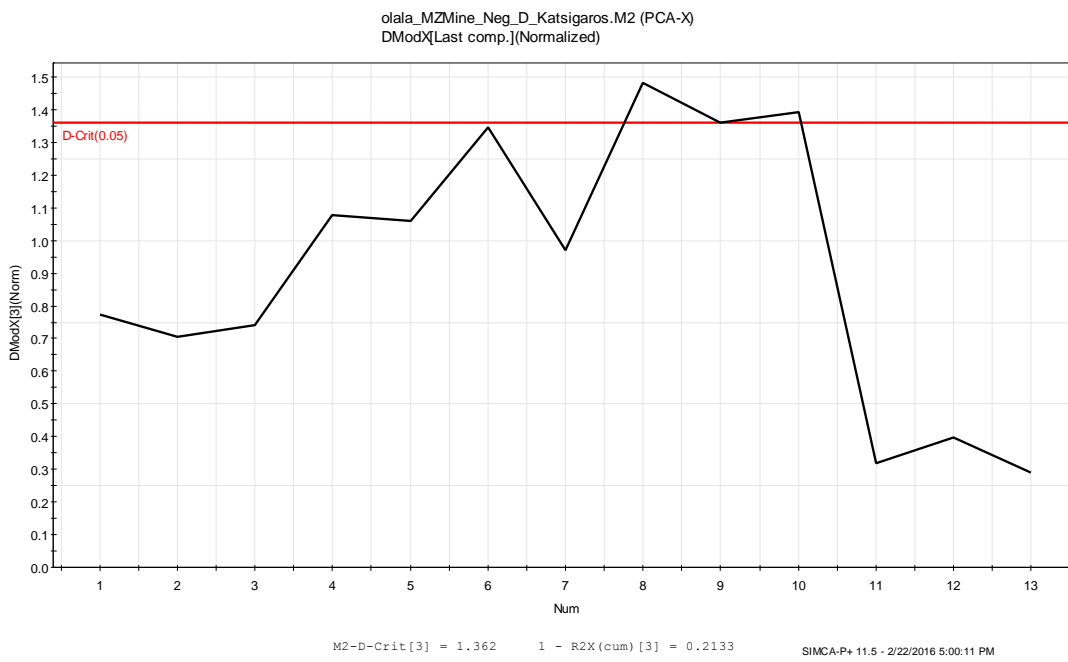
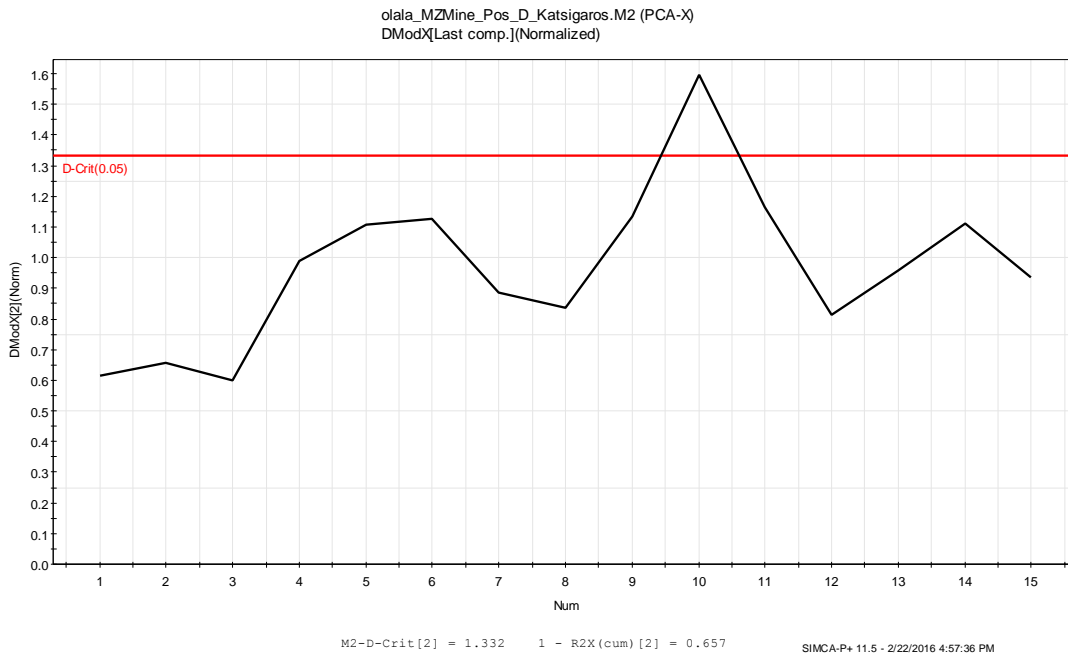
olala_MZMine_Neg_Pirinas.M6 (PCA-X)
T2Range[Comp. 2 - Last comp.]



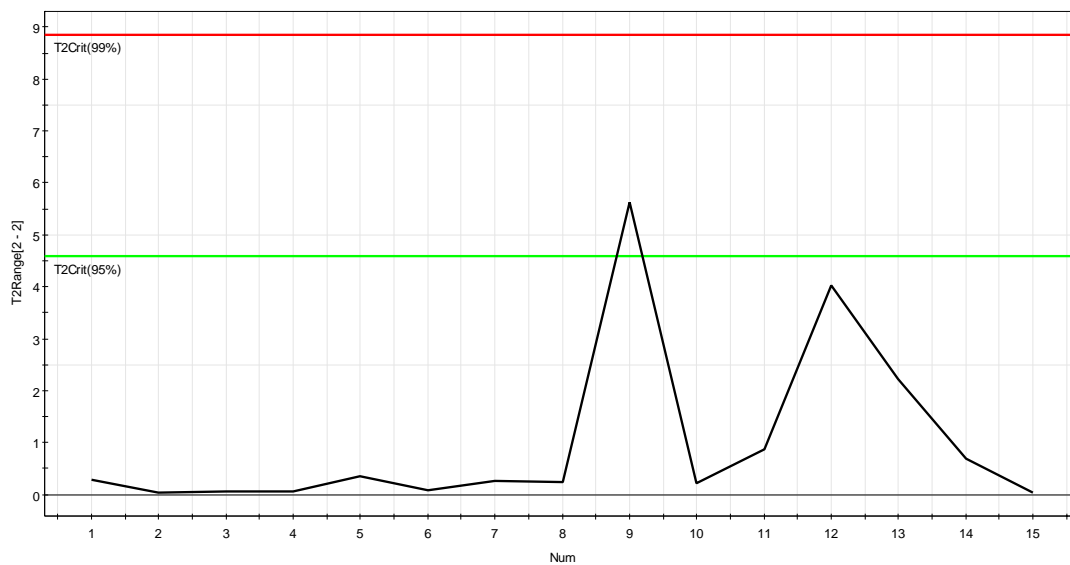
T2Crit(95%) = 4.84434 T2Crit(99%) = 9.64599

SIMCA-P+ 11.5 - 2/16/2016 4:29:05 PM

3.3.3. Κατσίγαρος (υδατικό παραπροϊόν) Decanter



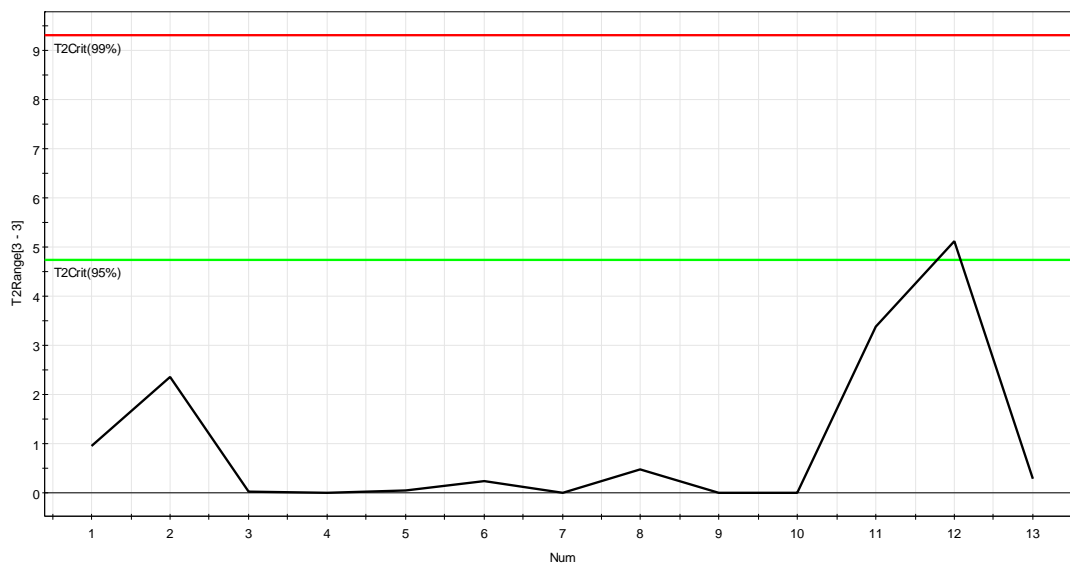
olala_MZMine_Pos_D_Katsigaros.M2 (PCA-X)
T2Range[Comp. 2 - Last comp.]



T2Crit(95%) = 4.60013 T2Crit(99%) = 8.86161

SIMCA-P+ 11.5 - 2/22/2016 4:58:10 PM

olala_MZMine_Neg_D_Katsigaros.M2 (PCA-X)
T2Range[Comp. 3 - Last comp.]

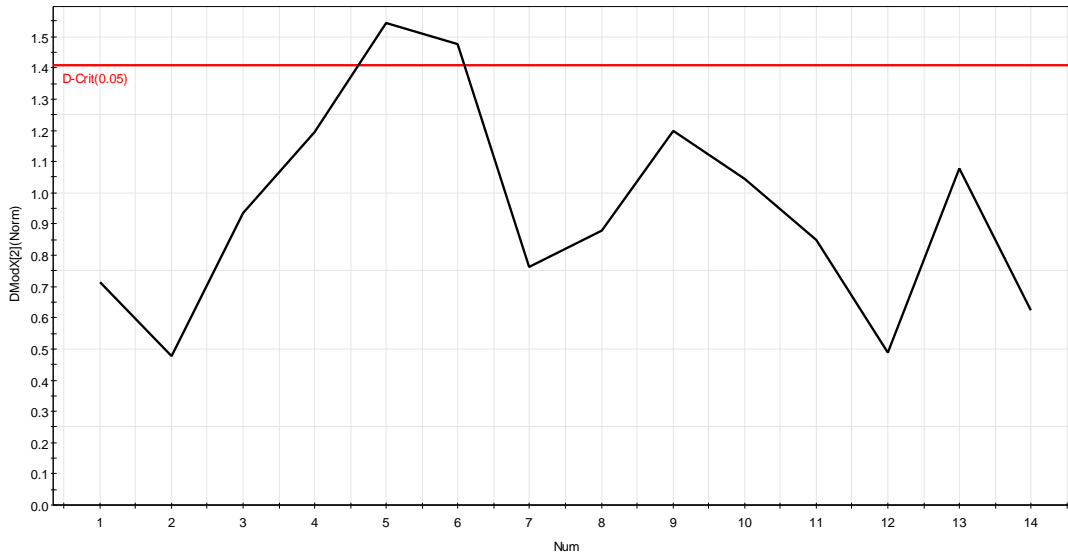


T2Crit(95%) = 4.74722 T2Crit(99%) = 9.3302

SIMCA-P+ 11.5 - 2/22/2016 5:00:51 PM

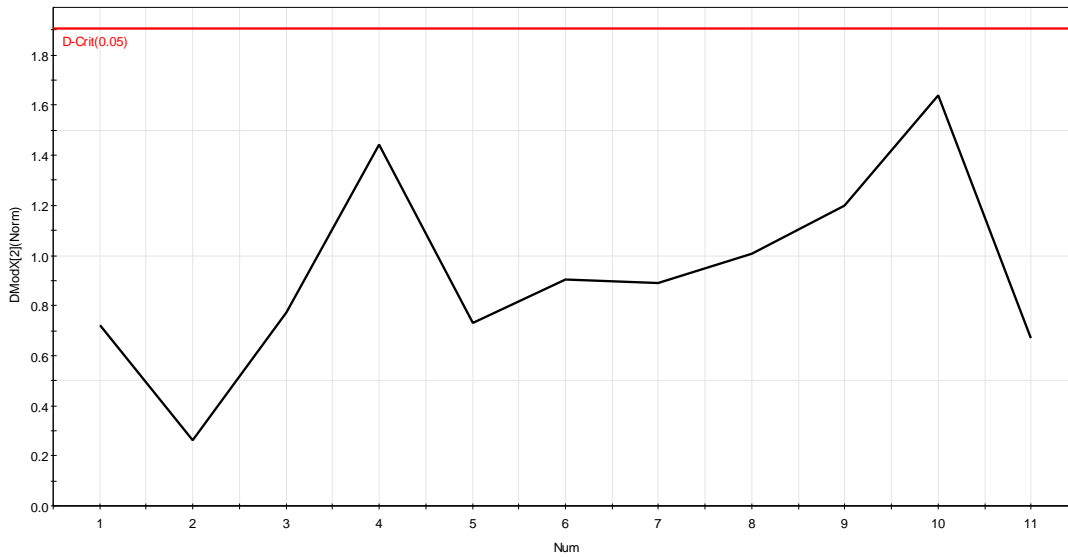
3.3.4. Ελαιόλαδο Decanter

olala_MZMine_Pos_D_Ladi.M2 (PCA-X)
DModX[Last comp.](Normalized)



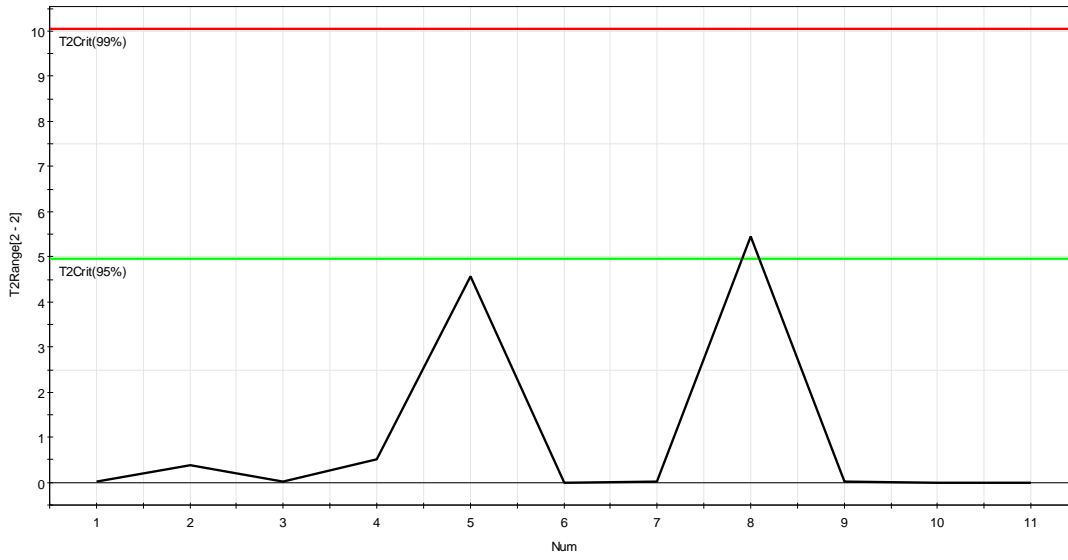
M2-D-Crit[2] = 1.41 1 - R2X(cum)[2] = 0.5159 SIMCA-P+ 11.5 - 2/16/2016 4:36:55 PM

olala_MZMine_Neg_D_Ladi.M5 (PCA-X)
DModX[Last comp.](Normalized)



M5-D-Crit[2] = 1.908 1 - R2X(cum)[2] = 0.2794 SIMCA-P+ 11.5 - 2/16/2016 4:42:42 PM

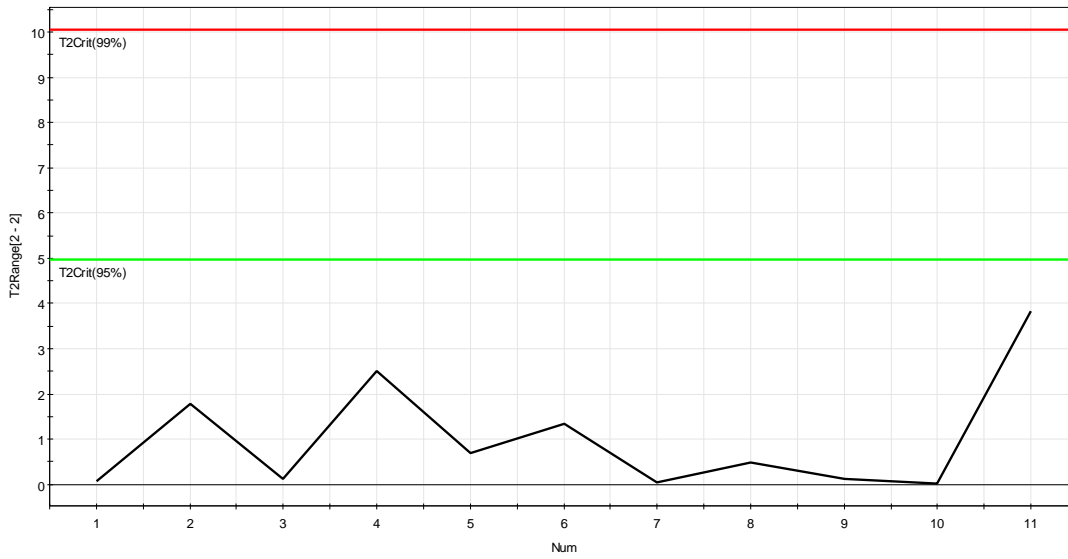
olala_MZMine_Pos_D_Ladi.M5 (PCA-X)
T2Range[Comp. 2 - Last comp.]



T2Crit(95%) = 4.96462 T2Crit(99%) = 10.0442

SIMCA-P+ 11.5 - 2/16/2016 4:38:05 PM

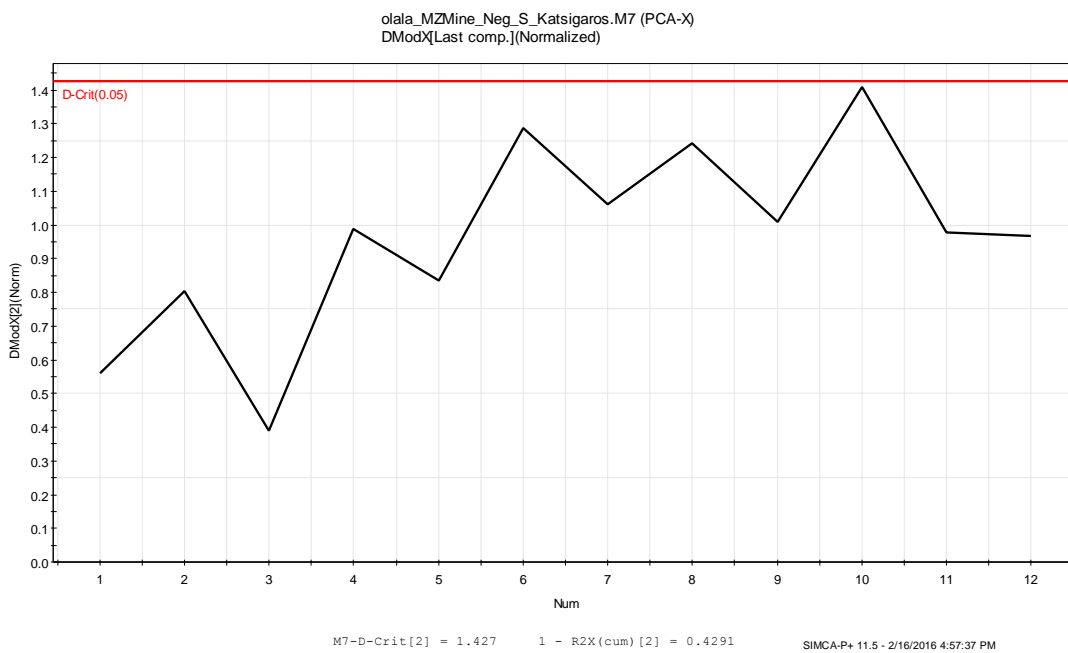
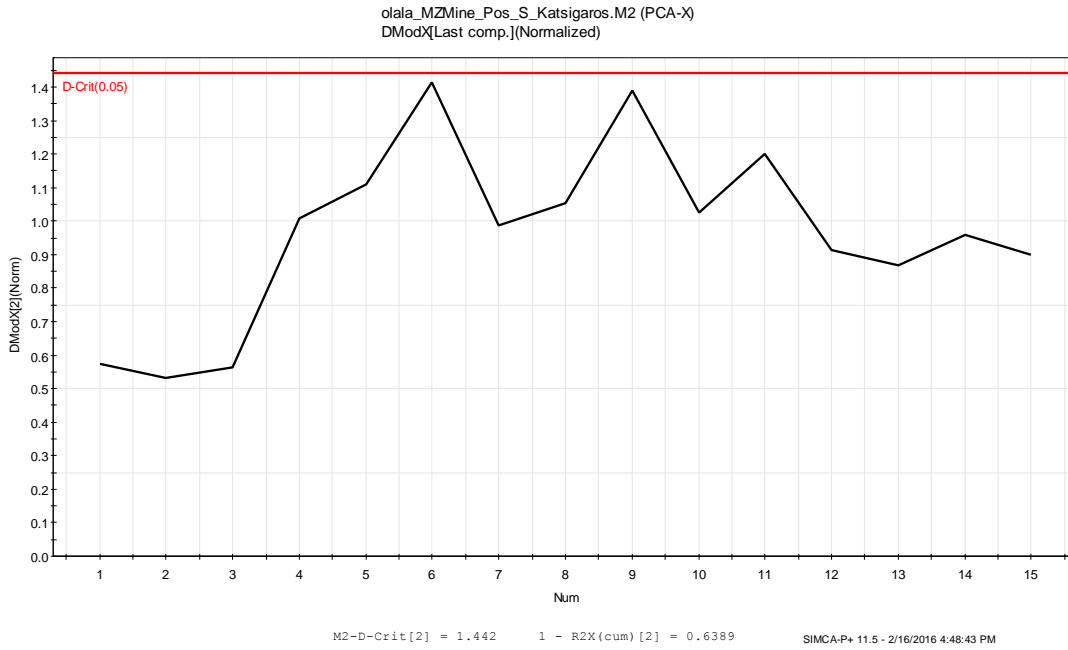
olala_MZMine_Neg_D_Ladi.M5 (PCA-X)
T2Range[Comp. 2 - Last comp.]



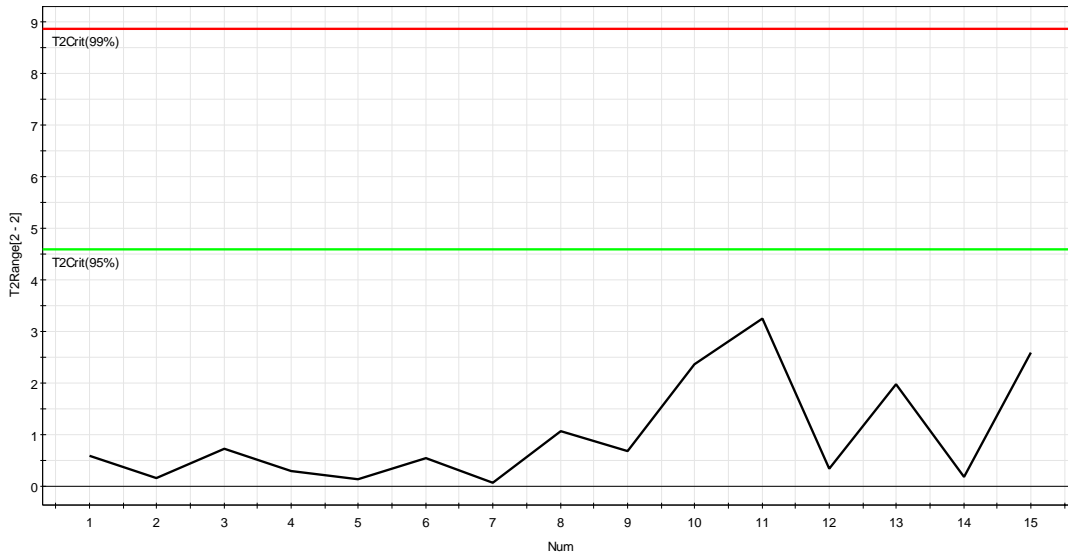
T2Crit(95%) = 4.96462 T2Crit(99%) = 10.0442

SIMCA-P+ 11.5 - 2/16/2016 4:43:07 PM

3.3.5. Κατσίγαρος (υδατικό παραπροϊόν) Διαχωριστήρα



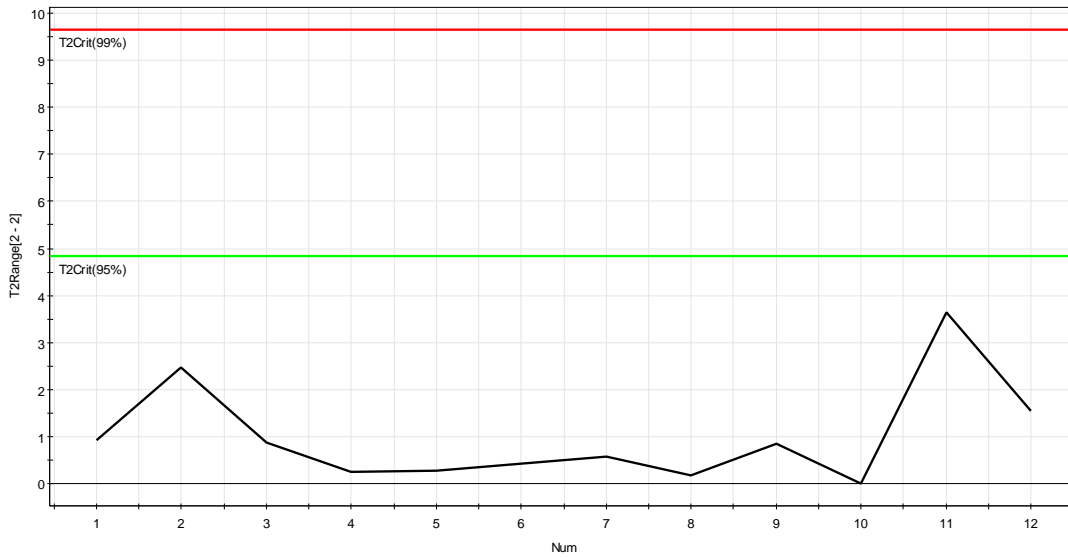
olala_MZMine_Pos_S_Katsigaros.M2 (PCA-X)
T2Range[Comp. 2 - Last comp.]



T2Crit(95%) = 4.60013 T2Crit(99%) = 8.86161

SIMCA-P+ 11.5 - 2/16/2016 4:51:24 PM

olala_MZMine_Neg_S_Katsigaros.M7 (PCA-X)
T2Range[Comp. 2 - Last comp.]

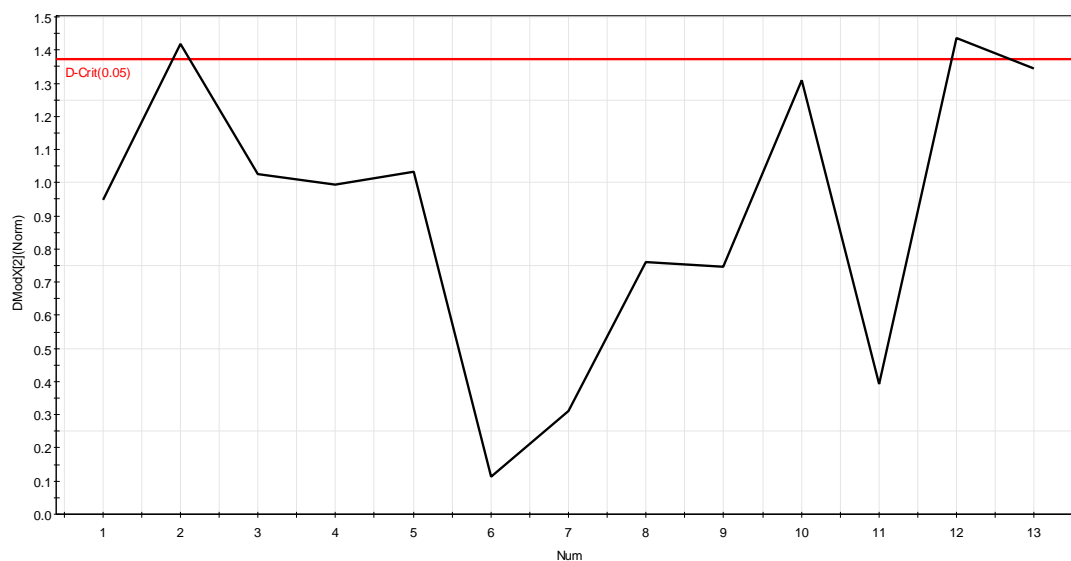


T2Crit(95%) = 4.84434 T2Crit(99%) = 9.64599

SIMCA-P+ 11.5 - 2/16/2016 4:57:15 PM

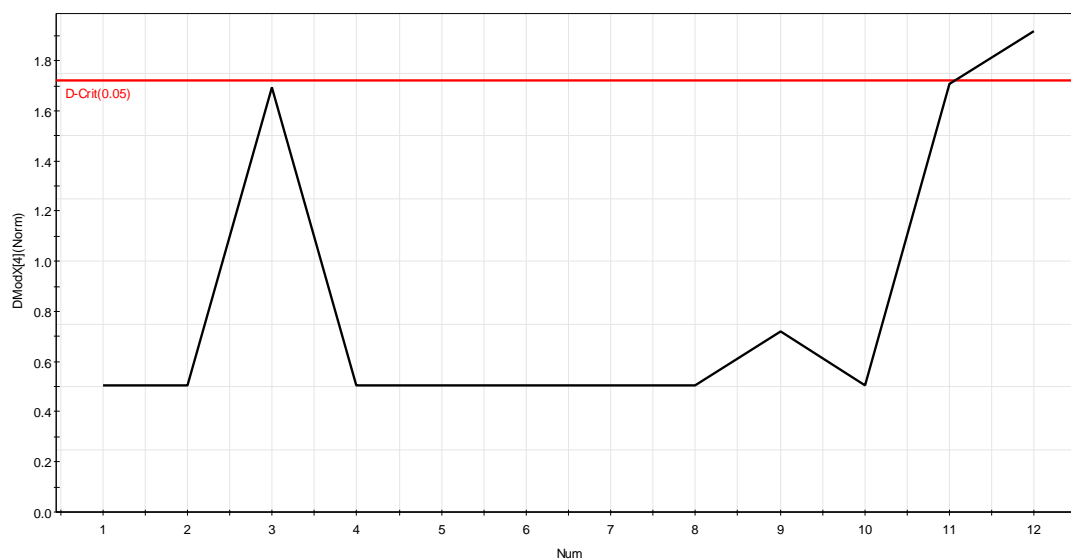
3.3.6. Ελαιόλαδο διαχωριστήρα (τελικό)

olala_MZMine_Pos_S_Ladi.M7 (PCA-X)
DModX[Last comp.](Normalized)



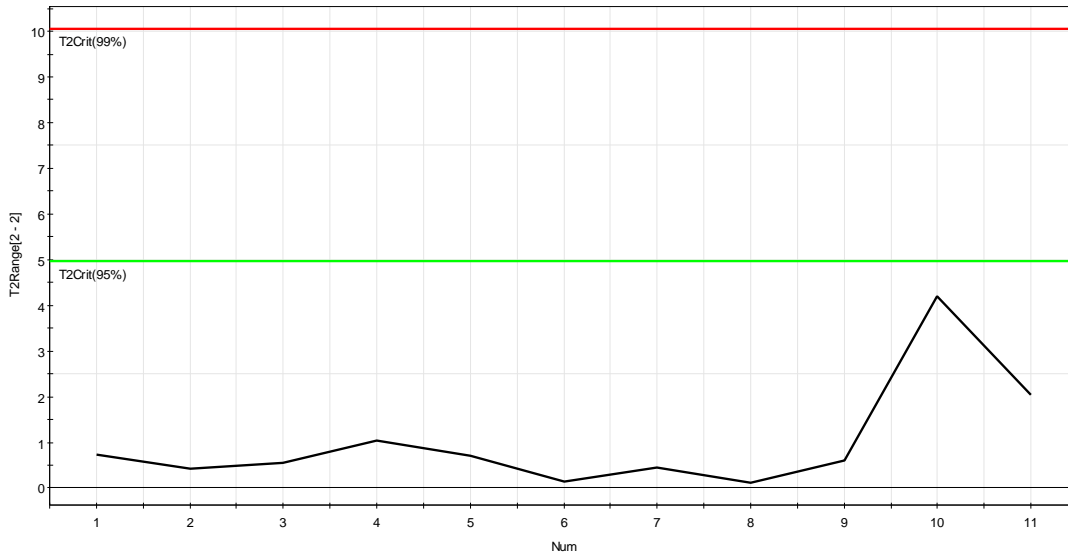
M7-D-Crit[2] = 1.372 1 - R2X(cum) [2] = 0.2856 SIMCA-P+ 11.5 - 2/16/2016 5:04:38 PM

olala_MZMine_Neg_S_Ladi.M5 (PCA-X)
DModX[4](Normalized)



M5-D-Crit[4] = 1.72 1 - R2X(cum) [4] = 5.96e-008 SIMCA-P+ 11.5 - 2/16/2016 5:18:00 PM

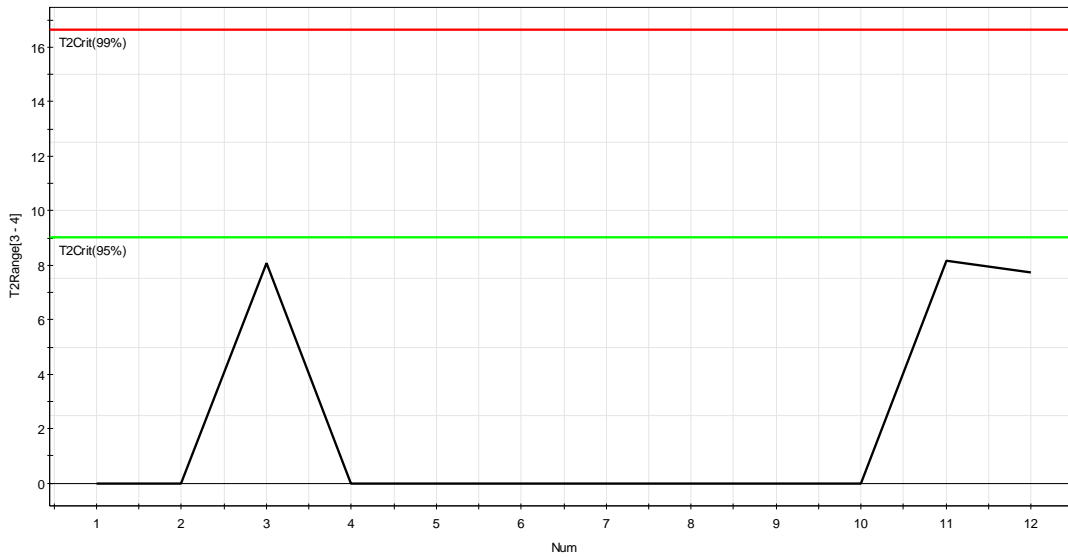
olala_MZMine_Pos_S_Ladi.M9 (PCA-X)
T2Range[Comp. 2 - Last comp.]



T2Crit(95%) = 4.96462 T2Crit(99%) = 10.0442

SIMCA-P+ 11.5 - 2/16/2016 5:05:45 PM

olala_MZMine_Neg_S_Ladi.M5 (PCA-X)
T2Range[Comp. 3 - Last comp.]

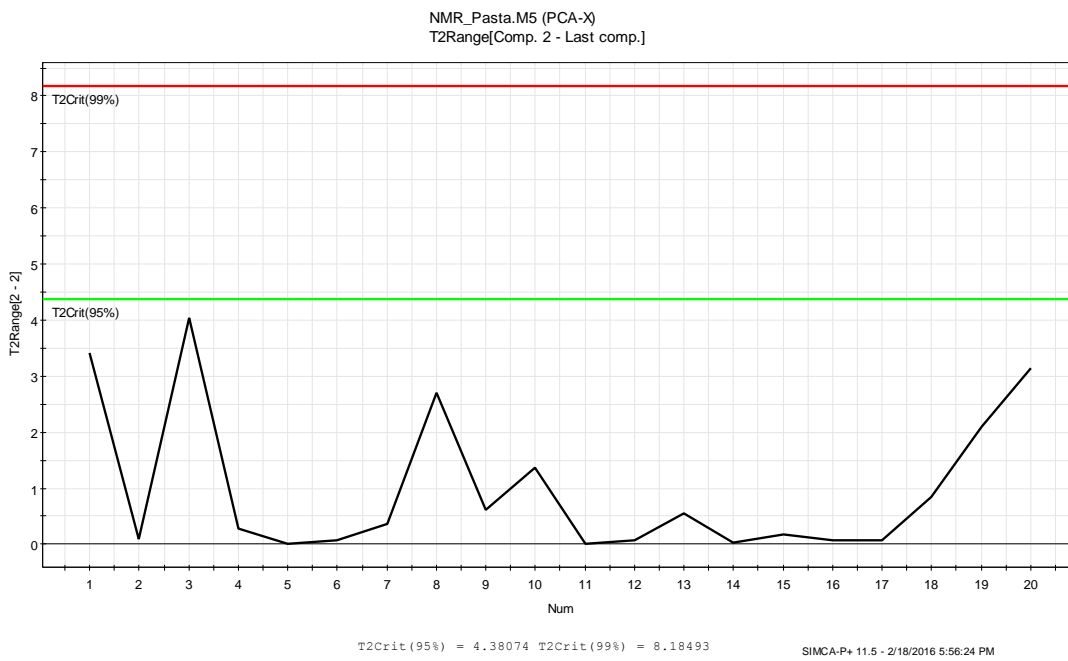
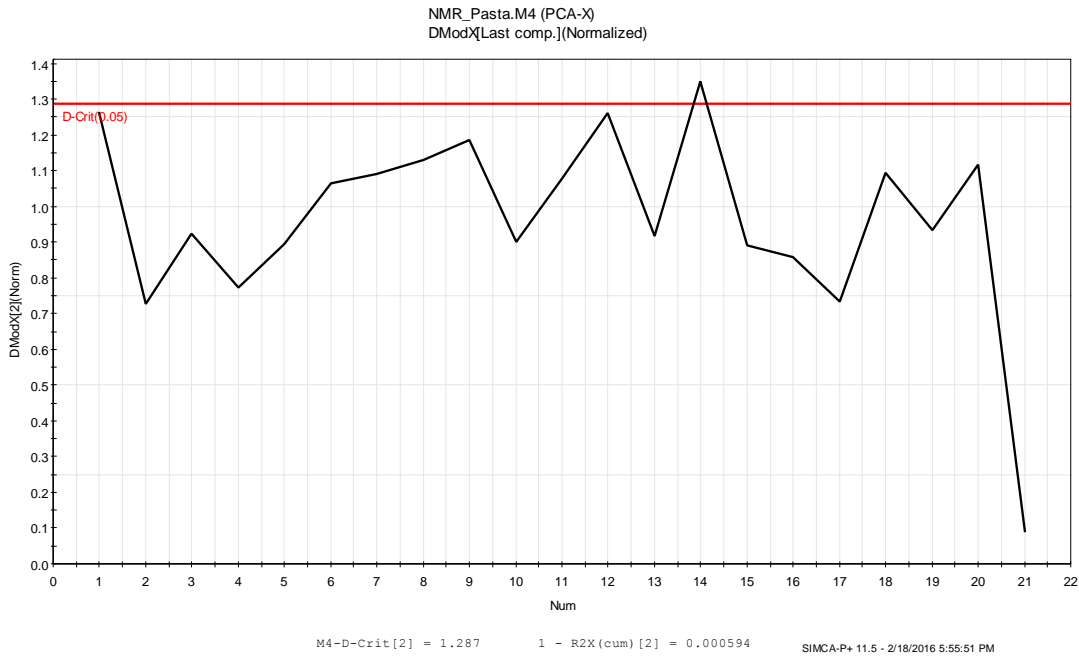


T2Crit(95%) = 9.02617 T2Crit(99%) = 16.6307

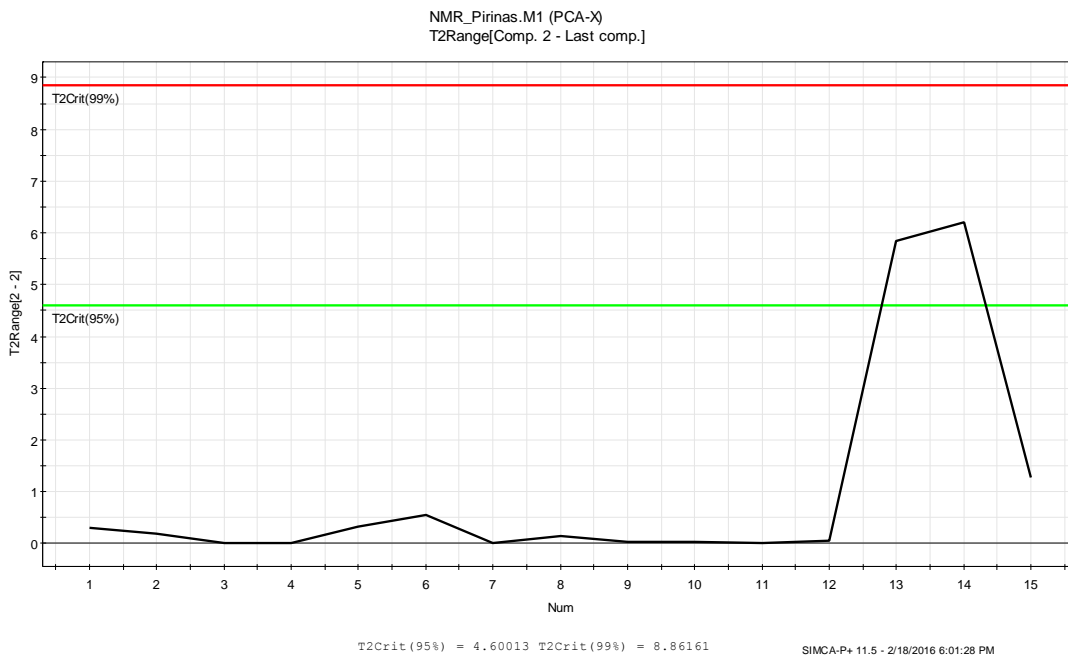
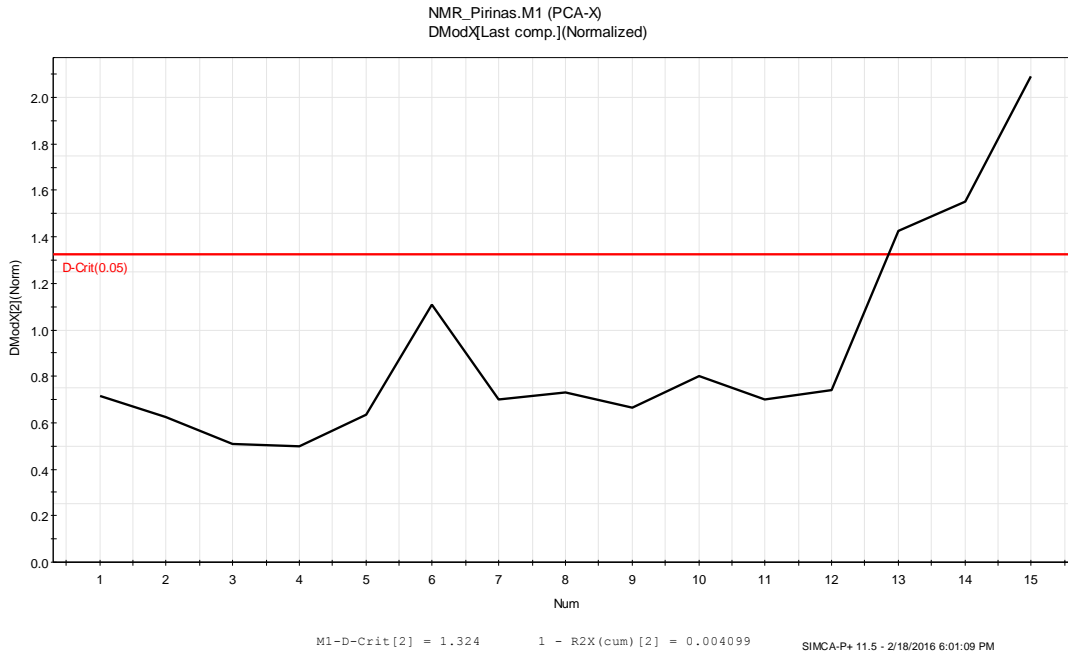
SIMCA-P+ 11.5 - 2/16/2016 5:18:16 PM

3.4. NMR

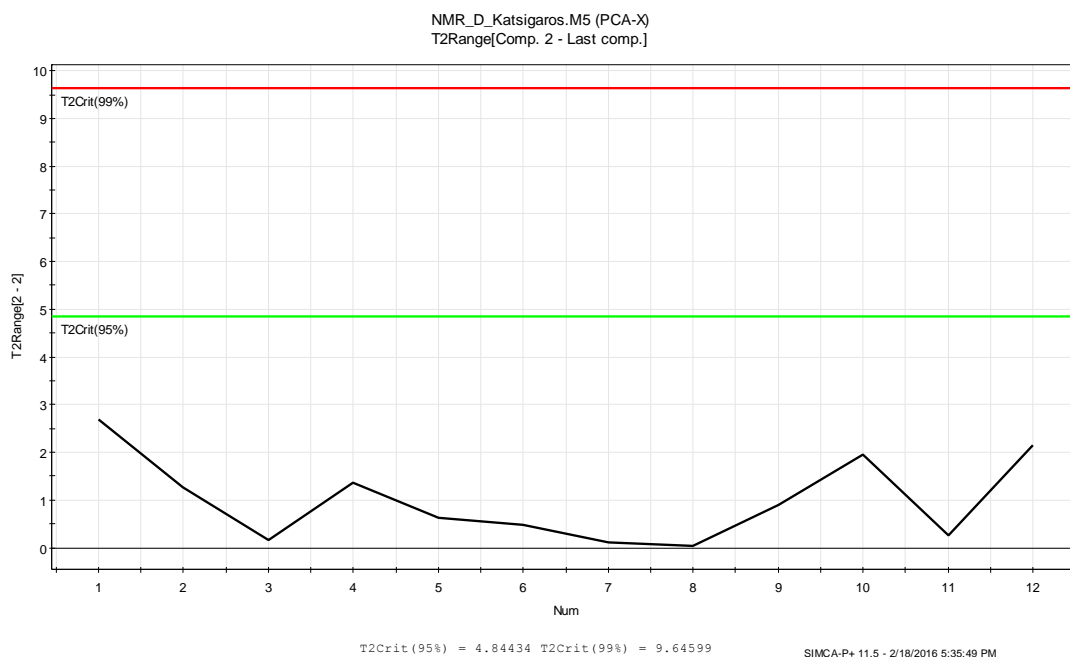
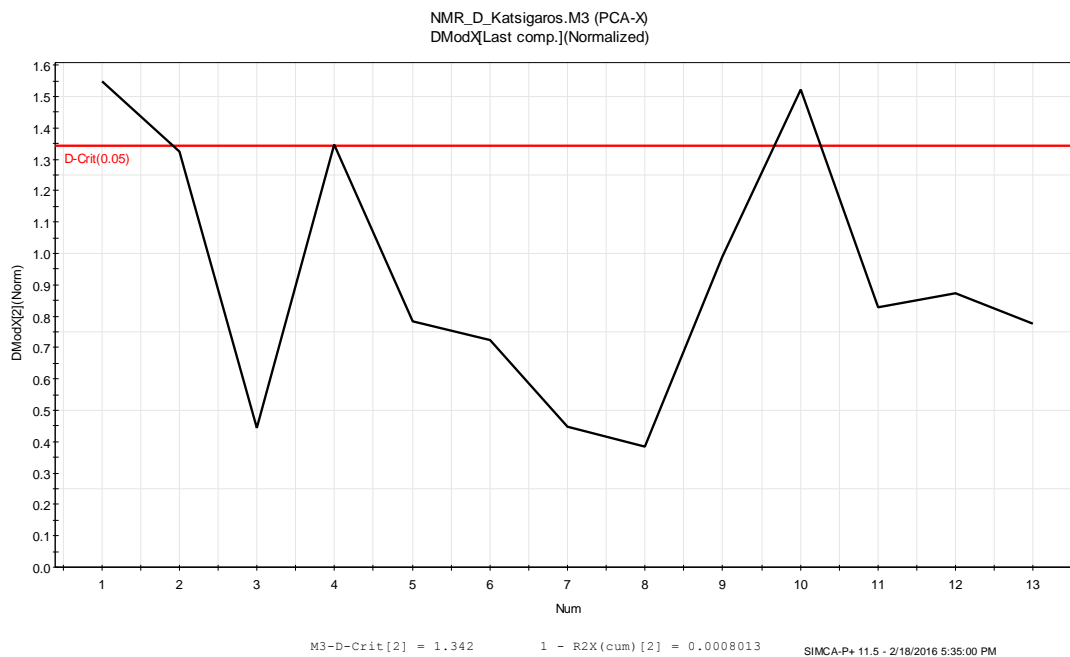
3.4.1. Ελαιοζύμη Μαλακτήρα



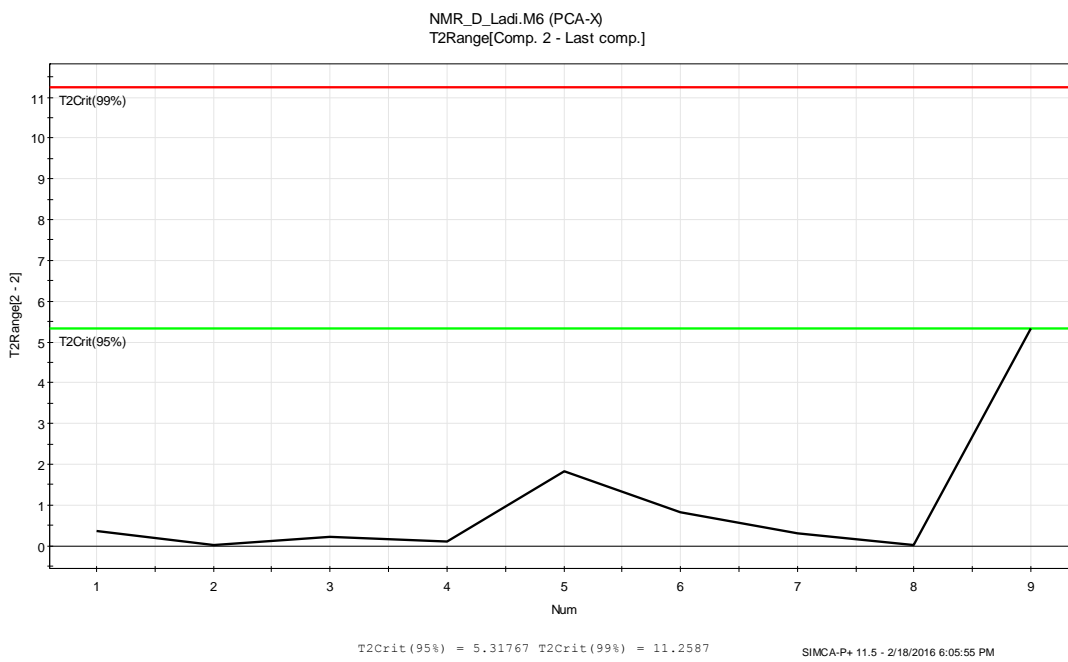
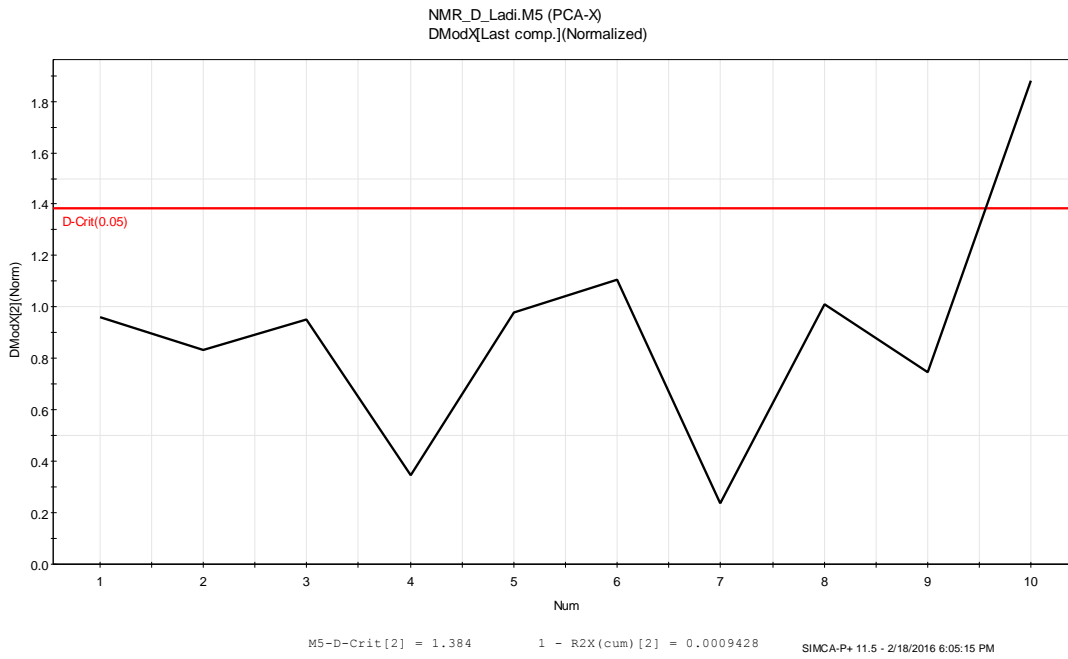
3.4.2. Παραπροϊόν πυρήνα *Decanter*



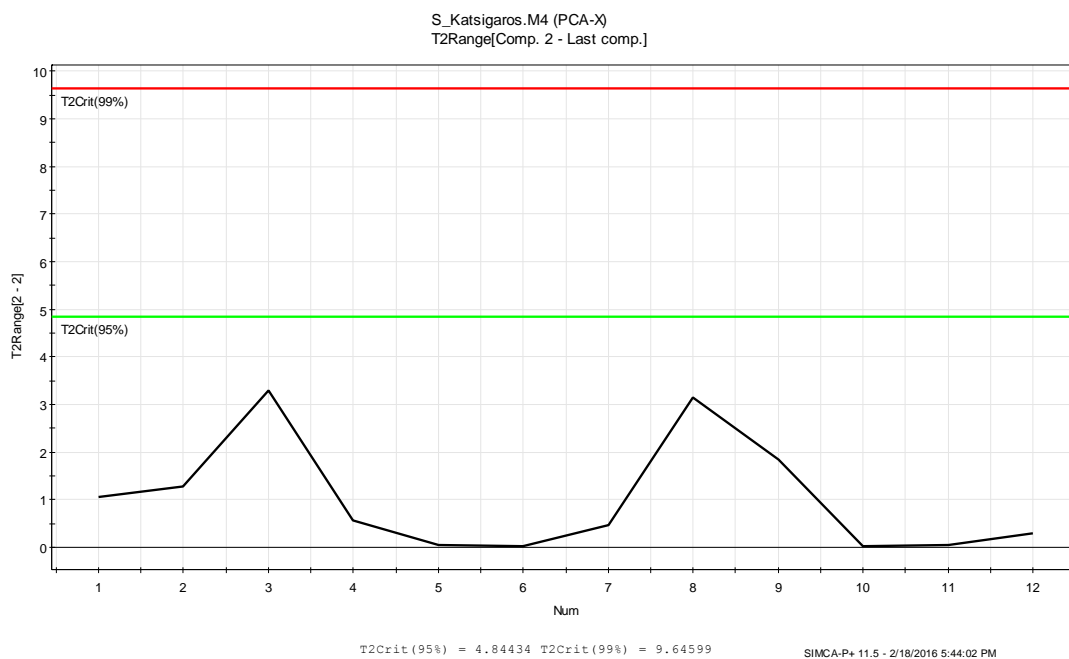
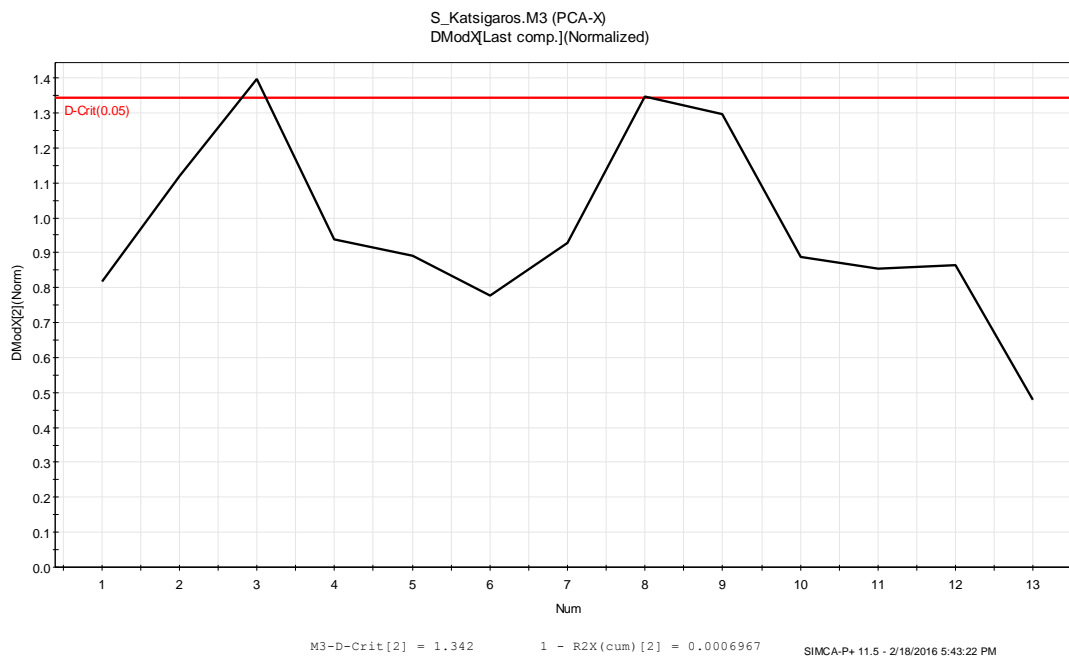
3.4.3. Κατσίγαρος (υδατικό παραπροϊόν) Decanter



3.4.4. Ελαιόλαδο Decanter

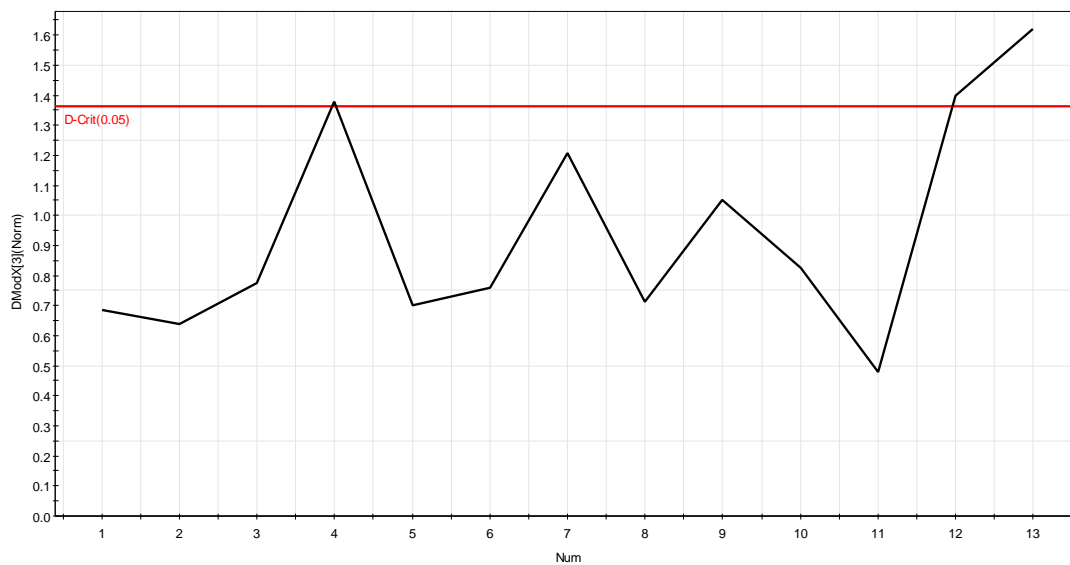


3.4.5. Κατσίγαρος (υδατικό παραπροϊόν) Διαχωριστήρα



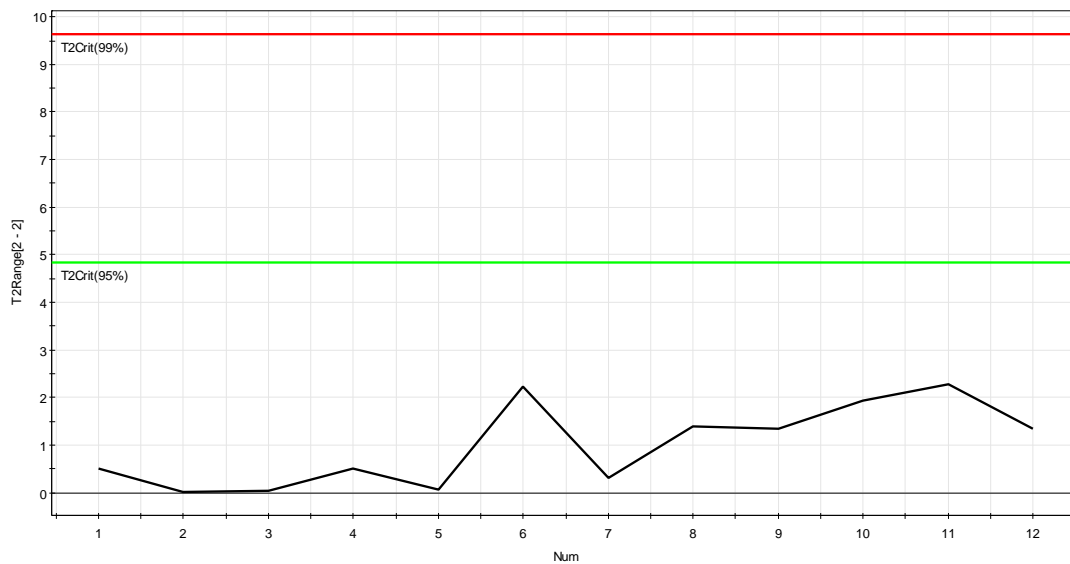
3.4.6. Ελαιόλαδο Διαχωριστήρα (τελικό)

NMR_S_Ladi.M2 (PCA-X)
DModX[Last comp.](Normalized)



M2-D-Crit[3] = 1.362 1 - R2X(cum)[3] = 0.01183 SIMCA-P+ 11.5 - 2/18/2016 6:08:48 PM

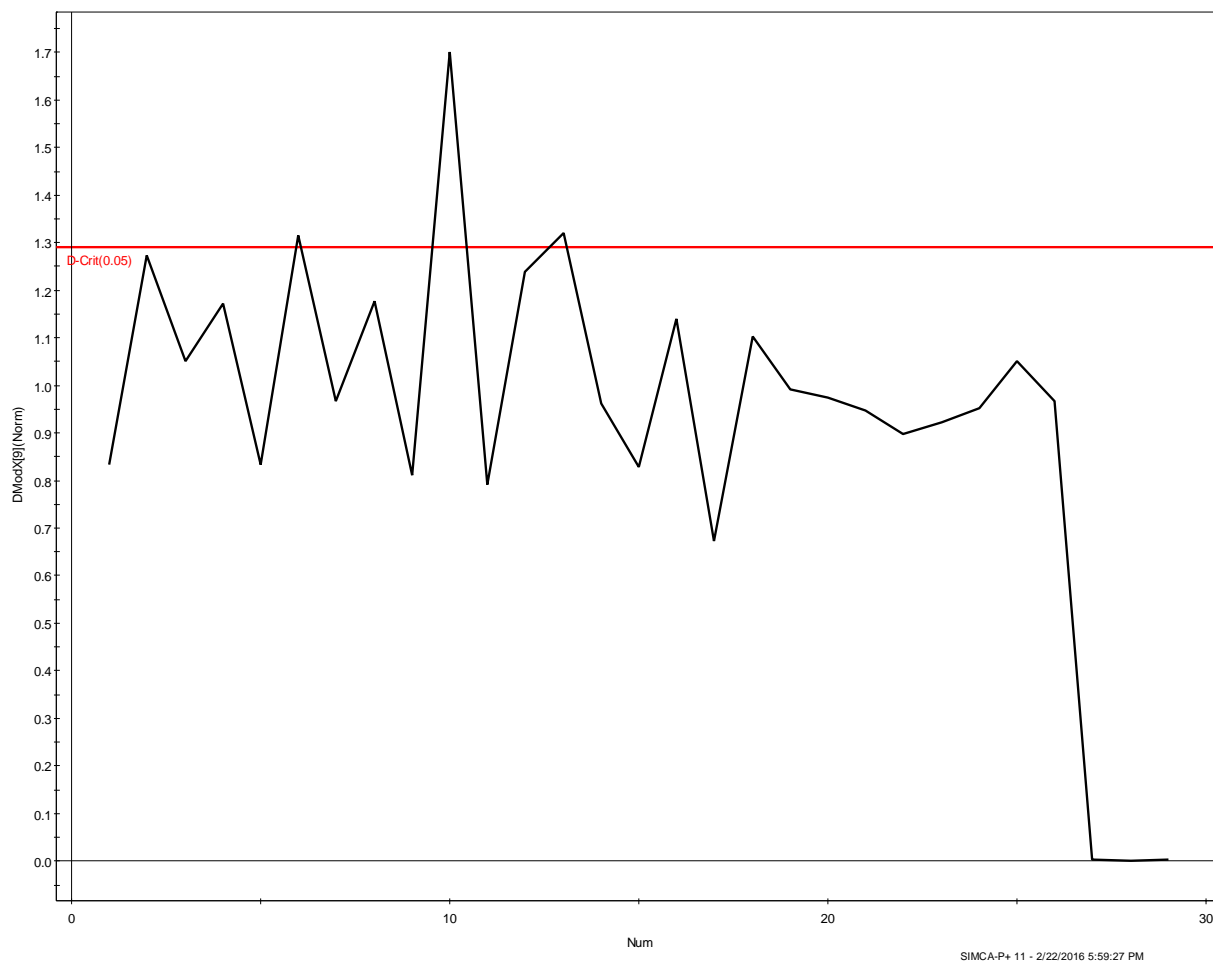
NMR_S_Ladi.M3 (PCA-X)
T2Range[Comp. 2 - Last comp.]

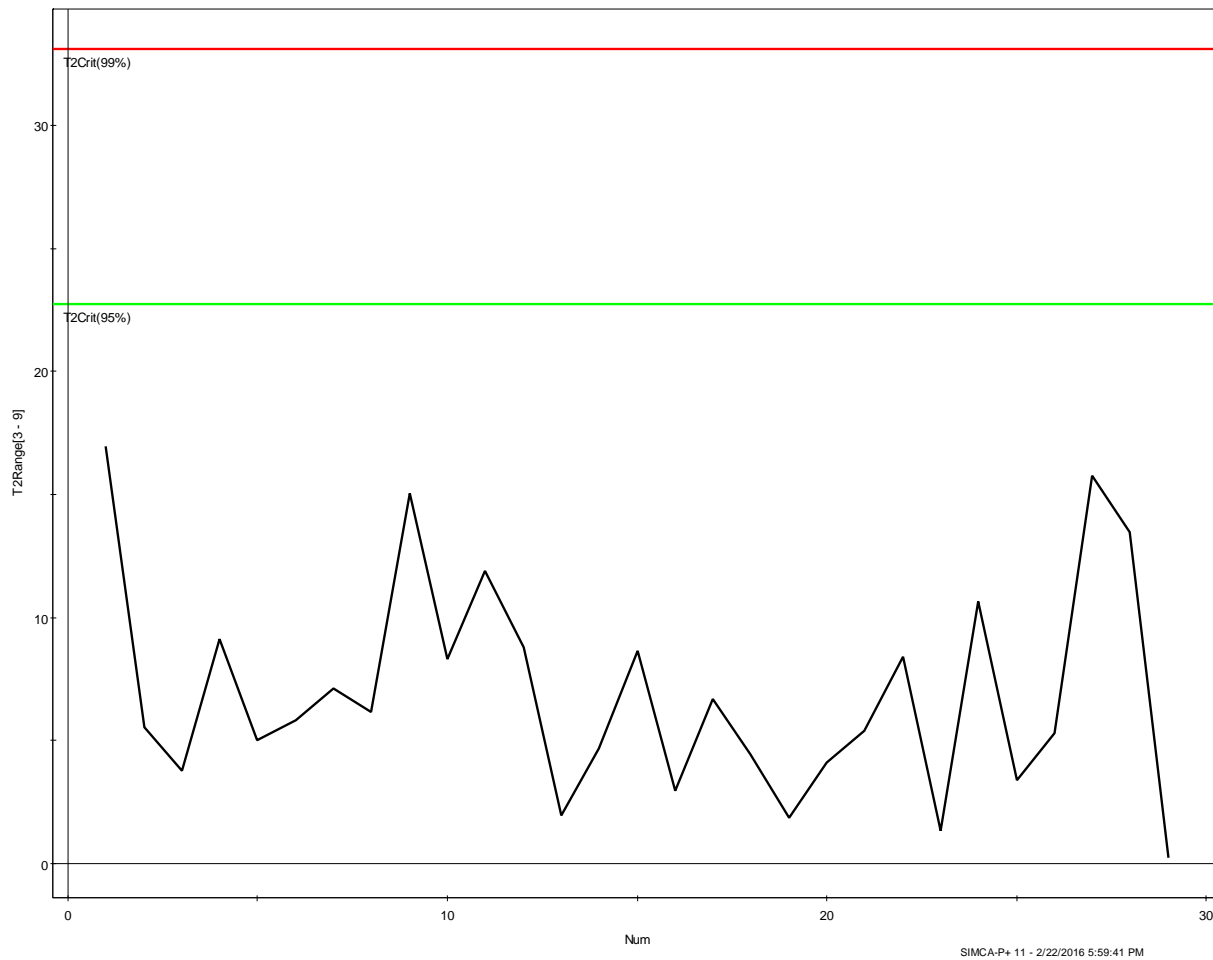


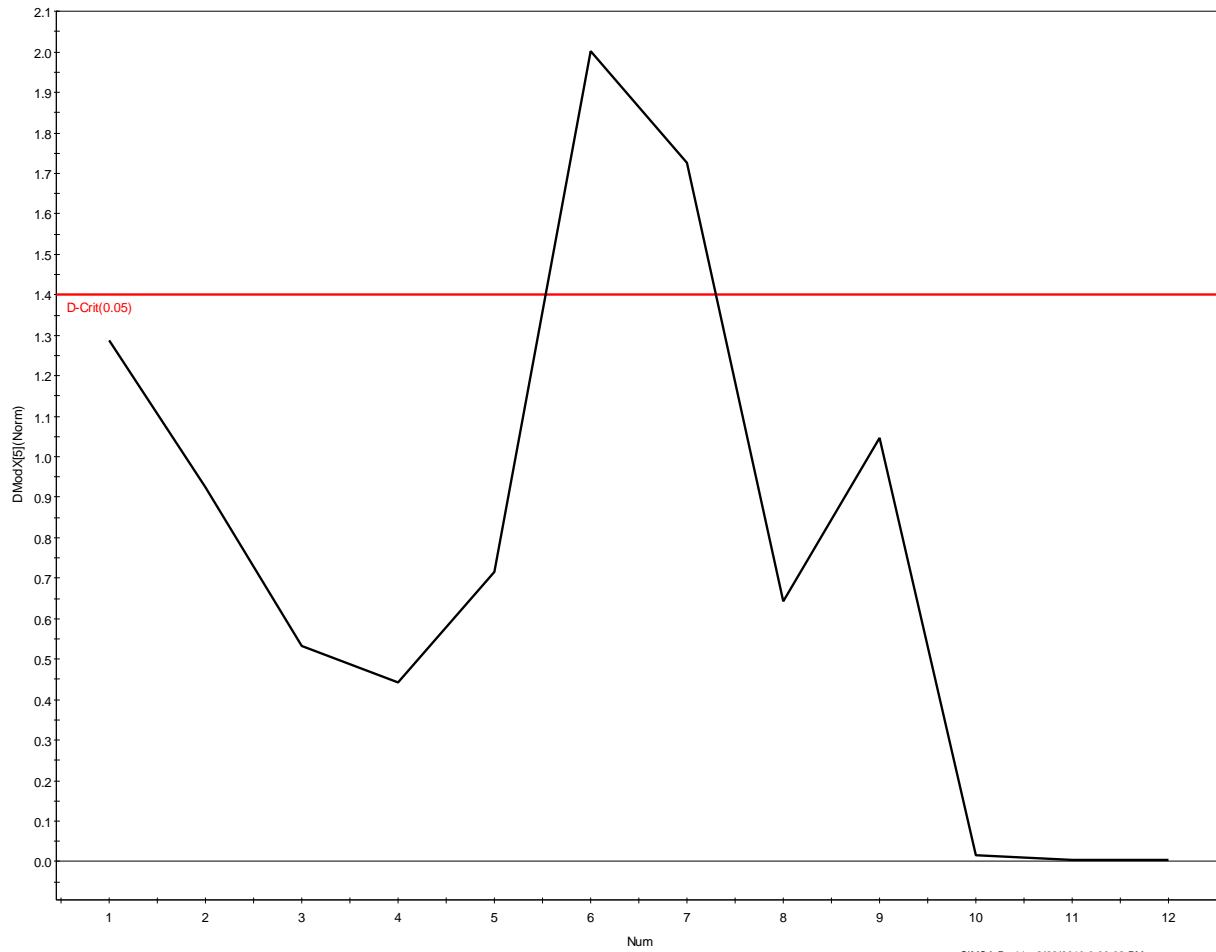
T2Crit(95%) = 4.84434 T2Crit(99%) = 9.64599 SIMCA-P+ 11.5 - 2/18/2016 6:09:12 PM

3.5. NIR

3.5.1. Ελαιοζύμη Μαλακτήρα

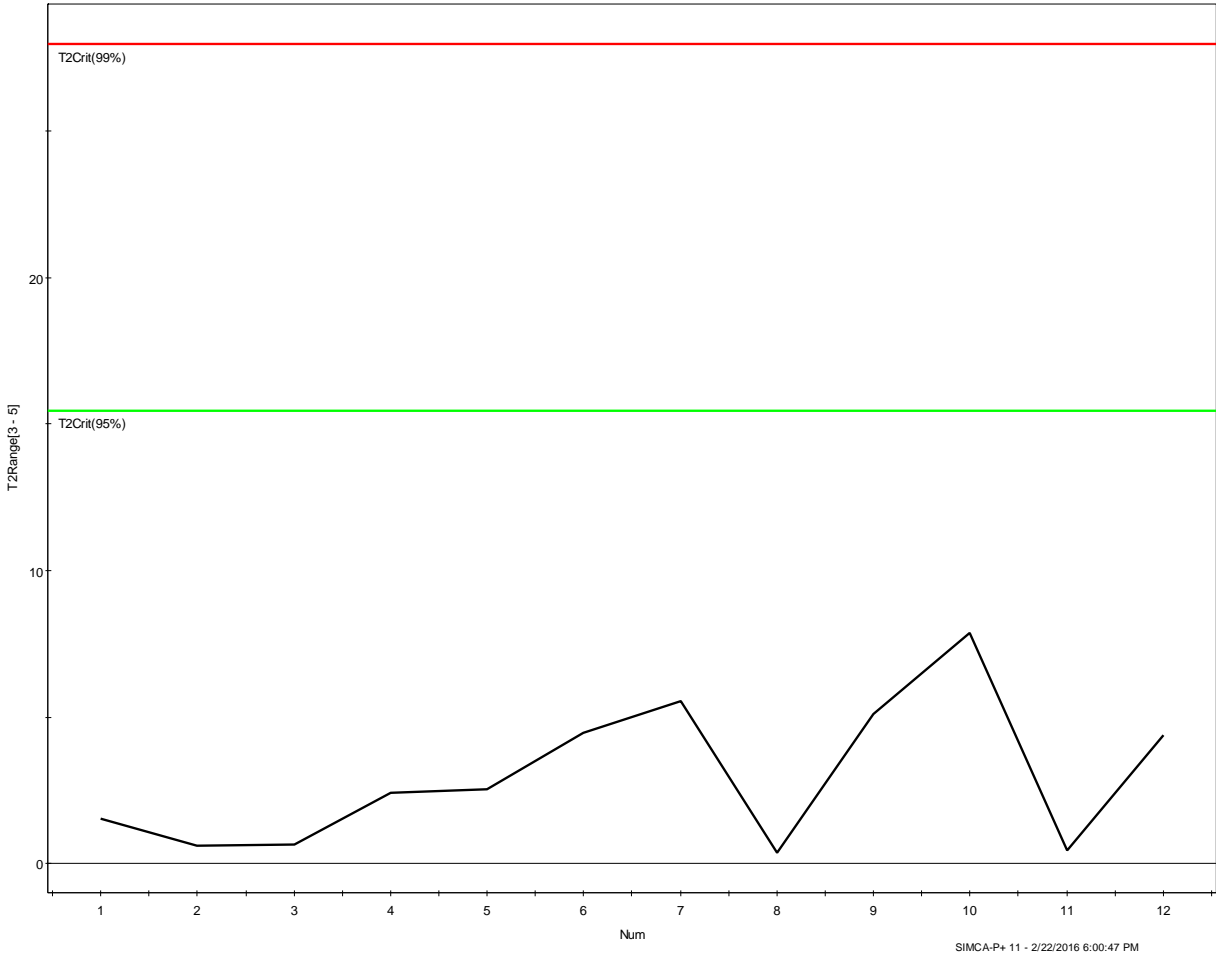




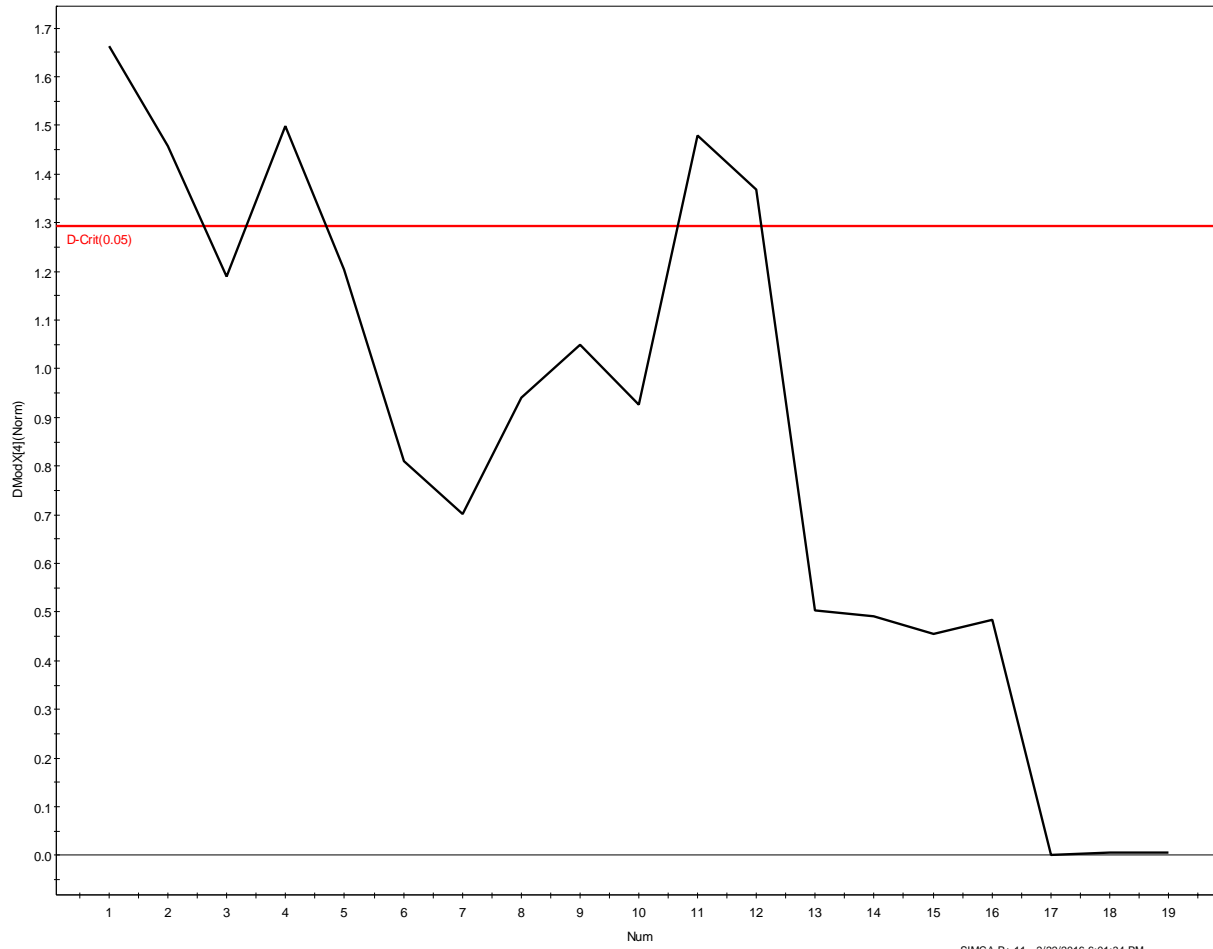


SIMCA-P+ 11 - 2/22/2016 6:00:32 PM

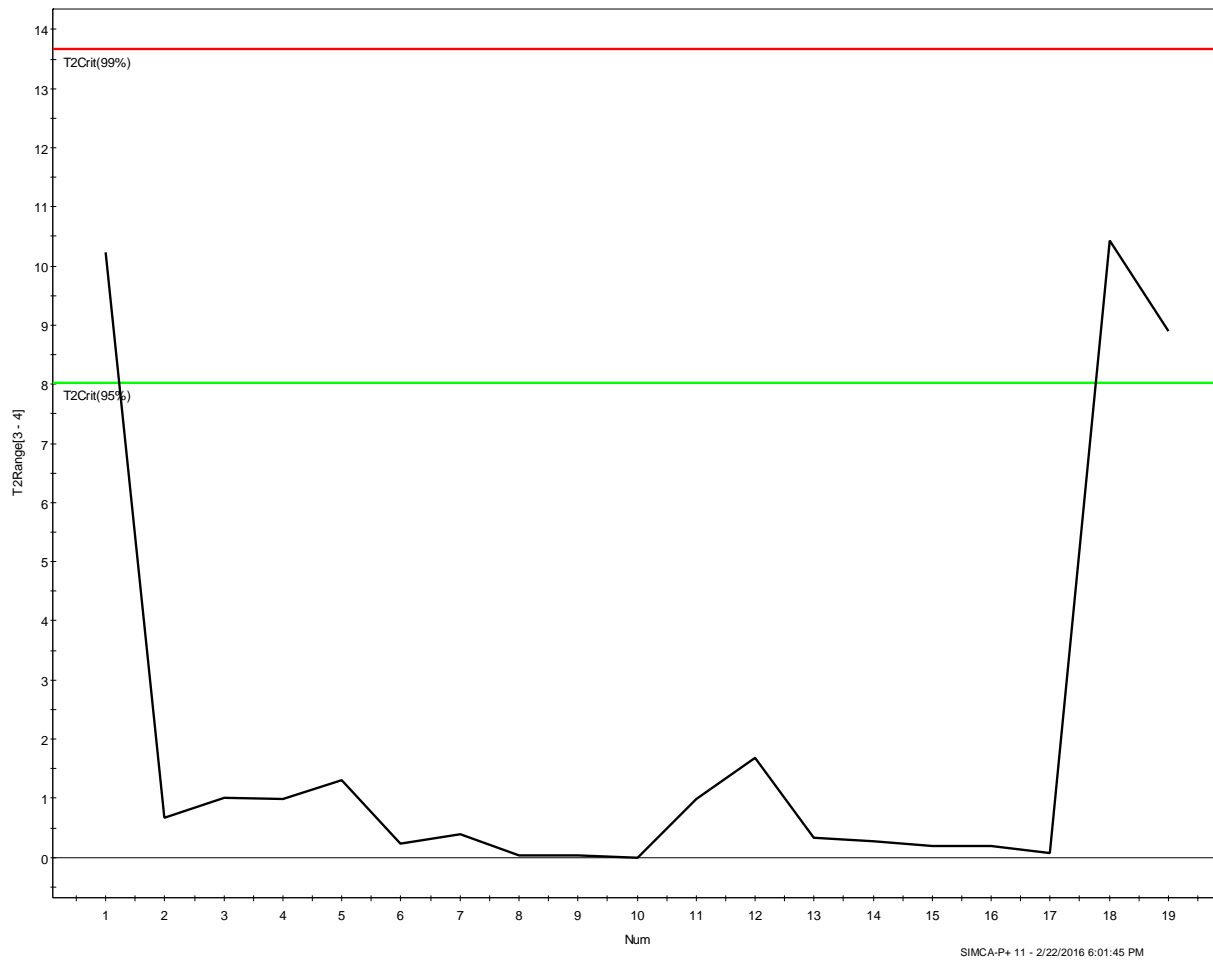
To

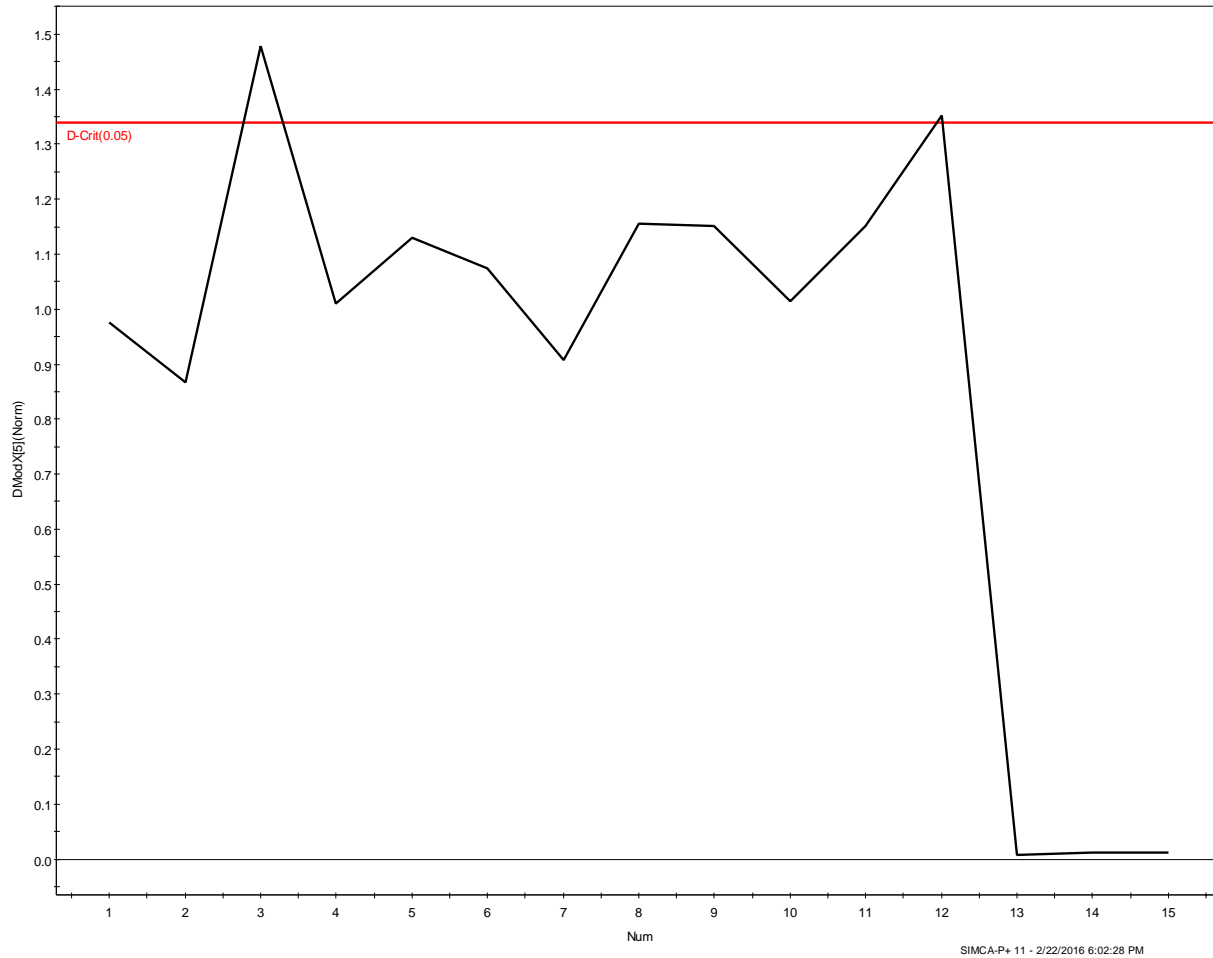


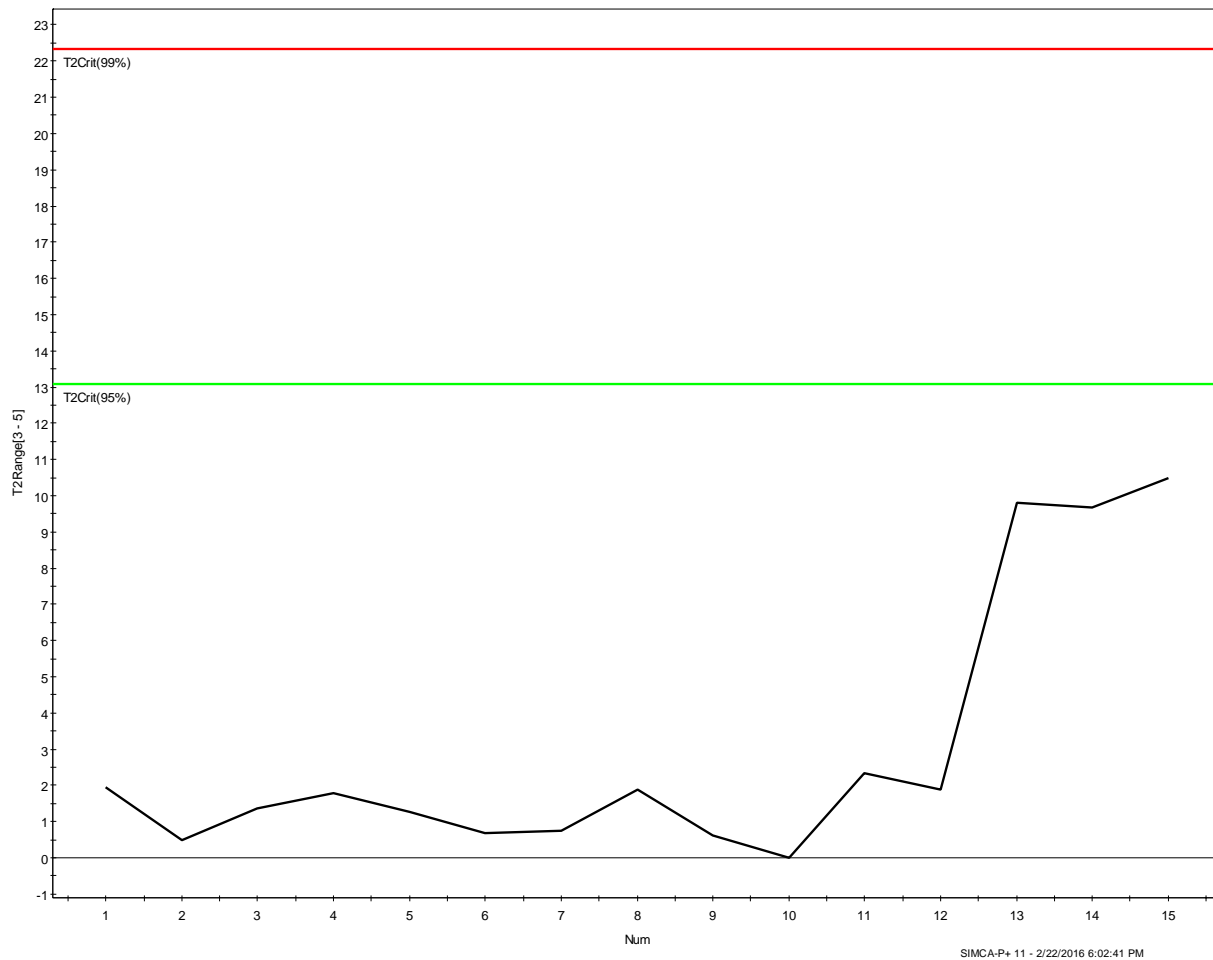
3.5.3. Κασίγαρος (υδατικό παραπροϊόν) Decanter



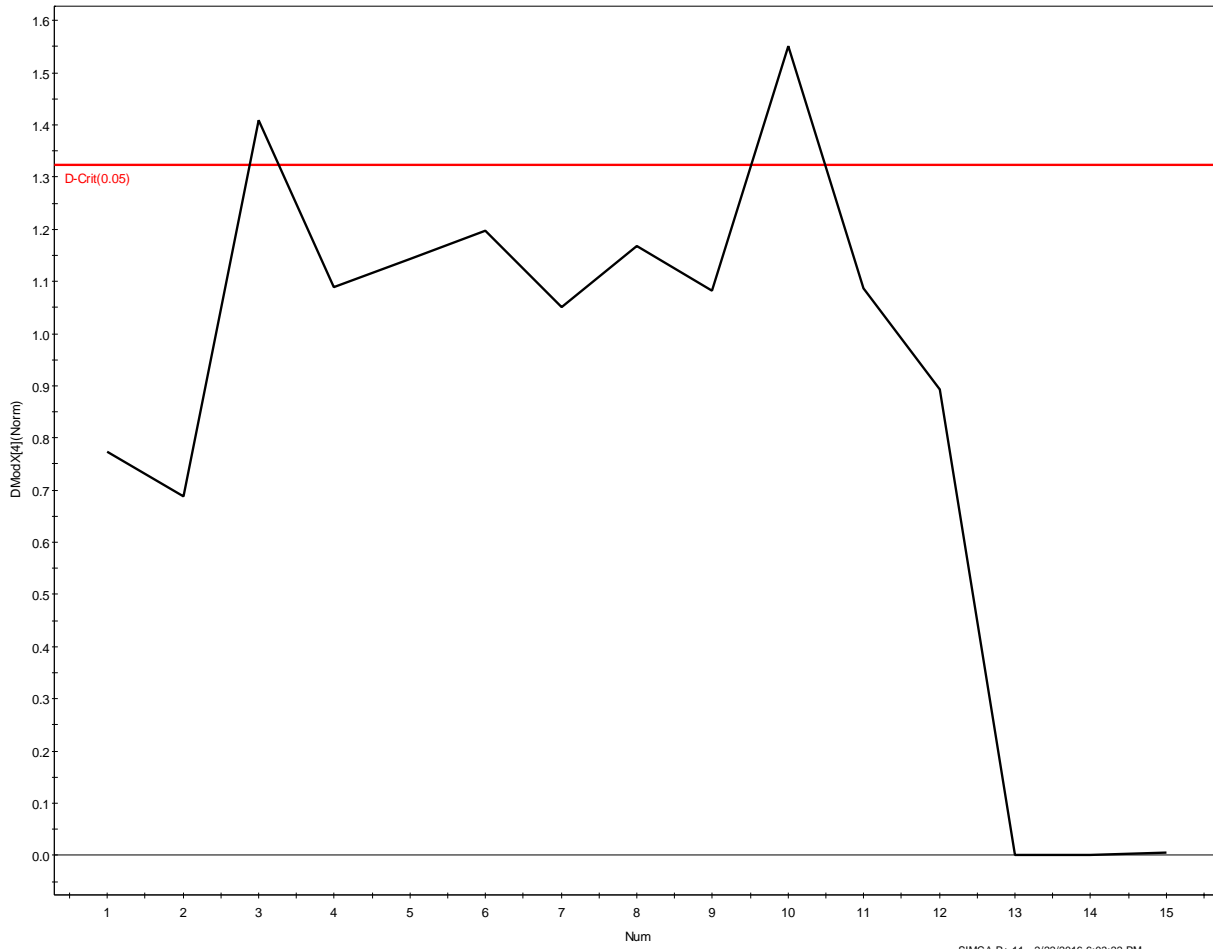
SIMCA-P+ 11 - 2/22/2016 6:01:34 PM



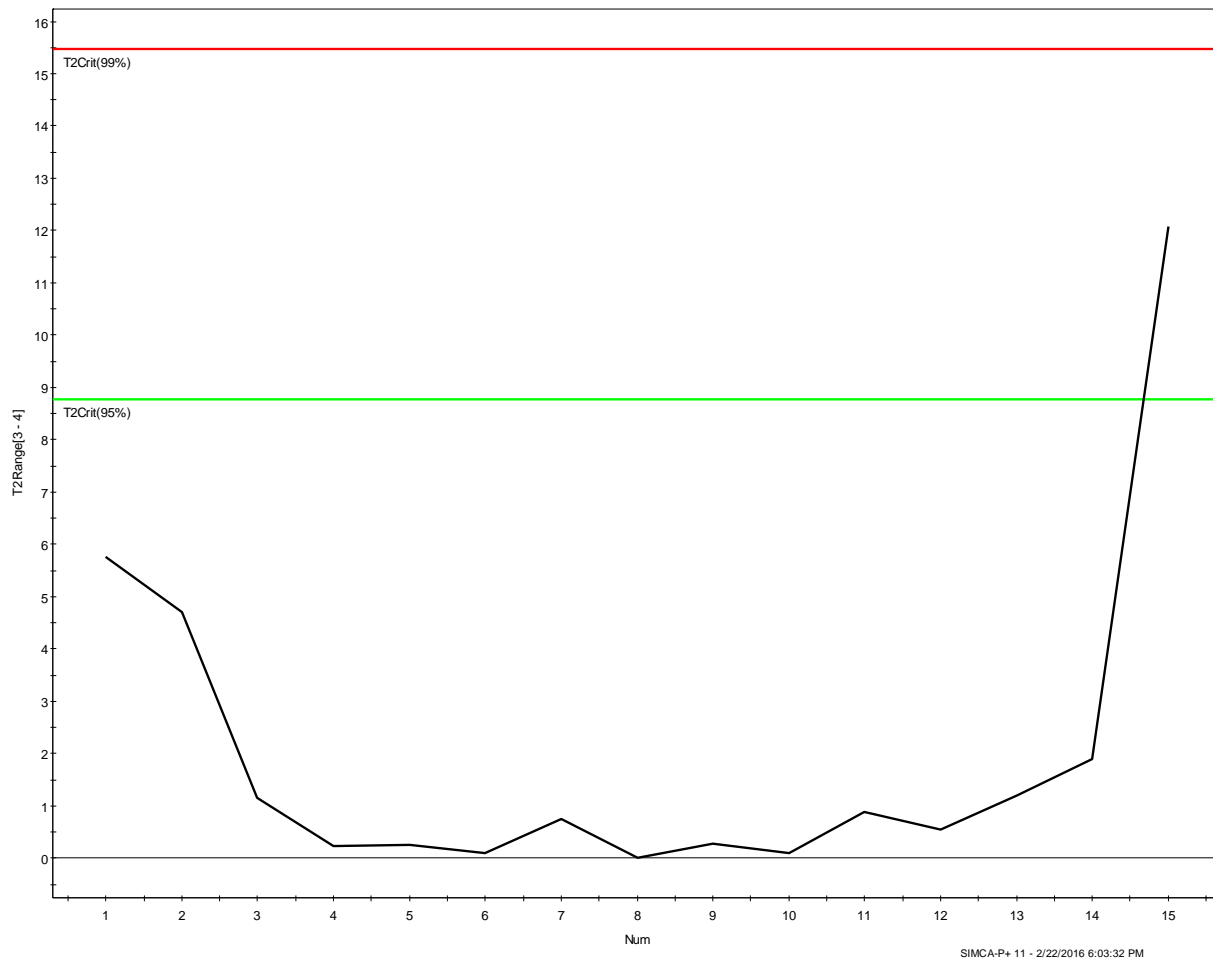




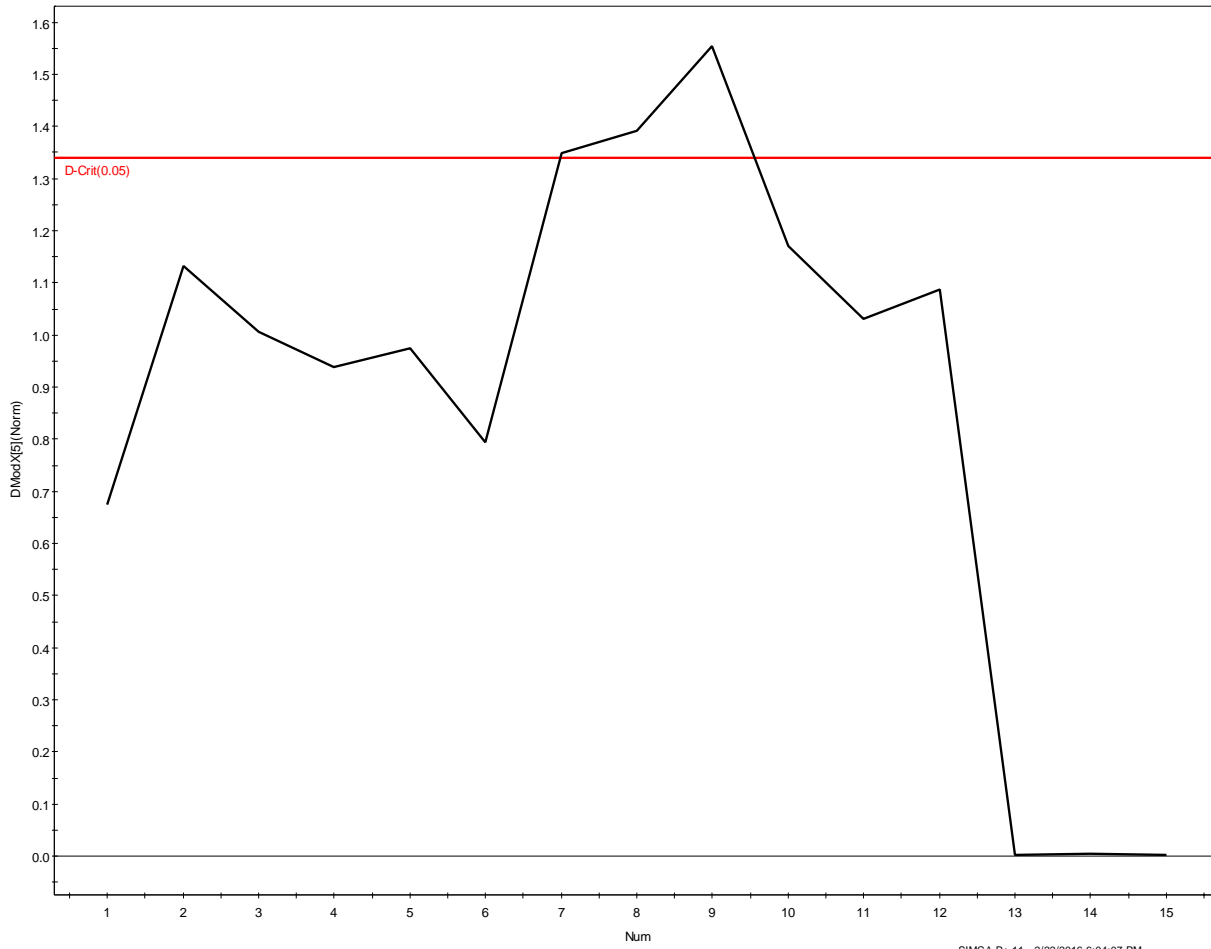
3.5.6. Κασίγαρος (υδατικό παραπροϊόν) Διαχωριστήρα



SIMCA-P+ 11 - 2/22/2016 6:03:22 PM



3.5.7. Ελαιόλαδο Διαχωριστήρα (τελικό)



SIMCA-P+ 11 - 2/22/2016 6:04:07 PM

