



**UNIWERSYTET EKONOMICZNY  
W POZNANIU**  
WYDZIAŁ TOWAROZNAWSTWA  
KATEDRA TOWAROZNAWSTWA ŻYWNOSCI



**ANNA DANKOWSKA**

PRACA DOKTORSKA

**WYKRYWANIE ZAFALSZOWAŃ OLIWY Z OLIVEK**

**PROMOTOR:**

dr hab. Maria Małecka, prof. nadzw. UEP

**POZNAŃ 2009**

*Pani prof. dr hab. Marii Małeckiej  
za opiekę naukową, cenne wskazówki  
i wszechstronną pomoc udzieloną  
w trakcie realizacji niniejszej pracy,  
składam serdeczne podziękowania*

*Pracownikom Katedry Towaroznawstwa Żywności*

*serdecznie dziękuję*

*za cenne wskazówki i pomoc*

*w trakcie realizacji niniejszej pracy*

*Niniejszą pracę dedykuję mojemu Mężowi*

## Spis treści

<b>Wstęp</b> .....	<b>8</b>
<b>1. Zafalszowania żywności</b> .....	<b>10</b>
<b>2. Charakterystyka oliwy z oliwek</b> .....	<b>14</b>
2.1. Pochodzenie oliwy z oliwek i charakterystyka drzewa oliwnego .....	14
2.2. Otrzymywanie oliwy z oliwek .....	16
2.3. Klasyfikacja oliwy z oliwek .....	20
2.4. Charakterystyka właściwości organoleptycznych i fizyko-chemicznych oliwy z oliwek .....	26
2.5. Czynniki wpływające na jakość oliwy z oliwek .....	34
2.6. Trwałość oliwy z oliwek .....	37
2.7. Właściwości prozdrowotne oliwy z oliwek .....	39
<b>3. Oliwa z oliwek-aspekty prawne, ekonomiczne i społeczne</b> .....	<b>43</b>
3.1. Oliwa z oliwek w światowej produkcji tłuszczów .....	43
3.2. Spożycie oliwy z oliwek w Polsce oraz w świecie .....	44
3.3. Szanse i zagrożenia dla rozwoju produkcji oliwy z oliwek w krajach Unii Europejskiej .....	46
3.4. Regulacje prawne dotyczące oliwy z oliwek w Unii Europejskiej .....	47
<b>4. Metody stosowane do wykrywania zafalszowań oliwy z oliwek</b> .....	<b>51</b>
4.1. Metody spektroskopowe .....	51
4.2. Metody chromatograficzne .....	55
4.3. Pozostałe metody instrumentalne .....	59
<b>5. Założenia badawcze</b> .....	<b>61</b>
<b>6. Przedmiot badań i warianty mieszanek</b> .....	<b>63</b>
<b>7. Metodyka badawcza</b> .....	<b>67</b>
7.1. Zakres badań .....	67
7.2. Ocena wybranych cech fizykochemicznych próbek oliw z oliwek i olejów roślinnych .....	68
7.2.1. Oznaczanie kwasowości .....	68
7.2.2. Oznaczanie liczby nadtlenkowej .....	69
7.2.3. Oznaczenie absorbancji w zakresie promieniowania UV .....	70
7.2.4. Oznaczanie składu kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej .....	71
7.2.5. Pomiar widm synchronicznych fluorescencji .....	73
7.3. Wykaz odczynników, aparatury, sprzętu laboratoryjnego .....	74
7.4. Analiza statystyczna .....	75
7.4.1. Dobór metod statystycznych .....	75
7.4.2. Charakterystyka metod statystycznych .....	76

<b>8.</b>	<b>Wyniki badań i dyskusja.....</b>	<b>85</b>
8.1.	Właściwości fizykochemiczne próbek oliw z oliwek i olejów roślinnych.....	85
8.2.	Wykrywanie zafałszowań oliwy z oliwek przy wykorzystaniu widm spektrofotometrycznych w UV.....	86
8.2.1.	Widma spektrofotometryczne w UV badanych próbek olejów roślinnych.....	86
8.2.2.	Analiza pomiarów widm spektrofotometrycznych w UV badanych olejów roślinnych w świetle przepisów unijnych.....	88
8.2.3.	Obliczenie granicy wykrywalności zafałszowania oliwy z oliwek na podstawie parametrów absorpcji promieniowania UV.....	92
8.3.	Wykrywanie zafałszowań oliwy z oliwek na podstawie oznaczania składu kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.....	94
8.3.1.	Skład kwasów tłuszczowych próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia i olejów roślinnych.....	94
8.3.2.	Analiza składu kwasów tłuszczowych próbek oliw z oliwek w świetle przepisów unijnych.....	98
8.3.3.	Analiza grup kwasów tłuszczowych i relacji między nimi.....	100
8.3.4.	Obliczenie granicy wykrywalności zafałszowania oliwy z oliwek na podstawie profilu kwasów tłuszczowych.....	101
8.3.5.	Obliczenie granicy wykrywalności zafałszowania oliwy z oliwek na podstawie grup kwasów tłuszczowych i ich relacji.....	103
8.3.6.	Statystyczna analiza danych metodą wielokrotnej regresji liniowej.....	105
8.4.	Wykrywanie zafałszowań oliwy z oliwek przy wykorzystaniu pomiarów synchronicznych widm fluorescencji.....	114
8.4.1.	Widma synchroniczne fluorescencji próbek oliw z oliwek i olejów roślinnych.....	114
8.4.2.	Analiza skupień synchronicznych widm fluorescencji badanych próbek olejów roślinnych.....	117
8.4.3.	Wybór długości fal z synchronicznych widm fluorescencji na podstawie algorytmu SPA.....	120
8.4.4.	Statystyczna analiza danych fluorescencyjnych przy wybranych długościach fal.....	121
8.4.5.	Obliczenie granicy wykrywalności zafałszowania oliwy z oliwek na podstawie intensywności fluorescencji.....	123
8.4.6.	Statystyczna analiza danych metodą regresji wielorakiej.....	128
<b>9.</b>	<b>Podsumowanie wyników i wnioski.....</b>	<b>136</b>
	<b>Wykaz rysunków.....</b>	<b>159</b>
	<b>Wykaz schematów.....</b>	<b>160</b>
	<b>Wykaz tabel.....</b>	<b>160</b>
	<b>Wykaz załączników.....</b>	<b>162</b>
	<b>Załączniki.....</b>	<b>165</b>

## Wykaz używanych skrótów

ECN	ang. Equivalent Carbon Number, liczba atomów węgla kwasów tłuszczowych w cząsteczce triacyloglicerolu pomniejszona o podwojoną liczbę wiązań podwójny
F	wartość statystyki F
FID	ang. Flame Ionization Detektor, detektor płomieniowo-jonizacyjny
GC	ang. Gas Chromatography, chromatografia gazowa
j.u.	jednostki uniwersalne
JNKT	suma jednonienasyconych kwasów tłuszczowych
K <sub>232</sub>	absorbancja przy długości fali 232 nm
K <sub>270</sub>	absorbancja przy długości fali 270 nm
LDA	ang. Linear Discriminant Analysis, metoda liniowej analizy dyskryminacyjnej
LN	liczba nadtlenkowa
LOD	ang. Limit of Detection, granica wykrywalności
MLR	ang. Multiple Linear Regression, metoda wielokrotnej regresji liniowej
NKT	suma nasyconych kwasów tłuszczowych
NNKT	suma nienasyconych kwasów tłuszczowych
OE	oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia
OR	rafinowana oliwa z oliwek
OW	oliwa z wytloków oliwek
PCR	ang. Principal Component Regression, metoda regresji głównych składowych
PLS	ang. Partial Least Square, metoda cząstkowych najmniejszych kwadratów
R	współczynnik korelacji
R <sup>2</sup>	współczynnik determinacji
RMSE	średni błąd kwadratowy (błąd standardowy) estymacji
RMSECV	średni błąd kwadratowy (błąd standardowy) walidacji krzyżowej
RSD	względny błąd standardowy
RZ	olej rzepakowy
Skorygowane R <sup>2</sup>	skorygowany współczynnik determinacji
SŁ	olej słonecznikowy
SO	olej sojowy
SPA	ang. Successive Projections Algorithm
WKT	zawartość wolnych kwasów tłuszczowych
WNKT	suma wielonienasyconych kwasów tłuszczowych
ΔK	zmienność absorbancji (w obszarze 270 nm)
Δλ	różnica między długością fali emisji i wzbudzenia
λ	długość fali

## Wstęp

Oliwa z oliwek stanowi cenny składnik diety ze względu na pożądany profil kwasów tłuszczowych i zawartość bioaktywnych substancji korzystnie oddziałujących na zdrowie człowieka. Oliwą o najwyższej jakości jest oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia charakteryzująca się pożądanymi walorami sensorycznymi, zawartością wolnych kwasów tłuszczowych poniżej 0,8% oraz właściwościami prozdrowotnymi. Uzyskanie tej kategorii oliwy wymaga przede wszystkim stosowania do produkcji dojrzałego, czystego, nieuszkodzonego i prawidłowo przechowywanego surowca.

Poszczególne kategorie oliwy z oliwek, oprócz cech jakościowych, różnią się także ceną. Oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia jest droższa od oliw niższych kategorii oraz od olejów z nasion, takich jak: rzepakowy, sojowy, czy słonecznikowy. Chęć zysku niejednokrotnie skłania producentów i dystrybutorów do fałszowania tego produktu tańszymi olejami.

Pośród innych olejów roślinnych, oliwę z oliwek wyróżnia nie tylko wysoka wartość odżywcza, ale również duża trwałość tego oleju, wyższa niż większości olejów z nasion, np. sojowego, czy słonecznikowego. Różna podatność olejów roślinnych na przebieg zmian oksydacyjnych wynika m. in. ze składu kwasów tłuszczowych i różnej zawartości naturalnych przeciwutleniaczy. Dodatek np. oleju słonecznikowego może być przyczyną szybszego przebiegu utleniania oliwy z oliwek. W takim przypadku konsument nie tylko otrzyma produkt niższej jakości ale również produkt, który szybciej ulega procesowi utlenienia, co w efekcie może mieć wpływ na bezpieczeństwo spożywania zafałszowanej oliwy. Fałszowanie oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia może polegać na dodaniu oleju z nasion, bądź też oliwy z oliwek niższej kategorii, takiej jak oliwa z wycieków oliwek, czy też oliwa rafinowana.

Przez lata opracowano szereg metod, które są wykorzystywane do oceny jakości i wykrywania zafałszowań oliwy. Część z nich stało się przedmiotem Rozporządzenia Komisji (EWG) Nr 2568/91, w którym zamieszczone są wymagania dotyczące właściwości poszczególnych kategorii oliw oraz odpowiednie metody i procedury analityczne. Ich dobór przeprowadzony został w taki sposób, aby zapewnić konsumentowi oliwę o prawidłowych cechach organoleptycznych i fizykochemicznych oraz, aby wyeliminować wprowadzenie do obrotu oliw zafałszowanych bądź to oliwą niższej kategorii, bądź też obcym tłuszczem. Jedną z metod ujętych w rozporządzeniu jest metoda spektrofotometrycznego pomiaru parametrów absorpcji promieniowania UV, która pozwala na rozróżnienie oliw ze względu na



zastosowany proces produkcji (np. przeprowadzenie rafinacji oliwy powoduje wzrost absorpcji promieniowania UV w zakresie absorpcji dienów i trienów). Niezgodność profilu kwasów tłuszczowych, może z kolei świadczyć o zafałszowaniu oliwy z oliwek obcym tłuszczem, bądź to olejem roślinnym o innym pochodzeniu botanicznym lub też tłuszczem zwierzęcym. Oznaczanie składu kwasów tłuszczowych nie umożliwia natomiast wykrycia zafałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia oliwą niższej kategorii.

W ostatnim czasie, w analizie żywności, również tłuszczów jadalnych, coraz częściej wykorzystuje się metody fluorymetryczne [Sayago i in. 2004; Sikorska i in. 2005, 2006; Poulli i in. 2005, 2006; Gębala i in. 2005; Gębala i Przybyłowski 2006]. Ukazały się publikacje wskazujące na możliwość różnicowania olejów przy wykorzystaniu metod fluorymetrycznych, włączając pomiary synchroniczne widm. Uzyskane tą metodą widma pozwalają na rozróżnienie oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia od oliw z oliwek niższych kategorii oraz olejów z nasion, co może wskazywać na ich przydatność do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek. Przewagą pomiarów widm synchronicznych fluorescencji jest ich uniwersalność, jak również niski koszt i mały nakład pracy wymagany do wykonywania analiz.

Niniejsza praca koncentruje się na ocenie wybranych metod wykrywania zafałszowań oliwy. Obliczono i porównano granice wykrywalności oliw niższych kategorii oraz olejów z nasion (sojowego, słonecznikowego i rzepakowego) w oliwie z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia na podstawie wartości parametrów uzyskanych metodami spektrofotometrycznej absorpcji promieniowania UV, chromatograficznego oznaczania profilu kwasów tłuszczowych oraz pomiarów widm synchronicznych fluorescencji. Wyniki oznaczeń chromatograficznych i fluorymetrycznych poddano analizie statystycznej z wykorzystaniem wielokrotnej regresji liniowej, a uzyskane modele oceniono pod względem zdolności do ilościowego szacowania poziomu zafałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia oliwami niższych kategorii oraz olejami z nasion: sojowym, słonecznikowym oraz rzepakowym.

## 1. Zafałszowania żywności

Pojęcie „jakość żywności” obejmuje wiele aspektów produktu: cechy sensoryczne, właściwości fizykochemiczne, trwałość, wartość odżywczą, bezpieczeństwo oraz jego autentyczność. Pod pojęciem produktu autentycznego rozumie się półprodukt lub produkt gotowy do spożycia na półce sklepowej, który spełnia wszystkie deklaracje podane przez producenta z uwzględnieniem składników zarówno naturalnie występujących w produkcie, jak i tych dodanych, braku substancji obcych, stosownego procesu technologicznego, geograficznego i botanicznego pochodzenia, roku produkcji oraz genetycznej tożsamości. Autentyczność jest ważnym aspektem w przemyśle spożywczym ze względu na: spełnienie wymagań obowiązującego ustawodawstwa, przyczyny ekonomiczne (właściwy produkt za odpowiednią cenę), gwarancję stałej wysokiej jakości, stosowanie bezpiecznych składników (brak substancji niebezpiecznych) oraz z przyczyn religijnych (np. żywność koszerna) [Dennis i Ashurst 1996, Kamm i in. 2001]. Należy pamiętać, że niektóre zafałszowania mogą stanowić bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia człowieka, np. destylat z drewna wykryty we włoskim winie, glikol dwuetylenowy znaleziony w austriackim winie oraz hiszpański skandal z toksyczną oliwą z oliwek [Roberts 1994]. Zafałszowanie oliwy z oliwek w Hiszpanii, w maju 1981 roku, spowodowało zatrucie około 20 000 osób, a około 500 doprowadziło do śmierci [Kochhar i Russell 1984].

Praktyka fałszowania żywności sięga początków wymiany handlowej. Już w starożytnym Rzymie i w Grecji istniały regulacje odnośnie autentyczności wina. Jednak prawdziwe ustawodawstwo zabraniające fałszowania żywności powstało dopiero z XIII wieku i dotyczyło fałszowania chleba. Wraz z rozpowszechnianiem w Europie herbaty, kawy oraz kakao w XVIII wieku i rosnącym zagrożeniem fałszowania tych produktów, prawo dotyczące zakazu fałszowania żywności zostało wprowadzone w wielu krajach europejskich. W XIX wieku, lord Hasali, angielski naukowiec, opublikował pierwszą metodę oceny autentyczności żywności pozwalającą na wykrycie zafałszowania kawy cykorią. Praca ta spowodowała nagłośnienie problemu fałszowania żywności, doprowadzając w rezultacie w 1860 roku do wprowadzenia pierwszej ustawy o Zafałszowaniach Żywności i Napojów (ang. Food and Drink Act) [Sumar i Ismail 1995]. Już od początku XX wieku zaczęły pojawiać się, także w innych ujęciach, coraz liczniejsze prace nagłaśniające problem fałszowania żywności [Musher 1928, Nicholls i Deputy 1948, Robinson 1952].

U podstaw tej praktyki leżą pobudki ekonomiczne, takie jak: zwiększenie objętości produktu, zawyżenie klasy jakości produktu, zaoszczędzenie na droższych składnikach

lub rezygnacja z nich. Podstawowym celem prac nad wykrywaniem zafałszowań produktów spożywczych jest znalezienie wskaźnika lub kilku wskaźników pozwalających na sprawdzenie autentyczności. Wskaźnikami tymi mogą być związki chemiczne, które powinny występować w zafałszowanym produkcie, a być nieobecne w produkcie niezafałszowanym. Z reguły jednak wskaźnik nie jest nieobecny w produkcie niezafałszowanym lecz obecny w stężeniu innym, niż w produkcie zafałszowanym. W przypadku analizy tłuszczu, skład produktu, który ma być oceniony pod kątem zafałszowań, musi być porównany ze składem niezafałszowanego tłuszczu. Pod uwagę powinny być również wzięte wahania wskaźników wynikających z naturalnych uwarunkowań takich jak klimat, gleba, sposób uprawy. Aby prawidłowo ocenić, czy produkt nie jest zafałszowany należy dysponować informacjami dotyczącymi zastosowanej technologii produkcji, ewentualnie zastosowanych metod modyfikacji, składu chemicznego tłuszczu niezafałszowanego oraz potencjalnych substancji, które mogą być wykorzystane do fałszowania [Kamm i in. 2001].

Według polskiego ustawodawstwa środek spożywczy zafałszowany to środek spożywczy, którego skład lub inne właściwości zostały zmienione, a konsument nie został o tym poinformowany we właściwy sposób, albo środek spożywczy, w którym zostały wprowadzone zmiany mające na celu ukrycie jego rzeczywistego składu lub innych właściwości. Środek spożywczy jest środkiem zafałszowanym, jeżeli w szczególności: dodano do niego substancje zmieniające jego skład lub obniżające jego wartość odżywczą, odjęto składnik lub zmniejszono zawartość jednego lub kilku składników decydujących o wartości odżywczej lub innej właściwości środka spożywczego, dokonano zabiegów, które ukryły jego rzeczywisty skład lub nadały mu wygląd środka spożywczego o należytej jakości, niezgodnie z prawdą podano jego nazwę, skład, datę lub miejsce produkcji, termin przydatności do spożycia lub datę minimalnej trwałości albo w inny sposób nieprawidłowo go oznakowano, wpływając przez te działania na bezpieczeństwo środka spożywczego [Ustawa o bezpieczeństwie żywności i żywienia 2006].

Do najczęściej fałszowanych produktów spożywczych należą: wina i inne alkohole, miody, oliwa, soki owocowe i warzywne oraz ich przetwory, używki i przyprawy [Śmiechowska 2007]. Najczęściej mamy do czynienia z fałszowaniem żywności poprzez umieszczenie na produkcie etykiety wprowadzającej konsumenta w błąd. Produkt o niższej jakości jest oznakowany w sposób sugerujący, że mamy do czynienia ze znanym nam wcześniej produktem, którego jakość była oceniona wysoko [Firestone i Reina 1996]. Fałszywe etykiety są podobne pod względem graficznym i kolorystycznym do etykiet

właściwych dla produktu oryginalnego. Przykładem takiego nieuczciwego działania jest np.: umieszczanie informacji, że w opakowaniu znajduje się oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, podczas gdy w rzeczywistości produkt jest oliwą z wyłoków.

Specyfika zafałszowań jest zależna od produktu. W przypadku oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia możemy mieć do czynienia z następującymi rodzajami zafałszowań: dodatek innego oleju roślinnego, tańszej oliwy rafinowanej bądź też oliwy z wyłoków oliwek. Najczęściej wykorzystywanymi do fałszowania oliwy z oliwek olejami roślinnymi są olej słonecznikowy, sojowy, kukurydziany, rzepakowy oraz oleje z orzechów laskowych i ziemnych [Firestone i Reina 1996]. Fałszowanie oliwy z oliwek może nastąpić jednak nie tylko poprzez dodanie innego oleju roślinnego lub też oliwy niższej kategorii ale również poprzez dodanie substancji zmieniających jej skład. We Włoszech odnotowano przypadki fałszowania oliwy z oliwek poprzez dodawanie do nich chlorofilu. Kierowano się tym, że zielony kolor oliwy z oliwek był pozytywnie postrzegany przez tamtejszych konsumentów. Problem z metodami służącymi do wykrywania zafałszowań polega na tym, iż z reguły nie nadążają one za pomysłami, czym żywność można fałszować [Roberts 1994].

Ceny olejów jadalnych są zróżnicowane. Zdarza się, iż producenci lub dystrybutorzy motywowani chęcią zysku stosują dodatek tańszych olejów roślinnych do olejów droższych. Ceny olejów z nasion, takich jak kukurydziany, rzepakowy, słonecznikowy i sojowy są czterokrotnie niższe niż cena oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia. Cena oliwy rafinowanej jest również niższa od ceny oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia o około 20%. To powoduje, że fałszowanie oliwy z oliwek przez producentów lub dystrybutorów jest bardzo opłacalne [Firestone i Reina 1996].

Fałszowanie oliwy z oliwek staje się coraz częściej spotykaną procedurą. Amerykańska Agencja ds. Żywności i Leków (ang. Food and Drug Administration) zbadała w 1995 roku autentyczność 73 próbek oliw z oliwek. Stwierdzono, iż tylko 4% z nich spełniały wymagania, pozostałe były zafałszowane innymi olejami. Rok wcześniej, znacznie więcej, bo 71%, przebadanych próbek oliw odpowiadało standardom. Z kolei spośród 300 oliw z oliwek zbadanych w laboratoriach Stowarzyszenia Oliwy z Oliwek Ameryki Północnej, tylko kilka procent było zafałszowanych innymi olejami [Barnes 1996]. W latach 1997-1998 oliwa z oliwek była najczęściej fałszowanym produktem w UE, np. poprzez dodanie oleju z orzeszków ziemnych. Z badań przeprowadzonych w 2004 roku wynika, iż w Polsce mamy również do czynienia z problemem fałszowania oliwy z oliwek. Ustalono bowiem zafałszowanie oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia olejami rafinowanymi,

olejem słonecznikowym i sojowym. W niektórych butelkach wykryto sam olej z nasion. Najczęściej spotykane było fałszowanie oliwy olejem słonecznikowym [Mps 2005].

Matuszewska i Obiedziński stwierdzili, iż zawartość 3,5-stigmastadienu w próbkach oliw z oliwek deklarowanych jako oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, w większości przyjmowała wartości sugerujące zafałszowanie tych olejów. Według autorów zdarzają się przypadki „uzdatniania” przeterminowanych oliw poprzez ich rafinację i ponowne dodawanie do oliw spożywczych [Matuszewska i Obiedziński 2001] .

Z raportu Inspekcji Jakości Handlowej Artykułów Rolno-Spożywczych po kontroli jakości oliwy z oliwek przeprowadzonej w IV kwartale 2006 roku wynika, że w przypadku 4,2% zbadanych próbek oliw z oliwek stwierdzono nieprawidłowości w zakresie parametrów fizykochemicznych (zawyżona kwasowość, zawyżona ekstynkcja właściwa  $K_{232}$  i  $K_{270}$  w stosunku do wymagań zawartych w Rozporządzeniu Komisji (EWG) Nr 2568/91). 27,2% ogółem skontrolowanych partii było niewłaściwie oznakowanych, co może świadczyć o nieznajomości przepisów, nieprawidłowej ich interpretacji lub celowym wprowadzaniu konsumenta w błąd, głównie co do kategorii, trwałości i pochodzenia oliwy z oliwek [IJHARS 2007].

## 2. Charakterystyka oliwy z oliwek

### 2.1. Pochodzenie oliwy z oliwek i charakterystyka drzewa oliwnego

#### *Pochodzenie oliwy z oliwek*

Historia oliwy z oliwek sięga przynajmniej roku 3000 p.n.e. [Kapellakis i in. 2008]. Nie jest znane dzikie drzewo oliwne rodzące jadalne owoce, a historyczne drzewo oliwne powstało prawdopodobnie w drodze mutacji z dzikiej oliwki lub bezpośrednio z oliwnika, który jest także przodkiem dzikiej oliwki. Uważa się, że drzewo oliwne pochodzi z terenów starożytnej Mezopotamii. Ludzie żyjący w tamtych regionach rozwinięli uprawę drzewa oliwnego, a praktyka ta stopniowo drogą lądową lub morską rozprzestrzeniła się na rejony Afryki Północnej. Według innej teorii drzewo oliwne pochodzi właśnie z Północnej Afryki i było już znane starożytnym Egipcjanom [Kapellakis i in. 2008]. Uprawy drzewa oliwnego wprowadzono około 2000 lat p.n.e. Dalsza kariera oliwki była wynikiem wynalezienia nieco później, w Fenicji, sztuki szczepienia [Hyams 1974]. Na podstawie analizy wykopaliskowych pestek oliwek dzikich i oliwek uprawnych, które różnią się kształtem, można przypuszczać, iż początek wprowadzenia upraw oliwek miał miejsce w epoce brązu [Terral i in. 2004]. Fenicjanie przyczynili się do rozprzestrzenienia drzewa oliwnego w rejonie basenu Morza Śródziemnego, początkowo w Grecji, skąd oliwa trafiła na Półwysep Iberyjski, do kolonii greckich [Kapellakis i in. 2008]. Pierwsze istotne udoskonalenia w uprawie drzew oliwnych miały miejsce w VIII i VII wieku p.n.e., kiedy to rozpoczęto uprawę oliwek na szerszą skalę. Rzymianie odkryli drzewo oliwne dopiero poprzez kontakt z koloniami greckimi [Kapellakis i in. 2008]. W setnym roku p.n.e. to właśnie Italia była już największym producentem oliwy. W Grecji oraz w Izraelu rosną obecnie drzewa, które mają około 2000 lat [Hyams 1974]. W 15 wieku naszej ery misjonarze wcześnie osadnicy sprowadzili oliwę na tereny nowo odkrytej Ameryki [Kapellakis 2008]. W obecnych czasach drzewa oliwne uprawiane są na wszystkich kontynentach.

Według mitologii greckiej pojawienie się pierwszego drzewa oliwnego związane jest z rywalizacją pomiędzy boginią mądrości Ateną a bogiem mórz Posejdonem o objęcie patronatu nad stolicą Achajów. Spór ten mieli rozstrzygnąć mieszkańcy miasta - wybierając podarunek jednego z bogów. Posejdon wbił trójząb w skałę, a w miejscu, w które uderzył, trysnęło słone źródło. Atena zaś wbiła w ziemię swą dzidę, z której wyrosło drzewo oliwne [Mamok 1999].

Oliwka wymieniana jest w wielu przekazach jako symbol pokoju. Oliwka była częstym motywem w mitologii, poezji oraz sztuce starożytnej [Hyams 1974, Harwood

i Aparicio 2000]. Z gałązką oliwną w dziobie wróciła gołębica z Arki Noego zwiastując koniec potopu. O oliwie i drzewie oliwnym wspominają najstarsze księgi hebrajskie i papyrusy, w tym słynny papyrus Ebersa, pisali o nich Homer, Herodot i Teofast [Procyk 2001]. Grecy i Rzymianie wykorzystywali oliwę jako pożywienie, mydło, nawilżacz, olej do lamp i pieców, bazę perfum i lek. Oliwę składano na ofiarę, spożywano, używano do oświetlenia, do namaszczenia ciała oraz włosów. Wzmianki o szerokim stosowaniu oliwy z oliwek można też znaleźć w Starym Testamencie [Hyams 1974, Harwood i Aparicio 2000].

Do Polski oliwa z oliwek przybyła wraz z chrześcijaństwem. Przez wieki używano jej wyłącznie do celów liturgicznych. Na polskie stoły oliwę z oliwek sprowadziła wraz z różnymi warzywami i owocami królowa Bona. W kuchni królewskiej zatrudniani byli niemal wyłącznie Włosi, z których wielu osiadło w naszym kraju na stałe wprowadzając nowe zwyczaje żywieniowe [Mamok 1999].

### *Charakterystyka drzewa oliwnego*

Oliwka europejska *Olea europaea* L. należy do rodziny oliwkowatych Oleaceae, do której zaliczają się też rosnące w Polsce: lilak, forsycja oraz jaśminowiec. Tylko oliwka jest w tej rodzinie drzewem rodzącym jadalne owoce [Procyk 2001]. Drzewo oliwne rośnie bardzo powoli i późno zaczyna owocować. Pełną wydajność osiąga po co najmniej dziesięciu latach, ale dożywa za to prawdziwie sędziwego wieku. Niektórym drzewom przypisuje się wiek nawet 2 tysięcy lat. Grecy otaczają najstarsze drzewa kultem takim samym, jak zabytki kultury materialnej [Mamok 1999]. Drzewa oliwne uprawiane są w południowej Europie, północnej Afryce, na Bliskim Wschodzie, Argentynie, w USA (w Kalifornii). Oliwka ma małe wymagania glebowe, może także rosnąć na ubogich skalistych zboczach i zerodowanych glebach, gdzie nie można sadzić już innych drzew owocowych. W Europie uprawiana jest na glebach ubogich, kamienistych, ale bogatych w wapń, w miejscach suchych, słonecznych i osłoniętych od wiatru [Hyams 1974]. Oliwka europejska to wiecznie zielone drzewo, osiągające wysokość do 12 metrów. Liście tego drzewa są skórzaste, lancetowate, na wierzchu ciemnozielone, a na spodzie białozielone lub szarawe [Sarwa 2001]. W liściach występują sekoirydoidy, flawonoidy o strukturze chalkonu (oliwina) i flawonu (pochodne luteoliny i apigeniny), fenylopropanoidy (werbaskozyd) oraz alkaloidy chinolidynowe [Hyams 1974]. Korona drzewa jest nieregularnie rozgałęziona o dość wiotkich i nieco zwisających gałęziach [Procyk 2001]. Kwitnie od maja do czerwca a kwiaty

są drobne, białawe, obupłciowe, zebrane po 8-40 w wiechowate kwiatostany [Hyams 1974, Procyk 2001].

Owocem drzewa oliwnego jest pestkowiec, długości około 3,5 cm. zwany oliwką o kształcie jajowatym lub kulistym z woskowym nalotem [Hyams 1974]. Odmiany hodowlane mają owoce o długości 2-3,5 cm i masie 5-15 g [Procyk 2001]. Oliwki różnią się znacznie między sobą, w zależności od gatunku, kształtem owocu i środowocni [Pinheiro i Esteves da Silva 2005]. W okres owocowania oliwka wchodzi dopiero po 8-10 latach od posadzenia a pełnię owocowania osiąga w wieku 60-100 lat. Z jednego drzewa zbiera się przeciętnie 60-65 kg owoców. Barwa owocu zmienia się w miarę dojrzewania z ciemnozielonej poprzez czerwonawą, ciemnofioletową do prawie czarnej [Procyk 2001]. Średni skład owocu drzewa oliwkowego jest następujący: woda – 50%, białko – 1,6%, tłuszcz – 22%, węglowodany proste – 19,1%, celuloza – 5,8%, związki mineralne – 1,5%. Pozostałymi ważnymi składnikami są pektyny, kwasy organiczne, barwniki i glikozydy fenoli [Boskou 1996].

Owoce przeznaczone w całości do konsumpcji, jako oliwki stołowe, zbiera się ręcznie jeszcze niedojrzałe, najczęściej pod koniec lata, gdy zmieniają barwę z zielonej na słomkowo-żółtą. Oliwki po zerwaniu z drzewa nie są smaczne i szybko się psują. Należy z nich usunąć gorycz i zakonserwować je. Istnieje wiele metod konserwacji. Jedną z nich jest zanurzenie owoców w roztworze ługu sodowego o odpowiednim stężeniu, a po wypłukaniu zalanie solanką. Oliwki mogą też być suszone na słońcu, wędzone w kominku, konserwowane w soli suchej, oliwie lub occie. O jakości decyduje nie tylko odmiana owoców, ale również wielkość. Można wyróżnić przynajmniej 60 różnych odmian oliwek [Ridgway 1993]. Każdy kraj ma swoje odmiany i normy klasyfikacji oliwek stołowych. Hiszpański „*gordal*” – jedna z najbardziej cenionych przez smakoszy odmian oliwek - dzieli się aż na dwanaście klas [Mamok 1999]. Wyróżnia się dwa rodzaje dobrej jakości oliwek stołowych, duże „*queens*” i mniejsze „*manzanilla*” [Gunston 1994]. Przeznaczenie oliwek w znacznej mierze zależy również od odmiany. Włoska „*posia*” jest bardzo smaczna, „*licynia*” daje oliwę najlepszej jakości, a z „*sergii*” otrzymuje się najwięcej oliwy [Łuków 1995].

## 2.2. Otrzymywanie oliwy z oliwek

Miąsz oliwek zawiera 40-60% tłuszczu. W celu pozyskania 1 litra oliwy należy przetworzyć od 5 kg do 11 kg oliwek w zależności od klasy oliwy [Kapellakis i in. 2008]. Tradycyjne metody pozyskiwania oliwy z oliwek były czasochłonne i miały miejsce



w tłoczniach specjalnie wykutych w skałach. Zebrane ręcznie owoce układano grubymi warstwami na półkach skalnych, a oliwa ściekała powoli pod wpływem własnego ciężaru. Dopiero po zebraniu tej oliwy, zwanej dziewiczą, owoce tłoczono w prasach pod ciśnieniem i otrzymywano oliwę o nieco gorszej jakości [Procyk 2001].

Obecnie oliwę z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia uzyskuje się metodami: tłoczenia, filtracji lub wirowania [Harwood i Aparicio 2000, Kapellakis i in. 2008]. Najszlachetniejsza najwyższej jakości ekstra oliwa z pierwszego tłoczenia nie wymaga żadnej dodatkowej obróbki [Mamok 1999].

Dojrzałe oliwki zbierane są na przełomie jesieni i zimy, głównie w grudniu [Kolanowski 2000]. Większość zebranych oliwek przerabiana jest na oliwę, a tylko niespełna 10% przeznaczane jest bezpośrednio do konsumpcji. Owoce przeznaczone do produkcji oliwy, strząsa się z drzew na ogromne płachty, zazwyczaj wtedy, gdy stają się fioletowe. Kolejny etap pozyskania oliwy polega na segregacji surowca do procesu przetwarzania. Usuwa się wszelkie zanieczyszczenia fizyczne np. łodygi, gałęzie oraz liście. Proces technologiczny wydobywania oliwy z oliwek składa się praktycznie z dwóch niezbędnych operacji polegających na rozdrobnieniu oliwek a następnie wydzieleniu oleju [Harwood i Aparicio 2000]. Przebieg procesu produkcji oliwy z oliwek i kolejne jego etapy ilustruje uproszczony schemat technologiczny przedstawiony na rys. 2/1.

Po przygotowaniu surowca oliwki wraz z pestkami są miażdżone przy użyciu mechanicznych pras. Niekiedy tłoczy się oliwę z owoców pozbawionych pestek, otrzymując oliwę o delikatnym, owocowym smaku, tzw. oliwę nobile. Oliwa pozyskana z surowca rozdrobnionego przy użyciu młyna kamiennego zawiera mniej związków fenolowych natomiast więcej związków chlorofilowych. Proces ten jest ponadto kosztowny, a niższy poziom fenoli w oliwie z oliwek oznacza niższą jej trwałość. Mielenie oliwek może również odbywać się w innych bardziej nowoczesnych urządzeniach np. poprzez mielenie w metalowym, zębatym młynku albo młynku młotkowym.

Kolejnym etapem jest mieszanie powstałej wcześniej pasty w mikserach przez około 20-40 min. Jest to bardzo ważny etap produkcyjny. Pasta oliwna jest najczęściej podgrzewana do temperatury 28 °C, co zmniejsza lepkość oraz ułatwia oddzielenie oleju od wody, ale jednocześnie zwiększa ryzyko rozpadu enzymatycznego kwasów tłuszczowych. Im dłuższy okres mieszania, tym lepsze właściwości smakowe oliwy, ale też większa możliwość przebiegu procesu utleniania kwasów tłuszczowych i zmniejszenia trwałości. W tym etapie stosuje się często dodatek enzymów pektynolitycznych, celulolitycznych,

hemicelulolitycznych, mających na celu zwiększenie wydajności uzyskiwanej oliwy, poprzez niszczenie ścian komórkowych i ułatwienie wypływu oleju [Wroniak 2006].



**Rys. 2/1. Schemat technologiczny otrzymywania oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia**

Źródło: [Harwood i Aparicio 2000]

Następnie oliwa jest wyodrębniana z miazgi oliwnej. Aby otrzymać ekstra oliwę z oliwek z pierwszego tłoczenia, stosuje się wyłącznie jedną z trzech metod mechanicznych: tradycyjne tłoczenie w prasach hydraulicznych, perkolację zwaną selektywną filtracją lub bardzo popularne w dużych olejarniach, nowoczesne, realizowane sposobem ciągłym, wirowanie trój lub dwufazowe [Harwood i Aparicio 2000].

Kolejnym możliwym procesem jest tłoczenie miazgi owoców pod zwiększonym ciśnieniem. Uzyskana w ten sposób oliwa nadaje się do spożycia, ale jest nieco gorszej jakości. Wytłoki, które pozostają po pierwszym tłoczeniu (tzw. na zimno) poddawane są ponownemu tłoczeniu z udziałem lub bez udziału gorącej wody, która ułatwia wyodrębnienie tłuszczu. Pozyskana w ten sposób oliwa (z drugiego tłoczenia) posiada zazwyczaj bardziej intensywny kolor, słabszy aromat i wyższą zawartość wolnych kwasów tłuszczowych. Oliwa niższej jakości, która ze względu na niskie walory organoleptyczne i podwyższoną zawartość kwasów tłuszczowych nie może być przeznaczona bezpośrednio do spożycia poddawana jest procesowi rafinacji. Po dodaniu do niej oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia, uzyskuje się tzw. oliwę z oliwek „pure” [Procyk 2001].

Trzecia faza to wyodrębnienie oliwy z oliwek w podwyższonej temperaturze i poddanie ekstrakcji rozpuszczalnikiem. Oliwa uzyskana na drodze ekstrakcji może być stosowana do celów spożywczych dopiero po rafinacji oczyszczającej ją z resztek rozpuszczalnika i innych zanieczyszczeń. Najczęściej jednak uzyskany na tej drodze olej używany jest do celów technicznych, wyrobu smarów, mydła itp. Oliwa rafinowana w znacznym stopniu pozbawiona jest witamin, związków polifenolowych, fitosteroli i innych naturalnych składników [Kamm i in. 2001]. W bardziej nowoczesnych metodach pomijany jest etap wytłaczania. Pasta oliwna od razu jest przekazywana do wirówek, gdzie jest odwirowywana przy zastosowaniu dużych obrotów, aż do wydzielenia klarownej oliwy. Cały proces trwa około godziny [Kapellakis i in. 2008].

Z pierwszego tłoczenia uzyskuje się tylko 20% oliwy zawartej w owocach, dlatego tzw. oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia jest znacznie droższa od innych gatunków oliwy [Mamok 1999]. Do zalet otrzymywania oleju metodą tłoczenia należy prostota technologii, ekologiczność metody oraz niski koszt. Do wad można natomiast zaliczyć niską wydajność procesu oraz trudności w uzyskaniu produktu o stałej jakości. W przypadku zastosowania ekstrakcji w wytłokach znacznie mniejsza zawartość oleju niż w przypadku tłoczenia, zaledwie około 2% [Wroniak i Krygier 2006].

W celu wydobycia pozostałej w wytłokach oliwy, wytłoki po wysuszeniu poddawane są ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi np. heksanem. Dzięki

przeprowadzeniu procesu rafinacji alkalicznej lub fizycznej usuwamy z oliwy ekstrakcyjnej związki wpływające na niepożądane cechy organoleptyczne (związki barwne i zapachowe) oraz wolne kwasy tłuszczowe uzyskując jasny olej, o delikatnym smaku i zapachu. Procesowi rafinacji poddaje się również oliwę lampante, czyli oliwę tłoczoną o zawartości wolnych kwasów tłuszczowych powyżej 2%. W wyniku rafinacji otrzymuje się oliwy mniej wartościowe, dlatego najczęściej miesza się je z oliwą z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, w celu przynajmniej częściowego przywrócenia jej charakterystycznego smaku i zapachu. Rafinacja oliwy z oliwek, podobnie jak innych olejów surowych, obejmuje takie etapy jak: odśluzowanie, alkalizacja, bielenie, dezodoryzacja [Wroniak 2006].

### **2.3. Klasyfikacja oliwy z oliwek**

Istnieje wiele podziałów oliwy z oliwek na kategorie. Najczęściej stosuje się klasyfikację oliw z oliwek przedstawioną w Rozporządzeniu Komisji (EWG) Nr 2568/91 oraz podział zaproponowany przez Międzynarodową Radę ds. Oliwy z Oliwek (ang. International Olive Oil Council - IOOC). Zgodnie z Rozporządzeniem Komisji (EWG) Nr 2568/91 podział oliw z oliwek jest następujący:

1. Oliwa z oliwek z pierwszego tłoczenia:
  - Oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia - oliwa z oliwek pierwszego tłoczenia o maksymalnej wolnej kwasowości, wyrażonej w kwasie oleinowym, 0,8 g na 100 g, której pozostałe właściwości są zgodne z ustanowionymi dla tej klasy,
  - Oliwa z oliwek z pierwszego tłoczenia - oliwa z oliwek pierwszego tłoczenia o maksymalnej wolnej kwasowości, wyrażonej w kwasie oleinowym, 2 g na 100 g, której pozostałe właściwości są zgodne z ustanowionymi dla tej klasy,
  - Oliwa z oliwek typu lampante - oliwa z oliwek pierwszego tłoczenia o maksymalnej wolnej kwasowości, wyrażonej w kwasie oleinowym, powyżej 2 g na 100 g, której pozostałe właściwości są zgodne z ustanowionymi dla tej klasy.
2. Rafinowana oliwa z oliwek - oliwa z oliwek otrzymana przez rafinowanie oliwy z oliwek pierwszego tłoczenia, o wolnej kwasowości wyrażonej w kwasie oleinowym, nie wyższej niż 0,3 g na 100 g, której pozostałe właściwości są zgodne z ustanowionymi dla tej klasy.

3. Oliwa z oliwek - oliwa z oliwek otrzymana przez zmieszanie rafinowanej oliwy z oliwek oraz oliwy z oliwek pierwszego tłoczenia innej niż oliwy lampante, posiadająca zawartość wolnej kwasowości, wyrażonej w kwasie oleinowym nie większą niż 1 g na 100 g, której pozostałe właściwości są zgodne z ustanowionymi dla tej klasy.
4. Surowa oliwa z wycłoczyn oliwek - oliwa otrzymana z wycłoczyn z oliwek w drodze traktowania rozpuszczalnikami lub przy zastosowaniu zabiegów fizycznych albo oliwa odpowiadająca oliwie z oliwek lampante, z wyjątkiem posiadającej określone właściwości, z wyłączeniem oliwy otrzymywanej w drodze procesu ponownej estryfikacji i mieszanek z oliwami innych odmian, której pozostałe właściwości są zgodne z ustanowionymi dla tej klasy.
5. Rafinowana oliwa z wycłoczyn oliwek - oliwa otrzymana przez rafinowanie surowej oliwy z wycłoczyn z oliwek posiadająca zawartość wolnej kwasowości, wyrażonej w kwasie oleinowym, nie większą niż 0,3 g na 100 g, której pozostałe właściwości są zgodne z ustanowionymi dla tej klasy.
6. Oliwa z wycłoczyn oliwek - oliwa otrzymana przez wymieszanie rafinowanej oliwy z wycłoczyn z oliwek i oliwy z oliwek pierwszego tłoczenia innej niż oliwa lampante, posiadająca zawartość wolnej kwasowości wyrażoną w kwasie oleinowym, nie większą niż 1 g na 100 g, której pozostałe właściwości są zgodne z ustanowionymi dla tej klasy.

Podział oliw z oliwek według Międzynarodowej Rady ds. Oliwy z Oliwek (ang. International Olive Oil Council) nieznacznie różni się od podziału zamieszczonego w Rozporządzeniu Komisji (EWG) Nr 2568/91 i przedstawia się następująco:

- I. Oliwy z oliwek:
  1. Oliwy z oliwek "Virgin",
    - Extra virgin oliwa z oliwek,
    - Virgin oliwa z oliwek (Virgin Olive Oil),
    - Zwyczajna Virgin oliwa z oliwek (Ordinary Virgin Olive Oil),
  2. Oliwa z oliwek Lampante (Virgin Olive Oil – Lampante),
  3. Rafinowana oliwa z oliwek (Refined Olive Oil),
  4. Oliwa z oliwek (Olive Oil).
- II. Oliwy z wycłoczyn oliwek:
  5. Surowa oliwa z wycłoczyn (Crude Olive-Pomace Oil),
  6. Rafinowana oliwa z wycłoczyn (Refined Olive-Pomace Oil),
  7. Oliwa z wycłoczyn (Olive-Pomace Oil) [IOOC 2003].

Klasyfikacje te różnią się wyodrębnioną liczbą kategorii. W przypadku podziału Zaproponowanego przez Międzynarodową Radę ds. Oliwy z Oliwek mamy wyodrębnioną dodatkową kategorię – oliwa z oliwek zwyczajna Virgin, ale prawdopodobnie zostanie ona niebawem wchłonięta przez kategorię lampante. Nie wszystkie kategorie oliw są przeznaczone bezpośrednio do spożycia, np. oliwa lampante wymaga rafinacji przed wprowadzeniem do obrotu. Poszczególne kategorie oliw różnią się również cenami.

W literaturze dotyczącej oliwy z oliwek oraz w praktyce handlowej pojawiają się jeszcze inne określenia dotyczące oliwy z oliwek, między innymi takie jak:

- oliwa z oliwek z pierwszego tłoczenia „fine”, która oznacza oliwę charakteryzującą się kwasowością nie większą niż 1,5% i ocenę organoleptyczną nie mniejszą niż 5,5 punktu,
  - oliwa z oliwek „pure”- czyli mieszanka oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia i oliwy rafinowanej,
  - oliwa „orujo” – jest to hiszpańska nazwa surowej oliwy z oliwek,
  - oliwa z oliwek „natural”, inaczej oliwa z oliwek z pierwszego tłoczenia,
- oraz
- oliwa z oliwek „light”, która jest oliwą rafinowaną z dodatkiem oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia. Termin ten może być nieco mylący dla potencjalnych konsumentów, ponieważ może sugerować obniżoną kaloryczność produktu, co nie jest zgodne z prawdą.

W obrocie towarowym można spotkać jeszcze oliwy z dodatkiem ziół o specyficznych walorach smakowo – zapachowych oraz tzw. oliwy miksy. Oliwy miksy są to oliwy z dodatkiem olejów z nasion [Ptasznik i Jerzewska 2007]

W Rozporządzeniu Komisji (EWG) Nr 2568/91 opisano wymagania jakościowe oraz szereg metod, dzięki którym przeprowadza się kategoryzację oliw z oliwek (tab. 2/1). Kategoryzacji oliw dokonuje się dzięki oznaczaniu parametrów jakościowych takich jak: ekstynkcja właściwa  $K_{232}$  i  $K_{270}$  oraz różnicy ekstynkcji właściwej  $\Delta K$  (na drodze analizy spektrofotometrycznej), zawartość stigmastadienów, zawartość izomerów trans kwasów tłuszczowych, zawartość kwasów tłuszczowych, różnica między wartością ECN42 oznaczoną metodą wysokosprawnej chromatografii ciekowej a obliczoną, skład i całkowita zawartości steroli, zawartość erytrodiolu i uvaolu, zawartość wosków oraz zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych w pozycji 2-triacylogliceroli. Oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, oliwa z oliwek z pierwszego tłoczenia oraz oliwa z oliwek typu lampante musi dodatkowo spełnić odpowiednie wymagania organoleptyczne. Wyróżnia się trzy pozytywne deskryptory smaku oliwy z oliwek: owocowość, smak gorzki i cierpki/ostry. Znacznie więcej

jest deskryptorów negatywnych smaku. Zaliczane są do nich zapachy: stęchły, „stęchły/wilgotny”, „mętny osad”, „winno-octowy”, metaliczny, zjełczały [IOOC 1987].

**Tab. 2/1. Charakterystyczne wartości cech jakościowych oliwy z oliwek wg Rozporządzenia Komisji (EWG) Nr 2568/91 (część I)**

Lp.	Kategoria	Zawartość kwasów tłuszczowych <sup>(1)</sup> w (%)						Suma izomerów transoleinowych	Suma izomerów translinolowych i translino-lenowych	Skład steroli w (%)						Łącznie sterole (mg/kg)	Erytrodiol i uvaol **
		Mirystynowy	Linolenowy	Arachidowy	Eikozanowy	Behenowy	Lignocerynowy			Cholesterol	Brassikasterol <sup>(2)</sup>	Kampessterol	Stigmassterol	Betasitosterol <sup>2</sup>	Delta-7-Stigmasstenol		
1.	Oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia	≤ 0,05	≤ 1,0	≤ 0,6	≤ 0,4	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 4,0	< Kamp.	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1 000	≤ 4,5
2.	Oliwa z oliwek z pierwszego tłoczenia	≤ 0,05	≤ 1,0	≤ 0,6	≤ 0,4	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 4,0	< Kamp.	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1 000	≤ 4,5
3.	Oliwa z oliwek typu lampante	≤ 0,05	≤ 1,0	≤ 0,6	≤ 0,4	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,10	≤ 0,10	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 4,0	-	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1 000	≤ 4,5 <sup>(3)</sup>
4.	Rafinowana oliwa z oliwek	≤ 0,05	≤ 1,0	≤ 0,6	≤ 0,4	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,20	≤ 0,30	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 4,0	< Kamp.	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1 000	≤ 4,5
5.	Oliwa z oliwek złożona z rafinowanej oliwy z oliwek oraz oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia	≤ 0,05	≤ 1,0	≤ 0,6	≤ 0,4	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,20	≤ 0,30	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 4,0	< Kamp.	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1 000	≤ 4,5
6.	Surowa oliwa z wytloczyn oliwek	≤ 0,05	≤ 1,0	≤ 0,6	≤ 0,4	≤ 0,3	≤ 0,2	≤ 0,20	≤ 0,10	≤ 0,5	≤ 0,2	≤ 4,0	-	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 2 500	> 4,5 <sup>(4)</sup>
7.	Rafinowana oliwa z wytloczyn oliwek	≤ 0,05	≤ 1,0	≤ 0,6	≤ 0,4	≤ 0,3	≤ 0,2	≤ 0,40	≤ 0,35	≤ 0,5	≤ 0,2	≤ 4,0	< Kamp.	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1 800	> 4,5
8.	Oliwa z wytloczyn oliwek	≤ 0,05	≤ 1,0	≤ 0,6	≤ 0,4	≤ 0,3	≤ 0,2	≤ 0,40	≤ 0,35	≤ 0,5	≤ 0,2	≤ 4,0	< Kamp.	≥ 93,0	≤ 0,5	≥ 1 600	> 4,5

Źródło: [Rozporządzenie WE nr 2568/91]



**Tab. 2/1. Charakterystyczne wartości cech jakościowych oliwy z oliwek wg Rozporządzenia Komisji (EWG) Nr 2568/91 (część II)**

Lp.	Kategoria	Kwasowość (%) (*)	Liczba nadtlenkowa mEq O <sub>2</sub> /kg (*)	Woski mg/kg (**)	2-monopalmitynian glicerolu (%)	Stigmastadieny mg/kg <sup>(5)</sup>	Różnica między ECN42 <sup>(7)</sup> oznaczonym metodą HPLC a teoretycznym ECN42	K <sub>232</sub> (*)	K <sub>270</sub> (*)	ΔK(*)	Ocena organoleptyczna Mediana błędów (Md) (*)	Ocena organoleptyczna Mediana owocowości (Mf) (*)
1.	Oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia	≤ 0,8	≤ 20	≤ 250	≤ 0,9 jeżeli % zawartość kwasu palmitynowego ≤ 14% ≤ 1,0 jeżeli zawartość kwasu palmitynowego > 14%	≤ 0,10	≤ 0,2	≤ 2,50	≤ 0,22	≤ 0,01	Md = 0	Mf > 0
2.	Oliwa z oliwek z pierwszego tłoczenia	≤ 2,0	≤ 20	≤ 250	≤ 0,9 jeżeli % zawartość kwasu palmitynowego ≤ 14% ≤ 1,0 jeżeli zawartość kwasu palmitynowego > 14%	≤ 0,10	≤ 0,2	≤ 2,60	≤ 0,25	≤ 0,01	Md ≤ 2,5	Mf > 0
3.	Oliwa z oliwek typu lampante	> 2,0	-	≤ 300 <sup>(3)</sup>	≤ 0,9 jeżeli % zawartość kwasu palmitynowego ≤ 14% ≤ 1,1 jeżeli zawartość kwasu palmitynowego > 14%	≤ 0,50	≤ 0,3	-	-	-	Md > 2,5 <sup>(6)</sup>	-
4.	Rafinowana oliwa z oliwek	≤ 0,3	≤ 5	≤ 350	≤ 0,9 jeżeli % zawartość kwasu palmitynowego ≤ 14% ≤ 1,1 jeżeli zawartość kwasu palmitynowego > 14%	-	≤ 0,3	-	≤ 1,10	≤ 0,16	-	-
5.	Oliwa z oliwek złożona z rafinowanej oliwy z oliwek oraz oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia	≤ 1,0	≤ 15	≤ 350	≤ 0,9 jeżeli % zawartość kwasu palmitynowego ≤ 14% ≤ 1,0 jeżeli zawartość kwasu palmitynowego > 14%	-	≤ 0,3	-	≤ 0,90	≤ 0,15	-	-
6.	Surowa oliwa z wyłoczyn oliwek	-	-	≤ 350 <sup>(4)</sup>	≤ 1,4	-	≤ 0,6	-	-	-	-	-
7.	Rafinowana oliwa z wyłoczyn oliwek	≤ 0,3	≤ 5	≤ 350	≤ 1,4	-	≤ 0,5	-	≤ 2,00	≤ 0,20	-	-
8.	Oliwa z wyłoczyn oliwek	≤ 1,0	≤ 15	≤ 350	≤ 1,2	-	≤ 0,5	-	≤ 1,70	≤ 0,18	-	-

Zródło: [Rozporządzenie WE nr 2568/91]

Objaśnienia:

, - ' nie przyjmuje wartości,

<sup>(1)</sup> Zawartość innych kwasów tłuszczowych (%): palmitynowy: 7,5-20,0; palmitoolejowy 0,3-3,5; heptadekanowy:  $\leq 0,3$ ; heptadekenowy:  $\leq 0,3$ ; stearynowy 0,5-5,0, oleinowy: 55,0-83,0; linolowy: 3,5-21,0,

<sup>(2)</sup> Suma: delta-5, 23-stigmastadienol+cholesterol+beta-sitosterol+sitostanol+delta-5-awenasterol+delta-5,24-stigmasadienol,

<sup>(3)</sup> Oliwa z zawartością wosków między 300 mg/kg a 350 mg/kg uznawana jest za oliwę lampante jeżeli całkowita zawartość alkoholi alifatycznych jest mniejsza lub równa 350 mg/kg lub jeżeli zawartość procentowa erytrodiolu i uwaolu jest niższa lub równa 3,5,

<sup>(4)</sup> Oliwa z zawartością wosków między 300 mg/kg a 350 mg/kg uznawana jest za surową oliwę z wytłoczyn oliwek, jeżeli całkowita zawartość alkoholi alifatycznych wynosi powyżej 350 mg/kg lub jeżeli zawartość procentowa erytrodiolu i uwaolu jest większa niż 3,

<sup>(5)</sup> Suma izomerów, które mogłyby (lub nie mogłyby) być oddzielone kolumną kapilarną,

<sup>(6)</sup> Lub jeżeli mediana błędów jest mniejsza lub równa 2,5; a mediana owocowości wynosi 0,

<sup>(7)</sup> ECN42 - liczba atomów węgla w kwasach tłuszczowych w cząsteczce triacyloglicerolu pomniejszona o podwojoną liczbę wiązań podwójny.

## 2.4. Charakterystyka właściwości organoleptycznych i fizykochemicznych oliwy z oliwek

Zgodnie z rozporządzeniem UE oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia musi spełniać szereg wymagań dotyczących właściwości organoleptycznych, m.in. powinna wykazywać wyraźne poziomy pieprzności, gorzkości i owocowości, oprócz tego musi być wolna od wad smakowych, nie może być m.in. zbutwiała, stęchła, ogórkowa i brudna. Konsystencja oliwy z oliwek powinna być gęsta, a w smaku wyczuwalny powinien być posmak owocowy. Intensywność smaku i zapachu oliwy uzależniona jest od stopnia dojrzałości oliwek użytych do jej produkcji. Oliwa uzyskana z jeszcze niedojrzałych oliwek zielonych ma smak i zapach ostrzejszy od oliwy uzyskanej z czarnych, dojrzałych owoców [Vossen 2007]. W krajach produkujących oliwę z oliwek ocena sensoryczna oliwy z oliwek przeprowadzana jest przez specjalnie szkolone osoby. Oliwę podaje się w naczyniach z niebieskiego szkła, dobrze maskującego naturalną barwę oliwy. W przypadku oliwy z oliwek nie barwa, lecz smak i zapach stanowią podstawowe kryteria oceny jakości. Ocena sensoryczną oliwy z oliwek przeprowadza się w temperaturze 28 °C. W celu oczyszczenia i odświeżenia kubków smakowych, między testowaniem kolejnych próbek, zalecane jest zjedzenie kawałka jabłka [Mamok 1999].

Barwa oliwy z oliwek może być zielona, żółta lub złocista w zależności od stopnia dojrzałości oliwek oraz regionu, z którego pochodziły. Oliwa z zielonych oliwek ma

zielonkawą barwę, natomiast oliwa pozyskana z dojrzałych, czarnych owoców ma barwę żółtą [Fitach Haumann 1996]. Istotny jest brak czerwonych refleksów, świadczących o wystąpieniu procesu utlenienia [Maciej 2008]. Osad na dnie butelki w temperaturze pokojowej nie musi być defektem, tylko może wynikać z pominięcia etapu filtracji w procesie produkcji [Vossen 2007]. Temperatura krzepnięcia oliwy z oliwek wynosi od -5 do -8°C [Kolanowski 2000]. Temperatura, przy której oliwa z oliwek ulega termicznej degradacji wynosi 210 °C, przy czym zalecana do smażenia temperatura wynosi 180 °C.

Skład oliwy z oliwek uzależniony jest od wielu czynników, takich jak: odmiana oliwek, gleba, klimat, uprawa, zbiór i sposób przetwórstwa. Znaczący wpływ na modyfikację składu oliwy z oliwek ma przeprowadzony proces rafinacji chemicznej. Podczas kolejnych etapów tego procesu z oliwy z oliwek usuwane są kolejno całkowicie lub częściowo niektóre składniki, co przedstawia poniższa tab. 2/2.

**Tab. 2/2. Składniki oliwy z oliwek usuwane podczas kolejnych etapów procesu rafinacji**

Etap procesu rafinacji	Usuwane składniki
Odśluzowanie	Fosfolipidy (częściowo) Chlorofile (częściowo) Węglowodany (częściowo) Białka (częściowo)
Alkalizacja	Wolne kwasy tłuszczowe (całkowicie) Pozostałe fosfolipidy (całkowicie) Barwniki (częściowo) Jony metali (częściowo)
Bielenie	Karotenoidy (całkowicie) Chlorofile (całkowicie) Gossypol, tiocyjaniany (całkowicie) Jony metali (częściowo)
Dezodoryzacja	Wolne kwasy tłuszczowe (całkowicie) Woski (częściowo) Estry steroli (częściowo) Sterole (częściowo) Tokoferole (częściowo) Pestycydy, mykotoksyny, toksyny

Źródło: [Kamm i in. 2001]

Oliwa z oliwek składa się w około 99% z triacylogliceroli (TAG), które są estrami zbudowanymi z trzech cząsteczek kwasów tłuszczowych (KT) i glicerolu oraz z substancji towarzyszących, między innymi fosfolipidów, steroli, tokoferoli, węglowodorów, mających istotne znaczenie ze względu na stabilność, smak i zapach oliwy z oliwek.

## Kwasy tłuszczowe

W oliwie występuje od kilku do kilkunastu różnych kwasów tłuszczowych [Ptasznik 2006]. Tab. 2/3 prezentuje przeciętny skład kwasów tłuszczowych występujących w oliwie z oliwek. Charakterystyczną cechą oliwy z oliwek jest wysoka zawartość kwasu oleinowego C18:1 (n-9) (56-83%) i niska zawartość kwasu linolenowego C18:3 (n-3). Oliwa z oliwek zawiera ponadto znaczne ilości kwasu linolowego C18:2 (n-6) (3,5-20%), kwasu palmitynowego C16:0 (7,5-20%) i stearynowego C18:0 (0,5-5,0%) [IUPAC 2001].

**Tab. 2/3. Procentowy skład kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek**

Kwas tłuszczowy*		Wartość [%]
kwas mirystynowy	C14:0	0,0 - 0,1
kwas palmitynowy	C16:0	7,5 - 20,0
kwas oleopalmitynowy	C16:1 n-7	0,3 - 3,5
kwas heptadekanowy	C17:0	< 0,5
kwas heptadekenowy	C17:1	< 0,6
kwas stearynowy	C18:0	0,5 - 5,0
kwas oleinowy	C18:1 n-9	56,0 - 83,0
kwas linolowy	C18:2 n-6	3,5 - 20,0
kwas linolenowy	C18:3 n-3	0,0 - 1,5
kwas arachidowy	C20:0	< 0,8
kwas behenowy	C22:0	< 0,2
kwas lignocerynowy	C24:0	< 1,0

Źródło: [IUPAC 2001 ]

Objaśnienia:

\* zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych w ogólnej zawartości kwasów w oliwie.

Cechą charakterystyczną oliwy z oliwek jest bardzo wysoki stosunek jednonienasyconych kwasów tłuszczowych do kwasów nasyconych i wielonienasyconych [Ridgway 1993]. W oliwie z oliwek, w przeciwieństwie do takich olejów roślinnych, jak: sojowy, kukurydziany, sezamowy, rzepakowy i krokoszowy, nie stwierdzono obecności skoniugowanych kwasów linolenowych [Tomohisa i in. 2007].

Oliwa z oliwek zawiera dużo kwasów tłuszczowych z rodziny n-9 [Stuchlik i Žák 2002]. Skład kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek zależy od składu owoców,

przeprowadzonego procesu technologicznego i warunków klimatycznych. Hiszpańskie, włoskie i greckie oliwy z oliwek są uboższe w kwas linolowy i palmitynowy, natomiast zawierają dużo kwasu oleinowego, z kolei tunezyjskie oliwy odwrotnie, są bogate w kwas linolowy i palmitynowy a uboższe w kwas oleinowy [Fitch Haumann, 1996]. Podczas przechowywania zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych ulega zmianie. Obserwuje się wzrost zawartości kwasu oleinowego, natomiast spadek zawartości kwasu linolowego i linolenowego [Morelló i in. 2004].

Większość kwasów tłuszczowych związana jest w cząsteczkach triacylogliceroli, a nieznaczna część występuje w postaci wolnych kwasów tłuszczowych. Ten ostatni parametr stanowi podstawę klasyfikacji oliwy z oliwek. Najlepsze oliwy mają niską kwasowość, nawet poniżej 0,2% [Harwood i Aparicio 2000]. Niska kwasowość jest bardzo istotna, jednakże nie jest wystarczającym wyróżnikiem świadczącym o dobrej jakości oliwy, gdyż pomimo niskiej kwasowości oliwa może się cechować np. niewłaściwą barwą, zapachem lub smakiem [Ridgway 1993].

### *Triacyloglicerole i woski*

Właściwości chemiczne, fizyczne i funkcjonalne oliwy uwarunkowane są nie tylko składem związanych kwasów tłuszczowych i zawartością wolnych kwasów tłuszczowych, ale również pozycje kwasów tłuszczowych w cząsteczce triacyloglicerolu. Rozmieszczenie kwasów tłuszczowych w cząsteczkach triacylogliceroli w naturalnych olejach podlega pewnym regułom. W olejach roślinnych pozycje zewnętrzne (1C, 3C) są prawie równocenne i zajmują je głównie nasycone kwasy tłuszczowe. Natomiast pozycje wewnętrzne (2C) zajmują głównie kwasy nienasycone zawierające 18 atomów węgla [Hazuka i in. 2003]. Zgodnie z wynikami otrzymanymi przez Ptasznika i Jerzewską [2007] wśród triacylogliceroli oliw z oliwek dominuje triacyloglicerol o symbolu „POO”, czyli cząsteczka glicerolu podstawiona kolejno cząsteczką kwasu palmitynowego, oleinowego i oleinowego (około 20%) oraz „OOO” czyli cząsteczka glicerolu podstawiona trzema cząsteczkami kwasu oleinowego (około 40%).

Kolejnym parametrem charakteryzującym cząsteczki triacylogliceroli, szczególnie istotnym podczas rozpatrywania jakości oliwy z oliwek, jest parametr ECN (liczba atomów węgla w kwasach tłuszczowych w cząsteczce triacyloglicerolu pomniejszona o podwojoną liczbę wiązań podwójnych). Z kolei parametr  $\Delta\text{ECN}_{42}$  jest różnicą pomiędzy  $\text{ECN}_{42}$  obliczonym teoretycznie a oznaczonym metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Oliwa z oliwek ma cztery charakterystyczne wartości parametru ECN, wynoszące

odpowiednio 44, 46, 48, 50. Triacyloglicerole, dla których obliczona wartość ECN wynosi 40 są praktycznie nieobecne w oliwie, a triacyloglicerole których parametr ECN przyjmuje wartość 42 są obecne w oliwie z oliwek w śladowych ilościach. Oleje z nasion, takie jak kukurydziany, sojowy i słonecznikowy zawierają natomiast duże ilości tychże triacylogliceroli [Kamm i in. 2001].

W oliwie z oliwek znajdują się ponadto woski, które są przyczyną powstawania zmętnień podczas przechowywania oliwy w lodówce. Oznaczanie zawartości wosków pozwala na zróżnicowanie oliw tłoczonych od ekstrahowanych rozpuszczalnikami. W tych drugich zawartość wosków jest wyższa. Zawartość wosków jest normowana przez Rozporządzenie Komisji (EWG) Nr 2568/91. Dozwolona przez nie zawartość wosków w oliwie ekstra z pierwszego tłoczenia nie może przekraczać 250 mg/kg, z kolei dla oliwy z wyłoczyn zawartość wosków powinna przekraczać 350 mg/kg [Kamm i in. 2001].

### *Fracja nieglicerydowa*

W oliwie z oliwek, oprócz dominujących ilościowo kwasów tłuszczowych, występują składniki nieglicerydowe, do których należą: sterole, skwalen, alkohole triterpenowe i alifatyczne, tokoferole, związki fenolowe, karotenoidy i związki chlorofilowe [Mailer 2006]. Ilościowo-jakościowy skład frakcji sterolowej może stanowić podstawę do oceny autentyczności oliwy z oliwek, gdyż poszczególne oleje różnią się zawartością tych związków. Typowy skład steroli oliwy z oliwek przedstawiony jest w tab. 2/4.

Rozporządzenie WE nr 2568/91 określa dopuszczalny poziom poszczególnych steroli oraz zawartości steroli łącznie [Rozporządzenie Komisji (EWG) Nr 2568/91]. Przekroczona zawartość niektórych z nich, np. cholesterolu, świadczy o obecności tłuszczów zwierzęcych; brassikasterolu o zafałszowaniu olejem z rzepaku, a kampesterolu, stigmasterolu i  $\Delta$ -7-stigmasterolu o zawartości w oliwie oleju słonecznikowego, ale także innych olejów z nasion [Kamm i in. 2001]. Stwierdzono jednak, że zawartość kampesterolu w pewnych oliwach z oliwek wyłoczonych z oliwek „cornibara” przekracza normę dopuszczoną przez rozporządzenie Unii Europejskiej (4%) i waha się w przypadku tej oliwy w granicach 3,4-4,5% [Rivera del Alamo i in. 2004].

Erytrodiol i uvaol, są alkoholami triterpenowymi występującymi w oliwie z oliwek. Zawartość tych związków oznaczana jest wraz z wyznaczaniem profilu frakcji sterolowej metodą chromatografii gazowej. Większą zawartość erytrodiolu i uvaolu obserwuje się w olejach ekstrahowanych z wyłoków oliwek. Rozporządzenie (EWG) Nr 2568/91 dopuszcza dla oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia łączną zawartość tych związków

nie większą niż, bądź równą 4,5 %, natomiast w przypadku wszystkich kategorii oliw z wycieków oliwek wartość ta przekracza 4,5%. Na podstawie podwyższonej zawartości erytrodiolu i uvaolu można więc wnioskować o zafałszowaniu olejów tłoczonych olejami z wycieków oliwek [Kamm i in. 2001].

**Tab. 2/4. Procentowy skład steroli oliwy z oliwek**

Sterol	Wartość [%] *
Cholesterol**	0-2
Brassikaserol**	0-0,1
Kampesterol**	0-4
Kampestanol	ilość śladowa
Stigmasterol**	0-4
$\Delta^7$ - Kampesterol	-
$\Delta^{5,23}$ -Stigmastadienol	0-1
Klerosterol	0-1
$\beta$ -sitosterol**	75-95
Sitostanol	0-1,8
$\Delta^5$ - Awenasterol	4-16
$\Delta^7$ - Stigmastenol**	0-0,5
$\Delta^7$ - Awenasterol	0-3,5

Źródło: [Kamm i in. 2001]

Objaśnienia:

\* zawartość poszczególnych steroli w ogólnej zawartości steroli w oliwie,

\*\* sterole ujęte w Rozporządzeniu Komisji (EWG) Nr 2568/91.

W porównaniu z innymi olejami roślinnymi, oliwa z oliwek zawiera znaczne ilości skwalenu, co ma wpływ na dużą trwałością tego oleju [Niewiadomski 1994, Małecka 1991, 1994, 1996; Owen i in. 2000a]. Skwalen jest węglowodorem, który zarówno w oliwie z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, jak i w rafinowanej, występuje w największej ilości. Podczas przeprowadzania procesu rafinacji oliwy, skwalen może ulegać częściowo izomeryzacji i odwodornieniu [Lanzón i in. 1994]

Podczas procesu rafinacji oliwy z oliwek powstaje nowy węglowodór 3,5-stigmastadien [Lanzón i in. 1994]. Jest to związek olefinowy powstający z sitosterolu. Stigmasta-3,5-dien proponowany jest jako marker procesu rafinacji. Grob i Bronz [1994] zaproponowali ustalenie dopuszczalnego limitu tego związku dla oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia na poziomie 0,10 mg/kg. Rozporządzenie (EWG) Nr 2568/91 dopuszcza łączną zawartość stigmastadienów w oliwie z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia na poziomie 0,10 mg/kg.

Głównymi przeciwutleniaczami występującymi w oliwie z oliwek są karotenoidy i związki fenolowe, jak również tokoferole, które chronią oleje przed procesem utleniania. Karotenoidy i związki fenolowe mają właściwości zarówno hydro i jak i lipofilowe. Tokoferole należą do związków lipofilowych a flawonoidy, alkohole alifatyczne i kwasy fenolowe, sekoirydoidy i ich metabolity oraz lignany są hydrofilowe [Tripoli i in. 2005]. Do substancji niepożądanych zawartych w oliwie z oliwek, działających proutleniająco, zaliczamy jony metali i chlorofile, które ponadto wpływają na barwę [Koski i in. 2002].

Wysoką trwałość oliw z oliwek przypisuje się dużej zawartości związków fenolowych, karotenoidom oraz w mniejszym stopniu tokoferolom [Pardo i in. 2007, Oszmiański 1995, Papadopoulos i in. 2003, Tripoli i in. 2005]. Zawartość tokoferoli w oliwie z oliwek waha się w granicach 68-244 mg/kg [Kammi in. 2001]. W oliwie z oliwek znajduje się głównie  $\alpha$ -tokoferol. Zawartość dużej ilości  $\gamma$  lub  $\Delta$  - tokoferoli może świadczyć o zafałszowaniu oliwy [Fitch Haumann 1997, Kamm i in. 2001].  $\Gamma$  – tokoferol wykazuje najwyższą aktywność przeciwutleniającą, a najbardziej biologicznie aktywną postacią jest d- $\alpha$ -tokoferol, obecnie częściej zwany RRR- $\alpha$ -tokoferolem [Sroka i in. 2005]. Wyizolowano gen odpowiedzialny za syntezę związków z grupy tokoferoli, co umożliwi w przyszłości otrzymywanie olejów z większą zawartością tych związków [Hunter i Cahoon 2007].

Zawartość związków fenolowych w oliwie z oliwek waha się w granicach 50-800 mg/kg [Visioli i in. 2000]. Wielkość ta i skład związków polifenolowych zależy w znacznym stopniu od regionu pochodzenia oliwy z oliwek [Bianco i in. 2007] oraz stopnia dojrzałości oliwek użytych do produkcji [Kolanowski 1998]. Wysoka zawartość związków fenolowych w oliwie z oliwek zwiększa stabilność oksydacyjną, ale może również powodować zbyt dużą gorzkość oliwy i obniżenie właściwości sensorycznych [Gali i Visioli 1999]. Saute i in. [1995] stwierdzili, że oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zawiera łącznie więcej związków fenolowych (518-534ppm) jednak jest mniej stabilna od oliw rafinowanych zawierających znacznie mniej tych związków (8ppm). Ta różnica w stabilności oliwy



znajduje odzwierciedlenie w wartości liczby nadtlenkowej, która jest znacznie niższa w oliwach rafinowanych.

Oliwa z oliwek z pierwszego tłoczenia zawiera więcej polifenoli niż rafinowane oliwy z oliwek czy oleje z nasion [Kamm i in. 2001]. Ponadto przeprowadzone badania wykazały, że w cząstkach oliwek zawartych w zawieszynie i osadzie oliwy niefiltrowanej znajduje więcej polifenoli niż w oliwie filtrowanej [Vossen 2007]. Do związków fenolowych oliwy z oliwek zaliczamy kwasy fenolowe, jak kwas wanilinowy, galusowy, kumarowy, kawowy, benzoesowy i cynamonowy; flawonoidy, w tym luteolinę i apigeninę, ponadto tyrozol i hydroksytyrozol oraz bardziej złożone związki, jak sekoirydoidy, do których należy oleuropeina, ligozydy oraz lignany, w tym 1-acetoksy-pinorezinol i pinorezinol [Servili i in. 2004, Tripoli i in. 2005]. Pierwszymi związkami fenolowymi, których obecność w oliwie z oliwek została wykryta były kwasy: kawowy, wanilinowy, syringowy, protokatechinowy, p-kumarowy i o-kumarowy oraz 4-hydroksybenzoesowy. Za najistotniejsze związki fenolowe występujące w oliwie z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia uznaje się jednak hydroksytyrozol i oleuropeinę. Hydroksytyrozol występuje w formie prostej lub zestryfikowanej tworząc z kolei oleuropeinę, jako część cząsteczki werbaskozydu lub też w kilku formach glikozydowych [Tripoli i in. 2005]. Hydroksytyrozol jest przede wszystkim obecny w oliwach z oliwek wysokiej jakości [Kiritsakis 1998]. Podczas ogrzewania zawartość hydroksytyrozolu spada, co związane jest z ochronnym działaniem w stosunku do tyrozolu i tokoferoli [Cheikhousman i in. 2004].

Kolejną grupą związków wykazujących właściwości przeciwutleniające są karotenoidy. W oliwie z oliwek najliczniej spośród tej grupy związków występują luteina i  $\beta$ -karoten, a ich zawartość waha się w odpowiednio w zakresie 1,5-4,4 ppm i 0,9-5,0 ppm [Kamm i in. 2001]. Są one częściowo usuwane z olejów w procesie bielienia. Ulegają też przemianom oksydacyjnym [Onyewu i in. 1986]. Karotenoidy, oprócz pełnienia funkcji ochronnej, poprzez zapobieganie utlenianiu oliwy z oliwek, nadają również jej barwę. Oliwa z oliwek zawiera w swoim składzie jeszcze jedną grupę związków odpowiadających za jej barwę – grupę związków chlorofilowych. Są to zielone barwniki o strukturze porfirynewej z magnezem w jej centrum. Stężenie chlorofilu w ekstra oliwie z oliwek z pierwszego tłoczenia wynosi 0,6-2,2 ppm [Kamm i in. 2001].

Należy podkreślić, iż tokoferole, kwasy fenolowe oraz flawonoidy są obecne w wielu owocach i warzywach, natomiast sekoirydoidy są charakterystyczne wyłącznie dla roślin z rodziny *Oleaceae* [Tripoli i in. 2005].

## *Frakcja lotna*

Zapach oliwy z oliwek uzależniony jest od zawartych w niej związków lotnych. We frakcji lotnej oliwy znajdują się głównie aldehydy, alkohole, estry, ketony oraz kwasy karboksylowe [Kalua i in. 2007], przy czym dominują związki o średniej długości łańcucha węglowego C7-C11. Prekursorami związków lotnych są nienasycone kwasy tłuszczowe głównie oleinowy [Morales i in. 1997, Torres i in. 2005, Kalua i in. 2007]. Największy udział w tworzeniu zapachu oliwy z oliwek mają aldehydy, których cząsteczki zawierają sześć atomów węgla. Związki te powstają z wielonienasyconych kwasów tłuszczowych na drodze utleniania przy współdziałaniu lipooksygenazy [Manai i in. 2008].

Oliwy z oliwek najwyższej jakości i oliwy z oliwek niższych kategorii różnią się rodzajem i ilością zawartych związków lotnych [Morales i in. 2005]. W oliwach rafinowanych stwierdza się mniejszą zawartość związków lotnych niż w odpowiadających im olejach tłoczonych na zimno [Haiyan i in. 2007]. Na podstawie badań oliw z oliwek uprawianych w tych samych warunkach w Tunezji stwierdzono, iż dominującym czynnikiem determinującym profil związków lotnych jest czynnik genetyczny [Zarrouk i in. 2008].

## **2.5. Czynniki wpływające na jakość oliwy z oliwek**

Do głównych czynników wpływających na cechy jakościowe oliwy z oliwek należą: odmiana oliwek, gleba, klimat, uprawa, zbiór, parametry przetwórstwa. Bogactwo i różnorodność smaków i zapachów oliwy zależy od odmiany oliwek użytych do produkcji. Każda z nich daje owoc różniący się w pewnym zakresie właściwościami fizykochemicznymi i sensorycznymi, stąd jakość oliwy zależy bezpośrednio od pochodzenia oliwek użytych do jej produkcji [Ridgway 1993, Vossen 2007]. Na przykład na południu Hiszpanii są to zazwyczaj mieszanki z oliwek „picual”, „hojiblanca” i „arbequina”, dające oliwy o smaku owocowym, łagodnym, lekko pikantnym [Maciej 2008]. Stwierdzono znaczny wpływ zróżnicowanych warunków klimatycznych podczas kolejnych sezonów pozyskiwania oliwy z oliwek na jej skład oraz parametry jakościowe. Między innymi zawartość związków chlorofilowych oraz karotenoidów w oliwie z oliwek wytłoczonej z przymrożonych oliwek była niższa, co było konsekwencją szybszego dojrzewania [Morelló i in. 2006]. Zaobserwowano wpływ środowiska na skład oliwy z oliwek wyprodukowanej z oliwek jednego gatunku. Szczególnie widoczne są różnice w zawartości alkoholi alifatycznych, związków lotnych i związków fenolowych [Sonia Ben i in. 2006]. Oliwy z oliwek różnią się znacznie smakiem w zależności od kraju pochodzenia. Uważa się, że oliwa hiszpańska charakteryzuje się bogatym

owocowym aromatem i wyraźnym lekko pieprznym smakiem. Oliwa pochodząca z Włoch jest delikatna w smaku, a jej aromat bardzo subtelny. Z kolei oliwę grecką cechują specyficzna „płynność” i często aromat świeżo skoszonej trawy. Na jakość oliwy z oliwek duży wpływ ma również stopień dojrzałości surowca. Z oliwek najmniej dojrzałych uzyskuje się oliwę o bardzo intensywnym smaku, który może drażnić podniebienie, co jest efektem m.in. wysokiej zawartości polifenoli [Fitach Haumann 1996]. Zawartość związków fenolowych i trwałość oliwy z oliwek uzyskanej z zielonych, mniej dojrzałych oliwek jest znacznie wyższa niż z oliwek bardziej dojrzałych, ciemniejszych [Caponio i in. 2001].

Oliwa, która powstaje z oliwek zebranych na początku zbiorów, nazywa się „intenso” i ma ostry, piekący smak. Oliwa z oliwek wytłoczona w połowie zbiorów, to tzw. oliwa „medio” o smaku wyraźnie owocowym, natomiast oliwa wytłoczona z oliwek pochodzących z końcowej fazy zbiorów, zwana „suave”, ma łagodny smak. Oliwa produkowana z oliwek nie do końca dojrzałych jest niezwykle bogata w antyutleniacze, które gwarantują dłuższą trwałość produktu. Uczucie drapania w gardle, często kojarzone z wysoką kwasowością, oznacza, że oliwa jest bogata w związki fenolowe [Fitach Haumann 1996, Vossen 2007].

Jakość oliwy z oliwek zależy również od zastosowanej metody zbioru. Niegdyś oliwki zbierano ręcznie, obecnie coraz częściej korzysta się z urządzeń mechanicznych, które potrząsają pnem, powodując spadanie owoców na rozłożone pod drzewem maty. Jednak w wielu regionach, gdzie gaje oliwne są usytuowane na górskich stokach, zastosowanie tej metody nie jest możliwe i oliwki są zbierane ręcznie. Owoce nie ulegają mechanicznym uszkodzeniom, co zapobiega utlenianiu się miąższu, a w efekcie pozytywnie wpływa na właściwości organoleptyczne i fizykochemiczne, jakość jak również na cenę oliwy [Kapllakis 2008]. Oliwki uszkodzone podczas zbioru szybciej ulegają procesom utleniania i fermentacji. W gorącym klimacie oliwki muszą być przetworzone w dniu zbioru, w chłodniejszym natomiast mogą być przechowywane do trzech dni [Ridgway 1993].

Bardzo duży wpływ na jakość oliwy z oliwek ma zastosowany proces przetwórstwa oliwek. Najszlachetniejsza oliwa pochodzi z pierwszego tłoczenia na zimno za pomocą pras mechanicznych lub hydraulicznych [Mamok 1999]. Przy zastosowaniu metody wirowania ale z pojedynczą ekstrakcją uzyskuje się niewiele mniej oliwy, niż przy zastosowaniu podwójnej ekstrakcji, jednak oliwa ta cechuje się wyższą zawartością tokoferoli, tyrozolu, wyższymi relacjami 1,2-diacylgliceroli/1,3-diacylgliceroli oraz kampesterol/stigmasterol, wskaźnikami charakteryzującymi barwę natomiast niższą zawartością m.in. wosków, niższą relacją Wolffa  $K_{232}/K_{270}$ , kwasowością i liczbą nadtlenu [Ranalli i in. 1997].

Stwierdzono, iż na jakość oliwy ma wpływ również podwyższenie temperatury przetwarzanych oliwek poprzez umieszczenie ich w ciepłej wodzie (temp około 50-60 °C) przed ekstrakcją, co zwiększa wydajność ekstrakcji oliwy, zmniejsza stabilność uzyskanej oliwy oraz gorzkość, zwiększa natomiast zawartość barwników [Cruz i in. 2007].

Dowiedziano zależności między temperaturą miazdzenia oliwek w celu uzyskania jednolitej masy, a zawartością związków fenolowych. Najwyższą zawartość związków fenolowych ogółem stwierdzono przy zastosowaniu temperatury 27 °C. Poniżej i powyżej tej wartości zawartość związków fenolowych ogółem była niższa [Parenti i in. 2008].

Nowoczesne metody produkcji oliwy z oliwek polegają na zastosowaniu ciągłego systemu odwirowywania oliwy i wymywania jej za pomocą wody, co powoduje obniżenie zawartości polifenoli. Polifenole wpływają na cechy sensoryczne oliwy z oliwek, wartość odżywczą oraz odporność na procesy utleniania [Vekari i Koutsafakis 2002]. Szuka się różnych modyfikacji metod otrzymywania oliwy z oliwek mających na celu zwiększenie wydajności tego procesu przy równoczesnym utrzymaniu lub poprawieniu właściwości fizykochemicznych oraz sensorycznych oliwy.

Stwierdzono różnice w stabilności oliw z oliwek pozyskanych różnymi metodami [Ben Miled i in. 2000]. Oliwa uzyskana z oliwek pozbawionych pestek charakteryzuje się niższą liczbą kwasową i większą stabilnością oksydacyjną [Del Caro i in. 2006]. Ponadto odpestkowanie oliwek przed pozyskiwaniem oliwy powoduje wzrost wydajności o około 20%. Wartość odżywcza i sensoryczna tych oliw sprawia, że są one lepiej postrzegane przez konsumentów, niż oliwy pozyskiwane tradycyjną metodą. Zawierają one wyższą zawartość związków fenolowych, tokoferoli i związków lotnych, natomiast mniej karotenoidów i chlorofili [Ranalli i in. 2007]. Modyfikacja procesu dekantacji podczas produkcji oliwy z oliwek, poprzez zastosowanie tzw. dwu lub trójfazowych wirówkowych (odśrodkowych) odstożników, może przyczynić się do zwiększenia zawartości tokoferoli i fenoli i dzięki temu podwyższenia stabilności oksydacyjnej oliwy z oliwek [Angerosa i di Giavacchino 1996].

Dąży się do ulepszania i wprowadzania do uprawy nowych odmian oliwek. Trwają badania nad udoskonaleniem oliwy z oliwek poprzez krzyżowanie różnych odmian oliwek. Możliwe jest uzyskanie oliwy charakteryzującej się m. in. pożądanym składem kwasów tłuszczowych, korzystną zawartością związków fenolowych oraz triacylogliceroli zawierających trzy cząsteczki kwasu oleinowego i niską wartością tzw. parametru  $\Delta$  ECN42 [Baccouri i in. 2006]. Na przykład oliwa uzyskana z nowej odmiany oliwek I-77 cechuje się wysoko ocenianymi parametrami jakościowymi, wysoką oceną sensoryczną, dużą stabilnością oksydacyjną [Ranalli i in. 2000]. Stwierdzono, iż obecność pewnych drożdży

w oliwie z oliwek przyczynia się do zaniku gorzkiego smaku świeżo wyprodukowanej oliwy z oliwek, rozkładając związek o gorzkim smaku - oleuropeinę [Ciafardini i Zullo 2002].

Wprowadza się nowe, udoskonalone preparaty enzymatyczne do procesu pozyskiwania oliwy z oliwek. Zastosowanie preparatu „Bioliva” przy produkcji oliwy z oliwek wpływa na zwiększenie zawartości związków fenolowych, tokoferoli, chlorofilu, feofityny (pochodnej chlorofilowej pozbawionej atomu magnezu), beta-karotenu, ksantofili, m.in. luteiny oraz związków lotnych, pozytywnie wpływających na aromat oliwy. Oliwa uzyskana w wyniku tej modyfikacji uzyskuje wyższe noty w ocenie sensorycznej oraz cechuje się większą stabilnością oksydacyjną [Ranalli i in. 2003]. Dodatek preparatu o nazwie handlowej „cytolaza 0” (ang. Cytolase 0) przy produkcji oliwy z oliwek poprawia jakość wyprodukowanej oliwy i wydajność procesu. Oliwa pozyskana w ten sposób zawiera więcej związków fenolowych, tokoferoli, trans-2-heksanalu, związku odpowiedzialnego za przyjemny aromat oraz wyróżnia się wyższą stabilnością oksydacyjną [Ranalli i in. 2002].

## **2.6. Trwałość oliwy z oliwek**

Główną przyczyną obniżania jakości tłuszczów, prowadzącą do strat wartości żywieniowej i powstawania nieprzyjemnego smaku i zapachu produktów jest utlenianie. W wyniku działania enzymu lipooksygenazy a następnie liazy, izomerazy wodoronadtlenkowej i peroksygenazy powstają następujące produkty rozpadu: aldehydy, ketony, alkohole, ketokwasy, węglowodory i inne [Baraniak i Szymanowska 2006].

Wroniak i in. stwierdzili, że oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zawierają mniej wolnych kwasów tłuszczowych, ale więcej nadtlenków i aldehydów, w porównaniu z olejami z nasion znajdującymi się w sprzedaży [2006b]. Na trwałość oliwy niekorzystnie wpływa światło, dostęp powietrza, wilgoci, wysoka temperatura [Mamok 1999]. Warunki przechowywania mają istotny wpływ na poziom biologicznie aktywnych związków występujących w oliwie i na jej jakość. Oliwa powinna być przechowywana w temperaturze 16-18 °C bez dostępu światła [Flaczyk i in. 2006]. Dostęp światła, jak również tlenu, można ograniczyć poprzez zastosowanie odpowiednich opakowań np. puszek metalowych lub butelek z ciemnego szkła [Tańska i Rotkiewicz 2003]. Ogólnie, niezależnie od temperatury przechowywania i rodzaju przechowywanego oleju, stabilność oksydacyjna olejów pakowanych w butelki z tworzyw sztucznych jest niższa, niż pakowanych w opakowania szklane [Tawfik i Huyghebaert 1999]. Podczas przechowywania jakość oliwy z oliwek najszybciej obniża się w pojemnikach z tworzyw polimerowych lub szklanych,

a najwolniej w puszkach metalowych i opakowaniach Tetra-brik, co związane jest z ograniczonym dostępem światła [Méndez i Falqué 2007]. Na podstawie powyższych informacji można wysunąć wniosek, iż oliwa przechowywana w warunkach ekspozycji w markecie traci znaczne ilości przeciwutleniaczy m.in. związków fenolowych, co wpływa na obniżenie wartości biologicznej i stabilności oksydacyjnej [Flaczyk i in. 2006].

Oliwa z oliwek przechowywana z dostępem światła dziennego lub sztucznego osiąga najwyższą wartość liczby nadtlenkowej w drugim lub trzecim miesiącu przechowywania, po czym zaczyna spadać, natomiast liczba nadtlenkowa oliwy z oliwek przechowywanej bez dostępu światła rośnie wolniej, ale bez przerwy nawet po okresie trzech miesięcy przechowywania. Oleje przechowywane w szklanych naczyniach, bez dostępu światła, uzyskane przy wykorzystaniu tradycyjnej metody mają niższe wartości liczby nadtlenkowej od oliw uzyskanych powszechnie ostatnio stosowaną metodą odwirowania [Vekiari i in. 2007].

Analiza profilu związków powstających podczas starzenia się oliwy z oliwek jest pomocna przy odtwarzaniu historii przechowywania oliwy. Do związków tych należą izomery diacylogliceroli [Cossignani i in. 2007] oraz wodoronadtlenki [Héberger i in. 1999]. Za najlepsze markery świeżości olejów jadalnych uznaje się heksanal i nonanal [Gromadzka i Wardecki 2007]. Pomiar zawartości w olejach nonanalu, który nie występuje w ogóle lub jest obecny w bardzo małym stężeniu w świeżych próbkach, natomiast w znacznie wyższych w olejach przechowywanych, mógłby być związkiem, na podstawie którego można wyznaczyć początek procesu utleniania oleju. Relację zawartości heksanalu do nonanalu można zastosować do odróżnienia próbek utlenionych od próbek dobrej jakości. Wartość ta przyjmuje znacznie wyższy poziom dla świeżych próbek, a niższy dla próbek utlenionych. Zaobserwowano wysoką korelację pomiędzy oceną sensoryczną a liczbą nadtlenkową podczas procesu utleniania [Morales i in. 1997]. Nonanal i 2-dekanal są obecne w oliwach wykazujących niedoskonałości zapachu, natomiast nie stwierdzono ich występowania w oliwach z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia [Jimenez i in. 2004]. W utleniającej się oliwie z oliwek tworzą się pentanal, heksanal, oktanal oraz nonanal, przy czym za pogorszenie zapachu odpowiedzialne są głównie 2-pentenal i 2-heptenal [Kiritsakis 1998].

Podczas przechowywania oliwy z oliwek przez rok stwierdzono znaczny spadek zawartości karotenoidów i całkowitą degradację  $\alpha$ - tokoferolu. Na tej podstawie można wnioskować, iż ten ostatni związek odgrywa znaczną rolę jako przeciwutleniacz w początkowym etapie procesu utleniania. Zawartość polifenoli zmalała znacznie, zwłaszcza

w przypadku oliwy wyprodukowanej z oliwek zbieranych na początku okresu zbiorów [Morelló i in. 2004]. Zawartość produktów degradacji feofityny  $\alpha$  może być przydatna do oceny jakości oliwy z oliwek oraz warunków w jakich oliwa była przechowywana [Anniva i in. 2006].

Na stabilność olejów roślinnych może wpływać dodanie do nich różnych substancji, głównie wykazujących właściwości przeciwutleniające oraz innych rodzajów olejów z nasion. Anton i Tsimidou [1997] stwierdzili, iż dodanie do oliwy z oliwek rozmarynu, podobnie jak oregano, poprawiło stabilność oksydacyjną oleju, nie powodując przy tym negatywnego wpływu na jego ocenę sensoryczną. Dodatek czosnku, który był akceptowany przez konsumentów, nie zmienił stabilności oksydacyjnej oleju.

## **2.7. Właściwości prozdrowotne oliwy z oliwek**

Oliwa z oliwek zawiera liczne związki biologicznie czynne, korzystnie wpływające na zdrowie człowieka i stanowi cenny składnik diety. Wzrasta liczba doniesień naukowych wskazujących na ochronne dla organizmu człowieka właściwości oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia [Moline i in. 2000, Giugliano 2000]. Na zwołanym przez Komisję Europejską posiedzeniu w 1997 roku w Rzymie, w ramach VI Kampanii promującej spożycie oliwy, żywieniowcy, kardiolodzy, chemicy i specjaliści w dziedzinie zdrowia publicznego uzgodnili międzynarodowy consensus na temat znaczenia diety śródziemnomorskiej, a w szczególności oliwy z oliwek, dla zdrowia Europejczyków. Stwierdzono, iż dieta śródziemnomorska, w której oliwa stanowi podstawowe źródło tłuszczu, zmniejsza ryzyko choroby niedokrwiennej serca, cukrzycy, nadciśnienia tętniczego oraz niektórych postaci nowotworów [Owen i in. 2000a]. Uważa się, że oliwa z oliwek, będąca nieodłączną częścią diety śródziemnomorskiej m.in. redukuje stres oksydacyjny w organizmie, opóźnia procesy starzenia oraz zabezpiecza przed chorobami układu krążenia [Perez-Jimenez 2005]. Można przypuszczać, że to połączenie wyjątkowego składu związków fenolowych wraz z dużą zawartością skwalenu i zawartości jednonienasyconych kwasów tłuszczowych, reprezentowanych przez kwas oleinowy wpływa na niezwykle prozdrowotne właściwości oliwy z oliwek [Owen i in. 2000a].

Właściwości prozdrowotne wykazuje zarówno olej z oliwek – oliwa (*Olivarium oleum*) jak i liście drzewa oliwnego – *Olea folium*. Wyciąg i napar ze świeżych liści oliwki zawierający sekoirydoidy, obniża ciśnienie krwi, wykazuje działanie moczopędne i przeciwgorączkowe oraz obniża poziom cukru we krwi [Hyams 1974].

Do związków biorących udział w ograniczeniu ryzyka chorób nowotworowych zawartych w oliwie z oliwek zaliczamy sterole, jak: sitosterol, stigmasterol, campesterol [Niinkoski i in. 1997], skwalen, który jest prekursorem w biosyntezie steroli [Galvano i La Fauci 2006, Grajek 2004],  $\beta$ -karoten, oraz hydroksytyrozol i oleuropeinę [Tripoli i in. 2005]. Stwierdzono, iż spożywanie oliwy z oliwek zmniejsza ryzyko zachorowania na raka jelita grubego [Braga 2000]. Badania przeprowadzone w Hiszpanii, we Włoszech i w Grecji wskazują, iż spożywanie oliwy z oliwek, ze względu na wysoką zawartość jednonienasyconych kwasów tłuszczowych wpływa na obniżenie ryzyka zachorowania na raka piersi [Willett 1997]. Istnieją również doniesienia o wpływie spożywania oliwy z oliwek na obniżenie zachorowalności na raka okrężnicy i skóry [Owen i in. 2000a].

Dane literaturowe wskazują, że spożywanie oliwy z oliwek zmniejsza ryzyko wystąpienia choroby wrzodowej przewodu pokarmowego [Sarwa 2001] i wykazuje ponadto korzystne działanie w chorobach skóry [Viola i Viola 2009]. Istnieją też doniesienia o korzystnym wpływie oliwy z oliwek w przebiegu cukrzycy z objawami nadmiaru triacylogliceroli we krwi, w stanach zapalnych organizmu oraz chorobie autoimmunologicznej jaką jest m.in. reumatoidalne zapalenie stawów [Alarcon de la Lastra i in. 2001]. Uważa się, że oliwa z oliwek, w porównaniu z olejem słonecznikowym wykazuje lepsze właściwości obniżające ciśnienie skurczowe w leczeniu nadciśnienia u osób w podeszłym wieku [Perona i in. 2004, Esposito i in. 2004]. Wykazano również korzystny wpływ oliwy z oliwek na hamowanie procesów starzenia poprzez spowalnianie w organizmie stresu oksydacyjnego [Owen i in. 2000].

Uważa się, że szczególnie istotne znaczenia dla zdrowia człowieka mają związki polifenolowe zawarte w oliwie z oliwek. Oleuropeina, hydroksytyrozol oraz kwas kawowy i protokatechinowy obniżają ryzyko wystąpienia chorób układu krążenia. Hydroksytyrozol i tyrozol oraz lignany zmniejszają ryzyko wystąpienia nowotworów. Właściwości przeciwzapalne przypisywane są hydroksytyrozolowi, natomiast oleuropeina i werbaskozyd wykazują działanie przeciwbakteryjne i przeciwwirusowe. Hydroksytyrozol i oleuropeina obniżają ryzyko wystąpienia chorób krążenia [Tripoli i in. 2005]. Pojawiły się doniesienia, o przeciwwzapalnym oddziaływaniu oleokantalu, polifenolu występującego w oliwie. Związek ten, hamując aktywność cyklooksygenaz, wykazuje działanie porównywalne do niesteroidowych leków przeciwzapalnych, jakim jest np. ibuprofen [Galvano i La Fauci. 2006]. Ustalono, że oliwa z oliwek wpływa hamująco na modyfikację oksydacyjną LDL i przekształcanie kwasu arachidonowego w proagregacyjne i prozapalne prostagladyny serii 2, leukotrieny serii 5 i tromboksan  $A_2$  [Kolanowski 1998].



Znaczny udział oliwy z oliwek w diecie obniża poziom lipoprotein o niskiej gęstości (LDL) cholesterolu w surowicy krwi, przy jednoczesnym podwyższeniu frakcji lipoprotein o wysokiej gęstości (HDL) [De Bruin i in.1993], co jest przypisywane dużej zawartości w oliwie z oliwek kwasu oleinowego [Tripoli i in. 2005]. Stwierdzono, że spożywanie jednonienasyconych kwasów tłuszczowych, w które bogata jest oliwa z oliwek, obniża ryzyko wystąpienia miażdżycy tętnic, ponieważ sprawia, iż lipoproteiny są mniej wrażliwe na tworzenie grup nadtlenowych [Tripoli i in. 2005]. Wykazano, iż spożywanie oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, bardziej niż olej słonecznikowy, pomaga w obniżaniu poziomu cholesterolu we frakcji LDL [Tallon 2006]. Sterole oliwy dodatkowo chronią frakcję LDL i odgrywają ważną rolę w ochronie nienasyconych kwasów tłuszczowych, obniżają poziom cholesterolu i zapobiegają utlenianiu frakcji LDL [Niinkoski i in. 1997].

Wśród nienasyconych kwasów tłuszczowych oliwy dominują: oleinowy (56-83%) i linolowy (3,5-20%). Według zaleceń żywieniowych spożycie tłuszczów ogółem nie powinno przekraczać 30% ogólnej kaloryczności diety w tym, nasyconych kwasów tłuszczowych (NKT) poniżej 10% ogólnej kaloryczności. Wielonienasycone kwasy tłuszczowe (WNKT) z rodziny n-6 powinny stanowić od 4 do 8% dziennej dawki energii, a z rodziny n-3 powinny być spożywane w ilości 2 g/dzień kwasu  $\alpha$ -linolenowego (ALA) i 200 mg/dzień długołańcuchowych kwasów tłuszczowych eikozapentaenowego i dokozaheksaenowego [Connor 1999]. Największą część spożywanych kwasów tłuszczowych powinny stanowić kwasy jednonienasycone (cis), których oliwa jest bogatym źródłem. Niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe linolowy (n-6) i linolenowy (n-3) nie mogą być syntetyzowane przez człowieka i muszą być dostarczane w diecie [Achremowicz i Szary-Sworst 2005]. Zalecane jest zastępowanie w produkowanej żywności nasyconych kwasów tłuszczowych i izomerów trans nienasyconych kwasów tłuszczowych kwasami tłuszczowymi jedno- i wielonienasyconymi [Cichocka 2004]. Od roku 2006 w Stanach Zjednoczonych na etykietach olejów spożywczych podana musi być zawartość nasyconych kwasów tłuszczowych i izomerów trans [List 2004]. Badania wskazują, iż dieta bogata w jednonienasycone kwasy tłuszczowe wpływa na obniżenie ciśnienia tętniczego bardziej niż dieta wzbogacona w inne nienasycone kwasy tłuszczowe [López-Miranda i in. 2006]. Należy ponadto pamiętać o zachowaniu umiaru przy spożywaniu nienasyconych kwasów tłuszczowych. W diecie naszych przodków relacja kwasów z grupy n-6 do n-3 była 1:1-1:2 [Mensink i in. 2002] W dzisiejszych czasach relacja ta wynosi w Europie Północnej 15:1, co jest wynikiem zwiększonej konsumpcji olejów roślinnych. Stwierdzono, że możliwe jest obniżenie naturalnej odporności organizmu na drodze żywieniowej poprzez zwiększenie

spożycia kwasów tłuszczowych n-3 przez ludzi zdrowych [Grimm i in. 2002]. Wykazano, iż nadmierna konsumpcja kwasów z rodziny n-6 zaburza metabolizm kwasów z rodziny n-3 i zakłóca fizjologiczną równowagę związków, które są syntetyzowane z tych kwasów [Newton i in. 1996]. Nadmierne spożywanie kwasów z rodziny n-6 może prowadzić do rozwoju chorób nowotworowych, problemów z sercem oraz chorób układu oddechowego [Simopoulous 2003].

### 3. Oliwa z oliwek-aspekty prawne, ekonomiczne i społeczne

#### 3.1. Oliwa z oliwek w światowej produkcji tłuszczów

Największe plantacje oliwek znajdują się w Hiszpanii, Włoszech, Grecji, Francji, Turcji, Portugalii, Tunezji, Maroku, Algierii, Libii, Syrii, i Libanie. Niewielkie obszary zajmują uprawy drzewa oliwnego w Gruzji, Azerbejdżanie, Turkmenii, USA (w Kalifornii), południowo - zachodniej Australii, środkowym Chile, RPA, i Japonii [Procyk 2001]. W 2007 roku w rejonie Morza Śródziemnego pod uprawę oliwek przeznaczonych było 9,4 milionów hektarów, a do produkcji oliwy wykorzystano około 16 milionów ton oliwek [Vossen 2007]. Produkcja oliwy z oliwek charakteryzuje się nieregularnością. Z reguły po roku, w którym zbiory były wysokie następuje rok, w którym zbiory są niższe [Al-Zand 1972].

Wielkość produkcji oliwy z oliwek w krajach Wspólnoty podawana przez Dyrektoriat Generalny ds. Rolnictwa Komisji Europejskiej stanowi obecnie ponad 2 miliony ton rocznie, tj. około 76% światowej produkcji, konsumpcję natomiast wylicza się na 70%. Kraje Unii Europejskiej razem z krajami leżącymi w basenie Morza Śródziemnego dostarczają na rynek 98% światowej podaży tego produktu. Uprawy drzew oliwnych stanowią w tamtych rejonach jeden z najważniejszych czynników wpływających na lokalną gospodarkę, kulturę i krajobraz. Wielkość produkcji oliwy z oliwek na świecie oraz w krajach Unii Europejskiej w latach 1990-2007 przedstawia tab. 3/1.

**Tab. 3/1. Produkcja oliwy z oliwek na świecie oraz w krajach Unii Europejskiej w latach 1990-2007**

<b>Rok</b>	<b>1990</b>	<b>1991</b>	<b>1992</b>	<b>1993</b>	<b>1994</b>	<b>1995</b>	<b>1996</b>	<b>1997</b>	<b>1998</b>
Światowa produkcja [tyś. ton]	1453	2206	1812	1825	1846	1736	2595	2466	2403
Produkcja w UE [tyś. ton]	993,7	1719	1392	1359	1371	1404	1755	2117	1707
<b>Rok</b>	<b>1999</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>	<b>2005</b>	<b>2006</b>	<b>2007</b>
Światowa produkcja [tyś. ton]	2375	2566	2826	2496	3174	3013	2573	2860	2821
Produkcja w UE [tyś. ton]	1878	1941	2464	1943	2448	2357	1929	2142	2136

Źródło: [IOOC 2008]

Udział UE w produkcji oliwy z oliwek w latach 1990 -2007 wzrósł z 68% do 76%. [IOOC 2008]. Na uwagę zasługuje fakt, iż oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia stanowi jedynie 10% podaży oliwy w większości krajów produkujących oliwę. Wynika to z faktu, iż kwasowość większości wyprodukowanej oliwy przewyższa dopuszczalne normy i musi ona zostać poddana rafinacji [Fitch Haumann 1996].

### 3.2. Spożycie oliwy z oliwek w Polsce oraz w świecie

Ze względu na korzystny wpływ na zdrowie człowieka, oliwa z oliwek wraz z innymi olejami roślinnymi znalazła się u podstawy piramidy żywieniowej i jej spożywanie jest zalecane do większości posiłków [Willett i in. 1995]. Piramida żywieniowa znajduje odzwierciedlenie w tendencjach spożycia tłuszczów, które przedstawione są w tab. 3/2. Od 1950 roku możemy zaobserwować w Polsce wzrost spożycia tłuszczów ogółem wynikający ze znacznego wzrostu spożycia tłuszczów roślinnych, natomiast spożycie tłuszczów zwierzęcych oscylowało mniej więcej na tym samym poziomie.

**Tab. 3/2. Spożycie tłuszczów w Polsce w latach 1950-2004**

Rok	1950	1960	1970	1980	1990	1995	2000	2004
<b>Tłuszcze ogółem w kg/os w tym:</b>	<b>11,2</b>	<b>15,6</b>	<b>20,8</b>	<b>24,8</b>	<b>23,6</b>	<b>25,3</b>	<b>28,4</b>	<b>30,7</b>
Tłuszcze zwierzęce bez masła	6,2	7,4	8,2	8,1	8,2	7,2	6,6	6,6
Masło	3,3	4,7	6,0	8,9	7,8	3,7	4,2	4,4
Tłuszcze roślinne	1,7	3,5	6,6	7,8	7,6	14,4	17,6	19,7

Źródło: [GUS 2005]

Unia Europejska jest czołowym producentem i konsumentem oliwy. W ostatnich kilkudziesięciu latach konsumpcja oliwy z oliwek wzrosła w krajach europejskich z wyjątkiem Portugalii, natomiast zmalała w krajach afrykańskich i azjatyckich, z wyjątkiem Syrii i Maroka. Ogólnie, od 1965 roku w bogatszych krajach spożycie oliwy z oliwek wzrosło, natomiast w biedniejszych krajach zmalało [Grigg 2001]. W ciągu ostatniej dekady spożycie oliwy wzrosło o ponad 100% w Ameryce Północnej, natomiast w Europie Południowej, czyli na tradycyjnym rynku o 35% [Maciej 2008]. Wielkość spożycia oliwy

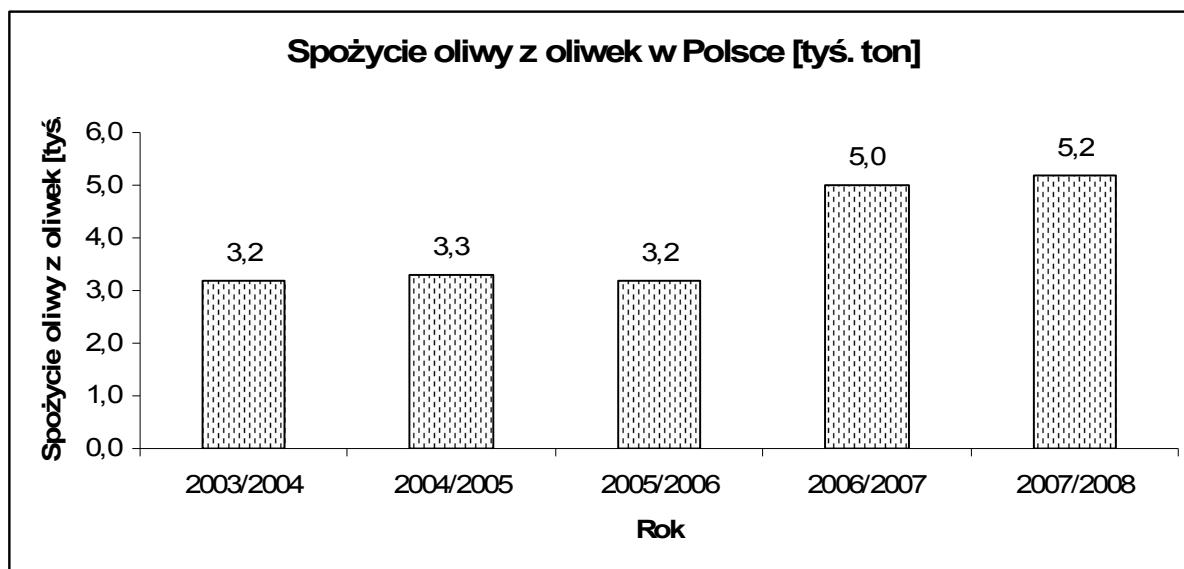
z oliwek w latach 1990-2007 w świecie oraz w krajach Unii Europejskiej przedstawia tab. 3/3.

**Tab. 3/3. Spożycie oliwy z oliwek na świecie oraz w krajach Unii Europejskiej w latach 1990-2007**

Rok	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Światowe spożycie [tyś. ton]	1667	1857	1904	1985	1995	1889	2242	2382	2413
Spożycie w UE [tyś. ton]	1215	1357	1384	1454	1451	1387	1567	1706	1709
Rok	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Światowe spożycie [tyś. ton]	2443	2591	2607	2678	2883	2924	2691	2908	2927
Spożycie w UE [tyś. ton]	1728	1835	1895	1919	1998	2079	1918	2036	2047

Źródło: [IOOC 2008]

W latach 1990-2007, udział krajów Unii Europejskiej w światowym spożyciu oliwy z oliwek zmalał z 73% do 70% [IOOC 2008]. Spożycie oliwy z oliwek w świecie w latach 2001-2007 wzrosło o prawie 50%, natomiast w Polsce o ponad 30% (tab 3/3 i rys. 3/1) [IOOC 2008].



**Rys 3/1. Spożycie oliwy z oliwek w Polsce w latach 2003-2007**

Mniejszy wzrost spożycia oliwy z oliwek w Polsce w porównaniu z krajami UE wynika prawdopodobnie z utrzymujących się w dalszym ciągu różnic pomiędzy dochodami

Polaków a przeciętnego Europejczyka, bądź też z mniejszej świadomości Polaków dotyczącej korzyści płynących ze spożywania oliwy z oliwek. Szacuje się, że w Polsce aż 90% spożycia oliwy z oliwek związana jest z przygotowaniem sałatkowych dresingów [Maciej 2008].

### **3.3. Szanse i zagrożenia dla rozwoju produkcji oliwy z oliwek w krajach Unii Europejskiej**

Oliwa z oliwek jest od wielu wieków cenionym produktem w rejonie śródziemnomorskim, co zawdzięcza głównie bardzo wysokim walorom odżywczym, smakowym i zdrowotnym. Oliwa z oliwek, produkowana wyłącznie w południowych krajach Unii, zмага się z silną konkurencją innych tańszych rodzajów olejów. Powstały obawy, iż przy cenie 2,5 krotnie wyższej od oleju z orzechów ziemnych, sojowego oraz słonecznikowego, spożycie oliwy z oliwek nie utrzyma się na dotychczasowym poziomie. Wysoka cena oliwy z oliwek wynika z dużego nakładu pracy człowieka, jaki jest konieczny przy produkcji tego oleju [Gunston 1980]. Jeśli cenę oliwy z oliwek z 1998 roku przyjęlibyśmy za 100, to cena oleju sojowego wynosiłaby 28-35, oleju słonecznikowego 27-38 a rzepakowego 27-35 [Grigg 2001]. Z tego powodu producenci oliwy w Unii Europejskiej objęci są systemem dotacji.

Cena oliwy z oliwek wysokiej klasy na rynkach światowych wynosi od 6 do 8 euro za litr [Maciej 2008]. Pomimo wysokiej ceny obserwuje się wśród konsumentów wzrost popytu na oliwę, co związane jest m.in. ze wzrostem świadomości żywieniowej oraz konieczności ograniczania spożywania tłuszczów zwierzęcych. Z badań zachowań konsumentów przeprowadzonych w Wielkiej Brytanii wynika, iż wzrost spożycia oliwy z oliwek związany jest z pożądanymi przez konsumentów walorami smakowymi potraw przygotowanych z dodatkiem oliwy [Thompson i in. 1994]. Inne badania, przeprowadzone w Grecji, wskazują iż dla konsumenta najważniejsza jest jakość oliwy z oliwek, natomiast cena oraz opakowanie są na dalszym planie. Cena jest natomiast postrzegana przez dystrybutorów, jako ważny czynnik [Matsatsinis i in. 2007]. Na podstawie badań przeprowadzonych w Grecji i w Wielkiej Brytanii prognozuje się wzrost zainteresowania konsumentów oliwą z plantacji ekologicznych [Sandalidou i Baourakis 2002].

Przy wprowadzaniu i propagowaniu spożywania oliwy z oliwek na nowych rynkach należy zwrócić uwagę na specyficzne preferencje lokalnych konsumentów. Polski konsument preferuje oleje o delikatnym, łagodnym smaku i zapachu i nie jest przyzwyczajony

do charakterystycznego smaku i aromatu oliwy z oliwek, która nadal pozostaje w naszym kraju produktem mało popularnym. Oleje z nasion tłoczonych na zimno, w testach konsumenckich przeprowadzanych wśród Polaków charakteryzują się wyższą pożądalnością, niż oliwy z oliwek. Spośród wszystkich oliw najwyżej oceniono hiszpańską, natomiast najmniej pożądana przez polskiego konsumenta okazała się oliwa włoska [Wroniak 2006].

### **3.4. Regulacje prawne dotyczące oliwy z oliwek w Unii Europejskiej**

Oliwa z oliwek jest produktem podlegającym szczególnej ochronie w Unii Europejskiej ze względu na specjalne znaczenie ekonomiczne uprawy i produkcji oliwek dla jej regionów. Polityka Państw Unii Europejskiej ulegała ciągłej ewolucji od czasu 1966 roku, kiedy to po raz pierwszy podjęto decyzję o wspólnej organizacji rynku oliwy z oliwek. Na początku wspólna polityka ograniczała się do utrzymywania ceny rynkowej, pomocy dla rolników uprawiających oliwki oraz promocji spożycia oliwy z oliwek.

Wraz z przystąpieniem Grecji w 1981 roku oraz Portugalii i Hiszpanii w 1986 roku do Wspólnoty Europejskiej przekształciła się ona z importera oliwy z oliwek w eksportera tego produktu. Regulacje prawne dotyczące oliwy z oliwek straciły w ten sposób swoją aktualność oraz zasadność i wystąpiła konieczność ich modyfikacji, co nastąpiło w 1984 roku, a następnie w roku 1998 oraz 2001.

Zmiany wprowadzone w roku 1998 spowodowane były m.in. pojawiającymi się doniesieniami o występowaniu zafałszowań oliwy z oliwek, a także tym, że kontrolowanie pomocy dla rolników produkujących mniej niż 500 kg oliwy z oliwek rocznie stało się bardzo uciążliwe i czasochłonne. Powstały trudności z określaniem faktycznej produkcji przez drobnych producentów, ponieważ indywidualni gospodarze przeznaczają różne ilości oliwy na potrzeby własne. Pozostawiono pomoc dla producentów, ale uzależniono ją od ilości produkowanej oliwy z oliwek, a nie jak wcześniej, od liczby drzew i areału uprawy. Maksymalną gwarantowaną produkcję zwiększono o prawie 32%, z 1,35 do 1,78 miliona ton i podzielono między państwa członkowskie w formie krajowych gwarantowanych ilości: 42,8% przyznano Hiszpanii, 36,6 % Włochom i 23,6% Grecji. Ustanowiono, że jeśli dany kraj wyprodukuje mniej niż krajowa gwarantowana ilość, to 80% z tej wielkości może zostać przeniesiona na rok następny. 20% niewykorzystanej krajowej gwarantowanej ilości jednego kraju może pokryć nadwyżki produkcyjne innego kraju. Taka elastyczność spowodowana była charakterem produkcji oliwy z oliwek, którą cechuje duża roczna zmienność.

Równolegle jednak zmniejszono kwotę dotacji do wyprodukowanej tony, zniesiono również dotacje do konsumpcji oliwy. Postanowiono stworzyć system zbierający informacje o geograficznym rozmieszczeniu drzew oliwnych. Ustalono, że drzewa posadzone po dniu 1 maja 1998 roku nie zostaną objęte dotacją. Dotacja według nowych zasad objęła 2,2 miliona producentów oliwy z oliwek z 2,8 milionów zarejestrowanych [European Commission Directorate - General for Agriculture 2002].

Kolejna reforma regulacji prawnych przeprowadzona w 2001 roku skierowana była głównie na poprawienie jakości oliwy z oliwek. Stwierdzono, iż definicja oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia wymaga zawężenia i wskazano nieścisłości w definiowaniu poszczególnych kategorii oliwy z oliwek, co może budzić wątpliwości wśród konsumentów. Podkreślano, iż państwa członkowskie powinny wspomagać finansowo prace nad poprawą jakości oliwy z oliwek poprzez przekazanie części środków na dotacje dla producentów.

Głównym celem Unii Europejskiej w tym sektorze przemysłowym jest utrzymanie lub nawet umocnienie wysokiej pozycji w światowej produkcji oliwy i polepszenie jakości. Ochrona sektora oliwy z oliwek w UE polega na wsparciu rynku wewnętrznego poprzez dotacje produkcyjne i konsumpcyjne, kontrolę podaży, szeroko pojętą strategię jakości oraz organizowanie kampanii promocyjnych tego wyrobu. Rolnicy, którzy produkują minimum 500 kg oliwy rocznie otrzymują pomoc finansową. Pomoc przyznaje się również drobnym wytwórcom oraz producentom na podstawie liczby drzew oliwkowych. Skup interwencyjny prowadzony jest przez ostatnie cztery miesiące roku gospodarczego i trwa od 1 lipca do 31 października. System cen tworzą ceny: docelowa, interwencyjna i progu. Wysokość ceny docelowej zapewnić ma właścicielom upraw drzew oliwnych odpowiednie dochody, a jednocześnie utrzymać roczny limit produkcji oliwy. Cena interwencyjna ma gwarantować zbyt, biorąc pod uwagę konkurencyjność innych olejów. Wewnętrzny rynek Unii chroni cena progu [European Commission Directorate - General for Agriculture 2002].

Do najważniejszych przepisów prawnych regulujących rynek oliwy z oliwek w krajach Unii Europejskiej należą:

- Rozporządzenie Komisji (EWG) Nr 1019/2002 z dnia 13 czerwca 2002 r. w sprawie norm handlowych w odniesieniu do oliwy z oliwek (Dz. U. WE, L 155, 14.06.2002, str. 27 ze zm.), które określa wymagania odnośnie handlu na etapie detalicznym, czyli sprzedaży oliwy z oliwek ostatecznemu konsumentowi w tym normy dotyczące opakowania oraz etykietowania oliwy z oliwek oraz oliwy z wyciżyn z oliwek na potrzeby handlu detalicznego tymi produktami. Reguluje ona wymagania jakie powinna spełniać etykieta, dotycząca zarówno szczegółowego zakresu informacji,



które powinny być w niej zawarte, jak i jej formy. Rozporządzenie wprowadza również system weryfikacji prawidłowości stosowanych etykiet.

- Rozporządzenie Rady nr 136/66/EWG z dnia 22 września 1966 r. w sprawie ustanowienia wspólnej organizacji rynku olejów i tłuszczów (Dz. U. P 172, 30.09.1966, str. 3025, ze zm. Polskie Wyd. specj. 2004: rozdz. 3, t. 1, str. 77). Rozporządzenie to ustanawia wspólną organizację rynku olejów i tłuszczów z ziaren i owoców oleistych, jak również tłuszczów roślinnych lub tłuszczów uzyskanych z ryb i ssaków morskich. Rozporządzenie to zawiera generalne postanowienia dotyczące: produkcji olejów i tłuszczów, zasady pomocy producentom olejów i tłuszczów, sprawy związane z importem i eksportem tych towarów.

W załączniku tego rozporządzenia zamieszczone są definicje poszczególnych kategorii oliw. W rozporządzeniu tym ustanowiono również, iż do obrotu na etapie detalicznym mogą być wprowadzane jedynie następujące oliwy:

- oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia,
- oliwa z oliwek z pierwszego tłoczenia,
- oliwa z oliwek – złożona z rafinowanej oliwy z oliwek i oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia,
- oliwa z wyciśniętej z oliwek.

Rozporządzenie to reguluje ponadto kwestie związane z ceną oliwy z oliwek. Co pięć lat ustalane są: cena wskaźnikowa produkcyjna, cena rynkowa, cena interwencyjna oraz cena progu jednolita dla całej Wspólnoty. Ceny te są związane z jakością oliwy i są ustalane na poziomie handlu hurtowego bez podatku. Cena wskaźnikowa produkcyjna to cena ustalona na poziomie sprawiedliwym dla producentów, wzięwszy pod uwagę konieczność utrzymania wielkości produkcji koniecznej dla Wspólnoty. Cena wskaźnikowa rynkowa jest ustalana na poziomie pozwalającym na sprzedaż oliwy z oliwek, przy wzięciu pod uwagę cen produktów konkurencyjnych. Cena interwencyjna gwarantuje producentom sprzedaż po cenie najbardziej zbliżonej do ceny wskaźnikowej rynkowej. Jest ona równa cenie wskaźnikowej rynkowej pomniejszonej o koszty związane z wahaniami rynku oraz z dostarczeniem produktu z miejsca produkcji na miejsce konsumpcji. Cena progu jest ustalana w taki sposób, że cena sprzedaży produktu importowanego, w miejscu przekroczenia granicy Wspólnoty, jest na poziomie ceny wskaźnikowej rynkowej. Producenci otrzymują pomoc, gdy na początku kampanii cena wskaźnikowa produkcyjna jest wyższa od ceny wskaźnikowej rynkowej, przy czym pomoc ta jest

równa różnicy pomiędzy tymi dwiema cenami i jest udzielana wspólnotowym producentom oliwy ze wspólnotowych środków.

- Rozporządzenie Rady (EWG) Nr 865/2004 z dnia 29 kwietnia 2004 roku w sprawie wspólnej organizacji rynku oliwy z oliwek i oliwek stołowych oraz zmieniające rozporządzenie (EWG) Nr 827/68 (Dz. Urz. UE L 161 z 30.04.2004 str. 97, Polskie Wydanie Specjalne rozdział 3, t. 45, str. 153).
- Rozporządzenie Komisji (EWG) Nr 2568/91 z dnia 11 listopada 1991 roku w sprawie właściwości oliwy z oliwek i oliwy z wyciżyn oliwek oraz w sprawie odpowiednich metod analizy zmieniające Rozporządzenie Komisji (EWG) Nr 2568/91 z dnia 11 lipca 1991 roku w sprawie właściwości oliwy z oliwek i oliwy z wyciżyn oliwek oraz w sprawie odpowiednich metod analizy (Dz. U. WE L nr 248 z 05.09.1991, str. 1 z późniejszymi zmianami) z ostatnimi zmianami z dnia 21 czerwca 2007 wprowadzonymi przez Rozporządzenie WE nr 702/2007. W celu zróżnicowania rodzajów oliwy z oliwek, których definicje zamieszczone są we wcześniej wspomnianym rozporządzeniu nr 136/66/EWG, należy określić właściwości fizyczne i chemiczne oraz właściwości organoleptyczne oliwy z pierwszego tłoczenia, aby zagwarantować czystość i jakość produktów. W załączniku Ia do rozporządzenia Komisji Nr 2568/91 podany jest sposób pobierania próbek do analizy. Kontrole jakości oliw z oliwek wykonuje się zgodnie ze schematem decyzyjnym, zawartym w załączniku Ib do tegoż rozporządzenia.

Można przypuszczać, iż celem zmiany przepisów prawnych w następnych latach będzie dalsza poprawa jakości oliwy z oliwek, upraszczanie przepisów oraz doskonalenia systemu monitoringu. Zmiany przepisów są niezbędne, aby zachować na rynku oliwy z oliwek równowagę między popytem i podażą, aby oliwa z oliwek była produktem konkurencyjnym w stosunku do innych olejów roślinnych. W przeciwnym wypadku istnieje zagrożenie, iż na rynku pojawi się nadwyżka tego produktu, tym bardziej, że w ostatnich latach można zaobserwować znaczny wzrost liczby sadzonych drzew oliwnych wobec relatywnie niższego wzrostu spożycia.

## 4. Metody stosowane do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek

Fakt występowania bardzo dużej konkurencji na rynku, wzrost świadomości i wymagań konsumentów zmuszają producentów do ciągłego doskonalenia technologii poprzez wykorzystanie najnowszych osiągnięć z różnych dziedzin wiedzy w celu uzyskania tłuszczów o jak najwyższej jakości pod względem zdrowotnym, żywieniowym i utylitarnym. Prowadzone są badania nad zobiektywizowaniem sensorycznych metod badań żywności, w tym tłuszczów [Płatek 2004]. Ciągły rozwój nowych i bardziej użytecznych technik analitycznych pozwalając na wykrywanie zafałszowań żywności jest niezbędny w celu prowadzenia kontroli zafałszowań i niewłaściwego, wprowadzającego konsumenta w błąd, znakowania oliwy z oliwek. W literaturze światowej dotyczącej problemu wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek, bądź też metod różnicowania olejów jadalnych można się spotkać ze stosowaniem oraz weryfikacją metod zamieszczonych w Rozporządzeniu Komisji (EWG) Nr 2568/91, jak również z próbami zastosowania zupełnie nowych, skuteczniejszych metod wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek [Firestone i Reina 1996, Firestone 2001].

### 4.1. Metody spektroskopowe

Analizy z wykorzystaniem metod spektroskopowych są proste, szybkie, nieniszczące, mogą zostać zautomatyzowane i służyć do rutynowej kontroli żywności. Spośród metod spektroskopowych do wykrywania zafałszowania oliwy z oliwek najczęściej wykorzystuje się spektrofotometrię UV-Vis, spektrofotometrię w podczerwieni, spektrofluorymetrię, spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego oraz spektroskopię Ramana z transformacją Fouriera. W Rozporządzeniu Komisji (EWG) Nr 2568/91, zawierającym kryteria, jakie powinny spełniać poszczególne kategorie oliw uwzględnia się parametry uzyskiwane przy zastosowaniu spektrofotometrii UV:  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  oraz  $\Delta K$ . W przypadku oliw rafinowanych obserwuje się zwiększoną absorpcję promieniowania UV przy długości fal 232 i 270 nm spowodowaną wyższą zawartością odpowiednio, sprzężonych dienów i trienów, w porównaniu z oliwą z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia. Wzrost zawartości tych skoniugowanych związków ma miejsce m.in. na etapie bielenia w procesie rafinacji [Firestone i Reina 1996]. Galanos i in. badali absorpcje promieniowania UV w zakresie 310-320 nm, w którym obserwuje się maksima absorpcji sprzężonych tertraenów [1968]. Kapoulas i Anrikopoulous [1987] wykazali, iż badanie widm absorpcji w rejonie 315 nm pozwala różnicować oliwę z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, rafinowaną oliwą z oliwek, oliwą wytłokową i oleje z nasion. Metoda ta pozwoliła na

wykrycie dodatku oliwy rafinowanej do oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia na poziomie 5%. Grigoriadou i Tsimidou [2006] wykazali, iż dzięki śledzeniu parametrów absorpcji promieniowania UV można uzyskać więcej informacji dotyczących jakości oliwy oraz stopnia jej utlenienia, niż na podstawie pomiarów liczby nadtlenkowej.

Spektrofluorymetria jest kolejną metodą wykorzystywaną do różnicowania olejów oraz do wykrywania ich zafałszowań. Cząsteczki w stanie wzbudzonym mogą emitować promieniowanie, przechodząc do stanu podstawowego, a zjawisko to nazywa się luminescencją [Szczepaniak 2004]. W badaniu oliwy z oliwek wykorzystuje się dwa rodzaje luminescencji; chemiluminescencję oraz fotoluminescencję. W chemiluminescencji wzbudzenie cząsteczki następuje pod wpływem zachodzących reakcji chemicznych. Metoda ta może być wykorzystana do oznaczania m.in. związków fenolowych [Papadopoulos i in. 2003, Navas i Jiménez 2007], aktywności przeciwutleniającej, zdolności do wyłapywania wolnych rodników, badania stabilności oksydacyjnej oliwy z oliwek oraz zafałszowania oliwy olejami z nasion [Navas i Jiménez 2007]. W analizie modelowych mieszanin oliwy z olejem słonecznikowym i kukurydzianym z zastosowaniem chemiluminescencji Papadopoulos i in. [2002] stwierdzili, że sygnał emisji pochodzący z olejów z nasion jest dwa razy silniejszy niż sygnał z oliwy z oliwek. Opracowano ponadto chemiluminescencyjną metodę oznaczania liczby nadtlenkowej oliwy z oliwek [Stepanyan i in. 2005].

Fotoluminescencja polega na wzbudzeniu substancji promieniowaniem elektromagnetycznym i dzieli się na fluorescencję i fosforescencję [Szczepaniak 2004]. We fluorescencji konwencjonalnej wykorzystuje się dwa rodzaje widm: widma emisyjne, kiedy mierzy się intensywność emisji fluorescencji przy ustalonej długości fali wzbudzenia i widma wzbudzenia, kiedy obserwacje prowadzi się zmieniając długość fali wzbudzenia przy ustalonej długości fali emisji. W analizie żywności najczęściej można spotkać się z zastosowaniem widm emisyjnych [Sádecká i Tóthová 2007]. Fluorescencję można wykorzystać do oznaczania w olejach roślinnych zawartości tokoferoli [Maurí-Aucejo i in. 2003, Cheikhousman i in. 2004], związków chlorofilowych [Pokorný i in. 1995], wodoronadtlenków [Cheikhousman i in. 2004] oraz związków fenolowych [Papoti i Tsimidou 2009, Cheikhousman i in. 2004].

Sayago i in. oznaczali zafałszowanie oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia olejem z orzechów laskowych wykorzystując w tym celu konwencjonalny pomiar widm emisji. Zastosowali długość fali wzbudzenia 350 nm a obszar emisji 340 – 800 nm wyznaczając charakterystyczne długości fal emisji pozwalające rozróżnić badane oleje. Ustalili, iż emisja promieniowania przy odpowiednich długościach fal pozwalała na rozróżnienie oliwy

z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia od rafinowanego oleju laskowego (342 nm), oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia od oleju laskowego nierafinowanego lub rafinowanej oliwy z oliwek (357 nm), rafinowanego oleju z orzechów laskowych od nierafinowanego (426 nm) oraz oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia od nierafinowanego oleju laskowego (463 oraz 501 nm) [Sayago i in. 2004]. Należy podkreślić, iż wykrywanie zafałszowania oliwy z oliwek olejem z orzechów laskowych jest zadaniem trudnym do przeprowadzenia powszechnie stosowanymi metodami, takimi jak oznaczanie profilu kwasów tłuszczowych, steroli lub pomiary widm przy zastosowaniu spektrofotometrii UV-Vis.

Zwiększenie selektywności metod fluorescencyjnych można uzyskać przez wykonywanie synchronicznego pomiaru widm fluorescencji [Guilbault 1999, Sikorska i in. 2005, Divya i Mishra 2008]. W technice pomiarów synchronicznych widm fluorescencji, oba monochromatory wzbudzeniowy i emisyjny przestawiane są jednocześnie, tak aby różnica między długością fali wzbudzenia i emisji była przez cały czas pomiaru taka sama. Zwięźlenie pasm sprawia, iż ta technika pomiarów fluorescencyjnych pozwala na uproszczenie widm i ogranicza nakładanie się pasm [Patra i Mishra 2002]. Technika synchronicznych pomiarów umożliwia również uzyskanie w porównaniu z widmami klasycznymi większą selektywność. Ponadto pomiary tych widm mogą być wykonane przy zastosowaniu klasycznych fluorymetrów, bez lub po małych zmianach wprowadzonych w przyrządzie [Guilbault 1999]. Widma synchroniczne fluorimetrii są szczególnie przydatne do analizy układów zawierających kilka fluoryzujących składników [Sikorska i in. 2005, Sikorska 2008]. Trwają prace nad udoskonaleniem pomiarów synchronicznych do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek [Divya i Mishra 2008].

Liczne badania nad właściwościami emisyjnymi olejów roślinnych z wykorzystaniem pomiarów synchronicznych widm fluorescencji przeprowadzili Sikorska i in. [2003, 2005]. Poulli i in. wykorzystali też technikę pomiaru synchronicznych widm fluorescencji do różnicowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia od oliwy z oliwek lampante. Największą różnicę pomiędzy widmami synchronicznymi oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia i oliw typu lampante zaobserwowano w zakresie długości fal 429-545 nm. Jak wiadomo oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia różnią się od „oliw lampante” kwasowością. W skład cząsteczek triacylogliceroli oliwy z oliwek wchodzi kwas oleinowy, linolowy, oraz palmitynowy w ilości odpowiednio 55-83%, 3,5-21%, 7,5-20%. Kwas oleinowy wykazuje pasmo fluorescencji przy 405 nm, natomiast kwas palmitynowy i linolowy wykazują pasmo przy długościach fal 273 i 325 nm. Stąd można wnioskować,

iz na intensywność fluorescencji w zakresie 429-545 ma wpływ zawartość kwasu oleinowego [Poulli i in. 2005].

Widma synchroniczne fluorescencji mogą być wykorzystane do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia oliwą pomace, a także olejem kukurydzianym, słonecznikowym, sojowym, rzepakowym oraz z orzechów włoskich. Metoda ta pozwala na wykrycie odpowiednio następujących dodatków 2,6%; 3,8%; 4,3%; 4,3%; 3,6% oraz 13,8%, przy różnicy między długością fali wzbudzenia i emisji wynoszącej 20 nm [Poulli i in. 2007]. Poziom dodatku oleju roślinnego w oliwie z oliwek możliwy do wykrycia tą metodą zależy w dużej mierze od zastosowanej różnicy między długością fali wzbudzenia i emisji, i tak w doświadczeniach przeprowadzonych przez Poulli i in. [2006], w przypadku zafałszowania olejem słonecznikowym metoda ta pozwoliła na wykrycie dodatku 3,6% lub 3,4% oleju słonecznikowego do oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia przy zastosowaniu stałej różnicy między długością fali wzbudzenia i emisji, wynoszących odpowiednio 20 nm oraz 80 nm.

W literaturze dotyczącej wykrywania zafałszowania oliwy z oliwek można spotkać się z zastosowaniem pomiaru całkowitej fluorescencji, polegającego na rejestracji serii widm emisyjnych przy różnych długościach fali promieniowania wzbudzającego. Stwierdzono przydatność technik fluorymetrycznych do wykrywania zafałszowań oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia oliwą z wycieków oliwek. W ten sposób wykrywane było zafałszowanie oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia oliwą pomace na poziomie 5% dodatku [Guimet i in. 2005, 2006] oraz dodatku oliw z oliwek będących mieszankami oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia z oliwą rafinowaną [Guimet i in. 2004]. Metoda ta pozwala również na różnicowanie pochodzenia oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia [Dupuy i in. 2005].

Pomiary fluorymetryczne znajdują również zastosowanie do badania procesów starzenia się oliwy z oliwek [Cheikhousman i in. 2005, Sikorska 2008] oraz do monitorowania stabilności oksydacyjnej oleju rzepakowego podczas procesu ogrzewania. Można przy wykorzystaniu tej metody śledzić zawartość tokoferoli oraz związków polarnych [Mas i in. 2004]. Fluorescencja, w tym synchroniczne pomiary widm, wykorzystywana jest nie tylko do badania olejów roślinnych ale również olejów napędowych [Patra i Mishra 2001, Ryder i in. 2002, Li i in. 2004, Abbas i in. 2006, Deepa i in. 2006, D'Auria i in. 2008].

Inną metodą spektroskopową stosowaną do badań jakościowych i ilościowych w oznaczaniu zafałszowania oliwy z oliwek jest spektrofotometria w podczerwieni [Baeten i Aparicio 2000]. Spektroskopia IR z transformacją Fouriera może być wykorzystana

do wykrywania zafałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia olejami z nasion orzechów (m.in. słonecznikowym, sojowym, sezamowym, kukurydzianym olej z orzechów włoskich i z orzechów laskowych) [Tay i in. 2002, Christy i in. 2004, Vlachos i in. 2006, Allam i Hamad 2007], jak również oliwą rafinowaną [Lai i in. 1995] oraz do kontroli procesu utleniania pod wpływem działania podwyższonej temperatury oraz promieniowania UV [Ruíz i in. 2001, Vlachos i in. 2006]. Vlachos i in. wykazali, iż metoda spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera pozwala na wykrycie 9% dodatku oleju sezamowego oraz kukurydzianego do ekstra oliwy z oliwy z pierwszego tłoczenia. Poziom wykrywalności oleju słonecznikowego i sojowego do oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia był niższy i wynosił 6%. Ustalono, iż o zafałszowaniu oliwy z oliwek można wnioskować na podstawie przesunięcia pasma przy częstotliwości  $3009\text{ cm}^{-1}$ , przypisywanemu drganiom rozciągającym wiązanie C-H alkenów [2006]. Analiza głównych składowych pozwoliła na prawidłowe sklasyfikowanie prawie wszystkich zafałszowanych próbek w całym zakresie dodatku 0-100% [Christy i in. 2004]. Stwierdzono, że w przypadku zafałszowań oliwy z oliwek olejem słonecznikowym różnice są widoczne w pasmach  $3100 - 2800\text{ cm}^{-1}$  i  $1800 - 900\text{ cm}^{-1}$  i pozwalają na wykrycie zafałszowania od poziomu 20 ml dodatku oleju roślinnego [Tay i in. 2002]. Na podstawie widm kwasów tłuszczowych stwierdzono, że wykrywanie oliw rafinowanych możliwe jest przy niższym dodatku niż oleju z orzechów włoskich [Lai i in. 1995]. Spektroskopia w bliskiej podczerwieni umożliwiła ponadto stwierdzenie pochodzenia geograficznego oliwy z oliwek [Galtier i in. 2007].

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego również znajduje zastosowanie do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek. Metoda ta umożliwia wyznaczenie profilu diacylogliceroli, kwasów tłuszczowych wraz z ich rozmieszczeniem w cząsteczce triacylogliceroli, analizę zawartości steroli, skwalenu oraz umożliwia wykrycie chlorofilu nie pochodzącego z oliwy z oliwek [Mannica i in.2003]. Metodę tę z powodzeniem zastosowano również do rozróżnienia oliw z oliwek pochodzących z różnych regionów geograficznych [Saccoa i in. 2000].

## **4.2. Metody chromatograficzne**

Chromatografia jest metodą rozdzielania mieszanin, w której składniki ulegają podziałowi między dwie fazy, z których jedna jest fazą nieruchomą (stacjonarną) druga - fazą ruchomą (mobilną). Fazą stacjonarną może być ciało stałe, ciecz na nośniku lub żel, a faza ruchomą gaz, ciecz lub fluid [Szczepaniak 2004]. Wśród metod chromatograficznych

wyróżniamy: chromatografię gazową, wysokosprawną chromatografię cieczową, chromatografię płynem nadkrytycznym, chiralną chromatografię cieczową [Marriott i in. 2001, Señoráns i Ibañez 2002, Szczepaniak 2004].

W badaniach oliwy z oliwek stosuje się głównie chromatografię cieczową i gazową. Metodami chromatograficznymi można oznaczać m.in. zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych z uwzględnieniem izomerów, triacylogliceroli, wosków, steroli, węglowodorów, alkoholi, tokoferoli oraz związków lotnych. Oznaczenie tych związków można wykorzystać do oceny autentyczności poszczególnych olejów roślinnych, jak również odróżnienia olejów roślinnych od tłuszczów zwierzęcych [Marikkar i in. 2005b].

Badania przeprowadzone przez Rezanka i Rezanková [1999] wykazały, iż chromatograficzne oznaczenie profilu kwasów tłuszczowych oraz triacylogliceroli pozwala na różnicowanie olejów roślinnych, wykrywanie zafałszowań olejów oraz kontrolę jakości. Skład triacylogliceroli można natomiast określić stosując wysokotemperaturową chromatografię gazową [Zárubová i in. 2004] lub wysokosprawną chromatografię cieczową. Rozwój kolumn chromatograficznych, doskonalenie systemu dozowania próbki analitycznej, stosowanie różnych detektorów wpłynęło na znaczne skrócenie czasu analizy i skuteczności rozdzielania składników. Alternatywną metodą oznaczania profilu kwasów tłuszczowych występujących w żywności jest chromatografia płynem nadkrytycznym. Wskazuje się na potencjał tej metody do wykrywania zafałszowań żywności [Jerzewska 1998, Mondello i in. 1999, Señoráns i Ibañez 2002].

Ustalono, iż analiza składu kwasów tłuszczowych pozwala na rozróżnianie olejów m. in.: sezamowego, sojowego, rzepakowego, kokosowego, oleju rzepakowego o obniżonej zawartości kwasu erukowego, oliwy z oliwek oraz oleju kukurydzianego [Lee i in. 1998, Hajimahmoodi i in. 2005] oraz na wykrycie zafałszowań jednego oleju jadalnego innym [Lee i in. 2001, Christopoulou i in. 2004, El-Hamdy i El-Fizga 1995]. Chromatograficzne oznaczanie profilu kwasów tłuszczowych oraz triacylogliceroli pozwala na wykrycie już 5% dodatku do oliwy z oliwek oleju z orzechów włoskich, słonecznikowego, sojowego, sezamowego, rzepakowego, rzepakowego o obniżonej zawartości kwasu erukowego oleju z orzechów ziemnych oraz oleju musztardowego. Nie było możliwe wykrycie dodatku 5% oleju z orzechów leśnych i oleju migdałowego. Parametr  $\Delta ECN_{42}$  pozwolił na wykrycie nawet 1% dodatku olejów: słonecznikowego, sojowego, kukurydzianego, oleju z orzechów włoskich oraz oleju krokoszowego [Christopoulou i in. 2004]. Parametr ECN to liczba atomów węgla w kwasach tłuszczowych w cząsteczce triacyloglicerolu pomniejszona o podwojoną liczbę wiązań podwójnych, natomiast  $\Delta ECN_{42}$  to różnica pomiędzy ECN<sub>42</sub>



obliczonymi teoretycznie a oznaczonymi metodą HPLC. Oliwa z oliwek ma cztery charakterystyczne piki dla ECN przyjmujące odpowiednio wartości 44, 46, 48, 50. Triacyloglicerole, których obliczona wartość ECN wynosi 40 są praktycznie nieobecne w oliwie. Triacyloglicerole, których ECN wynosi 42 są obecne w śladowych ilościach, w przeciwieństwie do olejów z nasion takich, jak kukurydziany, sojowy i słonecznikowy, które zawierają duże ilości takich triacylogliceroli [Kamm i in. 2001].

Statystyczna analiza z wykorzystaniem analizy głównych składowych (PCA) i analizy dyskryminacyjnej (DA) składu triacylogliceroli oraz kwasów tłuszczowych w pozycji 2 umożliwiła niemalże całkowicie trafną klasyfikację geograficzną gatunków oliw z oliwek [Aranda i in. 2004]. Analiza triacylogliceroli przy wykorzystaniu wysokotemperaturowej chromatografii gazowej pozwala na wykrycie 5% dodatku tańszych olejów do oliwy z oliwek. Szczególnie przydatna była analiza relacji liczby cząsteczek triacylogliceroli  $T_{54}$ , zawierających 54 atomy węgla w kwasach tłuszczowych do liczby cząsteczek  $T_{50}$ , zawierających łącznie pięćdziesiąt atomów węgla w łańcuchach węglowych kwasów tłuszczowych [Park i Lee 2003].

Analiza triacylogliceroli metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej pozwala na wykluczenie zafałszowania oliw z oliwek innymi olejami oraz na wykrycie przeprowadzonego procesu reestryfikacji [Flor i in. 1993]. Analizę kwasów tłuszczowych oraz analizę triacylogliceroli można zastosować również do wykrywania zafałszowań tłuszczów roślinnych tłuszczami zwierzęcymi, takimi jak łój [Marikkar i in. 2005a,b]. Ponadto analiza właściwości sensorycznych, składu kwasów tłuszczowych oraz triacylogliceroli umożliwia zróżnicowanie oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia pochodzących z różnych regionów Francji [Ollivier i in. 2006]. Analiza składu kwasów tłuszczowych nie dostarcza nam natomiast informacji, czy oliwa z oliwek była rafinowana. Możliwe jest to natomiast w przypadku analizy kwasów tłuszczowych trans [Aparicio i Aparicio-Ruiz 2000, Matuszewska i Obiedziński 2001]. Podwyższona zawartość m.in. izomerów trans kwasów tłuszczowych może wskazywać na zafałszowanie olejów tłoczonych na zimno olejami rafinowanymi [Wroniak i in. 2006a]. Chromatograficzna analiza składników występujących w nieznacznych ilościach może być również wyznacznikiem jakości i autentyczności oleju roślinnego [Cert i in. 2000]. Oprócz analizy kwasów tłuszczowych oraz triacylogliceroli metodami chromatograficznymi analizuje się także związki jak: sterole, produkty dehydratacji steroli [Aparicio i Aparicio-Ruiz 2000], alkany [Webster i in. 2000], związki fenolowe i tokoferole [Tasioula-Margari i Okogeri 2001],

3,5-stigmastadien [Verleyen i in. 2002], barwniki oraz ich pochodne [Pokorný i in. 1995, Cichelli i Pertesana 2004, Hornero-Méndez i in. 2005].

Sterole są alkoholami cyklicznymi z grupy steroidów. Ich całkowita zawartość oraz skład w poszczególnych olejach są różne, dlatego mogą znaleźć zastosowanie do identyfikacji tłuszczów i wykrywania zafałszowań. Zawartość steroli zależy od odmiany rośliny, z której tłoczony jest olej, sezonu wzrostu i od procesu produkcji. Analiza zawartości wolnych i zestryfikowanych steroli umożliwia rozróżnienie oliwy z oliwek od innych olejów z nasion i pozwala również rozróżnić oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia od rafinowanych oliw z oliwek [Philips i in. 2002].

Zastosowanie profilu n-alkanów umożliwia wykrycie zafałszowania oliwy z oliwek olejami takimi, jak: olej rzepakowy i słonecznikowy oraz na rozróżnienie geograficznego pochodzenia oliw z oliwek [Webster i in. 2000, Koprivnjak i in. 2005].

Związki fenolowe są eliminowane z olejów w procesie rafinacji, co pozwala na rozróżnienie oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia od rafinowanej oliwy z oliwek [Garcia i in. 2006]. Ilościowo-jakościową analizę tych związków przeprowadza się za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej [Tasioula-Margari i Okogeri 2001].

Oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia i rafinowana oliwa z oliwek różnią się zawartością stigmastadienów. Stigmastadieny są produktami przemian steroli, powstającymi poprzez ich dehydratację m.in. w procesie rafinacji [Lanzón i in. 1994]. W oliwie z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia są bardzo małe ilości tego związku (poniżej 0,01 mg/kg) [Dobarganes i in. 1999]. Podwyższona zawartość 3,5-stigmastadienu może wskazywać na zafałszowanie oliwy z oliwek olejami rafinowanymi, bądź niektórymi olejami z nasion lub też o poddawaniu surowca działaniu wysokiej temperatury, np. ogrzewania oliwek przed tłoczeniem [Matuszewska i Obiedziński 2001]. Podwyższoną zawartość 3,5-stigmastadienu stwierdza się w oleju z pestek winogron, oleju słonecznikowym tłoczonych na zimno oraz w oliwach z oliwek typu sansa, pomace [Wroniak i in. 2006c].

Chemometryczna analiza danych dotyczących zawartości związków chlorofilowych, feofityn i karotenoidów uzyskanych metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej pozwala na różnicowanie różnych gatunków oliwy z oliwek [Cichelli i Pertesana 2004]. Podczas procesów przemysłowych, związki chlorofilowe, głównie feofityny, są ekstrahowane do oleju i mogą być wskaźnikiem jakości i autentyczności, zwłaszcza w przypadku oleju rzepakowego, sojowego i oliwy oliwek [Pokorný i in. 1995].

W celu zmniejszenia progu wykrywalności zafałszowania można analizować kilka związków jednocześnie. Analiza wielu związków oznaczanych metodą wysokosprawnej

chromatografii cieczowej umożliwiła rozróżnienie próbek oleju palmowego, oleju z ziaren palmowych oraz oleju rzepakowego od próbek zafałszowanych smalcem, nawet na poziomie 2% [Marikkar i in. 2005b].

Połączenie analizy kwasów tłuszczowych, tokoferoli oraz pomiarów barwy pozwoliło na różnicowanie olejów kukurydzianego, sojowego, słonecznikowego, oliwy z oliwek, rzepakowego i rzepakowego o obniżonej zawartości kwasu erukowego oraz stwierdzenie, czy olej był rafinowany, czy też tłoczony na zimno [Biacomeli i in. 2006].

Zabaras i Gordon [2004] wykrywali zafałszowanie oliwy z oliwek olejem z orzechów laskowych na podstawie zawartości tyrozolu, hydroksytyrozolu i kwasu galusowego. Oznaczanie filbertone (ang. 5-methyl-(E)-2-hepten-4-one), związku który występuje w oleju z orzechów laskowych, natomiast jest nieobecny w oliwie wykorzystali Flores i in. [2006] oraz Mildner-Szkudlarz i Jeleń [2008] stosując metodę chromatografii gazowej po oczyszczeniu i zateżeniu próbki na drodze mikroekstrakcji do fazy stałej.

### **4.3. Pozostałe metody instrumentalne**

Do pozostałych metod wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek należą metody optyczne, spektrometria mas oraz analiza związków przy wykorzystaniu nosa elektronicznego.

Jedną z optycznych metod jest nefelometria, która umożliwia klasyfikację oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia oraz rafinowanych pochodzących z różnych regionów [Mignani i in. 2005].

Zastosowanie metody spektrometrii mas pozwoliło na prawidłową klasyfikację próbek oliwy z oliwek zafałszowanej olejem słonecznikowym oraz oliwą z wycłoczyn oliwek w stężeniu 5, 10, 20, 40 oraz 60% [Lorenzo i in. 2002]. Olej z orzechów laskowych w rafinowanej oliwie z oliwek oraz oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia był możliwy do wykrycia na poziomie odpowiednio 7 lub 15% [Peña i in. 2005]. Zafałszowanie oliwy z oliwek oliwą z wycłoczyn oliwek może być wykryte przez porównanie relacji izotopów węgla  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  uzyskanych na poziomie 5% dodatku [Angerosa i in. 1997]. Przy zastosowaniu analizy składu kwasów tłuszczowych z detektorem masowym można wykryć już 1% dodatku oleju słonecznikowego do oliwy z oliwek [Gamazo-Vázquez i in. 2003].

Kolejną metodą wykorzystywaną w kontroli jakości olejów jadalnych [Bazzo i in. 1998], różnicowaniu olejów jadalnych [Gan i in. 2005], jak również wykrywaniu zafałszowań

oliwy z oliwek jest nos elektroniczny [Cerrato Oliveros i in. 2002]. Podejmowane są próby określenia zmian zapachu oraz stabilności oleju w zależności od zmian położenia podwójnych wiązań w łańcuchach kwasów tłuszczowych oraz zmian konfiguracji cis na trans w trakcie procesu uwodornienia [Płatek 2004]. Nos elektroniczny pozwala na różnicowanie nie tylko oliw różnej jakości, ale również oliw pochodzących z różnych regionów geograficznych np. z różnych plantacji we Włoszech [Stella i in. 2000, Guadarrama i in. 2001]. Nos elektroniczny zastosowano do rozróżniania gatunków oliwy z oliwek, oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, oliwy z oliwek, rafinowanej oliwy z oliwek oraz z wyciżczyn oliwek. Czujniki polimeryczne stanowiące część nosa elektronicznego wykazują wysoką selektywność do związków lotnych występujących w oliwie z oliwek i odpowiadających za jej aromat [Guadarrama i in. 2000].

Badania przeprowadzone przez Cosio i in. [2007] wykazały, iż nos elektroniczny był o wiele lepszą techniką do oceny przebiegu procesu utleniania w oliwie z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia niż język elektroniczny lub ocena parametrów chemicznych, takich jak kwasowość, liczba nadtlenkowa, wartości absorpcji promieniowania UV przy długości fal 232 i 270 nm oraz parametr  $\Delta K$ . Zastosowanie nosa elektronicznego pozwala również na wykrycie niezwykle trudnego zafałszowania oliwy z oliwek, jakim jest olej z orzechów laskowych [Mildner-Szkudlarz i Jeleń 2008].

## 5. Założenia badawcze

Falszowanie oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia może polegać na dodaniu oleju z nasion, bądź też oliwy z oliwek niższej kategorii, takiej jak oliwa z wycisków oliwek, czy też oliwa rafinowana. Przez lata opracowano szereg metod wykrywania zafałszowań oliwy, a część z nich stała się przedmiotem wymagań przepisów unijnych. W Rozporządzeniu Komisji (EWG) Nr 2568/91 zamieszczone są wymagania dotyczące właściwości poszczególnych kategorii oliw z oliwek oraz opisane odpowiednie metody i procedury analityczne. Dobór parametrów poddawanych analizie przeprowadzony został w taki sposób, aby zapewnić konsumentowi oliwę o prawidłowych cechach organoleptycznych, odpowiedniej świeżości oraz wyeliminować wprowadzenie do obrotu oliw zafałszowanych bądź to oliwą niższej kategorii, bądź też przez dodanie obcego tłuszczu.

Trudno w praktyce znaleźć jedną uniwersalną metodę pozwalającą na wyeliminowanie z obrotu towarowego oliw niespełniających wymagań jakościowych, jak i/lub kryteriów autentyczności, dlatego konieczne było uwzględnienie w przepisach unijnych wielu wskaźników analizowanych różnymi metodami. Metoda spektrofotometrycznego pomiaru parametrów absorpcji promieniowania UV pozwala na rozróżnienie oliw m. in. ze względu na zastosowany proces produkcji. Niezgodność w zakresie profilu kwasów tłuszczowych, może świadczyć o zafałszowaniu oliwy obcym tłuszczem, nie umożliwia natomiast wykrycia zafałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia oliwą niższej kategorii. Łatwość wykrycia obcego oleju zależy od stopnia, w jakim jego profil kwasów tłuszczowych różni się od profilu kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek ustalonego przez przepisy unijne.

Ograniczona przydatność tych metod polega na tym, że oliwy różnego pochodzenia geograficznego, uzyskane z różnych odmian oliwek, cechują się różną intensywnością absorpcji promieniowania UV oraz zróżnicowanym składem kwasów tłuszczowych. Spowodowało to, iż konieczne było ustalenie dozwolonych, dla poszczególnych kategorii oliwy, wartości absorpcji na wysokim poziomie oraz niemożność zawężenia wymagań dotyczących zawartości poszczególnych kwasów tłuszczowych w celu wyeliminowania nieuzasadnionej dyskwalifikacji oliw. Może to np. powodować sytuację, w której oliwa o niskich wartościach absorpcji promieniowania UV, mimo zafałszowania znacznym dodatkiem oliwy niższej kategorii, spełni wymagania stawiane najwyższej kategorii oliwy z oliwek, jaką jest oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia. Podobnie, znaczny dodatek oleju obcego do oliwy z oliwek może nie spowodować wystąpienia niezgodności w profilu

kwasów tłuszczowych. Ponadto metoda chromatograficznego oznaczania profilu kwasów tłuszczowych nie jest metodą tanią, a jest czasochłonna, wymaga bowiem wcześniejszego przeprowadzenia kwasów tłuszczowych w ich pochodne estrowe.

W ostatnim czasie wzrasta zainteresowanie zastosowaniem metod fluorymetrycznych do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek oliwą niższych gatunków oraz olejami z nasion. Przewagą ostatniej metody jest jej niska cena, a próbki nie wymagają wcześniejszego przygotowania (z wyjątkiem ewentualnego rozpuszczenia w heksanie).

Celem niniejszej pracy była ocena skuteczności pomiarów absorpcji promieniowania UV oraz chromatograficznego oznaczania składu kwasów tłuszczowych (metod zamieszczonych w przepisach unijnych) do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia rafinowanymi oliwami z oliwek, oliwami z wycieków oliwek oraz olejami z nasion: sojowym, słonecznikowym i rzepakowym. Podjęto też próbę oceny przydatności w tym celu pomiarów widm synchronicznych fluorescencji. Obliczono granice wykrywalności olejów fałszujących w eksperymentalnych mieszankach oliwy. Sprawdzono, czy parametry uzyskane na podstawie analizy profilu kwasów tłuszczowych oraz pomiarów widm synchronicznych fluorescencji umożliwiają budowę modeli regresyjnych zdolnych do szacowania poziomu zafałszowania oliwy. Na podstawie obliczonych błędów standardowych estymacji i walidacji poszczególnych modeli wnioskowano o ich przydatności do ilościowej oceny poziomu zafałszowania oliwy. Obliczone granice wykrywalności zafałszowań w eksperymentalnych mieszankach oliwy oraz parametry statystyczne charakteryzujące modele regresji wielokrotnej wykorzystano do porównania przydatności zastosowanych metod do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia. Przyjęto założenie, że widma synchroniczne fluorescencji mogą znaleźć zastosowanie zarówno do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia olejami z nasion, jak i oliwami niższych kategorii.

## 6. Przedmiot badań i warianty mieszanek

### *Przedmiot badania*

Przedmiotem badań były próbki oliw z oliwek oraz oleje roślinne:

- Osiem próbek oliw deklarowanych jako ekstra oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia (OE1 –OE8),
- Cztery rafinowane oliwy z oliwek (OR1-OR4),
- Cztery oliwy z wycieków oliwek (OW1-OW4),
- Olej sojowy (SO),
- Olej słonecznikowy (SŁ),
- Olej rzepakowy (RZ).

Wszystkie próbki oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, rafinowanych oliw z oliwek, oliw z wycieków oliwek oraz olejów roślinnych zakupione były na poznańskim rynku. Oliwy oraz oleje posiadały ważny termin przydatności do spożycia. Próbki oliw ekstra z pierwszego tłoczenia zostały wyprodukowane we Włoszech (OE1, OE3, OE4, OE7, OE8), Hiszpanii (OE5) oraz Grecji (OE2, OE6). Rafinowane oliwy oliwek oraz oliwy z wycieków oliwek pochodziły również z Włoch (OR3, OR4, OW1, OW2, OW4), Hiszpanii (OR1) oraz z Grecji (OW2 i OW1). Rafinowane oliwy z oliwek oraz oliwy z wycieków oliwek pochodziły od tych samych producentów co odpowiadające im oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia. Oleje roślinne, tłoczone na zimno, były natomiast pochodzenia polskiego. Wybór olejów z nasion uzasadniono ich powszechną dostępnością na rynku polskim, stosunkowo niską ceną w Polsce oraz danymi literaturowymi świadczącymi i stosowaniu ich dodatków w celu fałszowania oliwy z oliwek.

### *Warianty sporządzonych mieszanek*

Sporządzono modelowe mieszanki oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z dodatkiem olejów fałszujących w ilości od 3 do 25%. Do sporządzenia mieszanek wykorzystano osiem próbek oliw ekstra z oliwek z pierwszego tłoczenia oznaczonych kolejno symbolami OE1-OE8, cztery oliwy z wycieków (OW1-OW4), cztery rafinowane oliwy z oliwek (OR1-OR4) oraz olej sojowy (SO), słonecznikowy (SO) i rzepakowy (RZ). Znaczenia symboli olejów, użytych do przygotowania mieszanek, zamieszczone są w tab. 6/1. Pięć oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia pochodziło z Włoch natomiast dwie z Grecji i jedna z Hiszpanii (oliwy oznaczone odpowiednio OE2 i OE6 oraz OE5). Rafinowane oliwy

i oliwy z wyłoków oliwek pochodziły odpowiednio od tych samych producentów, co użyte do sporządzenia mieszanek oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia.

**Tab. 6/1. Symbole olejów użytych do przygotowania mieszanek**

Symbol oleju	Rodzaj oleju	Kraj pochodzenia
OE1	Oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia 1	Włochy
OE2	Oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia 2	Grecja
OE3	Oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia 3	Włochy
OE4	Oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia 4	Włochy
OE5	Oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia 5	Hiszpania
OE6	Oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia 6	Grecja
OE7	Oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia 7	Włochy
OE8	Oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia 8	Włochy
OW1	Oliwa z wyłoków oliwek 1	Włochy
OW2	Oliwa z wyłoków oliwek 2	Grecja
OW3	Oliwa z wyłoków oliwek 3	Włochy
OW4	Oliwa z wyłoków oliwek 4	Włochy
OR1	Rafinowana oliwa z oliwek 1	Hiszpania
OR2	Rafinowana oliwa z oliwek 2	Grecja
OR3	Rafinowana oliwa z oliwek 3	Włochy
OR4	Rafinowana oliwa z oliwek 4	Włochy
SO	Olej sojowy	Polska
SŁ	Olej słonecznikowy	Polska
RZ	Olej rzepakowy	Polska

Warianty wykonanych mieszanek przedstawiały się następująco.

- A. Serie mieszanek próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia (OE) z próbkami oliw z wyłoków oliwek (OW):
1. OE1 + OW1,
  2. OE2 + OW2,
  3. OE3 + OW3,
  4. OE4 + OW4.



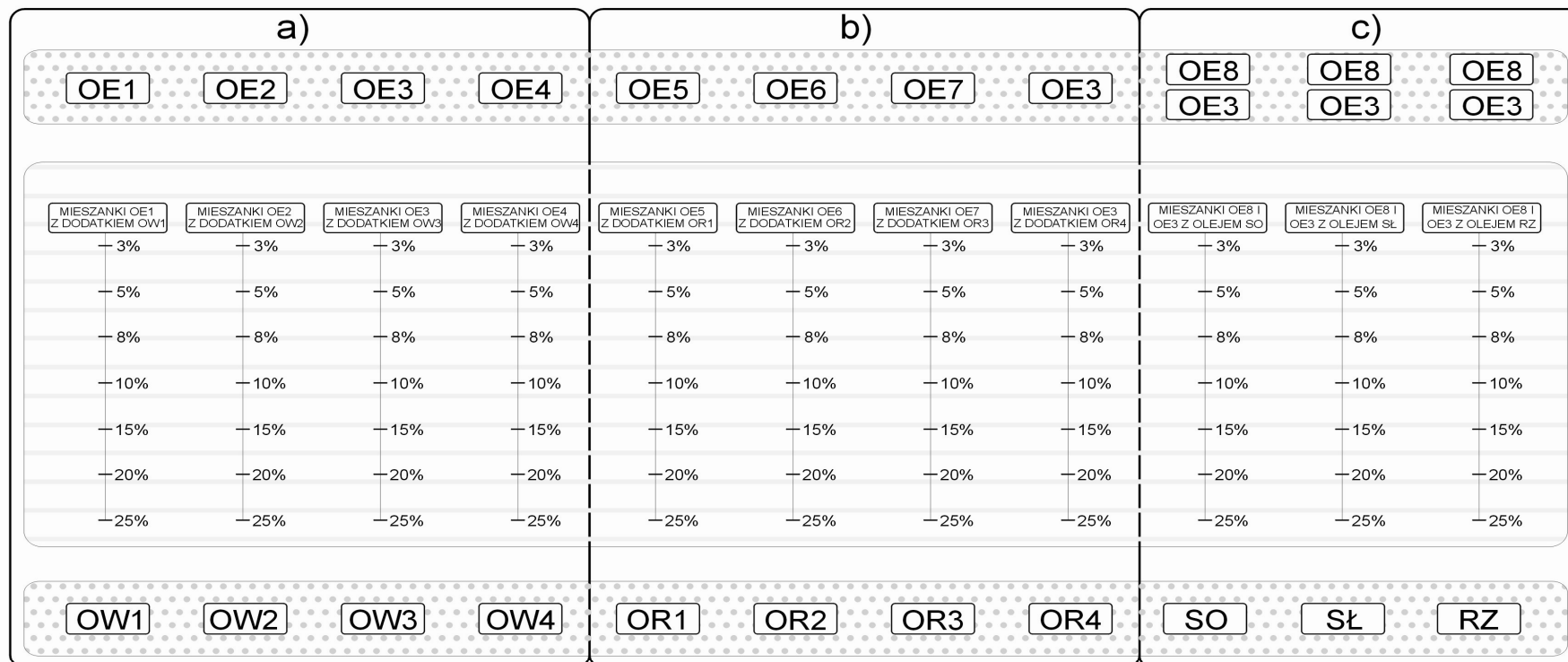
B. Serie mieszanek próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia (OE) z próbkami rafinowanych oliw z oliwek (OR):

1. OE5 + OR1,
2. OE6 + OR2,
3. OE7+ OR3,
4. OE3+ OR4.

C. Serie mieszanek próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia (OE) z próbkami olejów z nasion: sojowym (SO), słonecznikowym (SŁ) i rzepakowym (RZ):

1. OE8 + SO,
2. OE8 + SŁ,
3. OE8+ RZ,
  
4. OE3 + SO,
5. OE3 + SŁ,
6. OE3+ RZ.

Warianty sporządzonych mieszanek przedstawione są ponadto na schemacie 6/1. W każdej serii eksperymentalnych mieszanek uwzględniono identyczne dodatki procentowe do próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia olejów fałszujących: 3, 5, 8, 10, 15, 20 oraz 25%. Łącznie przygotowano 14 serii mieszanek, co przy uwzględnieniu 7 poziomów stężeń dodatku fałszującego daje łącznie liczbę 98 eksperymentalnych mieszanek. Mieszanki były przechowywane w lodówce w temperaturze 4 °C. Przed każdym badaniem próbki wyjmowano z lodówki i pozostawiano aż do momentu uzyskania temperatury otoczenia około 20 °C. Wszystkie analizy wykonano w krótkim czasie od sporządzenia mieszanek.



OLIWY Z OLIWEK I OLEJE  
UŻYTE DO PRZYGOTOWANIA MIESZANEK



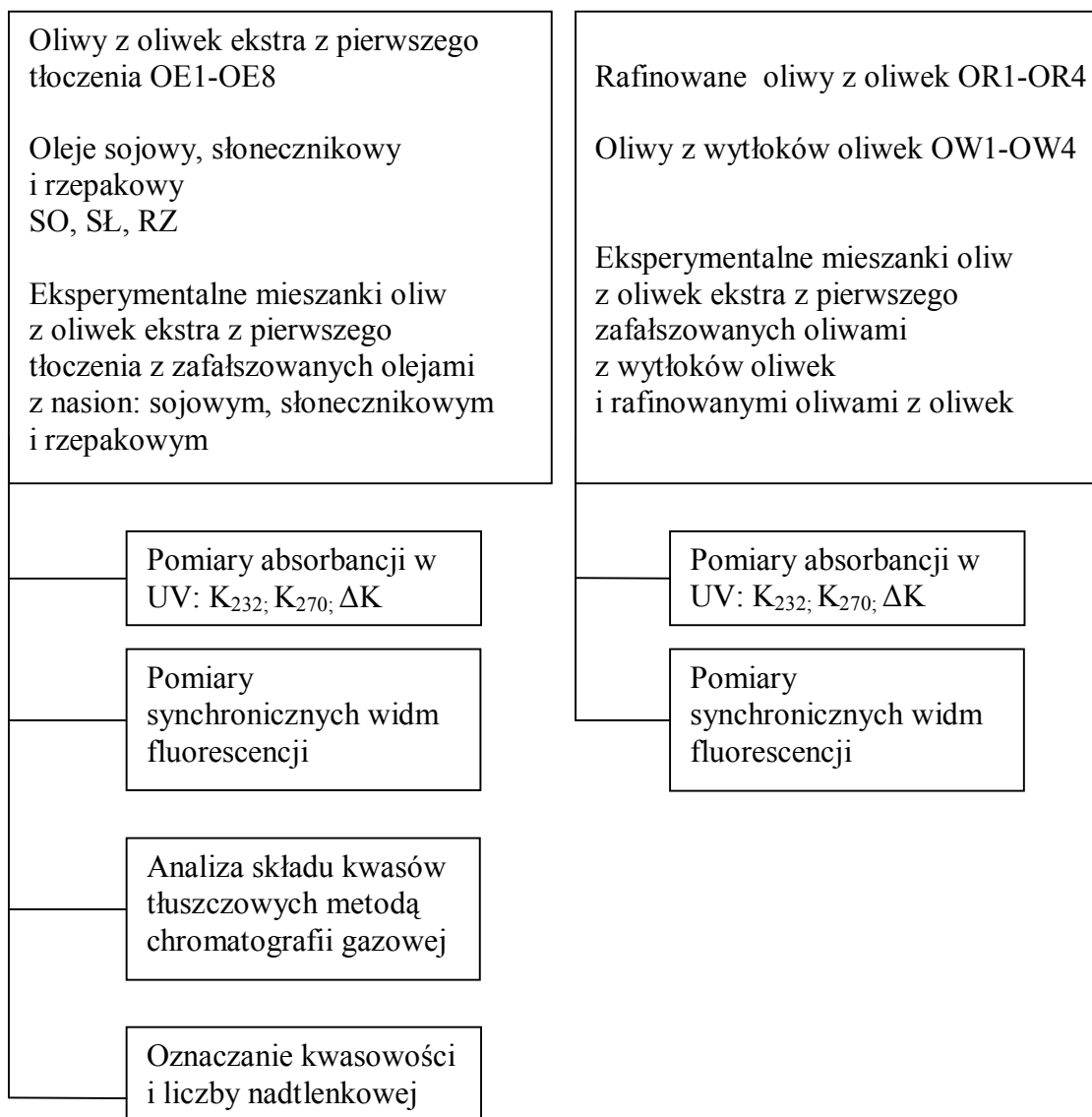
SPORZĄDZONE MIESZANKI

**Schemat 6/1. Warianty eksperymentalnych mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafalszowanych: a) oliwami z wytlóków oliwek, b) rafinowanymi oliwami z oliwek oraz c) olejami z nasion**

## 7. Metodyka badawcza

### 7.1. Zakres badań

Zakres przeprowadzonych badań przedstawiono na schemacie 7/1.



Schemat 7/1. Zakres badań

## 7.2. Ocena wybranych cech fizykochemicznych próbek oliw z oliwek i olejów roślinnych

### 7.2.1. Oznaczanie kwasowości

Norma PN-ISO 660:1998/A1:2004 *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości* przedstawia zasadę oznaczenia liczby kwasowej i kwasowości metodą zimnego rozpuszczalnika z użyciem wskaźnika dla olejów roślinnych i tłuszczów, które nie są intensywnie zabarwione. Kwasowość definiuje się jako: „zawartość wolnych kwasów tłuszczowych oznaczoną zgodnie ze sposobem postępowania opisanym w tejże normie. Kwasowość wyrażona jest w procentach w odniesieniu do masy. Założeniem metody jest rozpuszczenie próby analitycznej w mieszaninie rozpuszczalników i miareczkowanie etanolem roztworem wodorotlenku potasu. Stosowano wyłącznie odczynniki czyste do analizy a stosowana woda była destylowana o podobnym stopniu czystości. Jako rozpuszczalnika użyto alkoholu etylowego o stężeniu 96%, a także wodorotlenku potasu roztworu mianowanego w alkoholu etylowym o mianie 0,01 N. Jako wskaźnik wykorzystano fenoloftaleinę, roztwór o stężeniu 10g/l w alkoholu etylowym [95% (V/V)]. Wielkością mierzoną była kwasowość wyrażona jako procentowa zawartość wolnych kwasów tłuszczowych w przeliczeniu na kwas oleinowy. Kwasowość obliczono na podstawie wzoru:

$$WKT = \frac{V_{KOH} * M * 100 * 0,282}{m};$$

gdzie:

$V_{KOH}$  – jest objętością użytego mianowanego roztworu wodorotlenku potasu,  $cm^3$

$M$  – jest dokładnym stężeniem użytego mianowanego roztworu wodorotlenku potasu, w molach na litr,

$m$  – jest masą próbki analitycznej, g.

Wykonanie oznaczenia:

Próbkę analityczną odważono z dokładnością do 0,001 g, do szklanego naczynka. Następnie naczynko z próbą umieszczono w kolbie stożkowej. Rozpuszczoną próbkę w  $5 cm^3$  alkoholu etylowego, miareczkowano 0,01 N roztworem KOH wobec wskaźnika fenoloftaleiny. Miareczkowanie trwało dopóki nie nastąpiła wskaźnikowa zmiana – różowa barwa fenoloftaleiny utrzymywała się przez 10 s. Jako wynik przyjęto średnią arytmetyczną dwóch równoległych oznaczeń [PN-ISO 660:1998/A1:2004].

### 7.2.2. Oznaczanie liczby nadtlenkowej

Metoda oznaczania liczby nadtlenkowej olejów i tłuszczów roślinnych oraz zwierzęcych a także definicje podstawowych pojęć z nią związanych opisane są w Normie PN-ISO 3960:1996 *Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczanie liczby nadtlenkowej* opisuje. Liczba nadtlenkowa według powyższej normy zdefiniowana jest jako „ilość substancji w próbce, które utleniają jodek potasu w opisanych warunkach oznaczenia, wyrażona jako milirównoważniki aktywnego tlenu w kilogramie”. Zasada oznaczenia liczby nadtlenkowej polega na poddaniu próbki analitycznej, znajdującej się w roztworze kwasu octowego i chloroformu, działaniu roztworu jodku potasu, a następnie zmiareczkowaniu wydzielonego jodu, mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu. Do badania zastosowano odczynniki o bezwzględnej czystości analitycznej.

Nasycony roztwór wodny jodku potasu przyrządzano natomiast bezpośrednio przed badaniem. Przechowywany był on przez cały czas badania w ciemności. Roztwór tiosiarczanu sodu 0,002 N przygotowany był i mianowany bezpośrednio przez użyciem. Roztwór skrobi, o stężeniu 2 g/100 ml wody wykonany był również tuż przed wykonaniem oznaczenia. Wartość liczby nadtlenkowej [ $meqO_2/kg$ ] dla badanych prób obliczono ze wzoru:

$$LN = \frac{(V_1 - V_0) * T * 1000}{m};$$

w którym:

$V_0$  – objętość tiosiarczanu sodu zużyta do miareczkowania próby ślepej,  $cm^3$ ,

$V_1$  – objętość tiosiarczanu sodu zużyta do miareczkowania próby właściwej,  $cm^3$ ,

T – normalność użytego roztworu,

m – masa próbki, g.

Wykonanie oznaczenia:

Próbkę analityczną odważono z dokładnością do 0,001 g, do szklanego naczynka. Następnie naczynko z próbą umieszczono w kolbie. Dodano 10 ml chloroformu, w celu rozpuszczenia tłuszczu, a następnie wprowadzono 15 ml kwasu octowego lodowatego i 1 ml roztworu jodku. Dwa pierwsze odczynniki dodano przy pomocy automatycznie ustawionych dozowników natomiast roztwór jodku potasu przy pomocy automatycznej pipety. Tak przyrządzoną mieszaninę natychmiast zakorkowano w kolbie stożkowej, po czym wytrząsano przez 1 min i na dokładnie 5 min pozostawiono w nieoświetlonym miejscu.

Po tym czasie dodano 75 ml wody destylowanej, a następnie rozpoczęto miareczkowanie uwolnionego jodu roztworem tiosiarczanu sodu (0,002 mol/l), intensywnie wstrząsając, stosując roztwór skrobi jako wskaźnik. Przeprowadzono dwa oznaczenia tej samej próbki. Jednocześnie oznaczono pomiar próby ślepej w celu sprawdzenia czystości odczynników [ PN-ISO 3960:1996].

### 7.2.3. Oznaczenie absorbancji w zakresie promieniowania UV

Absorbancję w zakresie promieniowania UV wykonano dla zakresu długości fal 190-320 nm, co umożliwiło obliczenie ujętych w Rozporządzeniu Komisji (EWG) Nr 2568/91 parametrów  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  i  $\Delta K$  oraz wyznaczenie widm absorbcji promieniowania. Metoda oznaczania absorbancji wyrażonej jako ekstynkcja właściwa w świetle UV opisana jest w normie PN-EN ISO 3656:2002 „Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie absorbancji w nadfiolecie wyrażonej jako ekstynkcja właściwa w świetle UV”. Zasada metody polega na przeprowadzeniu spektrofotometrycznego pomiaru absorbancji roztworu próbki w określonym zakresie długości fali w nadfiolecie. Oblicza się absorbancję dla stężenia 1g w 100 ml heksanu, w kuwecie 10 mm.

Przyrząd pomiarowy:

Spektrofotometr Genesis 6, Thermo Spectronic

Warunki pomiaru:

Do pomiaru wykorzystane zostały kuwety kwarcowe o długości drogi optycznej 10mm. Absorbancję zmierzono w zakresie 190 – 320 nm w przedziałach, co 0,5 nm.; jako rozpuszczalnik zastosowano n – heksan o czystości spektralnej.

Obliczenie wyników:

Absorbancję roztworu tłuszczu lub oleju o stężeniu 1 g w 100 ml roztworu (1%) obliczono ze wzoru:

$$K_{1cm(\lambda)}^{1\%} = \frac{A(\lambda)}{w};$$

w którym:

$A(\lambda)$  – absorbancja przy długości fali  $\lambda$ ,

w – stężenie próbki w roztworze do badań w gramach na 100 cm<sup>3</sup>.

Parametr  $\Delta K$  (zmiennosc absorbancji w obszarze 270 nm) obliczono na podstawie wzoru:

$$\Delta K = K_{270} - \frac{K_{266} + K_{274}}{2};$$

gdzie:

$K_{266}$ ,  $K_{270}$ ,  $K_{274}$  – wartosc absorbancji, 1% roztworow olejow w heksanie, przy dlugosciach fal odpowiednio rownych 260, 270 i 274 nm [Rozporzadzenie Komisji (EWG) Nr 2568/91].

Wykonanie oznaczenia:

Próbke analityczna odważono z dokladnoscia do 0,001 g, do szklanej kolbki miarowej o pojemnosc 10 cm<sup>3</sup>. Kolbke dopełniono do objętości 10 cm<sup>3</sup> heksanem i dokladnie wymieszano. Przygotowany w ten sposob roztwor przeniesiono do kuwety i wykonano pomiar absorbancji w calym zakresie. Przed kazdorazowym pomiarem kuwety kwarcowe byly suche, a nastepnie plukane roztworami badanymi. Załącznik 7.2.3/1 zawiera dane walidacyjne metody zamieszczone w PN-EN ISO 3656:2002 [PN-EN ISO 3656:2002].

#### **7.2.4. Oznaczanie skladu kwasow tluszczowych metoda chromatografii gazowej**

Oznaczenie skladu sie z trzech czesci. Pierwsza dotyczy przygotowania estrow metylowych wg normy PN – ISO 5509:1996 „Oleje i tluszcze roslinne oraz zwierzece. Przygotowanie estrow metylowych kwasow tluszczowych”, druga oznaczenia skladu kwasow tluszczowych metoda chromatografii gazowej, natomiast trzecia wyznaczenia zawartosci procentowej poszczegolnych kwasow tluszczowych na podstawie chromatogramow.

##### *A. Przygotowanie estrów:*

Otrzymanie estrow metoda wg normy PN – ISO 5509:1996 polega na zmydlaniu glicerydow i estryfikacji uwolnionych kwasow tluszczowych w obecności BF<sub>3</sub>. Próbke analityczna umieszczono w ampulce (2-3 krople). Do ampulki wprowadzono 1cm<sup>3</sup> 0,5 N metanolowego roztworu NaOH i wrzucono odtluszczona porcelanke. Ampulke umieszczono w naczyniu w lazni o temperaturze 75 °C i prowadzono hydrolize, przez co najmniej 10 min od momentu zaniku kropek tluszczu, nie dopuszczajac do calkowitego odparowania rozpuszczalnika. Do wrzacego roztworu dodano 1 ml odczynnika BF<sub>3</sub> w metanolu i utrzymywano wrzenie przez 2 min. Nastepnie dodano 1cm<sup>3</sup> heptanu i utrzymywano wrzenie przez 1 min. Po wyciagnieciu ampulki z lazni schlodzono ja do temperatury pokojowej,

po czym dodano bezwodnego  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oraz niewielką ilość nasyconego roztworu  $\text{NaCl}$ . Następnie kilkakrotnie odwrócono ampułkę. Kolejno dodano tyle nasyconego roztworu  $\text{NaCl}$ , aby warstwa rozpuszczalnika zawierającego estry znalazła się w szyjce ampułki. Ze względu na toksyczny charakter  $\text{BF}_3$  czynności wykonywano pod wyciągiem. Estry kwasów tłuszczowych sporządzono bezpośrednio przed badaniem, ale ze względu na długi czas jednej analizy musiały one przez krótki czas być przechowywane w lodówce w temperaturze  $4^\circ\text{C}$ .

#### *B. Oznaczanie profilu kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej (GC):*

Rozdział uzyskanych wcześniej estrów metylowych kwasów tłuszczowych uzyskano wprowadzając je na kolumnę chromatograficzną sprzężoną z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym FID. Postawowe wytyczne dotyczące metody analizy estrów metylowych metodą chromatografii gazowej zamieszczone są w normie PN-EN ISO 5508:1996 „Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej”.

Przyrząd pomiarowy:

Chromatograf Gazowy VARIAN 3800 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) oraz kolumną BPX-70 o wymiarach:  $60\text{m}\times 0,25\text{ mm}$  i grubości filmu  $0,25\ \mu\text{m}$ .

Warunki pomiaru:

Temperatura dozownika ustawiona była na  $250^\circ\text{C}$ , natomiast temperatura detektora FID wynosiła  $270^\circ\text{C}$ . Jako gaz nośny zastosowano hel. Ciśnienie początkowe wynosiło  $22,0\ \text{psi}$  i rosło wraz ze wzrostem temperatury. Na kolumnę наносono  $0,3\ \mu\text{l}$  roztworu estrów metylowych kwasów tłuszczowych w heptanie stosując tryb podziałowy 1:100. Temperatura początkowa kolumny wynosiła  $120^\circ\text{C}$ , po czym wzrastała w tempie  $8^\circ\text{C}/\text{min}$  do  $160^\circ\text{C}$  i następnie z szybkością  $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$  do temperatury  $228^\circ\text{C}$ .

Obliczenie udziału procentowego poszczególnych kwasów tłuszczowych

Poszczególne piki na uzyskanych chromatogramach identyfikowane były na podstawie czasów retencji substancji wzorcowych. Zastosowano wzorzec FAME MIX „37” firmy Restek, który umożliwił identyfikację wszystkich kwasów występujących w oliwie. Zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych wyznaczana była na podstawie uzyskanych powierzchni pod pikami, skorygowanych o współczynniki korekcyjne FID zamieszczone



w załączniku 7.2.4/1, a następnie przeliczona na zawartość procentową. Powierzchnię pod wszystkimi pikami przyjęto za 100%. Powtarzalność stosowanej metody zweryfikowano na podstawie analizy zawartości kwasów tłuszczowych uzyskanych dla próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia. Według normy PN-EN ISO 5508:1996 różnica między wynikami oznaczeń tej samej próbki, w tych samych warunkach, dla składników obecnych w ilości powyżej 5% (m/m) nie powinna przekraczać 3% (względnych) oznaczanej wartości.

### **7.2.5. Pomiar widm synchronicznych fluorescencji**

Wykonano widma synchroniczne fluorescencji roztworów olejów i mieszanek olejów o stężeniu 1 g w 100 ml roztworu (1% w/o). Próbkę analityczną odważono z dokładnością do 0,001 g, do szklanej kolbki miarowej o pojemności 10 cm<sup>3</sup>. Kolbkę dopełniono do objętości 10 cm<sup>3</sup> heksanem i dokładnie wymieszano. Przygotowany w ten sposób roztwór przeniesiono do kuwety i wykonano pomiar synchronicznych widm fluorescencji w geometrii kąta prostego w zakresie długości fali wzbudzenia 240-700 nm, przy stałej różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia wynoszącymi odpowiednio  $\Delta\lambda = 10, 30, 60$  i 80 nm. Przed każdorazowym pomiarem kuwety kwarcowe były suche, a następnie dwukrotnie płukane roztworami badanymi. Próbki analizowano w trzykrotnym powtórzeniu. Pomiary przeprowadzono przy użyciu spektrofluorymetru Fluorolog 3-11 lampą ksenonową, Spex-Jobin Yvon S.A.

Warunki pomiaru:

Zastosowano parametry pomiaru synchronicznych widm fluorescencji zgodnie z zaleceniami jak w pracy Sikorskiej i in. [2005]. W czasie pomiaru utrzymywano stałe różnic między długością fali emisji i wzbudzenia równe kolejno 10, 30, 60 i 80 nm. Do pomiarów zastosowano geometrię kąta prostego. Szerokości szczelin emisji i wzbudzenia ustawione były na 2 nm. Pomiary synchronicznych widm fluorescencji wykonano w zakresie 240–700 nm w odstępach co 1 nm, z czasem integrowania 0,1 s. Jako rozpuszczalnik zastosowano n–heksan o czystości spektralnej. Do pomiaru wykorzystane zostały kuwety kwarcowe o długości drogi optycznej 10 mm.

Wykonanie oznaczenia:

Próbkę analityczną odważono z dokładnością do 0,001 g, do szklanej kolbki miarowej o pojemności 10 cm<sup>3</sup>. Kolbkę dopełniono do objętości 10 cm<sup>3</sup> heksanem i dokładnie

wymieszano. Przygotowany w ten sposób roztwór przeniesiono do kuwety i wykonano pomiar synchronicznych widm fluorescencji w całym zakresie (240 -700 nm), przy stałej różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia wynoszącymi odpowiednio  $\Delta\lambda = 10, 30, 60$  i 80 nm. Przed każdorazowym pomiarem kuwety kwarcowe były suche, a następnie płukane roztworami badanymi.

### **7.3. Wykaz odczynników, aparatury, sprzętu laboratoryjnego**

*Najważniejsze użyte w przeprowadzonych badaniach odczynniki:*

chlerek sodu, Chempur,  
chloroform, cz.d.a., POCh,  
etanol 96 %, cz.d.a., Chempur,  
fenoloftaleina, POCh,  
heksan, do HPLC, Sigma-Aldrich, Niemcy,  
heptan, do GC, Sigma-Aldrich, Niemcy,  
jodek potasu, cz.d.a, POCh,  
kwas octowy min. 99,5%, cz.d.a., POCh,  
metanol, cz.d.a, Chempur,  
siarczan (VI) sodu bezwodny, cz.d.a., Chempur,  
skrobia cz., POCh,  
tiosiarczan sodu, cz.d.a., POCh,  
trójfluorek boru, Fluka, Niemcy,  
wodorotlenek potasu, cz.d.a, POCh,  
wodorotlenek sodu, cz.d.a., POCh,  
wzorzec kwasów tłuszczowych FAME MIX „37”, Restek.

*Aparatura i ważniejszy sprzęt laboratoryjny zastosowany do przeprowadzenia badań:*

chromatograf Gazowy VARIAN 3800 z detektorem płomieniowo - jonizacyjnym (FID)  
z kolumną BPX-70; 60m×0,25 mm; grubość filmu 0,25 $\mu$ m,  
spektrofotometr Genesis 6, Thermo Spectronic,  
kuwety kwarcowe do pomiarów w świetle UV o długości ścieżki optycznej 1 cm,  
kuwety kwarcowe do pomiarów fluorymetrycznych długości ścieżki optycznej 1 cm,  
łaznia wodna,  
łaznia ultradźwiękowa Ultron,  
mieszadło magnetyczne MS 11 HS,

spektrofluorymetr Fluorolog 3-11 z lampą ksenonową, Spex-Jobin Yvon S.A, pipety automatyczne High Tech Lab o dokładności 0,01 cm<sup>3</sup> i 0,001 cm<sup>3</sup>, system oczyszczania wody Milli-Q, Millipore.

## **7.4. Analiza statystyczna**

### **7.4.1. Dobór metod statystycznych**

Do analizy uzyskanych wyników zastosowano następujące metody statystyczne: statystykę opisową, analizę skupień, algorytm wyboru zmiennych SPA (ang. Successive Projections Algorithm) oraz regresję liniową (prostą i wielokrotną). Zakres zastosowanej analizy danych był różny w zależności od charakteru danych uzyskanych poszczególnymi metodami. W przypadku danych uzyskanych metodą spektrofotometrycznych pomiarów absorpcji promieniowania UV zastosowano wyłącznie obliczenie granic wykrywalności olejów fałszujących w oliwie z oliwek na podstawie krzywych kalibracyjnych. Oznaczenie granicy wykrywalności pozwala stwierdzić, jakie jest najniższe wykrywalne stężenie analitu, w tym przypadku najniższy wykrywalny poziom dodatku oleju fałszującego do oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia.

Na podstawie uzyskanych metodą chromatografii gazowej danych odnośnie do składu kwasów tłuszczowych obliczone zostały granice wykrywalności zafałszowania oliwy z oliwek przy wykorzystaniu krzywych kalibracyjnych oraz zastosowano metodę wielokrotnej regresji liniowej. Metoda ta pozwala na prognozowanie zmiennej zależnej, jaką w tym przypadku był procentowy dodatek oleju użytego do zafałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia na podstawie danych niezależnych, którymi były zawartości procentowe kwasów tłuszczowych uzyskane na podstawie analizy chromatograficznej.

W celu interpretacji danych uzyskanych na podstawie pomiaru synchronicznych widm fluorescencji zastosowano analizę skupień, algorytm SPA, obliczanie granic wykrywalności olejów fałszujących oraz wielokrotną regresję liniową. Metoda analizy skupień wykorzystana została do analizy całego zakresu widm synchronicznych fluorescencji, co pozwoliło na stwierdzenie, czy uzyskane widma różnicują poszczególne grupy olejów roślinnych, ze szczególnym zwróceniem uwagi na różnicowanie oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia od rafinowanych oliw z oliwek, oliw z wycieków oliwek oraz olejów z nasion (sojowego, słonecznikowego i rzepakowego). Zastosowanie algorytmu SPA pozwoliło na wybranie spośród całego widma synchronicznego analitycznych długości fal - najbardziej istotnych i zawierających niezależne informacje, które wykorzystano do dalszej analizy danych metodą wielokrotnej regresji liniowej. Liczba zmiennych niezależnych modeli

wielokrotnej regresji liniowej nie może przewyższać liczby rozważanych w modelu prób, dlatego z reguły nie jest możliwa analiza całych widm [Mazerski 2000]. Na podstawie parametrów charakteryzujących stworzone modele można wnioskować o ich dopasowaniu i zdolnościach predykcyjnych, co umożliwia porównanie przydatności danych uzyskanych różnymi metodami do wnioskowania na temat stopnia zafałszowania oliw z oliwek. Obliczono ponadto granice wykrywalności, czyli najniższe wykrywalne stężenie dodatku oleju fałszującego w oliwie z oliwek ekstra pierwszego tłoczenia.

Ocena i porównanie skuteczności poszczególnych metod wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek możliwe były poprzez porównanie parametrów statystycznych uzyskanych podczas analizy danych otrzymanych przy zastosowaniu różnych metod do takich samych serii mieszanek. Wyznaczone granice wykrywalności na podstawie danych uzyskanych różnymi metodami pozwoliły na ich ocenę, porównanie oraz stwierdzenie, która z nich pozwala na wykrycie poszczególnych dodatków olejów fałszujących na najniższym poziomie. Analiza parametrów charakteryzujących modele regresji wielorakiej umożliwiła ocenę zdolności prognostycznych modeli oraz przydatności zmiennych niezależnych do prognozowania poziomu zafałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia olejami fałszującymi.

Wszystkie analizy statystyczne zostały wykonane w programie Statistica 7.0 (StatSoft Inc, Tulusa, USA), zaś algorytm SPA opisany szczegółowo przez Ugulino Araújo i in. [2001], został zaimplementowany w języku C++ (kompilator Visual Net 2005), przez dr Wojciecha Kowalewskiego z Wydziału Matematyki i Informatyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

#### **7.4.2. Charakterystyka metod statystycznych**

##### *Analiza skupień*

Analiza skupień jest metodą dokonującą grupowania elementów we względnie jednorodne klasy. Jej wynikiem jest graficzna prezentacja informacji zawartej w macierzy odległości. Podstawą grupowania w większości algorytmów jest podobieństwo pomiędzy elementami - wyrażone przy pomocy metryki podobieństwa. Jedną z podstawowych kategorii algorytmów analizy skupień jest metoda hierarchiczna. Istnieją dwa rodzaje metod hierarchicznych: procedury aglomeracyjne (ang. agglomerative) – tworzące macierz podobieństw klasyfikowanych obiektów, a następnie w kolejnych krokach łączące w skupienia obiekty najbardziej do siebie podobne oraz procedury deglomeracyjne

(ang. divisive), które rozpoczynają się od skupienia obejmującego wszystkie obiekty a następnie w kolejnych krokach dzielą je na mniejsze i bardziej jednorodne skupienia aż do momentu, gdy każdy obiekt stanowi samodzielne skupienie. Wynikiem zastosowania metody hierarchicznej jest przedstawienie w formie odpowiedniego diagramu (drzewa) hierarchicznie pogrupowanego zbioru obiektów. Jedną oś diagramu jest całkowicie umowna i nie ma charakteru osi liczbowej, natomiast na drugiej osi zaznacza się odległości lub podobieństwo, przy którym dane dwa obiekty tworzą skupienie.

Oprócz metod hierarchicznych, wśród metod analizy skupień wyróżnia się grupę metod K-średnich (ang. K-means) oraz metody rozmytej analizy skupień (ang. fuzzy clustering). W grupie metod K-średnich grupowanie polega na wstępnym podzieleniu populacji na z góry założoną liczbę klas. Następnie uzyskany podział jest poprawiany w ten sposób, że niektóre elementy są przenoszone do innych klas tak, aby uzyskać minimalną wariancję wewnątrz uzyskanych klas. Metody rozmytej analizy skupień mogą z kolei przydzielać element do więcej niż jednej kategorii. Z tego powodu algorytmy rozmytej analizy skupień są stosowane w zadaniu kategoryzacji (przydziału jednostek do jednej lub wielu kategorii). Metody rozmytej analizy skupień różnią się pod tym względem od metod klasycznej analizy skupień, w których uzyskana klasyfikacja ma charakter grupowania rozłącznego, którego wynikiem jest to, że każdy element należy dokładnie do jednej klasy.

Analiza skupień umożliwia m.in. uzyskanie jednorodnych przedmiotów badania, zredukowanie dużej liczby danych pierwotnych do kilku podstawowych kategorii, które mogą być traktowane jako przedmioty dalszej analizy oraz porównywanie obiektów wielocechowych [Mazerski 2000].

W niniejszej pracy metoda analizy skupień wykorzystana została do analizy całego zakresu widm synchronicznych fluorescencji oliw z oliwek, oliw z oliwek niższych kategorii oraz olejów z nasion. Na jej podstawie można było stwierdzić, czy uzyskane widma pozwalają na rozróżnienie poszczególnych grup olejów roślinnych, ze szczególnym zwróceniem uwagi na różnicowanie oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia od rafinowanych oliw z oliwek, oliw z wytlóków oliwek oraz olejów z nasion, w tym oleju sojowego, słonecznikowego i rzepakowego.

### *Algorytm SPA (Successive Projections Algorithm)*

Algorytm SPA (ang. Successive Projections Algorithm) jest jedną z metod wyboru zmiennych cechujących się niezależnością. Jest to niezmiernie istotny problem w przypadku

analiz wielowymiarowych, gdy spośród dużej liczby zmiennych konieczny jest wybór, kilku lub kilkunastu zamiennych cechujących się niezależnością i zawierających “dużą liczbę informacji” [Kawakami Harrop Galvão i in. 2001]. Szczegółowy opis algorytmu SPA przedstawili m.in. Ugulino Araújo i in. [2001]. Do analizy danych uzyskanych w ramach niniejszej pracy zastosowano modele wielokrotnej regresji liniowej (MLR), które są prostsze do interpretowania niż np. modele regresji głównych składowych (PCR) lub modele cząstkowych najmniejszych kwadratów (PLS), ponieważ interpretuje się wpływ tych zmiennych niezależnych na zmienną zależną, które mają bezpośredni fizyko-chemiczny sens i są uzyskane bezpośrednio w wyniku pomiarów analitycznych. Modele analizowane metodą wielokrotnej regresji liniowej (MLR), w przeciwieństwie do modeli regresji głównych składowych (PCR) oraz cząstkowych najmniejszych kwadratów (PLS), mogą zawierać ograniczoną liczbę zmiennych. Jest to problem w przypadku, gdy chcemy analizować dane pochodzące z widm, gdzie często mamy do czynienia z bardzo dużą liczbą zmiennych. W takim przypadku konieczny jest wybór najistotniejszych zmiennych. Analiza wielokrotnej regresji liniowej powinna być stosowana przy wykorzystaniu liczby zmiennych z zakresu pomiędzy 5 a 23. Przy większej liczbie zmiennych powstaje problem obliczeniowy. Efektywność, prawidłowa budowa i obliczenie modelu wielokrotnej regresji liniowej wymaga właściwego doboru zmiennych. Dlatego też tak niezmiernie istotnym problemem był wybór z całego zakresu długości fal tych, które pozwolą na stworzenie modeli charakteryzujących się najwyższą dokładnością. Jest to duże wyzwanie, zwłaszcza w przypadku, gdy widma składają się z wielu nakładających się na siebie pasm i mają trudne do zauważenia cechy różnicujące [Ugulino Araújo i in. 2001].

Na podstawie analizy widm UV-Vis [Ugulino Araújo i in. 2001] i widm w podczerwieni [Breitkreitz i in. 2003] stwierdzono, iż algorytm SPA w połączeniu z wielokrotną regresją liniową jest metodą przynajmniej nie mniej użyteczną, jak metody regresji głównych składowych (PCR) czy metody cząstkowych najmniejszych kwadratów (PLS), opierające się na całych widmach. Coelho Pontes i in. [2005] zastosowali z powodzeniem algorytm SPA w połączeniu z metodą liniowej analizy dyskryminacyjnej (LDA) do rozróżniania widm UV-Vis olejów roślinnych, takich jak: olej kukurydziany, sojowy, rzepakowy i słonecznikowy. Algorytm SPA ponadto okazał się być lepszym narzędziem służącym do wyboru zmiennych, niż stosowany do tej pory algorytm genetyczny [Kawakami Harrop Galvão i in. 2001, Ugulino Araújo i in. 2001].

Stosując algorytm SPA można dążyć do wyboru optymalnej liczby zmiennych oraz zmiennej początkowej poprzez minimalizowanie uzyskiwanych błędów

średniokwadratowych modelu testowego lub zastosować podejście deterministyczne, w którym ustalamy zmienną początkową oraz liczbę zmiennych, jaką chcemy wybrać. Drugie podejście nie wymaga szeregu dodatkowych obliczeń. Jego zastosowanie jest możliwe zwłaszcza w sytuacji, gdy dysponujemy już pewnymi informacjami na temat analizowanych danych

i jesteśmy w stanie podać zmienną, o której wiemy, że zawiera istotną informację. W przypadku analizy widm może to być długość fali, przy której występuje pasmo charakterystyczne dla określonej grupy związków [Ugulino Araújo i in. 2001].

### *Wielokrotna regresja liniowa*

Regresja wielokrotna wykorzystywana jest w badaniach związków pomiędzy wieloma zmiennymi niezależnymi (objaśniającymi) a zmienną zależną (objaśnianą). Analiza regresji jest szeroko stosowana jako narzędzie badawcze pozwalające określić charakter danego zjawiska, a stworzony model służy do dokonania prognozy (predykcji) wartości zmiennej zależnej dla nowych obiektów lub kolejnych okresów czasowych. W niniejszej pracy wielokrotną regresję liniową wykorzystano w celu prognozowania zawartości dodatku oleju fałszującego do oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia na podstawie danych dotyczących profilu kwasów tłuszczowych uzyskanych metodą chromatografii gazowej oraz intensywności fluorescencji przy wybranych wcześniej długościach fal widm synchronicznych. Na podstawie parametrów charakteryzujących stworzone modele można wnioskować o ich dopasowaniu i zdolnościach predykcyjnych, pozwalając w ten sposób porównywać przydatność danych uzyskanych różnymi metodami do wnioskowania na temat stopnia zafałszowania oliw z oliwek.

Podstawowym sposobem wyznaczania parametrów modelu jest metoda regresyjna. Metoda ta zakłada zazwyczaj najprostszą z możliwych zależności pomiędzy wyjściem modelu  $Y_i$  i jego wejściami  $x_{ij}$ , a mianowicie kombinację liniową [Koronacki i Mielniczuk 2001]:

$$Y_i = b_0 + b_1 X_{i1} + b_2 X_{i2} + \dots + b_m X_{im};$$

gdzie:

$X_{im}$  – zmienne wejściowe,

$Y_i$  – wyjścia modelu,

$b_m$  – wartości współczynników modelu regresyjnego,

która w zapisie macierzowym przyjmuje postać:

$$Y_i = {}^1Xb.$$

Macierz danych regresyjnych  ${}^1X$  różni się od macierzy danych doświadczalnych  $X$  obecnością dodatkowej kolumny po stronie lewej, zawierającej jedynki służące do wyznaczenia wartości wyrazu wolnego  $b_0$ .

W modelu wielokrotnej regresji liniowej uwzględniamy więcej niż jedną zmienną. U podstaw istoty metody regresyjnej leży założenie, że wyjścia modelu muszą być jak najlepiej dopasowane do otrzymanych odpowiedzi z pomiaru obiektu. Miarą tego dopasowania jest suma kwadratów różnic (SKR) pomiędzy odpowiedziami obiektu a wyjściami modelu:

$$SKR = \sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2 = \sum_{i=1}^n e_i^2.$$

Współczynniki modelu,  $b_j$ ,  $j [0 \dots m]$ , wyznaczone są w taki sposób, aby uzyskać minimum SKR (metodą najmniejszych kwadratów).

Relacje pomiędzy odpowiedziami obiektu a wyjściami modelu określa zależność:

$$y = Y_i + e = {}^1Xb + e.$$

Wartości współczynników modelu regresyjnego możemy obliczyć ze wzoru:

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y.$$

Warunkiem wyznaczenia wartości współczynników  $b$  jest możliwość obliczenia macierzy odwrotnej  $(X^T X)^{-1}$ . Jest to możliwe tylko wtedy, gdy:

- ✓ macierz  $X$  zawiera co najmniej tyle wierszy, co kolumn
- ✓ żadna kolumna macierzy  $X$  nie jest kombinacją liniową pozostałych kolumn.



Zdolność prognostyczną modelu możemy ocenić obliczając średni błąd kwadratowy estymacji ze wzoru:

$$RMSE = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2}{n};$$

gdzie:

RMSE- średni błąd kwadratowy (błąd standardowy) estymacji,

n- liczebność próby,

$Y_i$  – wyjścia modelu (wartości prognozowane),

$y_i$  – dane wejściowe do modelu (wartości rzeczywiste).

W celu dokładnego sprawdzenia zdolności prognostycznej modelu można ponadto przeprowadzić tzw. test sprawności (ang. model validation). Polega on na tym, że dopiero po uzyskaniu modelu, wykonuje się często, kilka dodatkowych pomiarów wyjść obiektu i wyniki tych pomiarów porównuje się z wartościami przewidzianymi na podstawie modelu. Jeśli różnice nie odbiegają zbyt od błędów pomiarowych uznaje się, że model jest prawomocny.

Jeśli wykonanie pomiarów nie jest zbyt kosztowne lub pracochłonne to można wykonać więcej pomiarów niż to wynika z planu i podzielić wyniki na dwie grupy:

- 1) dane uczące, za pomocą których będzie identyfikowany model,
- 2) dane testowe, na których będziemy testowali zdolności prognostyczne modelu.

W celu uniknięcia wykonywania dodatkowych pomiarów można zastosować koncepcję tzw. krzyżowego testu sprawności (ang. Model Cross-Validation). W tym przypadku traktujemy cały zbiór danych zarówno jako zbiór uczący jak i testowy, ale nie jednocześnie. Dysponujemy zbiorem n odpowiedzi obiektu i odpowiadającym mu zestawem wartości zmiennych objaśniających. Wyłączmy z tego zestawu ustaloną liczbę danych, np. w szczególnym przypadku jeden element i traktujemy go jako „zbiór testowy”. Jest to tzw. walidacja krzyżowa z wyłączeniem z modelu jednego elementu „leave-one-out”. Dla pozostałych n-1 elementów wykonujemy identyfikację modelu. Za pomocą tego tymczasowego modelu obliczamy wartość wyjścia dla elementu testowego (wyłączonego) i porównujemy z odpowiedzią obiektu. Wyłączony element zwracamy do zbioru danych i postępowanie powtarzamy kolejno dla wszystkich n elementów zestawu. W efekcie

otrzymujemy  $n$  różnic pomiędzy prognozami modeli i odpowiedziami obiektu. Na ich podstawie liczymy średni błąd kwadratowy walidacji krzyżowej (RMSECV) ze wzoru:

$$RMSECV = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - Y'_i)^2}{n};$$

gdzie:

RMSECV- średni błąd kwadratowy (błąd standardowy) walidacji krzyżowej,

$n$ - liczebność próby,

$y_i$  –dane wejściowe do modelu,

$Y'_i$  - przewidywana wartość wyjścia dla  $i$ -tego elementu obliczona z modelu zbudowanego z wyłączeniem tego elementu [Mazerski 2000].

W niniejszej pracy budowane modele wielokrotnej regresji liniowej różniły się rodzajem i liczbą zmiennych niezależnych, ale także tym ilu próbek oliw z oliwek i ilu dodatków fałszujących dotyczyły dane w nich uwzględniane. W celu uzyskania jak największej uniwersalności modeli, włączano do nich dane dotyczące kolejnych oliw oraz próbek zafałszowanych kolejnymi olejami fałszującymi.

Przyjęto następujące nazewnictwo odnośnie do stosowanych w pracy modeli wielokrotnej regresji liniowej:

- model indywidualny - Id - model uwzględniający dane dotyczące mieszanek jednej oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z jednym rodzajem dodatku fałszującego,
- model globalny pierwszego rzędu - G(I) – model uwzględniający dane dotyczące mieszanek więcej niż jednej oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, ale z jednym rodzajem dodatku fałszującego,
- model globalny drugiego rzędu - G(II) - model uwzględniający dane dotyczące mieszanek więcej niż jednej oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z olejami z nasion: sojowym, słonecznikowym i rzepakowym
- model globalny trzeciego rzędu - G(III) - model uwzględniający dane dotyczące mieszanek więcej niż jednej oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z wszystkimi wykorzystanymi w badaniach olejami fałszującymi

Zbudowane w pracy modele i ich oznaczenia przedstawione są tab. 7/1.

**Tabela 7/1. Modele wielokrotnej regresji liniowej analizowane w pracy**

Rodzaj modelu	Rodzaj danych			
	Skład kwasów tłuszczowych			IF: Intensywność fluorescencji
	KT: Model A	GKT: Model B	KT+GKT: Model C	
Model indywidualny Id	Id A	Id B	Id C	Id IF
Model globalny pierwszego rzędu G(I)	G(I)A	G(I)B	G(I)B	G(I)IF
Model globalny drugiego rzędu G(II)	G(II)A	G(II)B	G(II)B	G(II)IF
Model globalny trzeciego rzędu G(III)	X			G(III)IF

*Objaśnienia:*

*Model A – model globalny zbudowany na podstawie zawartości sześciu kwasów tłuszczowych,*

*Model B – model zbudowany na podstawie zawartości sześciu wybranych sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi,*

*Model C - model zbudowany na podstawie zawartości dziesięciu wybranych sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi,*

*KT – metoda chromatograficznego oznaczania profilu kwasów tłuszczowych,*

*GKT – metoda chromatograficznego oznaczania profilu kwasów tłuszczowych oraz obliczania na jego podstawie sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi,*

*IF – metoda synchronicznych pomiarów intensywności fluorescencji .*

#### *Granica wykrywalności olejów fałszujących w oliwach z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia*

Oznaczenie granicy wykrywalności pozwala stwierdzić jakie jest najniższe wykrywalne stężenie analitu, w tym przypadku najniższy wykrywalny dodatek oleju fałszującego do oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia. Granica wykrywalności jest parametrem uwzględniającym zarówno błąd metody, jak i jej czułość. Za czułość metody przyjmuje się nachylenie krzywej kalibracyjnej. Wyznaczenie granic wykrywalności na podstawie danych uzyskanych różnymi metodami pozwala na ich ocenę, porównanie oraz stwierdzenie, która z nich pozwala na wykrycie dodatku na najniższym poziomie.

Granice wykrywalności i oznaczalności są w rekomendacjach IUPAC i ISO z 1995 roku uważane za wielkości fundamentalne dla charakterystyki procesu analitycznego [Szczepaniak 2004]. Granica wykrywalności (LOD ang. Limit of Detection) to najmniejsza ilość lub najmniejsze stężenie substancji możliwe do wykrycia za pomocą danej procedury analitycznej z określonym prawdopodobieństwem. Pojęcie to związane jest ze ściśle określoną procedurą analityczną, ponieważ jej wartość zależy nie tylko od obecności oznaczanego składnika ale również od zawartości innych składników występujących

w analizowanej próbce. Jest to najmniejsze stężenie analitu, przy którym istnieje pewność jego obecności w próbce.

Sposób wyznaczania granicy wykrywalności zależy od następujących czynników:

- ✓ natury metody analitycznej (metoda manualna bądź też polegająca na zastosowaniu przyrządu pomiarowego),
- ✓ charakterystyki metody instrumentalnej,
- ✓ możliwości sporządzenia tzw. próbek kontrolnych.

Istnieje kilka metod obliczania granicy wykrywalności, m.in.: oszacowanie wzrokowe, obliczenie na podstawie sygnał/szum, obliczenie na podstawie wyników oznaczeń dla próbek ślepych, obliczenie metodą graficzną, obliczenie na podstawie odchylenia standardowego sygnałów i kąta nachylenia krzywej kalibracyjnej oraz obliczenie na podstawie wartości granicy oznaczalności [Konieczka i Namieśnik 2007].

Wartość granicy wykrywalności, na podstawie odchylenia standardowego sygnałów i kąta nachylenia krzywej kalibracyjnej, wyznacza się z zależności:

$$LOD = \frac{3 * s}{b};$$

gdzie:

b- współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej

s- odchylenie standardowe.

Odchylenie standardowe można wyznaczyć na trzy sposoby:

- ✓ odchylenie standardowe wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych  $s$ ,
  - ✓ reszkowe odchylenie standardowe krzywej kalibracyjnej  $s_{xy}$ ,
- lub
- ✓ odchylenie standardowe wyrazu wolnego uzyskanej krzywej kalibracyjnej  $s_a$ .

[Szczepaniak 2004, Konieczka i Namieśnik 2007].

## 8. Wyniki badań i dyskusja

### 8.1. Właściwości fizykochemiczne próbek oliw z oliwek i olejów roślinnych

W przypadku próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia (OE1-OE8) użytych do przygotowania mieszanek oraz olejów z nasion, w tym oleju sojowego, słonecznikowego i rzepakowego, sprawdzono zgodność liczby kwasowej i nadtlenkowej z wymaganiami Rozporządzenia Komisji (EWG) Nr 2568/91. W tab. 8/1 przedstawione są uzyskane wartości liczb nadtlenkowych oraz kwasowości. Wykaz skrótów określających poszczególne próbki zawiera tab. 6/1.

**Tab. 8/1: Zbiorcze zestawienie średnich zawartości wolnych kwasów tłuszczowych i liczb nadtlenkowych**

Rodzaj oleju *	Liczba nadtlenkowa (LN)			Wolne kwasy tłuszczowe (WKT)		
	Wartość oznaczona	Odchylenie standardowe	Wartość normowana	Wartość oznaczona	Odchylenie standardowe	Wartość normowana
	w mEq O <sub>2</sub> / kg			%		
Oliwa z oliwek OE1	10,40	0,35	≤ 20	0,77	0,10	≤ 0,8
Oliwa z oliwek OE2	9,91	0,14		0,69	0,03	
Oliwa z oliwek OE3	14,26	0,09		0,67	0,04	
Oliwa z oliwek OE4	12,10	0,17		0,70	0,06	
Oliwa z oliwek OE5	17,50	0,59		0,77	0,04	
Oliwa z oliwek OE6	11,89	0,23		0,62	0,05	
Oliwa z oliwek OE7	12,67	0,35		0,71	0,02	
Oliwa z oliwek OE8	9,58	0,12		0,69	0,04	
Olej sojowy SO	4,45	0,34		0,44	0,09	
Olej słonecznikowy SŁ	4,90	0,46	≤ 10	0,80	0,13	≤ 4
Olej rzepakowy RZ	2,01	0,23		0,70	0,11	

.Objaśnienia:

\* - oznaczenia jak w tab. 6/1.

Wykorzystane w pracy próbki oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia i oleje z nasion spełniały wymagania w zakresie zawartości nadtlenków i wolnych kwasów tłuszczowych określone w przepisach unijnych. W przypadku olejów z nasion konieczne

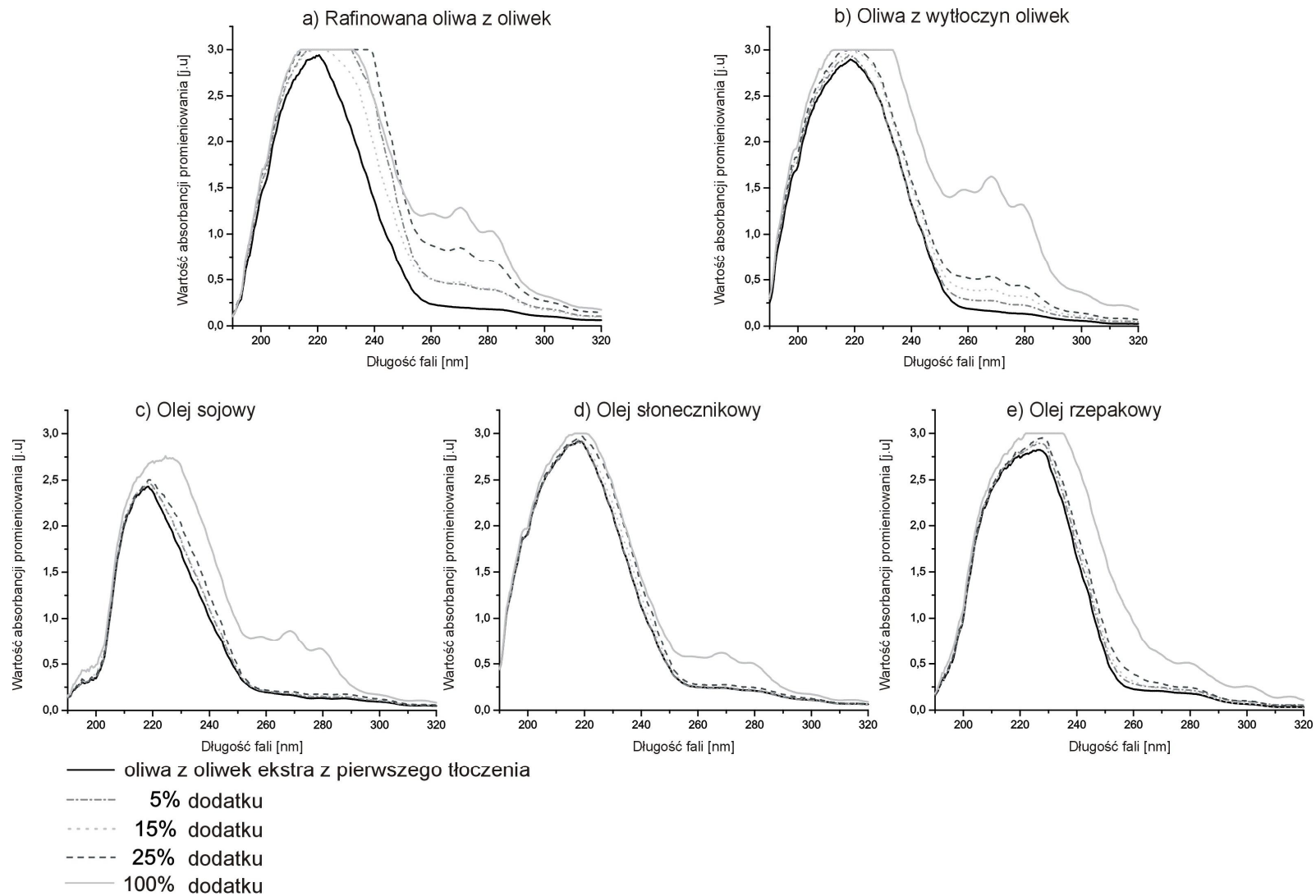
było odniesienie się wyników do normy zakładowej ZN-92/PTO-01 ponieważ nie istnieje Polska Norma dla olejów tłoczonych na zimno.

## **8.2. Wykrywanie zafałszowań oliwy z oliwek przy wykorzystaniu widm spektrofotometrycznych w UV**

### **8.2.1. Widma spektrofotometryczne w UV badanych próbek olejów roślinnych**

Próbki oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, rafinowanych oliw z oliwek, oliw z wycieków oliwek oraz olejów roślinnych w tym oleju sojowego, słonecznikowego i rzepakowego oraz sporządzone przy ich wykorzystaniu mieszanki eksperymentalne analizowano metodą spektrofotometrycznych pomiarów absorpcji w UV. Oznaczanie absorbancji w nadfiolecie jest jedną z podstawowych metod klasyfikacji i oceny jakości oliw z oliwek. W Rozporządzeniu Komisji (EWG) Nr 2568/91 zamieszczone są wymagania, jakie muszą spełniać poszczególne kategorie oliwy z oliwek odnośnie do wartości absorbancji przy długościach fal 232 ( $K_{232}$ ) i 270 ( $K_{270}$ ) nm oraz parametru  $\Delta K$ . W przypadku rafinowanych oliw z oliwek oraz oliw z wycieków oliwek dozwolone przy tych długościach fal wartości absorbancji, jak i parametr  $\Delta K$  mogą przyjmować znacznie wyższe wartości niż dla oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia. Zwiększona absorpcja promieniowania UV przy długościach fal 232 i 270 nm spowodowana jest wyższą zawartością odpowiednio, sprzężonych dienów i trienów [Amelio 2003]. W przypadku oliw niższej kategorii wzrost zawartości skoniugowanych związków zawiązany jest z procesem rafinacji, głównie etapem bielenia [Firestone i Reina 1996]. Zaobserwowano wysoką korelację między właściwościami przeciwutleniającymi a wartościami  $K_{232}$  i  $K_{270}$  [Quiles i in. 2002]. Z przeprowadzonych przez różnych autorów badań wynika, iż różnice w absorpcji promieniowania UV są widoczne nie tylko między różnymi kategoriami oliwy ale również między oliwami z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia a olejami z nasion [Kapoulas i Anrikopoulous 1987, Coelho Pontes i in. 2005]. Podwyższenie absorpcji promieniowania UV dotyczy nie tylko tych wybranych, uwzględnionych w Rozporządzeniu Komisji (EWG) Nr 2568/91 długościach fal, ale znacznie szerszego zakresu.

Na rys. 8/1 przedstawione są widma absorpcji promieniowania UV w zakresie 190-320 nm przykładowych próbek oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, oliwy rafinowanej oliwy z oliwek, oliwy z wycieków oliwek, wybranych olejów z nasion oraz mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z dodatkami 5, 15 i 20 % olejów fałszujących. Przedstawiono widma uzyskane dla trzech wybranych, spośród siedmiu stosowanych stężeń olejów fałszujących w mieszankach, dla zachowania czytelności rysunku.



**Rys. 8/1. Widma absorpcji promieniowania UV przez próbki oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafalszowanych rafinowaną oliwą z oliwek (a), oliwą z wytłoczn oliwek (b), olejem sojowym (c), słonecznikowym (d) i rzepakowym (e)**

Analizując rys. 8/1 można wnioskować, iż uzyskane wartości absorbancji dla poszczególnych rodzajów olejów a nawet poszczególnych mieszanek olejów wykazują znaczne różnice. Widma różnią się znacznie między sobą, praktycznie w całym zakresie pomiarowym, ze szczególnym naciskiem na rejon 250-320 nm. Jak już wspomniano, podwyższona absorbancja przy długościach fal 232 i 270 nm związana jest ze zwiększoną zawartością skoniugowanych dienów i trienów [Amelio 2003].

Galanos i in. [1968] badając absorpcje promieniowania UV olejów roślinnych, stwierdzili, iż w zakresie 310-320 nm obserwuje się maksima absorpcji sprzężonych tetraenów. Kapoulas i Anrikopoulous [1987] wykorzystali długość fali z tego zakresu (315 nm) w celu zróżnicowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, rafinowanej oliwą z oliwek, oliwy z wytlóków oliwek i olejów z nasion. Metodą tą wykryto dodatek rafinowanej oliwy do oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia na poziomie 5%.

Na podstawie analizy rys. 8/1 obserwuje się zmiany intensywności pasm w zależności od rodzaju i ilości dodanego oleju fałszującego. Najwyższe intensywności pasm absorpcji stwierdzono rozpatrując oliwy z oliwek niższych kategorii, co świadczy o najwyższej zawartości w tych olejach sprzężonych dienów i trienów. Widma olejów z nasion wykazują podobną intensywność, nieco niższą w przypadku oleju sojowego, różnią się natomiast kształtem.

### **8.2.2. Analiza pomiarów widm spektrofotometrycznych w UV badanych olejów roślinnych w świetle przepisów unijnych**

Rozporządzenie Komisji (EWG) Nr 2568/91 w sprawie właściwości oliwy z oliwek i oliwy z wytlóczyn z oliwek oraz w sprawie odpowiednich metod analizy określa maksymalny dozwolony poziom absorbancji oliwy ekstra z pierwszego tłoczenia przy wybranych długościach fal. Wynosi on 2,50 przy długości fali również 232 nm, natomiast 0,22 przy długości fali wynoszącej 270 nm. Parametr  $\Delta K$  dla najwyższej kategorii oliwy nie powinien natomiast przekraczać wartości 0,01. W załącznikach 8.2.2/1-3 przedstawione są wartości absorpcji promieniowania UV przy długościach fal 232 i 270 nm uzyskane dla próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia oraz ich mieszanek z oliwami niższych kategorii (rafinowaną oliwą z oliwek i oliwą z wytlóków oliwek) oraz wybranymi olejami z nasion (sojowym, słonecznikowym i rzepakowym). Powtarzalność stosowanej metody zweryfikowano na podstawie wartości absorbancji uzyskanych dla próbek oliw z oliwek



ekstra z pierwszego tłoczenia. Uzyskane wartości absorbancji spełniały wymagania odnośnie powtarzalności (zamieszczone w załączniku 7.2.3/1) [PN-EN ISO 3656:2002].

W tab. 8/2 zestawiono wartości parametrów  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  i  $\Delta K$  uzyskane dla wszystkich próbek oliw ekstra z pierwszego tłoczenia (OE1-OE8) użytych do przygotowania mieszanek. Wszystkie wykorzystane w badaniach próbki oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia spełniały wymagania w zakresie parametrów absorpcji promieniowania UV określonych w Rozporządzeniu (EWG) Nr 2568/91.

**Tab. 8.2. Wartości parametrów  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  i  $\Delta K$  próbek oliw z oliwek (OE1-OE8) wykorzystanych do sporządzenia mieszanek**

Oliwa z oliwek	Parametr					
	$K_{232}$	Wg. Rozporządzenia (EWG)2568/91	$K_{270}$	Wg. Rozporządzenia (EWG)2568/91	$\Delta K$	Wg. Rozporządzenia (EWG)2568/91
OE1	2,278	≤ 2,5	0,162	≤ 0,22	0,001	≤ 0,01
OE2	2,453		0,185		0,008	
OE3	1,875		0,196		0,007	
OE4	2,162		0,158		0,003	
OE5	2,103		0,147		0,005	
OE6	2,094		0,161		0,002	
OE7	2,451		0,149		0,002	
OE8	2,250		0,162		0,007	

Wzrost w eksperymentalnych mieszkankach stężenia oliw niższych kategorii oraz olejów: sojowego, słonecznikowego i rzepakowego, powodował stopniowy wzrost absorpcji promieniowania w UV (załączniki 8.2.2/1-3). W tab. 8/3 przedstawione są najniższe wartości procentowego dodatku oleju fałszującego, przy których przekroczone zostały normy absorpcji promieniowania UV przy długościach fal 232 oraz 270 nm zamieszczone w Rozporządzeniu (EWG) 2568/91 dotyczące kategorii oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia.

W przypadku większości próbek, dozwolona przez przepisy wartość absorbancji promieniowania przy długości fali 232 nm, niezależnie od rodzaju zafalszowania, nie została przekroczona nawet przy 25% -ym dodatku oleju fałszującego, co wskazuje na ograniczoną przydatność parametru  $K_{232}$  do oceny zafalszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia. Nawet dwie próbki rafinowanej oliwy z oliwek wykorzystane do sporządzenia modelowych mieszanek spełniły wymagania stawiane oliwom z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia. W przypadku trzech serii mieszanek, jednej z rafinowaną oliwą z oliwek (OE7-OR3), jednej z oliwą z wyłoków oliwek (OE2-OW2) oraz jednej z olejem sojowym

(OE8-RZ) wartość dozwolona przez przepisy unijne przekroczone została już przy dodatku do oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia 3% oleju obcego.

**Tab. 8/3. Najniższe wartości procentowe dodatku fałszującego, przy których przekroczone zostały maksymalne, dozwolone przez Rozporządzenie (EWG) 2568/91, dla oliwy z oliwek ekstra pierwszego tłoczenia wartości absorbancji przy długościach fal 232 oraz 270 nm**

Rodzaj zafalszowania	Seria mieszanek	Parametr		
		K <sub>232</sub>	K <sub>270</sub>	ΔK
		Najniższy procent dodatku, przy którym przekroczone została wartość normowana		
Oliwa rafinowana	1: OE5-OR1	N	>25	20
	2: OE6-OR2	>25	20	20
	3: OE7-OR3	3	3	20
	4: OE3-OR4	N	5	20
Oliwa z wycieków oliwek	1: OE1-OW1	>25	N	15
	2: OE2-OW2	3	3	8
	3: OE3-OW3	>25	5	5
	4: OE4-OW4	>25	3	5
Olej sojowy	1: OE8-SO	>25	15	>25
	2: OE3-SO	>25	>25	>25
Olej słonecznikowy	1: OE8-SŁ	>25	20	>25
	2: OE3-SŁ	>25	3	>25
Olej rzepakowy	1: OE8-RZ	3	3	N
	2: OE3-RZ	>25	8	N

#### Objaśnienia

„N” – olej fałszujący spełnia wymagania Rozporządzenia (EWG) Nr 2568/91.

Wartości absorbancji przy długości fali 270 nm dozwolone przez przepisy unijne zostały w przypadku większości serii mieszanek przekroczone przy niższych poziomach dodatków olejów fałszujących do oliwy ekstra z pierwszego tłoczenia, niż w przypadku wartości absorbancji przy długości fali 232 nm. Jednak w dalszym ciągu, w przypadku niektórych serii mieszanek, nawet dodatek 25% oleju fałszującego nie powodował przekroczenia wartości dozwolonych przez przepisy unijne. Jedna próbka oliwy z wycieków oliwek spełniła wymagania stawiane oliwie z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, w przypadku innych oliw przekroczenie wartości normowanej następowało natomiast przy dodatku 3-5% oliwy z wycieków oliwek. Podobnie w przypadku serii mieszanek z olejem sojowym wartości absorbancji uzyskane w przypadku oliwy OE8 przekraczały wartość normowaną przy dodatku 15% natomiast przy rozpatrywaniu oliwy OE3 wartość ta spełniała

wymagania nawet przy 25%-ym dodatku oleju sojowego do oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia.

Również w przypadku serii mieszanek oliw z oliwek ekstra pierwszego tłoczenia z rafinowanymi oliwami z oliwek, wartości absorpcji jednej z serii mieszanek nie przekraczały wartości normowanej nawet przy 25% dodatku oleju fałszującego. Wartości absorpcji trzech pozostałych serii mieszanek, przekraczały wartości maksymalne ustalone przez przepisy unijne przy dodatku oleju fałszującego na poziomie 3-20% w zależności od próbki oliwy, wykorzystanej do przygotowania zafałszowanych mieszanek.

W zależności od próbki oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia przekroczenie wartości normowanej parametru  $K_{270}$  obserwowano przy dodatku oleju słonecznikowego na poziomie 3-20% a rzepakowego 3-8% (tab. 8/3). W przypadku większości dodatków fałszujących, przynajmniej dla jednej z serii mieszanek z danym olejem fałszującym, wartość normowana dla oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia nie została przekroczona nawet przy jego 25%-ym dodatku. Tylko w przypadku dwóch olejów fałszujących sojowego i słonecznikowego, dla wszystkich serii mieszanek wartości normowane absorpcji przy długości fali wynoszącej 270 nm zostały przekroczone przy dodatku niższym lub równym 25%.

Wartość parametru  $\Delta K$  dozwolona przez przepisy unijne dla oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, w przypadku wszystkich serii mieszanek oliw najwyższej kategorii z rafinowanymi oliwami z oliwek została przekroczona przy 20%-ym ich dodatku. W przypadku zafałszowania oliwą z wycisków oliwek, w granicach 5-15%, w zależności od oliwy, powodował przekroczenie dozwolonej wartości. Dodatek olejów roślinnych nie przyczyniał się do przekroczenia dozwolonej przepisami wartości parametru  $\Delta K$ . Wartość ta została przekroczona dopiero w przypadku „czystych” próbek oleju sojowego i słonecznikowego, natomiast olej rzepakowy spełniał wymagania stawiane oliwie z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, odnośnie do parametru  $\Delta K$ .

Można wnioskować, iż spektrofotometryczny pomiar absorpcji promieniowania UV nie zawsze pozwala na wykrycie zafałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, nawet przy wysokim dodatku oliw niższych kategorii, bądź też olejów z nasion takich jak: olej sojowy, słonecznikowy oraz rzepakowy. Ponadto, analiza wartości absorpcji uzyskanych przy długościach fal równych 232 jak i 270 nm, wskazuje na brak uniwersalności tej metody. Oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia cechują się zróżnicowaną absorpcją promieniowania UV (tab. 8/2), co uzależnione jest od ich pochodzenia geograficznego czy też odmiany oliwek, z której zostały pozyskane. Powoduje to zauważalne w niniejszej pracy

bardzo duże zróżnicowanie najniższego poziomu wykrywalności dodatku oleju fałszującego do oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, przy którym przekroczone jest wartości dozwolona przez przepisy unijne. W skrajnych przypadkach powoduje to sytuację, w której oliwa o niskich wskaźnikach absorpcji promieniowania UV, mimo poddania procesowi rafinacji lub znacznego dodatku oliwy rafinowanej spełni wymagania stawiane nawet najwyższej kategorii oliwy z oliwek, jaką jest oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia.

Uzyskane dane doświadczalne analizowano również obliczając współczynniki korelacji i determinacji pomiędzy procentową zawartością dodatku oleju fałszującego, a zmierzoną wartością absorbancji. Wyższe współczynniki korelacji uzyskano w przypadku pomiarów przy długości fali równej 270 nm. Współczynniki korelacji pomiędzy ilością dodanego oleju fałszującego do oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia a zmierzoną absorbancją przy długości fali również 270 nm, dla większości serii mieszanek przyjmują wartości nie niższe niż 0,98 (załączniki 8.2.2/1-3). Wyjątek stanowi eksperymentalna mieszanka oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z rafinowaną oliwą z oliwek OR4, dla której oznaczony współczynnik korelacji wyniósł 0,94.

### **8.2.3. Obliczenie granicy wykrywalności zafałszowania oliwy z oliwek na podstawie parametrów absorpcji promieniowania UV**

Na podstawie wartości absorbancji promieniowania UV przy długościach fal 232 i 270 nm serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z oliwami niższych kategorii i olejami z nasion, zamieszczonych w załącznikach 8.2.3/1-3, obliczono granice wykrywalności poszczególnych rodzajów olejów fałszujących w ekstra oliwie z oliwek z pierwszego tłoczenia. Następnie obliczono średnie wartości granic wykrywalności uwzględniając jeden rodzaj oleju użytego do fałszowania. Uzyskane wartości zamieszczone są w tab. 8/3. W przypadku mieszanek zafałszowanych oliwą rafinowaną i z wycieków oliwek oraz olejem rzepakowym, niższe granice wykrywalności uzyskano rozpatrując absorbancję przy długości fali 270 nm niż przy 232 nm i wynosiły one odpowiednio 9,7; 1,8; i 6,4%. Przy rozpatrywaniu serii mieszanek zafałszowanych olejem sojowym i słonecznikowym niższe granice wykrywalności uzyskano natomiast przy długości fali 232 nm i wynosiły one odpowiednio 5,0 i 11,3%. Najwyższe granice wykrywalności uzyskano przy rozpatrywaniu serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z rafinowanymi oliwami. Przyczyną tego były wysokie wartości absorpcji promieniowania UV przekraczające wartość 3,0 - maksymalną wartość mierzoną przez przyrząd pomiarowy,

już przy niewielkim dodatku oleju fałszującego. Ponadto przy absorbancjach przekraczających wartość 1,0 pomiary tracą swoją liniowość względem stężenia analitu wynikającą z prawa Lamberta-Beera. Uzyskanie niskich wartości granic wykrywalności jest utrudnione ze względu na zwiększenie błędów pomiarowych.

Granice wykrywalności obliczone na podstawie wartości parametru  $K_{270}$ , z wyjątkiem tych otrzymanych dla mieszanek z olejem słonecznikowym, przyjęły wartości poniżej 10%. Najniższe granice wykrywalności przy rozpatrywaniu parametru  $K_{270}$  stwierdzono dla serii mieszanek z oliwami z wyłoków oliwek i wahały się one w granicach 1,1-3,6% w zależności od próbek oliwy, ze średnią wartością wynoszącą 1,8%. Najwyższą granicę wykrywalności wynoszącą średnio 9,7 % uzyskano w przypadku serii mieszanek z oliwami rafinowanymi. W zależności od rozpatrywanej oliwy wahała się ona w granicach od 6,0 do 14,0%. W przypadku olejów z nasion najniższą granicę wykrywalności, przy długości fali 270 nm, uzyskano w przypadku zafałszowaniu oliwy olejem rzepakowym i wyniosła ona 6,4%.

**Tab. 8/3. Obliczone granice wykrywalności poszczególnych olejów w ekstra oliwie z oliwek z pierwszego tłoczenia na podstawie parametrów absorpcji promieniowania UV**

Rodzaj zafałszowania	Mieszanka	Granica wykrywalności [%]	
		$K_{232}$	$K_{270}$
Oliwa rafinowana	1: OE5-OR1	>100	6,0
	2: OE6-OR2	40,0	8,4
	3: OE7-OR3	>100	10,5
	4: OE3-OR4	90,9	14,0
	<b>Średnia</b>	<b>&gt;82,7</b>	<b>9,7</b>
Oliwa z wyłoków oliwek	1: OE1-OW1	10,8	1,2
	2: OE2-OW2	33,3	3,6
	3: OE3-OW3	5,1	1,1
	4: OE4-OW4	16,0	1,4
	<b>Średnia</b>	<b>16,3</b>	<b>1,8</b>
Olej sojowy	1: OE8-SO	4,6	7,2
	2: OE3-SO	5,4	6,5
	<b>Średnia</b>	<b>5,0</b>	<b>6,9</b>
Olej słonecznikowy	1: OE8-SŁ	8,0	10,0
	2: OE3-SŁ	14,6	22,5
	<b>Średnia</b>	<b>11,3</b>	<b>16,2</b>
Olej rzepakowy	1: OE8-RZ	34,9	8,0
	2: OE3-RZ	16,9	4,7
	<b>Średnia</b>	<b>25,9</b>	<b>6,4</b>

W przypadku serii mieszanek z olejem słonecznikowym granica wykrywalności wynosiła aż 16,2% i była najwyższą spośród wartości uzyskanych dla poszczególnych olejów. Granica wykrywalności oleju sojowego w oliwach z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia obliczona na podstawie danych uzyskanych przy długości fali 270 nm była niska ze średnią

równą 6,9%. Granica wykrywalności oleju sojowego, obliczona na podstawie wartości parametru  $K_{232}$  była niska i wyniosła średnio 5%. Zasluguje to na uwagę, bowiem granice wykrywalności innych olejów przy wykorzystaniu wartości absorpcji promieniowania UV przy długości fali 232 nm były stosunkowo wysokie. Pomimo tego wartości absorbancji promieniowania zamieszczone w przepisach unijnych nie zostały przekroczone dla żadnej ze sporządzonych mieszanek, a nastąpiło to dopiero w przypadku samego oleju sojowego.

Podsumowując można stwierdzić, iż pomiar absorpcji promieniowania UV przy długości fali 270 nm jest bardziej miarodajny, niż pomiar przy długości fali 232 nm. Maksymalne dozwolone przez przepisy unijne wartości absorbancji przy długości fali równej 270 nm przekroczone zostały, w przypadku większości analizowanych mieszanek, z wyjątkiem oleju słonecznikowego, przy niższym dodatku oleju fałszującego do oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, a ponadto uzyskano niższe granice wykrywalności zafaszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia.

### **8.3. Wykrywanie zafałszowań oliwy z oliwek na podstawie oznaczania składu kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej**

#### **8.3.1. Skład kwasów tłuszczowych próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia i olejów roślinnych**

Każdy z olejów roślinnych ma charakterystyczny profil kwasów tłuszczowych, a badanie ich składu jakościowo-ilościowego przy zastosowaniu chromatografii gazowej można stosować do określania autentyczności. W Rozporządzeniu Komisji (EWG) Nr 2568/91 określono wymagania odnośnie do zawartości trzynastu kwasów tłuszczowych występujących w oliwie. Badanie składu kwasów tłuszczowych pozwala na rozróżnienie próbek oliw z oliwek od próbek zafałszowanych olejami z nasion. Analiza składu kwasów tłuszczowych nie dostarcza nam natomiast informacji, czy oliwa z oliwek była rafinowana. Możliwe jest to natomiast w przypadku analizy izomerów trans kwasów tłuszczowych [Aparicio i Aparicio-Ruiz 2000, Matuszewska i Obiedziński 2001]. Obecność izomerów trans kwasów tłuszczowych osiemnasto-węglowych, jedno-, dwu- lub trójnienasyconych wskazuje na przeprowadzenie procesu rafinacji oliwy [Jerzewska i Ptasznik 2006].

Oliwa z oliwek składa się głównie z kwasów jednonienasyconych. Głównym kwasem tłuszczowym oliwy z oliwek jest kwas oleinowy, zawarty w ilości 56-83% (tab. 8/4). Oliwa z oliwek zawiera ponadto w swym składzie 3,5 – 20,0 % kwasu linolowego oraz poniżej 1 % kwasu linolenowego. Pożądane jest, aby oliwa zawierała mało kwasu linolowego, gdyż posiada wtedy lepszą stabilność oksydacyjną. Podwyższona zawartość tego kwasu

w oliwie może świadczyć o zafałszowaniu, np. olejem słonecznikowym. Wiadomo bowiem, że głównym kwasem tłuszczowym oleju słonecznikowego jest właśnie kwas linolowy [IUPAC 2001]. Wysoką zawartością kwasu linolowego charakteryzuje się również olej sojowy. Poza kwasami nienasyconymi oliwa zawiera kwasy nasycone, spośród których najwięcej jest, kwasu palmitynowego 7,5 % - 20,0 %, następnie stearynowego 0,5 – 5,0 %. Przekroczenie wartości normowanych kwasu palmitynowego może świadczyć o zanieczyszczeniu oliwy olejem palmowym, natomiast kwasu stearynowego, o fałszowaniu tłuszczami zwierzęcymi. Jeśli zostanie przekroczony poziom kwasu mirystynowego, może to świadczyć o zafałszowaniu oliwy olejem kokosowym; linolenowego - olejem lnianym; arachidowego, behenowego i lignocerynowego - olejem z orzechów arachidowych. Obecność zaś kwasu eikozenowego w oliwie może świadczyć o zafałszowaniu olejem rzepakowym [Kamm i in. 2001].

W tab. 8/4 zestawione są profile kwasów tłuszczowych badanych oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, olejów z nasion oraz zawartości poszczególnych kwasów tłuszczowych olejów roślinnych przedstawione przez IUPAC. Oznaczono wszystkie kwasy tłuszczowe, których zawartość określona jest w Rozporządzeniu (EWG) Nr 2568/91. Skład kwasów tłuszczowych badanych oliw i olejów przedstawiony został w formie graficznej na rys.8/2. Skład kwasów tłuszczowych takich olejów roślinnych, jak: olej sojowy, słonecznikowy i rzepakowy różni się znacznie od składu kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek (rys. 8/2). Głównym kwasem tłuszczowym, zarówno oliwy z oliwek, jak i oleju rzepakowego jest kwas oleinowy. Kwas linolowy występuje w przeważającej ilości w oleju sojowym i słonecznikowym. Kwas linolenowy zawarty w oliwie w ilości poniżej 1% występuje w oleju rzepakowym w ilości 5-11%, w sojowym w ilości 5,5-9,5%; nie występuje natomiast w oleju słonecznikowym. Zafałszowanie oliwy z oliwek olejem sojowym lub rzepakowym spowoduje wzrost zawartości kwasu linolenowego (obecnego w oliwie z oliwek w ilości poniżej 1%) [IUPAC 2001]. Z tego względu wykrycie zafałszowania tymi olejami powinno być łatwe. Profil kwasów tłuszczowych oleju słonecznikowego nie ułatwia natomiast wykrycia tego oleju w oliwie z oliwek.

**Tab. 8/4. Skład kwasów tłuszczowych badanych olejów roślinnych, wymagania dotyczące zawartości kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek oraz skład kwasów tłuszczowych oleju sojowego, słonecznikowego i rzepakowego podany przez IUPAC**

Kwasy tłuszczowe [wartość % **]		Oliwa z oliwek			Olej sojowy		Olej słonecznikowy		Olej rzepakowy	
		OE8*	OE3*	Wg. Rozporządzenia (EWG) 2568/91	SO*	Wg. IUPAC	SŁ*	Wg. IUPAC	RZ*	Wg. IUPAC
K. mirystynowy	C14:0	0,0	0,0	0,0 - 0,1	0,0	<0,2	0,0	B	0,0	<0,2
K. palmitynowy	C16:0	12,0	11,0	7,5 - 20,0	9,6	8,0-13,3	5,5	5,9	4,8	3,3-6,0
K. oleopalmitynowy	C16:1 n-7	0,9	0,8	0,3 - 3,5	0,0	<0,2	0,0	B	0,1	0,1-0,6
K. heptadekanowy	C17:0	0,0	0,0	< 0,5	0,0	B	0,0	B	0,0	<0,3
K. heptadekenowy	C17:1	0,0	0,0	< 0,6	0,0	B	0,0	B	0,0	<0,3
K. stearynowy	C18:0	2,9	3,4	0,5 - 5,0	3,7	2,4-5,4	3,8	4,5	1,6	1,1-2,5
K. oleinowy	C18:1 n-9	75,0	77,9	56,0 - 83,0	27,2	17,7-26,1	23,1	19,6	63,5	52-66,9
K. linolowy	C18:2 n-6	8,1	5,7	3,5 - 20,0	50,1	49,8-57,1	66,7	65,7	20,1	16,1-24,8
K. linolenowy	C18:3 n-3	0,5	0,6	0,0 - 1,0	8,7	5,5-9,5	0,3	B	8,0	6,4-14,1
K. arachidowy	C20:0	0,2	0,2	< 0,8	0,2	0,1-0,6	0,5	B	0,4	0,2-0,8
K. eikozaenowy	C20:1	0,1	0,1	< 0,4	0,2	< 0,3	0,1	B	0,7	0,1-3,4
K. behenowy	C22:0	0,0	0,0	< 0,2	0,2	0,3-0,7	0,0	B	0,6	<2,0
K. lignocerynowy	C24:0	0,0	0,0	< 0,2	0,0	<0,4	0,0	B	0,0	<0,4

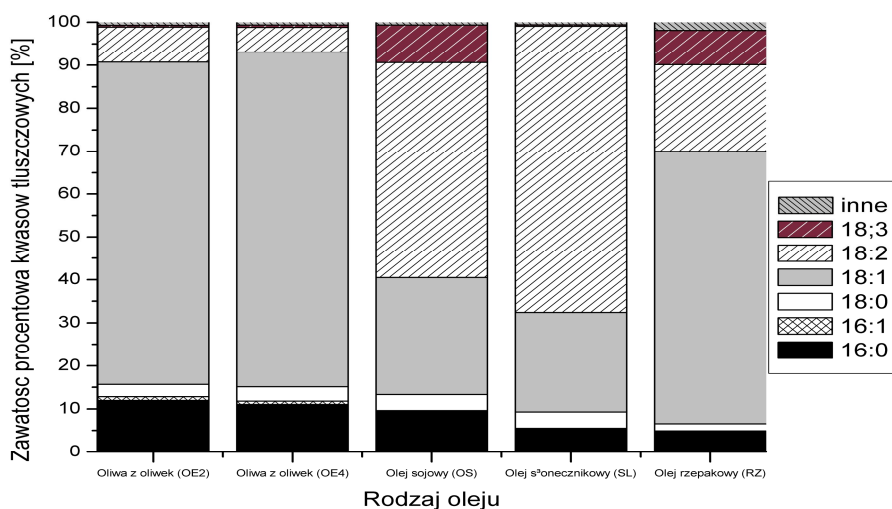
Źródło: Opracowanie na podstawie danych IUPAC, Rozporządzenia (EWG) Nr 2568/91 i badań własnych

Objaśnienia:

\*- zawartości kwasów tłuszczowych uzyskane na podstawie badań własnych,

\*\* - zawartość kwasów tłuszczowych w ogólnej zawartości kwasów w olejach,

„B” - brak wymagań odnośnie danego kwasu tłuszczowego.



**Rys. 8/2. Skład kwasów tłuszczowych badanych oliw z oliwek i olejów z nasion**



Zgodnie z Rozporządzeniem (EWG) Nr 2568/91 zawartość kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek może wahać się w dosyć szerokich granicach, np. zawartość kwasu oleinowego może wynosić od 56-83%, linolowego 3,5-20% a palmitynowego 7,5-20%. Zafalszowanie oliwy z oliwek olejami innego pochodzenia botanicznego wpływa na zmianę składu kwasów tłuszczowych ale wartości wymagane przez przepisy unijne nie muszą być przekroczone ze względu na szerokie granice tolerancji.

Na rys. 8/2 zobrazowany jest profil kwasów tłuszczowych badanych próbek oliw z oliwek oraz olejów z nasion, w tym oleju sojowego, słonecznikowego i rzepakowego. Badane próbki oliw z oliwek zawierały najwięcej kwasu oleinowego, od 75,0% do 77,9 %, kwasu palmitynowego, od 11,0 do 12,0%, a następnie kwasu linolowego, od 5,7 % do 8,1%. Ogólna suma pozostałych kwasów tłuszczowych nie przekroczyła 5%.

Wykorzystane w pracy próbki oliw wykazywały zbliżony skład kwasów tłuszczowych. Skład ten może być znacznie bardziej zróżnicowany w zależności od pochodzenia geograficznego, warunków uprawy drzew oliwnych oraz panujących warunków klimatycznych [D'Imperio i in. 2007].

Doniesienia literaturowe wskazują, iż niektóre oliwy nie spełniają wymagań Rozporządzenia (EWG) Nr 2568/91, pomimo tak szerokiego zakresu dozwolonych zawartości poszczególnych kwasów tłuszczowych. Spośród ponad 800 australijskich oliw, zawartość kwasu linolenowego w przypadku około 5% próbek wykraczała poza przyjętą wartość 1%. Liczba oliw przekraczająca dopuszczalną zawartość kwasu heptadekenowego była jeszcze większa i średnio wynosiła 10%. Stwierdzono ponadto, iż pomiędzy zawartością kwasu heptadekenowego i linolenowego istnieje pewna zależność. W dwunastu, na ponad 50 próbek, w których stwierdzono wysoką zawartość kwasu margarynowego, wysoka była również zawartość kwasu linolenowego [Mailer 2005]. Podobnie spośród 500 przebadanych oliw pochodzących z Francji, 16% nie spełniało kryteriów stawianych przez Rozporządzenie (EWG) Nr 2568/91 odnośnie do zawartości kwasu heptadekanowego, a niespełna 6% próbek odnośnie do zawartości kwasu oleinowego. Aby zapewnić autentyczność oliwy z oliwek wprowadzane standardy muszą być rygorystyczne, ale z drugiej strony należy uwzględnić ewentualne odchylenia spowodowane charakterystyką oliw z różnych regionów, aby nie doprowadzić do niesłusznego dyskryminowania niektórych producentów [Ollivier i in. 2006].

W załącznikach 8.3.1/1-6 przedstawiony został profil kwasów tłuszczowych próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, oleju sojowego, słonecznikowego i rzepakowego oraz przygotowanych z nich sześciu serii mieszanek. Obliczono ponadto współczynniki korelacji oraz determinacji pomiędzy zawartością dodanego oleju z nasion a oznaczoną

zawartością poszczególnych kwasów tłuszczowych. Najwyższe współczynniki korelacji oraz determinacji, zarówno w przypadku fałszowania olejem sojowym, słonecznikowym, jak i rzepakowym, uzyskano rozpatrując zawartości następujących kwasów tłuszczowych: palmitynowego, oleopalmitynowego, oleinowego oraz linolowego, przy czym w przypadku trzech pierwszych kwasów korelacja ma charakter ujemny, a w przypadku kwasu linolowego charakter dodatni. W przypadku oleju sojowego i rzepakowego wysoki współczynnik korelacji uzyskano również analizując zawartość kwasu linolenowego. W przypadku kwasów palmitynowego, oleinowego oraz linolowego bezwzględne wartości współczynników korelacji mieściły w przedziale 0,98-1,00. Dla kwasu oleopalmitynowego wysokie wartości bezwzględne współczynników korelacji uzyskano w przypadku mieszanek z olejami sojowym i słonecznikowym i mieściły się one w przedziale od 0,96 do 0,99, natomiast w przypadku oleju rzepakowego wartości bezwzględne współczynników korelacji były niższe i wahały się od wartości 0,77 do 0,93. Uzyskane wyniki spełniały wymagania dotyczące powtarzalności stawiane przez normę PN-EN ISO 5508:1996.

### **8.3.2. Analiza składu kwasów tłuszczowych próbek oliw z oliwek w świetle przepisów unijnych**

W tab. 8/5 zestawione są najniższe poziomy dodatków olejów roślinnych do oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, przy których przekroczona została zawartość poszczególnych kwasów tłuszczowych dozwolona przez Rozporządzenie (EWG) Nr 2568/91.

W wielu przypadkach wartości dozwolone przy rozpatrywaniu poszczególnych kwasów tłuszczowych nie zostały przekroczone nawet w przypadku samych próbek olejów z nasion. W przypadku zafałszowania próbek oliwy olejem sojowym zaobserwowano spadek zawartości kwasu oleinowego, natomiast wzrost zawartości kwasu linolowego i linolenowego. Dodatek oleju sojowego do oliw spowodował przekroczenie dozwolonej zawartości kwasu linolenowego (1% wg Rozporządzenia (EWG) Nr 2568/91) przy dodatku 5 i 8% w zależności od próbki oliwy. O zafałszowaniu oliwy olejem rzepakowym świadczyły przekroczone zawartości kwasów: linolenowego i eikozaenowego. Zafałszowanie próbek oliw olejem rzepakowym na poziomie 8% spowodowało przekroczenie wymagań Rozporządzenia (EWG) Nr 2568/91 w zakresie zawartości kwasu linolenowego, natomiast dodatek oleju rzepakowego na poziomie 15% powodował przekroczenie dozwolonej zawartości kwasu eikozaenowego (0,4%).

**Tab. 8/5. Najniższe poziomy zafalszowań oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia olejami z nasion, przy których stwierdzono niezgodność z wymaganiami Rozporządzenie (EWG) Nr 2568/91 w zakresie składu kwasów tłuszczowych**

Kwas tłuszczowy	Olej sojowy (SO)		Olej słonecznikowy (SŁ)		Olej rzepakowy (RZ)		Wartość normowana
	1	2	1	2	1	2	
C14:0	-	-	-	-	-	-	≤0,05
C16:0	N	N	>25	>25	>25	>25	7,5-20,0
C16:1	>25	>25	N	N	>25	>25	0,3-3,5
C17:0	-	-	-	-	-	-	≤0,3
C17:1	-	-	-	-	-	-	≤0,3
C18:0	N	N	N	N	N	N	0,5-5,0
C18:1	>25	>25	>25	>25	N	N	55-83
C18:2	>25	>25	15	20	N	N	3,5-21
C18:3	8	5	N	N	8	8	≤1,0
C20:0	N	N	N	N	N	N	≤0,6
C20:1	N	N	N	N	15	15	≤0,4
C22:0	-	-	-	-	>25	>25	≤0,2
C24:0	-	-	-	-	-	-	≤0,2

*Objaśnienia:*

„N” – zgodność z wymaganiami Rozporządzenia (EWG) nr 2568/91 dla wszystkich próbek w danej serii,

„-“ – zawartość danego kwasu wynosiła 0 w przypadku wszystkich próbek w serii mieszanek.

W przypadku serii próbek oliw z oliwek zafalszowanych olejem słonecznikowym, kwas linolowy był kwasem, którego zawartość została przekroczona przy najniższym poziomie dodatku oleju fałszującego. Dodatek 15-20% oleju słonecznikowego do oliwy spowodował wzrost zawartości kwasu linolowego ponad maksymalny poziom 20,0% dozwolony przez Rozporządzenie (EWG) Nr 2568/91. W przypadku olejów sojowego i rzepakowego zawartość kwasu linolenowego była niezgodna z Rozporządzeniem (EWG) Nr 2568/91 przy najniższym poziomie oleju fałszującego. Dodatek oleju słonecznikowego, inaczej niż w przypadku olejów sojowego i rzepakowego, nie powodował zwiększenia zawartości kwasu linolenowego ponad dozwoloną przez Rozporządzenie (EWG) Nr 2568/91. Zawartość tego kwasu w oleju słonecznikowym spełniała wymagania stawiane oliwie z oliwek.

Mimo tego, że profil kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego wydaje się być najbardziej zbliżony do profilu oliwy z oliwek, okazuje się, że dozwolone w przypadku oliw z oliwek zawartości kwasów tłuszczowych przekroczone zostały przy rozpatrywaniu największej liczby kwasów tłuszczowych i przy najniższych (z jednym wyjątkiem) ich dodatkach procentowych do oliw z oliwek. Wyjątek ten odnotowano w przypadku oleju

sojowego w serii mieszanek z jedną z oliw (OE3). Dozwolona zawartość kwasu linolenowego została przekroczona już przy dodatku 5%. Był to najniższy poziom dodatku, przy którym badana mieszanka nie spełniła wymagań stawianych oliwom z oliwek. W próbkach oliwy zafałszowanej olejem rzepakowym pojawił się kwas behenowy, ale jego zawartość w mieszankach zafałszowanych na poziomie 25% lub niższym była zbyt niska aby powodować przekroczenie dozwolonej przez Rozporządzenie (EWG) Nr 2568/91 zawartości tego kwasu.

### **8.3.3. Analiza grup kwasów tłuszczowych i relacji między nimi**

W literaturze tematu zamieszczone są informacje wskazujące, iż od analizy składu kwasów tłuszczowych, w celu wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek, bardziej przydatna jest analiza grup kwasów tłuszczowych tj. sum nasyconych (NKT), nienasyconych (NNKT), jednonienasyconych (JNKT) i wielonienasyconych (WNKT) kwasów tłuszczowych oraz relacji między nimi. Według Jerzewskiej i Ptasznika do analizy zafałszowań oliwy z oliwek najbardziej przydatne są relacje kwasów C18:1/C18:2, sumy kwasów nienasyconych do sumy kwasów nasyconych (NNKT/NKT) oraz sumy kwasów nienasyconych do sumy kwasów wielonienasyconych (NNKT/WNKT) [2006]. W niniejszej pracy podjęto próbę sprawdzenia, czy analiza grup kwasów i relacji między nimi jest bardziej uzasadniona niż bezpośrednia analiza profilu kwasów tłuszczowych.

Na podstawie uzyskanych procentowych składów kwasów tłuszczowych próbek olejów i serii mieszanek obliczono sumy nasyconych (NKT), nienasyconych (NNKT), jednonienasyconych (JNKT) i wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (WNKT) oraz relacje między tymi sumami. W załącznikach 8.3.4/1-6 przedstawione są otrzymane wartości sum oraz relacji między nimi dla próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, oleju sojowego, słonecznikowego i rzepakowego oraz sporządzonych z ich użyciem serii mieszanek. Kiritsakis podał, że wartość minimalna relacji zawartości kwasów C18:1/C18:2 oraz sum kwasów NNKT/WNKT dla oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia powinna wynosić 7,0 [1998], natomiast według Ranalli i in. relacja kwasów nienasyconych do nasyconych powinna się mieścić w granicach 5,0-9,0 [1997]. Wiadomo, iż relacja kwasów C18:1/C18:2 związana jest z prawidłowym aromatem oliwy z oliwek [Boskou 2006].

Próbki oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia wykorzystane w przeprowadzonych w niniejszej pracy badaniach spełniły wszystkie powyższe wymagania. Wartości parametrów C18:1/C18:2 oraz NNKT/WNKT wynosiły odpowiednio 9,21 i 13,64

oraz 9,84 i 13,59, natomiast wartość parametru NNKT/NKT przyjmowała wartości 5,64 oraz 5,87. Obliczono ponadto współczynniki korelacji i współczynniki determinacji pomiędzy dodatkiem procentowym olejów z nasion a obliczonymi parametrami. Przy rozpatrywaniu większości parametrów uzyskano bardzo wysokie wartości bezwzględne współczynników korelacji. Dla parametrów takich jak JNKT, WNKT, NKT/JNKT, JNKT/NKT, JNKT/NNKT, WNKT/NKT, WNKT/NNKT, WNKT/JNKT oraz C18:2/C18:1 wartości bezwzględne współczynników korelacji były równe lub wyższe od 0,98. W przypadku zafalszowania olejem rzepakowym stwierdzono najwyższe wartości współczynników korelacji.

#### 8.3.4. Obliczenie granicy wykrywalności zafalszowania oliwy z oliwek na podstawie profilu kwasów tłuszczowych

Granice wykrywalności olejów z nasion: sojowego, słonecznikowego i rzepakowego w oliwie z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia obliczono na podstawie wszystkich kwasów tłuszczowych, których zawartości oznaczono: palmitynowego, oleopalmitynowego, stearynowego, oleinowego, linolowego, linolenowego, arachidowego oraz eikozanowego. Uzyskane wartości oraz obliczone wartości średnie przedstawione są w tab. 8/6.

**Tab. 8/6. Obliczone granice wykrywalności zafalszowania oliwy z oliwek olejami z nasion na podstawie profilu kwasów tłuszczowych**

Kwas tłuszczowy	Granica wykrywalności oleju sojowego [%]			Granica wykrywalności oleju słonecznikowego [%]			Granica wykrywalności oleju rzepakowego [%]		
	1	2	Średnia	1	2	Średnia	1	2	Średnia
16:0	11,9%	8,2%	10,1%	9,4%	3,5%	6,4%	4,0%	4,0%	4,0%
16:1	6,0%	6,4%	6,2%	6,0%	5,7%	5,8%	33,2%	16,5%	24,9%
18:0	20,5%	49,2%	34,9%	22,5%	21,9%	22,2%	22,6%	15,9%	19,3%
18:1	1,8%	1,8%	1,8%	4,7%	5,4%	5,0%	10,1%	4,6%	7,4%
18:2	2,7%	2,2%	2,5%	4,8%	4,2%	4,5%	2,6%	2,3%	2,4%
18:3	9,5	2,5%	6,0%	28,8%	13,2%	21,0%	6,3%	2,7%	4,5%
20:0	>100%	>100%	-	77,4%	59,3%	68,4%	>100%	>100%	-
20:1	>100%	>100%	-	>100%	>100%	-	24,0%	20,8%	22,4%

Najniższe granice wykrywalności zafalszowania oliwy z oliwek olejami sojowym, słonecznikowym i rzepakowym, uzyskano na podstawie oznaczonych w seriach mieszanek zawartości kwasów tłuszczowych oleinowego i linolowego. Zafalszowanie olejem sojowym było możliwe do wykrycia na podstawie analizy zawartości kwasów oleinowego i linolowego odpowiednio na poziomie 1,8 i 2,5%. Granica wykrywalności oleju słonecznikowego i rzepakowego w oliwie przy wykorzystaniu uzyskanych zawartości tych dwóch kwasów wynosiły odpowiednio 5,0 i 4,5% oraz 7,4% i 2,4%.

Analiza zawartości kwasu linolenowego w seriach mieszanek pozwoliła na wykrycie zafałszowania oliwy z oliwek olejem rzepakowym i sojowym odpowiednio na poziomie 4,5 i 6,0%. Granica wykrywalności oleju słonecznikowego w przypadku tego parametru była znacznie wyższa i wynosiła 21%. Było to następstwem tego, że zawartość kwasu linolenowego w oliwie z oliwek i oleju słonecznikowym jest bardzo zbliżona. Wykrycie dodatku oleju słonecznikowego w oliwie z oliwek na niskim poziomie było możliwe natomiast na podstawie uzyskanych zawartości kwasów tłuszczowych palmitynowego i oleopalmitynowego. Kwas palmitynowy okazał się przydatny również do wykrycia zafałszowania olejem rzepakowym, natomiast kwas oleopalmitynowy do wykrycia zafałszowania olejem sojowym.

Podsumowując można stwierdzić, że na podstawie analizy składu kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej, spośród olejów sojowego słonecznikowego i rzepakowego najłatwiej wykryć w oliwie z oliwek dodatek oleju sojowego, przy czym najniższą granicę wykrywalności uzyskano na podstawie analizy zawartości kwasu oleinowego (1,8%). Na podstawie jedynie analizy profilu kwasów tłuszczowych trudne jest do wykrycia zafałszowanie oliwy olejem słonecznikowym. W przeprowadzonych badaniach najniższą granicę wykrywalności w oliwie tego dodatku dla oleju słonecznikowego, wynoszącą 4,5%, uzyskano analizując zawartość kwasu linolenowego.

Christopoulou i in. [2004] stwierdzili również, że przy wykorzystaniu oznaczania składu kwasów tłuszczowych łatwiej jest wykryć zafałszowanie oliwy z oliwek olejem sojowym i rzepakowym, niż olejem słonecznikowym. Według ustaleń autorów, analiza składu kwasów tłuszczowych może znaleźć zastosowanie do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek takimi olejami jak olej sojowy, z orzechów włoskich, rzepakowy i arachidowy na poziomie poniżej 5%, natomiast nie pozwala na wykrycie zafałszowania oliwy z oliwek na tym poziomie olejami słonecznikowym, bawełnianym, kukurydzianym, sezamowym, krokoszowym, z orzechów włoskich, czy migdałowym. W przeprowadzonych przez Christopoulou i in. badaniach, olej sojowy i rzepakowy wykrywano w oliwie z oliwek na poziomie 2%, natomiast wykrycie oleju słonecznikowego nie było możliwe na poziomie niższym niż 5%. W niniejszej pracy wykryto dodatek oleju rzepakowego i sojowego na poziomie 2,4 i 2,5%. Granica wykrywalności w oliwie oleju słonecznikowego (4,5%) uzyskana w niniejszej pracy była nieco niższa niż w przypadku badań Christopoulou i in. Stwierdzili oni, że przy wykorzystaniu kwasu linolenowego możliwe jest wykrycie zafałszowania oliwy z oliwek olejami sojowym i rzepakowym na poziomie dodatku 2%, a w przypadku oleju z orzechów włoskich nawet na poziomie 1%.

Z badań analizowanych w niniejszej pracy wynika, iż niższe granice wykrywalności olejów z nasion: sojowego, słonecznikowego i rzepakowego uzyskuje się w przypadku analizowania zawartości kwasów oleinowego i linolowego niż kwasu linolenowego. Wyjątek stanowiła jedna z oliw z oliwek zafałszowana olejem rzepakowym, zafałszowanie której przy wykorzystaniu kwasu oleinowego było możliwe dopiero na poziomie 10,1%. Christopoulou i in. podali ponadto, że o zafałszowaniu oliwy z oliwek olejem rzepakowym można wnioskować na podstawie zawartości kwasu erukowego [Christopoulou i in. 2004].

Obliczanie granic wykrywalności umożliwia wyznaczenie najniższego możliwego do wykrycia dodatku fałszującego oliwę z oliwek, ale uzyskane wyniki dotyczą jednej konkretnej oliwy i nie uwzględniają zróżnicowania składu kwasów tłuszczowych różnych oliw z oliwek. Zróżnicowanie to jest natomiast uwzględnione w Rozporządzeniu (EWG) Nr 2568/91. Dlatego też, pomimo iż niższe granice wykrywalności uzyskuje się w przypadku analizy zawartości kwasów oleinowego i linolowego niż dla kwasu linolenowego, wartości dozwolone przepisami unijnymi zostają przekroczone przy niższym poziomie dodatku fałszującego oliwę z oliwek w przypadku rozważania kwasu linolenowego, niż kwasu oleinowego czy linolowego. Wynika to z konieczności ustalenia w przepisach unijnych szerokich przedziałów dozwolonych zawartości dwóch ostatnich kwasów, ze względu na duże ich zróżnicowanie z oliwach z oliwek.

#### **8.3.5. Obliczenie granicy wykrywalności zafałszowania oliwy z oliwek na podstawie grup kwasów tłuszczowych i ich relacji**

Na podstawie obliczonych grup kwasów tłuszczowych oraz relacji między nimi, oznaczonych dla próbek olejów i serii ich mieszanek metodą chromatografii gazowej, wyznaczono granice wykrywalności olejów z nasion w oliwie z oliwek, w celu porównania ich z granicami wykrywalności wyznaczonymi bezpośrednio na podstawie analizy zawartości kwasów tłuszczowych. Uzyskane wartości granic wykrywalności oraz obliczone na podstawie dwóch oliw wartości średnie („średnie I-III”) przedstawione są w tab. 8/6. Na podstawie średnich uzyskanych przy uwzględnieniu jednego rodzaju oleju fałszującego obliczono globalną średnią granice wykrywalności uwzględniającą wszystkie trzy rodzaje dodatku („średnia I-III”). Dla przypomnienia NKT, NNKT, JNKT, WNKT oznaczały odpowiednio sumę nasyconych, nienasyconych, jednonienasyconych oraz wielonienasyconych kwasów tłuszczowych. Poziom dodatku fałszującego był możliwy do wykrycia na poziomie poniżej 10% przy wykorzystaniu następujących parametrów: JNKT, WNKT, NKT/JNKT,

NNKT/JNKT, JNKT/NKT, JNKT/NNKT, WNKT/NKT, WNKT/NNKT, WNKT/JNKT oraz C18:2/C18:1.

Wykrycie oleju słonecznikowego było możliwe już na poziomie poniżej 2% przy wykorzystaniu parametrów JNKT, WNKT, JNKT/NNKT, WNKT/NKT, WNKT/NNKT. Najniższą granicę wykrywalności oleju sojowego, wynoszącą 1,2%, uzyskano analizując wartości parametru WNKT/NKT. Była to jednocześnie najniższa wyznaczona granica wykrywalności w oliwie z oliwek fałszujących olejów z nasion z wykorzystaniem obliczonych wartości sum kwasów i relacji między nimi. Wykrycie oleju sojowego w oliwie z oliwek przy wykorzystaniu parametru JNKT/NNKT było możliwe na poziomie 1,4%. Najniższa granica wykrywalności oleju rzepakowego w oliwie z oliwek, uzyskana przy wykorzystaniu relacji C18:2/C18:1, wynosiła 2,8%.

**Tab. 8/7. Obliczone granice wykrywalności zafalszowania oliwy z oliwek olejami z nasion wyznaczonych na podstawie grup kwasów tłuszczowych i relacji między nimi**

Kwas tłuszczowy	Granica wykrywalności oleju sojowego [%]			Granica wykrywalności oleju słonecznikowego [%]			Granica wykrywalności i oleju rzepakowego [%]			Średnia I-III
	1	2	Średnia I	1	2	Średnia II	1	2	Średnia III	
NKT	31,3%	15,2%	23,2%	16,1%	3,8%	<b>9,9%</b>	11,1%	8,3%	<b>9,7%</b>	14,2%
NNKT	31,3%	15,2%	23,2%	16,1%	3,8%	<b>9,9%</b>	11,1%	8,3%	<b>9,7%</b>	14,2%
JNKT	1,6%	1,7%	<b>1,7%</b>	4,7%	5,2%	<b>4,9%</b>	8,7%	4,6%	<b>6,6%</b>	4,4%
WNKT	0,7%	2,2%	<b>1,5%</b>	5,0%	4,3%	<b>4,7%</b>	3,8%	3,1%	<b>3,4%</b>	3,2%
NKT/NNKT	31,6%	15,3%	23,5%	17,0%	4,1%	10,5%	11,5%	8,3%	<b>9,9%</b>	14,6%
NKT/JNKT	3,0%	6,8%	<b>4,9%</b>	6,3%	3,8%	<b>5,1%</b>	15,5%	12,6%	14,0%	8,0%
NKT/WNKT	28,3%	30,8%	29,6%	37,7%	41,9%	39,8%	10,2%	15,9%	13,1%	27,5%
NNKT/JNKT	6,6%	6,8%	<b>6,7%</b>	5,4%	5,1%	<b>5,2%</b>	4,8%	3,4%	<b>4,1%</b>	5,3%
NNKT/WNKT	26,3%	31,4%	28,9%	38,0%	43,2%	40,6%	10,7%	18,1%	14,4%	30,0%
JNKT/WNKT	26,2%	31,7%	28,9%	37,8%	43,4%	40,6%	10,8%	18,0%	14,4%	30,0%
NNKT/NKT	29,5%	14,3%	21,9%	11,4%	3,7%	<b>7,6%</b>	9,6%	9,1%	<b>9,3%</b>	13,0%
JNKT/NKT	6,2%	2,8%	<b>4,5%</b>	10,2%	4,5%	<b>7,4%</b>	11,8%	11,4%	11,6%	7,8%
JNKT/NNKT	1,1%	1,7%	<b>1,4%</b>	5,2%	5,5%	<b>5,4%</b>	4,3%	3,2%	<b>3,7%</b>	3,5%
WNKT/NKT	0,5%	2,6%	<b>1,5%</b>	2,0%	0,4%	<b>1,2%</b>	7,4%	6,5%	<b>7,0%</b>	3,2%
WNKT/NNKT	0,7%	2,2%	<b>1,5%</b>	5,7%	5,0%	<b>5,4%</b>	3,7%	3,2%	<b>3,5%</b>	3,5%
WNKT/JNKT	6,5%	7,2%	<b>6,8%</b>	5,2%	5,2%	<b>5,2%</b>	4,4%	3,3%	<b>3,9%</b>	5,3%
C18:2/C18:1	7,7%	7,2%	<b>7,4%</b>	5,2%	5,2%	<b>5,2%</b>	3,5%	2,0%	<b>2,8%</b>	5,1%
C18:1/C18:2	22,2%	30,1%	26,2%	38,5%	45,2%	41,8%	8,1%	16,5%	12,3%	26,77%

*Objaśnienia:*

*NKT - suma nasyconych kwasów tłuszczowych,*

*NNKT – suma nienasyconych kwasów tłuszczowych,*

*JNKT – suma jednonienasyconych kwasów tłuszczowych,*

*WNKT – suma wielonienasyconych kwasów tłuszczowych.*



W przypadku olejów sojowego i słonecznikowego granice wykrywalności uzyskane przy wykorzystaniu grup kwasów tłuszczowych lub relacji między nimi były niższe niż granice wykrywalności obliczone bezpośrednio na podstawie kwasów tłuszczowych, co wskazuje na przewagę analizy danych wtórnych, obliczonych na podstawie składu kwasów tłuszczowych. Najniższa granica wykrywalności oleju sojowego i słonecznikowego w oliwie obliczona bezpośrednio przy wykorzystaniu kwasów tłuszczowych wnosila odpowiednio 1,8 i 4,5%. Parametry JNKT/NNKT i WNKT/NKT umożliwiły wykrycie dodatku odpowiednio oleju sojowego i słonecznikowego na poziomie 1,4% i 1,2%. Najniższa granica wykrywalności oleju rzepakowego w oliwie z oliwek, uzyskana przy wykorzystaniu relacji C18:2/C18:1, wynosiła 2,8% i była nieznacznie wyższa od wyznaczonej bezpośrednio na podstawie kwasów tłuszczowych. Najniższa bowiem granica wykrywalności w oliwie z oliwek oleju rzepakowego, wynosząca 2,4%, obliczona została w przypadku analizy zawartości kwasu linolowego.

Podsumowując, można stwierdzić, iż obliczenie granic wykrywalności na podstawie sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi pozwala na uzyskanie nieco niższych lub zbliżonych poziomów w zależności od użytego do zafałszowania oliwy z oliwek oleju z nasion, w porównaniu z tymi uzyskanymi w przypadku obliczania ich bezpośrednio na podstawie profilu kwasów tłuszczowych.

Obliczanie sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi jest więc wyraźnie uzasadnione w przypadku oliw z oliwek fałszowanych olejem słonecznikowym. Granica wykrywalności zafałszowania oliwy z oliwek na podstawie bezpośredniej analizy składu kwasów tłuszczowych jest bowiem szczególnie wysoka w przypadku tego oleju. Granice wykrywalności zafałszowania oliwy z oliwek olejem sojowym i rzepakowym przy wykorzystaniu bezpośredniej analizy składu kwasów tłuszczowych, bądź analizy sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi są zbliżone.

#### **8.3.6. Statystyczna analiza danych metodą wielokrotnej regresji liniowej**

Dane dotyczące profilu kwasów tłuszczowych uzyskane przy wykorzystaniu chromatografii gazowej analizowano następnie metodą wielokrotnej regresji liniowej. Metoda ta umożliwia prognozowanie poziomu dodatku oleju użytego do zafałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia na podstawie danych niezależnych, którymi były procentowe zawartości kwasów tłuszczowych. Analiza parametrów charakteryzujących modele wielokrotnej regresji liniowej pozwoliła na ocenę zdolności prognostycznych modeli,

a tym samym przydatności analizy składu kwasów tłuszczowych do szacowania poziomu zafałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia olejami z nasion. W modelach wielokrotnej regresji liniowej uwzględniono dane uzyskane na podstawie jednej lub wielu próbek oliw obserwując w ten sposób, jak zróżnicowanie składu próbek wpływa na przydatność zastosowanych w modelu zmiennych niezależnych. Dopiero uzyskanie dobrze dopasowanych modeli globalnych uwzględniających wiele próbek oliw z oliwek i/lub dodatków użytych do fałszowania pozwala wnioskować o dużej przydatności parametrów wykorzystanych do budowy modelu do oceny autentyczności oliwy z oliwek. Dobre zdolności prognostyczne modeli globalnych świadczą o dużej uniwersalności metody, czego nie można powiedzieć o modelach indywidualnych, w których uwzględnia się jedną próbkę oliwy oraz jeden rodzaj oleju fałszującego.

Stworzono modele regresyjne z wykorzystaniem bezpośrednio danych uzyskanych z analizy składu kwasów tłuszczowych, a także sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi. W pierwszym przypadku, za zmienne niezależne przyjęto sześć głównych kwasów tłuszczowych, występujących w największej ilości, czyli kwasy tłuszczowe: palmitynowy, oleopalmitynowy, stearynowy, oleinowy, linolowy oraz linolenowy (tzw. modele A). Współczynniki korelacji między procentowym dodatkiem oleju z nasion użytego do fałszowania oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia oraz zawartością tych sześciu kwasów tłuszczowych w próbkach olejów „czystych” i seriach mieszanek eksperymentalnych były wysokie.

Ponadto stworzono modele regresyjne, uwzględniające sześć oraz dziesięć zmiennych niezależnych, za które przyjęto sumy kwasów tłuszczowych oraz relacje między nimi (tzw. modele B i C). W modelu zawierającym sześć parametrów uwzględniono tylko relacje między sumami kwasów tłuszczowych. Parametry wybrano na podstawie granic wykrywalności zafałszowania oliwy poszczególnymi olejami z nasion, przy czym wybrano parametry charakteryzujące się jak najniższymi granicami wykrywalności. Z tego względu, że zmienne niezależne powinny zawierać jak najbardziej niezależne informacje, nie wskazane było zastosowanie parametrów będących relacjami sum kwasów, które były swoimi odwrotnościami (NNKT/WNKT oraz WNKT/NNKT). Parametry obliczone na podstawie relacji sum kwasów będące swoimi odwrotnościami połączono więc w pary i wybrano parametr, przy którym granica wykrywalności była niższa (tab. 8/7, „średnia I-III”). W ten sposób wybrano następujących sześć parametrów NKT/NNKT, JNKT/NKT, JNKT/NNKT, WNKT/NKT, WNKT/NNKT, WNKT/JNKT. Parametry te posłużyły do zbudowania modeli oznaczonych symbolem B. W przypadku modeli z dziesięcioma

zmiennymi zostały uwzględnione dodatkowo sumy kwasów NKT, JNKT, WNKT oraz relacja C18:2/C18:1 oznaczono je symbolem C. Granice wykrywalności obliczone na podstawie parametrów NKT i NNKT są zawsze równe, gdyż ich suma jest zawsze równa 1. Konieczne więc było odrzucenie jednego z nich, w tym przypadku NNKT. W ten sposób, z obliczonych sum kwasów uwzględniono trzy: NKT, JNKT oraz WNKT. Średnia granica wykrywalności w oliwie z oliwek dodatku fałszującego obliczona na podstawie parametrów C18:2/C18:1 i C18:1/C18:2, była zdecydowanie niższa w przypadku pierwszej relacji (5,1%) (tab. 8/7 „średnia I-III”).

W załączniku 8.3.6.1 przedstawione są statystyczne parametry modeli wielokrotnej regresji liniowej zbudowanych na podstawie procentowej zawartości kwasów tłuszczowych, ich grup i relacji między nimi. W załączniku tym zawarte są informacje dotyczące modeli wykorzystujących dane uzyskane w przypadku próbek oliwy zafałszowanej olejem sojowym, słonecznikowym i rzepakowym. Modele uwzględniające jedną oliwę oraz jeden rodzaj dodatku fałszującego nazywane będą modelami indywidualnymi (Id) natomiast, modele uwzględniające więcej niż jedną oliwę, ale jeden rodzaj dodatku fałszującego modelami globalnym pierwszego rzędu (G(I) rzędu).

W przypadku wszystkich modeli indywidualnych współczynniki korelacji wynosiły 1,00, natomiast współczynniki determinacji nie były niższe od 0,99. Uzyskane błędy standardowe estymacji mieściły się w zakresie od 0,2 do 3,1. W przypadku modeli globalnych uwzględniających łącznie obie oliwy (G(I) rzędu, błędy standardowe estymacji były wyższe i wahały się pomiędzy 1,4 a 5,0. Błędy standardowe walidacji modeli indywidualnych były odpowiednio wyższe i mieściły się w przypadku modeli indywidualnych w zakresie od 0,3 do 5,8, natomiast w przypadku dwóch oliw rozpatrywanych łącznie (modeli globalnych pierwszego rzędu) wartości wahały się od 1,5 do 5,1.

Najniższe błędy standardowe estymacji i walidacji modeli globalnych pierwszego stworzonych bezpośrednio na podstawie sześciu kwasów tłuszczowych (modele G(I)A) uzyskano w przypadku danych dotyczących serii próbek oliwy z oliwek zafałszowanej olejem sojowym i wynosiły one odpowiednio 1,4 i 1,5. W przypadku modeli dotyczących zafałszowań oliwy z oliwek olejami słonecznikowym i rzepakowym błędy standardowe estymacji i walidacji były wyższe, wynosząc odpowiednio 2,7 i 3,0 oraz 3,7 i 4,4. Małe różnice pomiędzy błędami standardowymi estymacji i walidacji świadczyły o wysokiej zdolności predykcyjnej modeli [Mazerski 2000].

W przypadku modeli globalnych pierwszego rzędu służących do szacowania poziomu zafałszowania oliwy z oliwek na podstawie sum i relacji kwasów tłuszczowych,

uwzględniających zarówno sześć jak i dziesięć parametrów (modele G(I)B i G(I)C), najniższe błędy standardowe estymacji i walidacji dotyczyły modelu zafałszowań oliwy z oliwek olejem słonecznikowym i wynosiły one 1,6 i 1,8 oraz 1,4 i 2,3. W przypadku oleju sojowego i rzepakowego wartości te były wyższe i wynosiły odpowiednio 2,4 i 2,7 oraz 5,0 i 5,8 (modele G(I)B), a w przypadku modeli G(I)C uwzględniających dziesięć parametrów wyniosły 2,4 i 2,8 oraz 5,0 i 5,1.

Interesujący jest fakt, iż zdolności prognostyczne modelu uwzględniającego dziesięć zmiennych (G(I)C) są mniejsze niż w przypadku modelu rozpatrującego sześć zmiennych (G(I)B). W modelach wielu zmiennych nie zawsze większa liczba zmiennych oznacza poprawę ich „jakości”. Można wyznaczać optymalną liczbę zmiennych poprzez minimalizowanie błędów standardowych estymacji i walidacji. Na podstawie wyników uzyskanych w niniejszej pracy można przypuszczać, że minimum powinno się znajdować pomiędzy liczbą zmiennych równą 6 a 10. Dokładniejszego sprawdzenia wymagałoby jeszcze, czy jest to minimum globalne czy może tylko lokalne.

Podsumowując, najniższe błędy estymacji i walidacji uzyskano w przypadku modeli szacowania zafałszowań oliwy z oliwek olejem sojowym oraz słonecznikowym, wykorzystując jako zmienne niezależne odpowiednio zawartość kwasów tłuszczowych lub też sumy kwasów i relacje między nimi. Zdolności prognostyczne modeli uzyskanych na podstawie analizy składu kwasów tłuszczowych próbek oliwy z oliwek zafałszowanych olejem rzepakowym były nieco gorsze.

Można tutaj zauważyć istotne analogie z wyznaczonymi wartościami granic wykrywalności zafałszowania oliwy z oliwek poszczególnymi olejami z nasion. Najniższe granice wykrywalności zafałszowania oliwy na podstawie składu kwasów tłuszczowych uzyskano w przypadku serii próbek oliwy z dodatkiem oleju sojowego. Z kolei, gdy rozpatrywano sumy kwasów i relacje między nimi najniższą wartość granicy wykrywalności uzyskano w przypadku zafałszowania oliwy z oliwek olejem słonecznikowym, a najwyższą - olejem rzepakowym. Istnieje więc bezpośrednia zależność między wyznaczonymi granicami wykrywalności poszczególnych olejów z nasion w oliwie z oliwek a zdolnością predykcyjną stworzonych indywidualnych i globalnych modeli wielokrotnej regresji liniowej pierwszego rzędu.

Oprócz modeli indywidualnych uwzględniających jeden rodzaj oliwy z oliwek i jeden rodzaj oleju fałszującego oraz modeli globalnych uwzględniających więcej niż jedną oliwę z oliwek, ale jeden rodzaj dodatku fałszującego (G(I) rzędu), zbudowano modele globalne uwzględniające łącznie próbki wszystkich oliw zafałszowanych zarówno olejem sojowym,

słonecznikowym, jak i rzepakowym zwane dalej modelami globalnymi drugiego rzędu (G(II) rzędu), o większym stopniu uniwersalności. Uniwersalność ta jest niezbędna w praktyce, gdy najczęściej nie wiadomo, jakim rodzajem oleju oliwa jest zafałszowana. Stworzenie tych modeli umożliwiło poznanie zdolności prognozowania zawartości olejów roślinnych w oliwie z oliwek bezpośrednio na podstawie profilu kwasów tłuszczowych oraz sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi. Charakterystyki statystyczne uzyskanych modeli przedstawiono w tab. 8/8.

**Tab. 8/8. Statystyczne parametry modeli globalnych (uwzględniających jednocześnie dodatki wszystkich olejów z nasion) wielokrotnej regresji liniowej, zbudowanych na podstawie zawartości kwasów tłuszczowych oraz ich sumy i relacje między nimi**

Parametr statystyczny	Model G(II) A	Model G(II) B	Model G(II) C
R	0,99	0,98	0,99
R <sup>2</sup>	0,98	0,97	0,98
Skorygowane R <sup>2</sup>	0,98	0,97	0,98
F	1183,8	825,3	648,5
RMSE	4,3	5,2	4,5
RMSECV	4,5	5,3	5,2

*Objaśnienia:*

*G(II)A – model globalny drugiego rzędu uwzględniający dodatki wszystkich olejów z nasion, zbudowany na podstawie zawartości sześciu kwasów tłuszczowych,*

*G(II)B - model globalny drugiego rzędu uwzględniający dodatki wszystkich olejów z nasion, zbudowany na podstawie zawartości sześciu wybranych sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi,*

*G(II)C – model globalny drugiego rzędu uwzględniający dodatki wszystkich olejów z nasion zbudowany na podstawie wartości dziesięciu wybranych sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi.*

Stworzone modele globalne (G(II) rzędu) pozwoliły na uzyskanie następujących równań liniowych wielu zmiennych:

- Równanie regresji wielu zmiennych uzyskane na podstawie modelu uwzględniającego zawartość sześciu wybranych kwasów tłuszczowych

$$Y_{KT} = 143,2905 - 6,1467x_1 - 16,2907x_2 - 2,0102x_3 - 0,7451x_4 + 0,2005x_5 + 3,6718x_6, \quad (1)$$

gdzie:

$Y_{KT}$  - prognozowana na podstawie modelu globalnego G(II)A zawartość dodatku oleju fałszującego w oliwie w oliwek,

$x_{1,2,3,4,5,6}$  - zawartość wybranych kwasów tłuszczowych, którymi były odpowiednio:  
C16:0 ( $x_1$ ); C16:1 ( $x_2$ ); C18:0 ( $x_3$ ); C18:1 ( $x_4$ ); C18:2 ( $x_5$ ); C18:3 ( $x_6$ ).

- Równanie regresji wielu zmiennych uzyskane na podstawie modelu uwzględniającego sześć wybranych parametrów wybranych spośród grup kwasów tłuszczowych i relacji między nimi

$$Y_{6R} = -216,0487 + 711,2120x_1 + 30,7393x_2 - 87,2794x_3 - 10,0182x_4 + 188,3190x_5 + 38,5817x_6, \quad (2)$$

gdzie:

$Y_{6R}$  - prognozowana na podstawie globalnego modelu G(II)B zawartość dodatku oleju fałszującego w oliwie w oliwek,

$x_{1,2,3,4,5,6}$  - wartości wybranych sześciu parametrów, którymi były odpowiednio:  
NKT/NNKT ( $x_1$ ); JNKT/NKT ( $x_2$ ); JNKT/NNKT ( $x_3$ ); WNKT/NKT ( $x_4$ );  
WNKT/NNKT ( $x_5$ ); WNKT/JNKT ( $x_6$ ).

- Równanie regresji wielu zmiennych uzyskane na podstawie modelu uwzględniającego dziesięć parametrów wybranych spośród grup kwasów tłuszczowych i relacji między nimi

$$Y_{10R} = 1067,956 - 245,029x_1 - 20,7224x_2 - 120,407x_3 + 13990,96x_4 + 56,4154x_5 + 2213,068x_6 + 95,68083x_7 + 9913,88x_8 + 148,1694x_9 - 140,693x_{10}, \quad (3)$$

gdzie:

$Y_{10R}$  - prognozowana na podstawie globalnego modelu G(II) C zawartość dodatku oleju fałszującego w oliwie w oliwek,

$x_{1,2,3,4,5,6,7,8,9,10}$  - wartości wybranych dziesięciu parametrów, którymi były odpowiednio: NKT ( $x_1$ ); JNKT ( $x_2$ ); WNKT ( $x_3$ ); NKT/NNKT ( $x_4$ ); JNKT/NKT ( $x_5$ ); JNKT/NNKT ( $x_6$ ); WNKT/NKT ( $x_7$ ); WNKT/NNKT ( $x_8$ ); WNKT/JNKT ( $x_9$ ); C18:2/C18:1 ( $x_{10}$ ).

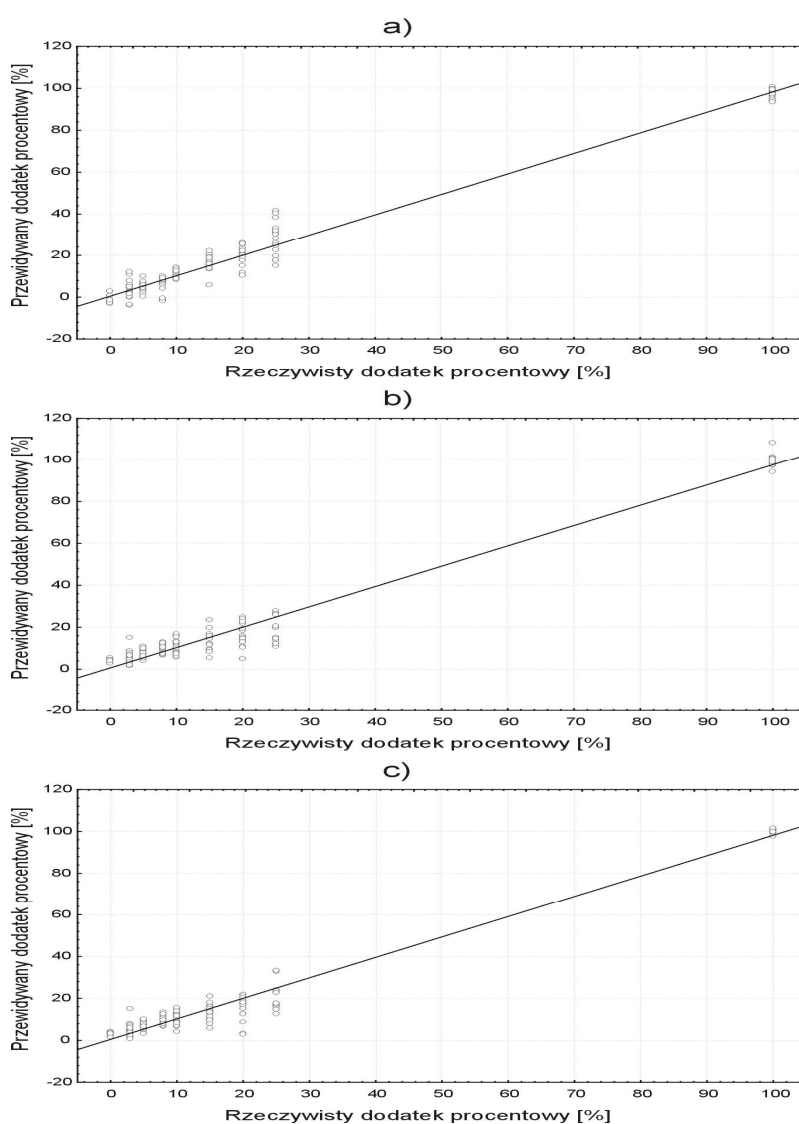
Otrzymane współczynniki korelacji i determinacji modeli globalnych drugiego rzędu były niższe od tych uzyskanych w przypadku modeli stworzonych przy uwzględnieniu poszczególnych rodzajów olejów nasion, ale przewyższały odpowiednio od 0,97 i 0,96. Również błędy standardowe estymacji i walidacji były wyższe od tych uzyskanych w przypadku rozpatrywania modeli indywidualnych i mieściły się w przedziałach 4,3-5,2 oraz 4,5 -5,3.

Małe różnice między błędami standardowymi estymacji i walidacji świadczą o bardzo dobrym dopasowaniu wszystkich modeli globalnych scharakteryzowanych w tab. 8/8. Najmniejsze błędy standardowe estymacji i walidacji uzyskano w przypadku modeli, w których zmiennymi niezależnymi były wybrane kwasy tłuszczowe i wynosiły one odpowiednio 4,3 i 4,5 (model G(II)A). Największe błędy standardowe estymacji i walidacji uzyskano przy rozpatrywaniu modelu G(II)B czyli modelu uwzględniającego sześć wybranych sum kwasów tłuszczowych i ich relacji i wynosiły one odpowiednio 5,2 i 5,3. Różnice w wysokości błędów standardowych między najlepiej a najgorzej dopasowanym modelem nie były jednak duże. Przy wykorzystaniu dziesięciu parametrów do stworzenia modelu jego zdolność prognostyczna zbliżyła się do tego uzyskanego bezpośrednio na podstawie składu kwasów tłuszczowych. Błędy standardowe estymacji i walidacji przyjęły w tym przypadku wartości odpowiednio 4,5 i 5,2.

Na rys. 8/3 zestawione są rzeczywiste oraz prognozowane przy wykorzystaniu modeli globalnych uwzględniających trzy rodzaje dodatków olejów z nasion stężenia dodatku fałszującego oliwy z oliwek. Na podstawie analizy tego rysunku można wnioskować o podobnej zdolności prognostycznej poszczególnych modeli. W przypadku modelu G(II)B, czyli modelu stworzonego na podstawie sześciu relacji między sumami kwasów tłuszczowych, widoczna jest nieco większa rozbieżność wartości prognozowanych od rzeczywistych zwłaszcza przy rozpatrywaniu samych olejów z nasion, czyli przy wartości rzeczywistego dodatku procentowego wynoszącego 100%.

Podsumowując, w przypadku modeli indywidualnych, w których rozpatrywane były serie próbek oliwy z dodatkiem oleju sojowego i rzepakowego, niższe błędy standardowe estymacji i walidacji stwierdzono w przypadku przyjęcia za zmienne niezależne bezpośrednio zawartości wybranych kwasów tłuszczowych (IdA) niż dla obliczonych na ich podstawie sum kwasów i relacji między nimi (IdB i IdC). W przypadku prognozowania zafałszowania olejem słonecznikowym sytuacja była odwrotna i najniższe błędy uzyskano w przypadku modeli zbudowanych z wykorzystaniem wybranych jako zmienne niezależne sum kwasów i relacji między nimi. Najniższy uzyskany błąd estymacji w przypadku przewidywania zafałszowania

olejem słonecznikowym wyniósł 0,2, a błąd standardowy walidacji 0,3 i został uzyskany w przypadku modelu IdB czyli modelu uwzględniającego sześć sum kwasów tłuszczach i relacji między nimi. Sytuacja była analogiczna w przypadku modeli globalnych uwzględniających więcej niż jedną oliwę z oliwek, ale jeden rodzaj dodatku fałszującego (G(I)). W przypadku zafałszowania olejami sojowym i rzepakowym stwierdzono niższe błędy standardowe przy budowaniu modeli na podstawie składu kwasów, natomiast w przypadku zafałszowania oliwy z oliwek olejem słonecznikowym w celu prognozowania poziomu zafałszowania oliwy z oliwek zaleca się wykorzystanie obliczonych sum kwasów i relacji między nimi.



**Rys. 8/3. Rzeczywiste oraz prognozowane stężenia dodatków olejów roślinnych w oliwach z oliwek: (a) model zbudowany na podstawie zawartości sześciu wybranych kwasów tłuszczowych G(II)A (b) model zbudowany na podstawie sześciu wybranych sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi G(II)B (c) model zbudowany na podstawie dziesięciu wybranych sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi G(II)C**



W przypadku wyznaczania granic wykrywalności zafałszowania oliwy olejami z nasion (tab. 8/6 i 8/7) stwierdzono ponadto, iż obliczanie sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi jest wyraźnie uzasadnione w przypadku wykrywania zafałszowania oliwy z oliwek olejem słonecznikowym. Granice wykrywalności zafałszowania oliwy z oliwek olejem sojowym i rzepakowym przy wykorzystaniu bezpośredniej analizy składu kwasów tłuszczowych bądź analizy sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi są zbliżone. Prognozowanie poziomu zafałszowania oliwy z oliwek olejami sojowym i rzepakowym przy zastosowaniu modeli indywidualnych wskazało na przewagę wykorzystania jako zmiennych niezależnych bezpośrednio zawartości wybranych kwasów tłuszczowych. Najniższe błędy standardowe estymacji i walidacji modeli globalnych uwzględniających wszystkie oleje z nasion (G(II) rzędu) uzyskano wykorzystując do budowy bezpośrednio zawartości wybranych kwasów tłuszczowych, którymi były kwas palmitynowy, oleoplmitynowy, stearynowy, oleinowy, linolowy oraz linolenowy.

Biorąc pod uwagę powyższe wnioski, można stwierdzić że korzystniejsze w celu szacowania poziomu zafałszowania oliwy z oliwek olejami z nasion na podstawie modeli wielokrotnej regresji liniowej jest wykorzystywanie bezpośrednio wybranych kwasów tłuszczowych niż obliczonych na ich podstawie sum grup kwasów i relacji między nimi. Uzasadnionym przypadkiem wykorzystania wybranych sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi jest sytuacja, gdy istnieje podejrzenie, że oliwa zafałszowana jest olejem słonecznikowym i należy wtedy ustalić poziom jego dodatku.

## **8.4. Wykrywanie zafałszowań oliwy z oliwek przy wykorzystaniu pomiarów synchronicznych widm fluorescencji**

### **8.4.1. Widma synchroniczne fluorescencji próbek oliw z oliwek i olejów roślinnych**

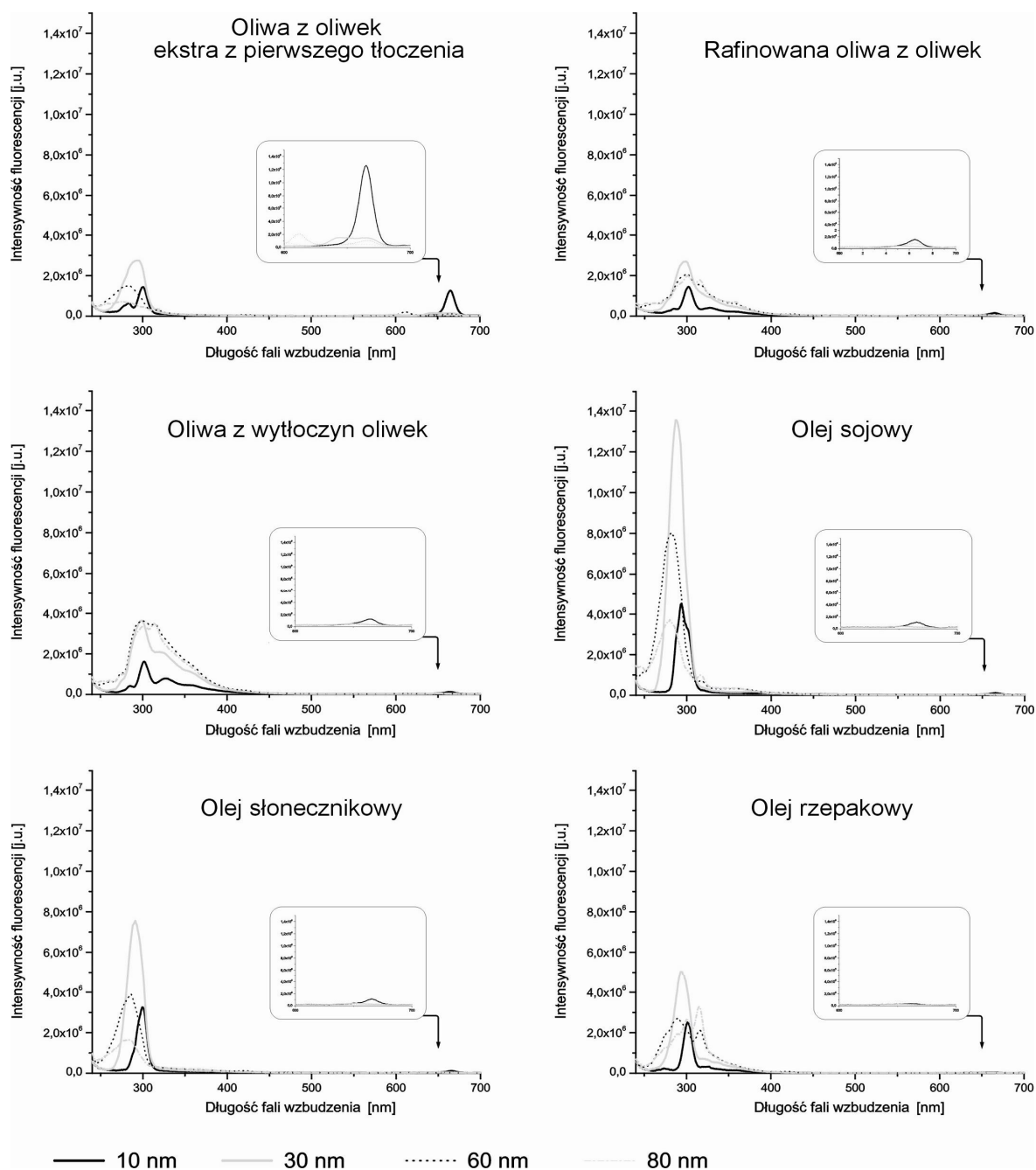
Różnice w widmach fluorescencyjnych poszczególnych olejów uzyskane w danych warunkach pomiaru wynikają ze zróżnicowania zawartości związków wykazujących naturalną emisję, takich jak: tokoferoli, związków chlorofilowych oraz fenolowych [Pokorný i in. 1995, Maurí-Aucejo i in. 2003, Cheikhousman i in. 2004, Sikorska i in. 2005, Sikorska 2008, Papoti i Tsimidou 2009]. Na podstawie intensywności pasm związanych z fluorescencją wodoronadtlenków można wnioskować o przebiegu procesów utleniania kwasów tłuszczowych w olejach [Cheikhousman i in. 2004].

W ostatnim czasie w analizie żywności obok wykorzystania klasycznej fluorymetrii, czyli pomiarów widm wzbudzeniowych i emisyjnych stosuje się pomiary synchroniczne widm fluorescencji [Sikorska 2008]. W technice pomiarów synchronicznych fluorescencji, oba monochromatory wzbudzeniowy i emisyjny przestawiane są jednocześnie, tak aby różnica między długością fali emisji i wzbudzenia była przez cały czas pomiaru taka sama. Zwężenie pasm, sprawia iż ta technika pomiarów fluorescencyjnych pozwala na uproszczenie widm i zredukowanie nakładania się pasm [Patra i Mishra 2002]. Technika synchronicznych pomiarów umożliwia również uzyskanie, w porównaniu z widmami klasycznymi, większej selektywności. Ponadto pomiary tych widm mogą być wykonane przy zastosowaniu klasycznych fluorymetrów bez, lub po małych zmianach wprowadzonych w przyrządzie [Guilbault 1999].

Wykresy intensywności fluorescencji uzyskane dla poszczególnych rodzajów olejów przy zastosowaniu różnic między długością fali emisji i wzbudzenia ( $\Delta\lambda$ ) wynoszącymi odpowiednio 10, 30, 60 i 80 nm przedstawione są na rys. 8/4. Widać wyraźne różnice między widmami synchronicznymi fluorescencji uzyskanymi dla poszczególnych rodzajów olejów, co sprawia, że metoda ta może znaleźć zastosowanie nie tylko do rozróżniania olejów roślinnych ale również wykrywania zafałszowań jednego oleju innym.

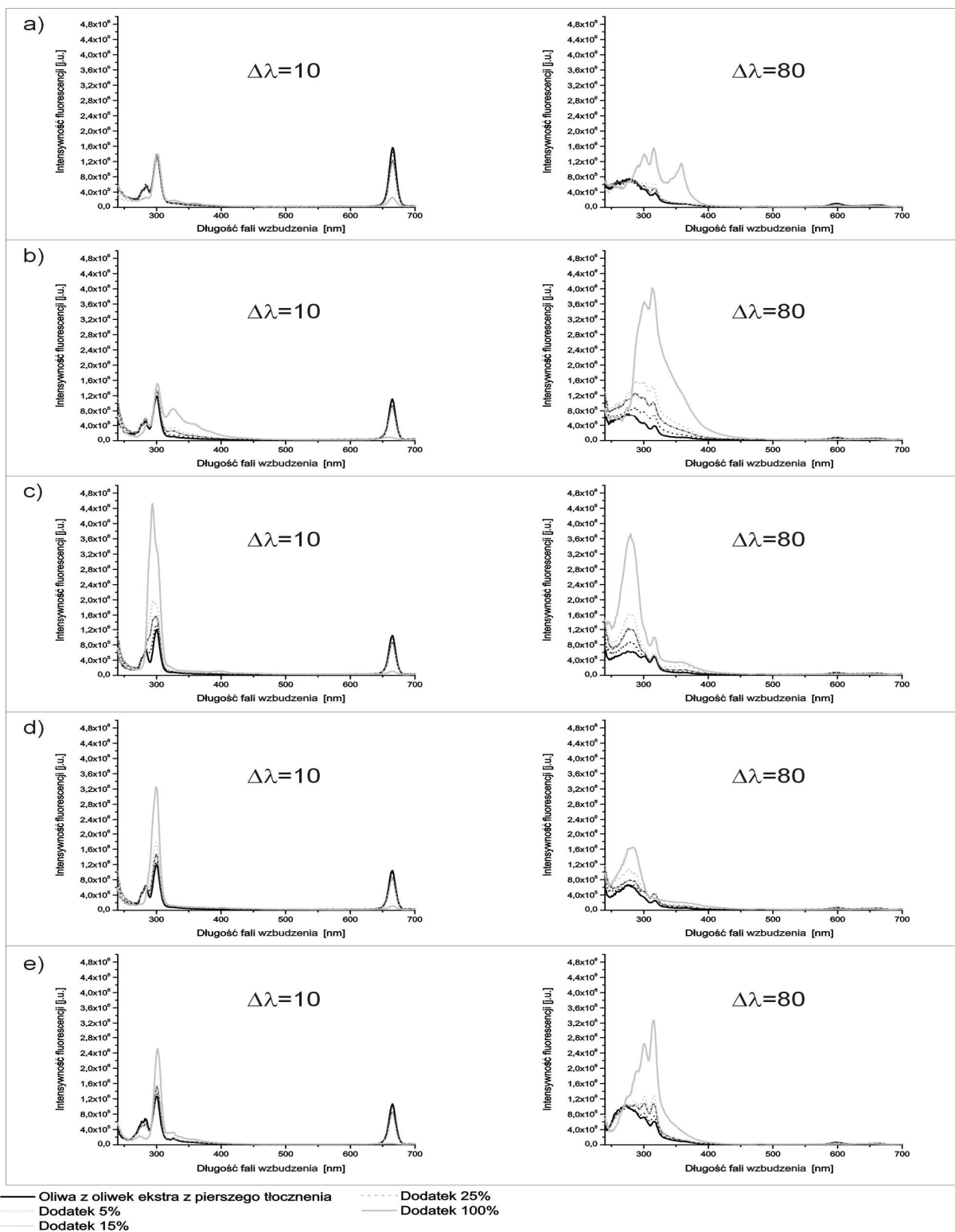
Intensywność fluorescencji olejów roślinnych jest uzależniona m.in. od jakościowo-ilościowego składu tokoferoli, tokotrienoli, związków chlorofilowych oraz fenolowych [Guilbault 1999, Sayago i in. 2004, Sikorska 2008].

Procesy przetwórstwa olejów jak rafinacja wiążą się ze zmianą zawartości tych związków i w następstwie ze zmianą intensywności fluorescencji w odpowiednich zakresach.



**Rys. 8/4. Widma synchroniczne fluorescencji ekstra oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia, rafinowanej oliwy z oliwek, oliwy z wytlóków oliwek, oleju sojowego słonecznikowego przy  $\Delta\lambda$  równych 10, 30, 60 i 80 nm. (Próbki rozcieńczone w heksanie, 1% v/v, pomiary wykonane w geometrii kąta prostego)**

Dzięki temu możliwe staje się nie tylko rozróżnienie olejów roślinnych różnego pochodzenia botanicznego, ale również olejów jednego gatunku, uzyskanych jednak różnymi metodami produkcji. Widma przedstawione na rys.8/4 wyraźnie wskazują na możliwość zastosowania pomiarów synchronicznych fluorescencji do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek oliwami niższych kategorii jak również olejem słonecznikowym, sojowym i rzepakowym.



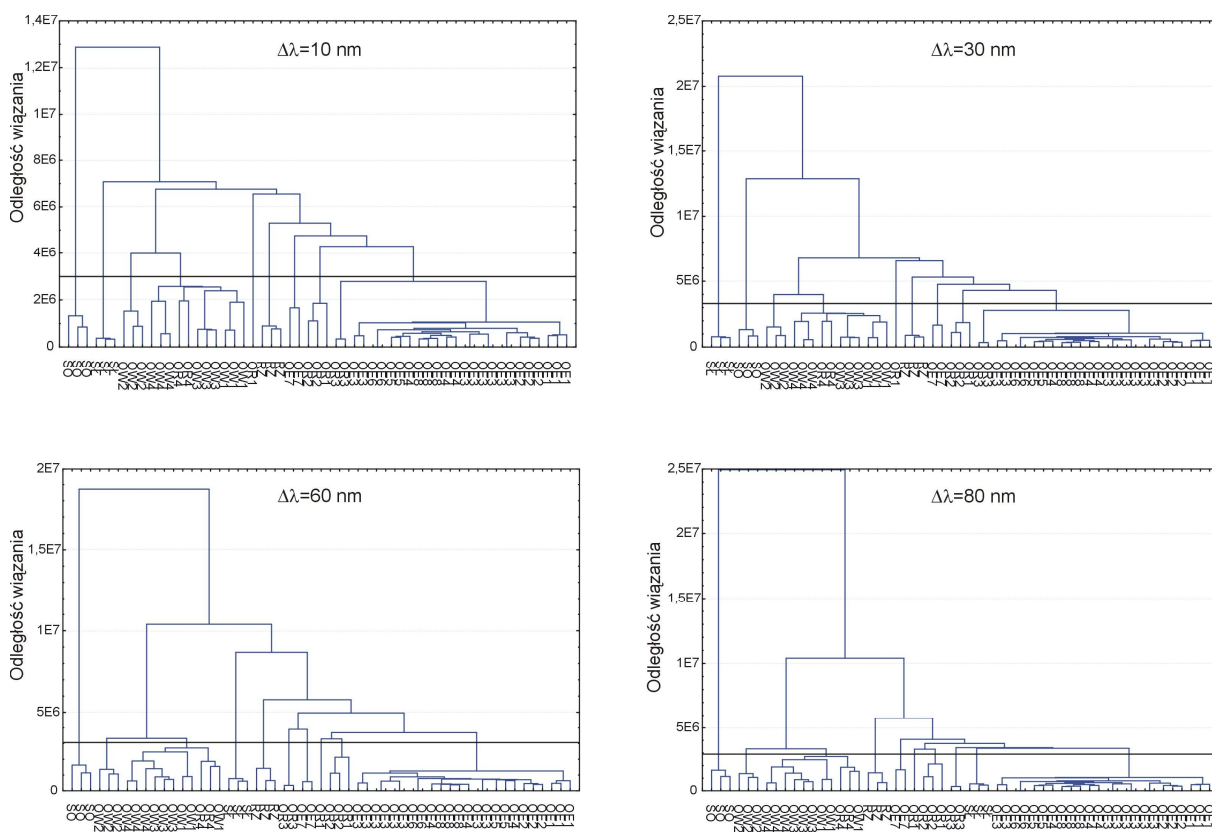
**Rys. 8/5. Widma synchroniczne fluorescencji ekstra oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia (a, b, c, d, e) rafinowanej oliwy z oliwek (a), oliwy z wytloków oliwek (b), oleju sojowego (c), oleju słonecznikowego (d) oleju rzepakowego (e) i mieszanek ekstra oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia z poszczególnymi olejami w stężeniu 5, 15, 25 %. (Próbki rozcieńczone w heksanie, 1% v/v, pomiary wykonane w geometrii kąta prostego)**

Na rys. 8/5 przedstawiono widma próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, przykładowej rafinowanej oliwy z oliwek i oliwy z wyłoków oliwek, olejów z nasion oraz trzech spośród siedmiu mieszanek, z każdym z rodzajów olejów fałszujących, przy zastosowaniu tylko dwóch różnic w długościach fali emisji i wzbudzenia wynoszących 10 i 80 nm, aby zapewnić czytelność rysunku. Intensywność fluorescencji i kształt widma zależą od różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia ( $\Delta\lambda$ ). Zastosowana różnica pomiędzy długością fali emisji i wzbudzenia określa zakres nakładania się pasm absorpcji i emisji danego związku [Sikorska i in. 2005]. Wraz ze wzrostem długości fal można zauważyć spadek szczegółowości uzyskiwanych widm i poszerzenie uzyskanych pasm, natomiast jak to wynika z dalszej części badań nie tracą one zdolności do różnicowania poszczególnych olejów. Przy zastosowaniu  $\Delta\lambda = 10$  nm, charakterystyczne dla oliwy z oliwek pasmo z maksimum przy 284 nm pochodzi od emisji związków fenolowych, natomiast w rejonie 300 nm obserwuje się wąskie pasmo związane z obecnością tokoferoli. Przy większych różnicach między długością fali emisji i wzbudzenia, pasmo to przesuwa się w kierunku krótszych fal. Widma uzyskane przy różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia równiej 10 nm mają intensywne pasmo z maksimum występującym przy około 666 nm. Pasma te są charakterystyczne dla oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia oraz olejów lnianego i rzepakowego tłoczonego na zimno i jest ono związane z zawartością związków chlorofilowych [Sikorska 2008]. Podczas zwiększania różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia obserwuje się obniżenie jego intensywności. Przy różnicach między długością fali emisji i wzbudzenia wynoszących 60 i 80 nm zamiast jednego intensywnego pasma pojawiają się dwa znacznie słabsze pasma przy odpowiednio 610 i 670 nm oraz 600 i 670 nm [Sikorska i in. 2005].

#### **8.4.2. Analiza skupień synchronicznych widm fluorescencji badanych próbek olejów roślinnych**

Otrzymane widma synchroniczne fluorescencji próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, rafinowanych oliw z oliwek, oliw z wyłoków oliwek i olejów z nasion, poddano następnie statystycznemu przetworzeniu metodą analizy skupień w celu sprawdzenia, czy uzyskane widma wykazują podobieństwo i czy zostaną pogrupowane we właściwie kategorie. Analizowano widma z całego zakresu 240-700 nm, uzyskane dla eksperymentalnych próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia (OE1-OE8), rafinowanych oliw z oliwek (OR1-OR4), oliw z wyłoków oliwek (OW1-OW4) oraz oleju sojowego (SO), słonecznikowego (SŁ) i rzepakowego (RZ). Wynikiem zastosowania metody

hierarchicznej jest pogrupowany zbiór obiektów przedstawiony w formie drzewa (na rys. 8/6 )  
 Jedna oś diagramu jest całkowicie umowna i nie ma charakteru osi liczbowej, natomiast na drugiej osi zaznacza się odległości lub podobieństwo, przy którym dane obiekty tworzą skupienie. Zastosowano metodę pojedynczego wiązania a jako miarę odległości, odległość euklidesową. Otrzymane, w przypadku analizy danych uzyskanych przy zastosowaniu różnic między długością fali emisji i wzbudzenia ( $\Delta\lambda$ ) wynoszących 10, 30, 60 i 80 nm, drzewa hierarchiczne zostały na pewnej wysokości odcięte poziomymi liniami w celu wyodrębnienia skupień. W przypadku  $\Delta\lambda$  wynoszących 10 i 30 nm wyodrębniono w ten sposób dziewięć skupień natomiast dla  $\Delta\lambda = 60$  i 80 nm - dziesięć skupień.



**Rys. 8/6. Drzewa hierarchiczne synchronicznych widm fluorescencji ekstra oliw z oliwek z pierwszego tłoczenia, oliw rafinowanych, oliw z wytlóków oliwek oraz olejów sojowego, słonecznikowego i rzepakowego**

W przypadku  $\Delta\lambda$  równych 10 oraz 30 nm powstało skupienie zawierające większość ekstra oliw z oliwek z pierwszego tłoczenia, z wyjątkiem jednej OE7, która jako jedyna należała do samodzielnej podgrupy. W zamian, w podgrupie ekstra oliw z oliwek z pierwszego tłoczenia znalazła się jedna oliwa z oliwek, deklarowana jako rafinowana oliwa

z oliwek OR3. Każdy z olejów roślinnych: sojowy, słonecznikowy i rzepakowy należały do osobnej podgrupy. Największy problem występował w związku z klasyfikacją rafinowanych oliw z oliwek i oliw z wyłoków oliwek. Należały one do pięciu różnych skupień w tym jedna z oliw rafinowanych, jak już było wspomniane, do podgrupy zawierającej prócz niej same oliwy deklarowane jako oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia.

W przypadku  $\Delta\lambda = 60$  i  $80$  nm oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia umieszczone zostały w dwóch podgrupach, przy czym żadna z tych podgrup nie zawierała innych kategorii oliw z oliwek czy też olejów roślinnych. Do jednej podgrupy należało siedem oliw z oliwek do drugiej tylko jedna OE7. Oleje z nasion, podobnie jak przy  $\Delta\lambda$  równych  $10$  i  $30$  nm, tworzyły trzy oddzielne podgrupy nie zawierające innych rodzajów olejów. Pogrupowanie rafinowanych oliw z oliwek i oliw z wyłoków oliwek było najtrudniejsze i przydzielone zostały one do pięciu skupień. Podsumowując można stwierdzić, że uzyskane widma synchroniczne fluorescencji zostały, z małymi wyjątkami, prawidłowo pogrupowane we właściwe kategorie. Wskazuje to, że uzyskane widma pozwalają na rozróżnienie poszczególnych grup olejów roślinnych a w szczególności na różnicowanie oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia od rafinowanych oliw z oliwek, oliw z wyłoków oliwek oraz olejów z nasion w tym: oleju sojowego, słonecznikowego i rzepakowego. Trudno jest natomiast ocenić, która z zastosowanych różnic między długością fali emisji i wzbudzenia jest najbardziej przydatna w celu rozróżnienia tych olejów. Można przypuszczać, że najtrudniejszym problemem będzie odróżnienie rafinowanej oliwy z oliwek od oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, ponieważ rafinowane oliwy z oliwek na wykresie umiejscowione są najbliżej oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, a przy  $\Delta\lambda$  równych  $10$  i  $30$  nm jedna z nich (OR3) została zaliczona do skupienia oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia. Rozróżnienie oliw rafinowanych od ekstra oliw z pierwszego tłoczenia powinno być łatwiejsze przy zastosowaniu większej różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia.

### 8.4.3. Wybór długości fal z synchronicznych widm fluorescencji na podstawie algorytmu SPA

Przeprowadzenie analizy skupień (rys. 8/6) synchronicznych widm fluorescencji wykazało możliwość pogrupowania na ich podstawie badanych w pracy próbek poszczególnych olejów roślinnych. Wyniki uzyskane przez Sikorską wskazują, że nie tylko pomiar całych widm, ale również punktowy pomiar intensywności fluorescencji przy odpowiednich długościach fal umożliwi klasyfikację olejów [2008]. W ramach niniejszej pracy w celu wyboru najwłaściwszych długości fal zastosowany został algorytm SPA (ang. Successive Projections Algorithm). Algorytm ten stosowano do wyboru długości fal z widm spektrofotometrycznych UV-Vis olejów roślinnych, w celu późniejszej klasyfikacji olejów metodą liniowej analizy dyskryminacyjnej (LDA) [Coelho Pontes i in. 2005].

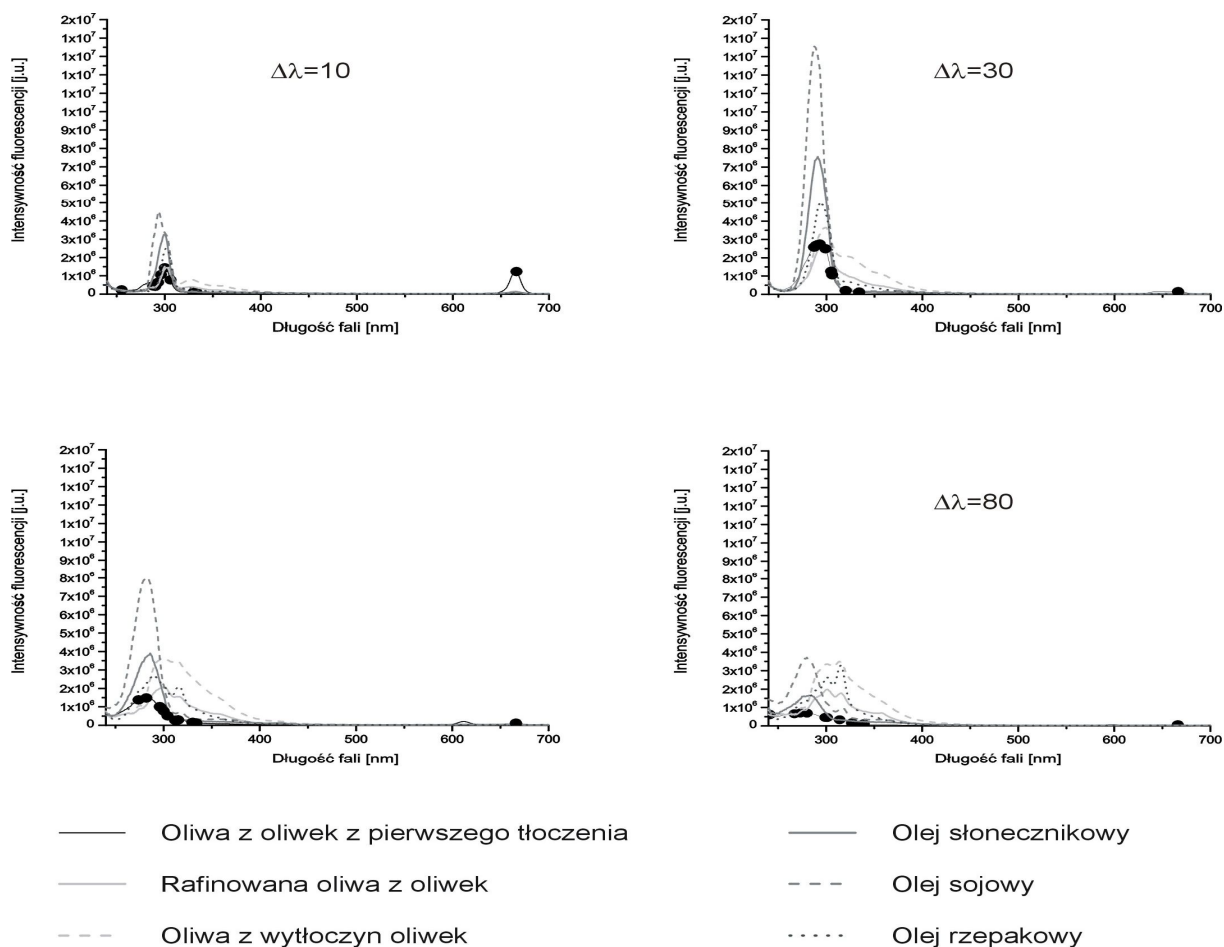
Danymi wejściowymi do zastosowanego algorytmu SPA była pierwsza zmienna, za którą przyjęto długości fali równą 666 nm (rejon emisji chlorofilu [Sikorska i in. 2005]): liczba fal, która miała zostać wybrana przez algorytm (dziesięć) oraz uśrednione widma synchroniczne fluorescencji oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia (OE1-OE8), rafinowanych oliw z oliwek (OR1-OR4), oliwy z wytlóków oliwek (OW1-OW4) oraz oleju sojowego, słonecznikowego oraz rzepakowego. Widma analizowano oddzielnie dla różnic między długością fali emisji i wzbudzenia wynoszących 10, 30, 60 i 80 nm. Długości fal wybrane za pomocą wyżej omówionego algorytmu zamieszczone są w tab. 8/9.

**Tab. 8/9. Analityczne długości fal wybrane przy pomocy algorytmu SPA**

$\Delta\lambda$ [nm]	Wybrane długości fal [nm]									
10	255	288	290	293	296	300	306	330	333	666
30	287	289	291	293	300	305	306	320	334	666
60	274	282	296	297	300	304	312	315	330	666
80	241	267	273	280	299	301	314	327	339	666

W celu lepszego zobrazowania rozmieszczenia wybranych długości fal zostały one ponadto przedstawione na rys. 8/7.





**Rys. 8/7. Analityczne długości fal wybrane przy pomocy algorytmu SPA**

Większość wybranych na podstawie algorytmu SPA długości fal, tak jak można było się spodziewać, znajdowała się w charakterystycznych punktach widm, takich jak ekstrema lub punkty przecięcia, lub w ich otoczeniu. Wśród wybranych długości fal znalazły się te, charakterystyczne dla emisji zarówno tokoferoli jak i związków fenolowych oraz chlorofilowych [Sikorska 2008].

#### **8.4.4. Statystyczna analiza danych fluorescencyjnych przy wybranych długościach fal**

Intensywności fluorescencji przy wcześniej obliczonych długościach fal dla poszczególnych olejów i mieszanek sporządzonych na ich bazie, scharakteryzowano poprzez obliczenie średnich odchyleń standardowych oraz współczynników korelacji i determinacji pomiędzy uzyskanymi średnimi intensywnościami fluorescencji a stężeniem procentowym oleju dodanego do oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia. Średnie wartości intensywności fluorescencji, błędy standardowe oraz współczynniki korelacji i determinacji przedstawione są z załącznikami 8.4.4/1-14.

Dla oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia obliczono również względne błędy standardowe uzyskanych intensywności fluorescencji. Obliczono je przy wybranych wcześniej długościach fal na podstawie danych uzyskanych przy rozpatrywaniu oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia (OE1-OE8). Dla oliw tych wykonano pięć równoległych pomiarów widm synchronicznych fluorescencji. Wartości względnych błędów standardowych zamieszczonych w tab. 8/10 przy wybranych długościach fal są średnimi obliczonymi na podstawie względnych błędów standardowych uzyskanymi dla oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia.

**Tab. 8/10. Względne błędy standardowe pomiarów widm synchronicznych fluorescencji przy wybranych długościach fal i zastosowanych różnicach między długościami fal emisji i wzbudzenia ( $\Delta\lambda$ )**

Różnica między długością fali emisji i wzbudzenia[nm]							
$\Delta\lambda=10$		$\Delta\lambda=30$		$\Delta\lambda=60$		$\Delta\lambda=80$	
Długość fali [nm]	RSD [%]	Długość fali [nm]	RSD [%]	Długość fali [nm]	RSD [%]	Długość fali [nm]	RSD [%]
255	11,2%	287	3,1%	274	2,7%	241	9,3%
288	4,4%	289	2,2%	282	2,4%	267	5,5%
290	3,6%	291	1,8%	296	1,7%	273	5,2%
293	3,8%	293	2,2%	297	1,5%	280	4,1%
296	2,1%	300	1,0%	300	2,6%	299	1,9%
300	2,5%	305	1,4%	304	3,8%	301	3,9%
306	2,2%	306	3,3%	312	2,6%	314	2,6%
330	10,1%	320	1,0%	315	4,5%	327	3,0%
333	8,2%	334	1,8%	330	3,0%	339	3,3%
666	1,8%	666	4,9%	666	2,8%	666	7,5%
Wartość średnia	5,0%	Wartość średnia	2,3%	Wartość średnia	2,8%	Wartość średnia	4,6%

*Objaśnienia:*

*RSD- względny błąd standardowy.*

Wartości względnych błędów standardowych były niskie, w większości nie przekraczały 10%. Tylko w przypadku dwóch długości fal 255 i 330 nm przy różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia  $\Delta\lambda$  wynoszącej 10 nm przekroczyły tę wartość i wyniosły odpowiednio 11,2% i 10,1%. Najniższe wartości względnych błędów standardowych otrzymano przy różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia  $\Delta\lambda = 30$  i 60 nm i wynosiły one średnio 2,3% i 2,8%. Przy tych  $\Delta\lambda$  dla żadnej długości fali względne błędy standardowe nie przekroczyły 5,0%. Najwyższą średnią wartość względnych błędów standardowych dla wybranych długości fal uzyskano przy  $\Delta\lambda$  wynoszącej 10 nm, a niewiele niższą - 4,6% dla intensywności fluorescencji uzyskanych przy  $\Delta\lambda$  również 80 nm.

Podsumowując, można stwierdzić, iż największej powtarzalności mierzonych intensywności fluorescencji można oczekiwać dla pomiarów wykonanych przy różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia wynoszących 30 i 60 nm, ze średnią względnego błędu standardowego dla wszystkich wybranych długości fal wynoszącą odpowiednio 2,3 i 2,8%.

Innym parametrem charakteryzującym nie tylko pojedyncze intensywności fluorescencji, ale także serie intensywności fluorescencji uzyskane przy różnych poziomach dodatków fałszujących do oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, jest współczynnik korelacji między intensywnościami fluorescencji a dodatkiem procentowym oleju fałszującego. Najwyższe współczynniki korelacji pomiędzy zawartością dodanego do oliwy oleju otrzymano w przypadku zafałszowania olejami z nasion: sojowym słonecznikowym i rzepakowym. Dla większości długości fal przy wszystkich  $\Delta\lambda$  ich wartości bezwzględne mieściły się w przedziale 0,95-1,00.

W przypadku zafałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia oliwami rafinowanymi współczynniki korelacji między procentowym dodatkiem oleju fałszującego a intensywnościami fluorescencji przy określonej  $\Delta\lambda$ , były niższe niż przy rozpatrywaniu oliw zafałszowanych olejami z nasion. Stosunkowo wysokie współczynniki otrzymano przy dłuższych długościach fal. Ponadto wyższe współczynniki korelacji otrzymano przy wartościach  $\Delta\lambda$ , wynoszących 60 i 80 nm. Przy rozpatrywaniu zafałszowania oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia oliwami z wytlóków oliwek sytuacja kształtowała się podobnie, jak w przypadku zafałszowania oliwami rafinowanymi. Wyższe współczynniki otrzymano również przy dłuższych falach wzbudzenia. Bezwzględne wartości współczynników były również wyższe przy  $\Delta\lambda$  wynoszących 60 i 80 niż przy  $\Delta\lambda$  równych 10 i 30 nm. Najwyższe współczynniki korelacji, nie niższe od 0,98 dla siedmiu spośród dziesięciu długości fal wzbudzenia (296, 297, 300, 304, 312, 315 oraz 330 nm), uzyskano dla  $\Delta\lambda$  równego 60 nm.

#### **8.4.5. Obliczenie granicy wykrywalności zafałszowania oliwy z oliwek na podstawie intensywności fluorescencji**

W tab. 8/11 zamieszczone są wartości najniższych granic wykrywalności zafałszowania różnych próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia rafinowanymi oliwami z oliwek, oliwami z wytlóków oliwek oraz olejem sojowym, słonecznikowym i rzepakowym przy różnicach między długością fali emisji i wzbudzenia ( $\Delta\lambda$ ) wynoszących 10, 30, 60 i 80 nm.

**Tab. 8/11. Najniższe granice wykrywalności zafalszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia przy wykorzystaniu widm synchronicznych fluorescencji obliczone przy różnych stałych różnicach między długością fali emisji i wzbudzenia ( $\Delta\lambda$ ) oraz odpowiadające im długości fal wzbudzenia**

Rodzaj dodatku	$\Delta\lambda$ [nm]	10				Średnia	30				Średnia
Rafinowane oliwy z oliwek	Mieszanka	OE5:OR1	OE6:OR2	OE7:OR3	OE3:OR4		OE5:OR1	OE6:OR2	OE7:OR3	OE3:OR4	
	LOD <sub>min</sub>	19,3%	6,1%	15,4%	12,5%	14,3%	12,2%	5,6%	10,4%	9,3%	9,6%
	Długość fali <sub>min</sub> [nm]	330	333	666	330	330/333	320	333	333	330	330
Oliwy z wytlóków oliwek	Mieszanka	OE1:OW1	OE2:OW2	OE3:OW3	OE4:OW4		OE1:OW1	OE2:OW2	OE3:OW3	OE4:OW4	
	LOD <sub>min</sub>	1,7%	2,5%	4,8%	3,1%	3,0%	1,3%	1,2%	3,3%	1,6%	1,9%
	Długość fali <sub>min</sub> [nm]	333	333	333	333	333	334	334	334	334	334
Olej sojowy	Mieszanka	OE3:SO	OE8:SO				OE3:SO	OE8:SO			
	LOD <sub>min</sub>	2,1%	1,7%			1,9%	1,5%	1,7%			1,6%
	Długość fali <sub>min</sub> [nm]	666	306			306	300	296			300
Olej słonecznikowy	Mieszanka	OE3:SŁ	OE8:SŁ				OE3:SŁ	OE8:SŁ			
	LOD <sub>min</sub>	2,2%	3,9%			3,3%	3,9%	3,3%			4,0%
	Długość fali <sub>min</sub> [nm]	300	293			293	296	282			296
Olej rzepakowy	Mieszanka	OE3:RZ	OE8:RZ				OE3:RZ	OE8:RZ			
	LOD <sub>min</sub>	2,2%	2,2%			2,2%	0,9%	1,6%			1,3%
	Długość fali <sub>min</sub> [nm]	666	666			666	315	315/666			315
Rodzaj dodatku	$\Delta\lambda$ [nm]	60				Średnia	80				Średnia
Rafinowane oliwy z oliwek	Mieszanka	OE5:OR1	OE6:OR2	OE7:OR3	OE3:OR4		OE5:OR1	OE6:OR2	OE7:OR3	OE3:OR4	
	LOD <sub>min</sub>	3,1%	4,5%	10,4%	9,4%	7,3%	7,0%	5,2%	10,7%	9,6%	6,4%
	Długość fali <sub>min</sub> [nm]	315	315	330	330	330	339	312	330	330	339
Oliwy z wytlóków oliwek	Mieszanka	OE1:OW1	OE2:OW2	OE3:OW3	OE4:OW4		OE1:OW1	OE2:OW2	OE3:OW3	OE4:OW4	
	LOD <sub>min</sub>	1,2%	1,3%	2,7%	1,2%	1,7%	0,8%	0,5%	1,0%	1,0%	1,1%
	Długość fali <sub>min</sub> [nm]	315	330	330	330	330	314	327	339	327	327
Olej sojowy	Mieszanka	OE3:SO	OE8:SO				OE3:SO	OE8:SO			
	LOD <sub>min</sub>	1,1%	2,5%			2,3%	1,8%	2,5%			2,8%
	Długość fali <sub>min</sub> [nm]	305	293			300	299	273			299
Olej słonecznikowy	Mieszanka	OE3:SŁ	OE8:SŁ				OE3:SŁ	OE8:SŁ			
	LOD <sub>min</sub>	1,8%	2,1%			2,1%	6,7%	3,6%			5,1%
	Długość fali <sub>min</sub> [nm]	293	289			293	280	280			280
Olej rzepakowy	Mieszanka	OE3:RZ	OE8:RZ				OE3:RZ	OE8:RZ			
	LOD <sub>min</sub>	2,1%	1,5%			2,2%	0,9%	0,8%			1,0%
	Długość fali <sub>min</sub> [nm]	305	293			305	314	314			314

Objaśnienia:

LOD<sub>min</sub> – najniższa (spośród granic wykrywalności uzyskanych przy wybranych długościach fal) granica wykrywalności zafalszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia,  
Długość fali<sub>min</sub> [nm] – długość fali przy której została uzyskana najniższa granica wykrywalności.

Dla każdej z wyznaczonych najniższych granic wykrywalności poszczególnych zafalszowań podano ponadto długość fali, przy której przeprowadzono pomiar. Na podstawie granic wykrywalności obliczono cztery rodzaje średnich. Pierwszy rodzaj średnich wyznaczono na podstawie danych zamieszczonych w załącznikach 8.4.5/1-3, przedstawiających wszystkie granice wykrywalności obliczone przy różnych  $\Delta\lambda$  i długościach fal dla serii eksperymentalnych próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z olejami fałszującymi. Dla każdego z pięciu rodzajów dodatków, każdej wartości  $\Delta\lambda$  (10, 30, 60 80 nm) i każdej analitycznej długości fali, wyznaczonej algorytmem SPA, obliczono średnie uwzględniające wszystkie serie próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia fałszowanych tym rodzajem dodatku (w przypadku rafinowanych oliw z oliwek i oliw z wycieków oliwek czterech serii mieszanek z oliwami niższych kategorii, a w przypadku olejów z nasion, dwie serie mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z olejami fałszującymi). Z tak policzonych średnich wybrano wartości najniższe. W ten sposób uzyskane najniższe granice wykrywalności i odpowiadające im długości fal zamieszczone są w tab. 8/11 i określone jako „średnia I”.

Zastosowane do fałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia oleje podzielono na dwie grupy. Do pierwszej z nich zaliczono oliwy niższych kategorii, czyli rafinowane oliwy z oliwek oraz oliwy z wycieków oliwek, a do drugiej oleje: sojowy, słonecznikowy oraz rzepakowy. Dla każdej z tych grup obliczono średnie na podstawie uzyskanych wcześniej najniższych granic wykrywalności, kolejno przy wszystkich  $\Delta\lambda$ . Otrzymane wartości oznaczono jako „średnia II” i zamieszczono w tab. 8/12. Ponadto, przy każdej stosowanej różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia  $\Delta\lambda$  obliczono średnie uwzględniające najniższe granice wykrywalności oznaczone dla pięciu rodzajów olejów stosowanych jako dodatki fałszujące i oznaczono je jako „średnia III” (tab. 8/12).

Na podstawie parametrów fluorymetrycznych, najłatwiejszym do wykrycia był dodatek oleju rzepakowego. Wykrywano go już na poziomie 2,2%, 1,3%, 2,2%, 1,0% kolejno przy  $\Delta\lambda$  wynoszących 10, 30, 60 i 80 nm. W pojedynczych przypadkach niższe wartości uzyskano w przypadku próbek fałszowanych olejem sojowym i słonecznikowym oraz oliwą z wycieków oliwek. Przy  $\Delta\lambda$  równym 10 nm, dodatek oleju sojowego był wykrywalny na poziomie 1,9% a przy równym 60 nm niższe granice wykrywalności uzyskano dla próbek zafalszowanych oliwą z wycieków oliwek oraz olejem słonecznikowym; odpowiednio na poziomie 1,7 i 2,1%. Jednak wartość średnia obliczona na podstawie najniższych granic wykrywalności przy  $\Delta\lambda$  wynoszących 10, 30, 60 i 80 nm, była najniższa dla oleju rzepakowego („średnia IV”).

**Tab. 8/12. Średnie najniższe granice wykrywalności zafalszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia przy wykorzystaniu widm synchronicznych fluorescencji obliczone dla  $\Delta\lambda$  równych 10, 30, 60 i 80 nm metodą analizy regresji i odpowiadające im długości fal**

L.p	$\Delta\lambda$ [nm]	10	30	60	80	Średnia IV
1	Rafinowane oliwy z oliwek	14,3%	9,6%	7,3%	6,4%	<b>9,4%</b>
2	Oliwy z wyłoków oliwek	3,0%	1,9%	1,7%	1,1%	<b>1,9%</b>
	Średnia II (1-2)	8,7%	5,8%	4,5%	3,8%	
3	Olej sojowy	1,9%	1,6%	2,3%	2,8%	<b>2,2%</b>
4	Olej słonecznikowy	3,3%	4,0%	2,1%	5,1%	<b>3,6%</b>
5	Olej rzepakowy	2,2%	1,3%	2,2%	1,0%	<b>1,7%</b>
	Średnia II (3-5)	2,5%	2,3%	2,2%	3,0%	
	<b>Średnia III (1-5)</b>	<b>4,9%</b>	<b>3,7%</b>	<b>3,1%</b>	<b>3,3%</b>	

*Objaśnienia:*

*Średnia II - średnie obliczone na podstawie najniższych granic wykrywalności uzyskanych w przypadku grup dodatków fałszujących: oliw niższych kategorii oraz olejów z nasion,*

*Średnia III - średnie obliczone na podstawie najniższych granic wykrywalności uzyskanych w przypadku wszystkich dodatków olejów fałszujących,*

*Średnia IV - średnia obliczona na podstawie najniższych granic wykrywalności jednego rodzaju dodatku fałszującego przy różnych  $\Delta\lambda$  wynoszących 10, 30, 60 i 80 nm.*

Granice wykrywalności oleju sojowego w oliwie z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia mieściły się, w zależności od zastosowanego do wykonania pomiarów parametru  $\Delta\lambda$ , w przedziale od 1,6-2,8%, przy czym najniższą granicę wykrywalności uzyskano stosując pomiar przy  $\Delta\lambda = 30$  nm. Spośród olejów z nasion najtrudniej wykryć było w oliwie z oliwek dodatek oleju słonecznikowego. Granice wykrywalności oleju słonecznikowego w oliwie z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia mieściły się, w zależności od zastosowanego do wykonania pomiarów parametru  $\Delta\lambda$ , w przedziale od 2,1-5,1%. Najniższą granicę wykrywalności w oliwie z oliwek oleju słonecznikowego (2,1%) uzyskano wykonując pomiar przy wykorzystaniu  $\Delta\lambda = 60$  nm.

W przypadku oliw z oliwek niższych kategorii, czyli rafinowanych oraz oliw z wyłoków oliwek, najniższe średnie granice wykrywalności uzyskano stosując różnicę między długością fali emisji i wzbudzenia równą 80 nm i wynosiły one odpowiednio 6,4 (przy  $\lambda = 339$  nm) oraz 1,1% (przy  $\lambda = 327$  nm). Przy rozpatrywaniu poszczególnych oliw z oliwek, uzyskane granice wykrywalności były w niektórych przypadkach niższe. Najniższe granice wykrywalności zafalszowania oliwy z oliwek oliwą z wyłoków oliwek oraz rafinowaną oliwą z oliwek przy różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia równej 80 nm wyniosły odpowiednio 0,5%, i 5,2%.

Na podstawie analizy danych zamieszczonych w tab. 8/11 i 8/12 można stwierdzić, iż dodatkiem do oliwy z oliwek, który najtrudniej jest wykryć na podstawie pomiaru synchronicznych widm fluorescencji spośród wszystkich rozpatrywanych olejów fałszujących, jest rafinowana oliwa z oliwek, której granica wykrywalności wynosi 6,4% do 14,3% w zależności od warunków pomiaru i rodzaju próbki oliwy. Przy każdej z zastosowanych różnic między długością fali emisji i wzbudzenia, uzyskana najniższa granica wykrywalności tego oleju w oliwie z oliwek była najwyższa spośród wszystkich analizowanych dodatków. Możliwy do wykrycia poziom dodatku wynosił przy  $\Delta\lambda$  równych 10, 30, 60 i 80 nm odpowiednio 14,3%, 9,6%, 7,3% i 6,4%. Uzyskane rezultaty są jednak akceptowalne, gdyż przy trzech  $\Delta\lambda$  uzyskane granice wykrywalności nie przekroczyły 10%.

W ostatnim czasie ukazały się nieliczne publikacje dotyczące wykorzystania synchronicznych widm fluorescencji do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek. Poulli i in. [2007] wykorzystali do oceny zafałszowania oliwy z oliwek oliwą z wycisków oliwek, olejem kukurydzianym, słonecznikowym, sojowym, rzepakowym i olejem z orzechów włoskich synchroniczne widma fluorescencji zmierzone przy  $\Delta\lambda$  wynoszącym 20 nm. Autorzy uzyskali odpowiednio następujące granice wykrywalności: 2,6%; 3,8%; 4,3%; 4,2%; 3,6%; oraz 13,8%. W niniejszej pracy podobne rezultaty uzyskano w przypadku oceny zafałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, oliwą z wycisków oliwek, gdzie średnia granica wykrywalności przy  $\Delta\lambda$  równych 10 i 30 nm wyniosła 2,5% (według Poulli i in. [2007] - 2,6% przy  $\Delta\lambda = 20$  nm). Porównywalne wyniki uzyskano również przy wykrywaniu zafałszowania oliwy z oliwek olejem słonecznikowym, ze średnią przy  $\Delta\lambda$  równych 10 i 30 nm wynoszącą 3,7%. Tymczasem granica wykrywalności uzyskana przez zespół cytowanych wyżej autorów wyniosła 3,8%. W innej pracy Poulli i in. [2006], wykazali, w przypadku zafałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia olejem słonecznikowym, przewagę wykonywania pomiarów przy  $\Delta\lambda = 80$  nm. W badaniach przeprowadzonych przez wspomnianych wyżej autorów, najniższa granica wykrywalności oleju słonecznikowego wyniosła 3,4% przy  $\Delta\lambda = 80$  nm. W ramach niniejszej najniższa granica wykrywalności oleju słonecznikowego oznaczono przy  $\Delta\lambda = 60$  nm, a wyniosła ona 2,1%. Badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy, w porównaniu z wynikami otrzymanymi przez Poulli in. [2007], pozwoliły na uzyskanie lepszej wykrywalności w oliwie z oliwek oleju sojowego i rzepakowego, ze średnią przy  $\Delta\lambda$  równych 10 i 30 nm wynoszącą 1,8%. W niniejszej pracy, najniższą granicę wykrywalności rafinowanej oliwy z oliwek uzyskano wykorzystując parametr  $\Delta\lambda$  wynoszący 80 nm, co potwierdza wyniki wcześniej przeprowadzonych badań dotyczących wykrywania zafałszowania oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia rafinowanymi

oliwami z oliwek, w których najniższą granicę wykrywalności rafinowanej oliwy z oliwek (8,4%) uzyskano również stosując pomiary synchronicznych widm fluorescencji przy  $\Delta\lambda$  równym 80 nm [Dankowska i Małecka 2009].

Średnie najniższe granice wykrywalności (tab. 8/12 – „średnia III”), obliczane na podstawie wyników uzyskanych dla oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia fałszowanymi wszystkimi rodzajami olejów, przyjmowały niższe wartości przy wyższych różnicach między długością fali wzbudzenia i emisji, czyli  $\Delta\lambda$  równych 60 i 80 niż przy 10 i 30 nm („średnie III”). Uszeregowanie stosowanych  $\Delta\lambda$  w kolejności od najniższej do najwyższej granicy wykrywalności zafałszowania, jaką przy ich zastosowaniu uzyskano, przedstawia się następująco: 60, 80 30 oraz 10 nm, a uzyskane przy tych parametrach pomiarów granice wykrywalności olejów fałszujących wynosiły odpowiednio: 3,1%, 3,3%, 3,7% oraz 4,9% . Wskazuje to na większą przydatność stosowania, wyższych różnic między długością fali emisji i wzbudzenia ( $\Delta\lambda$ ) przy pomiarach synchronicznych widm fluorescencji do różnicowania oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia od oliw niższych kategorii i olejów z nasion takich jak olej sojowy, słonecznikowy i rzepakowy. Należy przy tym zwrócić uwagę na fakt, iż w zależności od oleju użytego do fałszowania oliwy z oliwek najniższe granice wykrywalności zostały uzyskane przy pomiarach wykonanych przy różnych wartościach  $\Delta\lambda$ .

Na podstawie obliczonych granic wykrywalności poszczególnych olejów z nasion, uszeregowano stosowane w niniejszej pracy oleje fałszujące pod względem stopnia trudności wykrycia ich dodatku do oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia (zaczynając od oleju, którego dodatek najłatwiej wykryć a kończąc na oleju, którego dodatek jest najtrudniejszy do wykrycia) w następującej kolejności: olej rzepakowy, oliwa z wytlóków oliwek, olej sojowy, olej słonecznikowy oraz rafinowana oliwa z oliwek. Identyczny, wyżej przedstawiony szereg, uzyskuje się rozpatrując zarówno średnie granice wykrywalności obliczone na podstawie wszystkich wykorzystywanych do pomiarów parametrów  $\Delta\lambda$  („średnia IV), jak też biorąc pod uwagę najniższe granice wykrywalności uzyskane przy zastosowaniu jednej wybranej wartości parametru  $\Delta\lambda$  (pozwalającej na wykrycie najniższego poziomu dodatku w przypadku określonego oleju fałszującego).

#### **8.4.6. Statystyczna analiza danych metodą regresji wielorakiej**

Intensywności fluorescencji przy wybranych analitycznych długościach fal analizowane były metodą wielokrotnej regresji liniowej. Metoda ta umożliwia prognozowanie zmiennej



zależnej, jaką w tym przypadku był procent dodatku oleju użytego do zafałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, na podstawie danych niezależnych czyli intensywności fluorescencji próbek olejów i serii mieszanek. Zbudowano modele indywidualne (Id) uwzględniające dodatek do oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia jednego spośród olejów fałszujących: rafinowanej oliwy z oliwek, oliwy z wytlóków oliwek, olejów roślinnych i jedną oliwę a także modele globalne. Poprzez porównanie parametrów charakteryzujących modele wielokrotnej regresji liniowej możliwy był wybór zmiennych niezależnych, które pozwoliły najlepiej przewidywać poziom zafałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia.

Zmienną zależną w budowanych modelach był dodatek oleju fałszującego do oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia natomiast predyktorami intensywności fluorescencji uzyskane dla poszczególnych olejów i ich mieszanek przy wcześniej wybranych długości fal. W modelach globalnych uwzględniano mieszanki więcej niż jednej oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia. Rozróżnić można modele globalne uwzględniające tylko jeden typ oleju fałszującego (modele globalne pierwszego rzędu – G(I)), modele uwzględniające wszystkie oleje z nasion (modele globalne drugiego rzędu – G(II)) oraz modele globalne uwzględniające jednocześnie wszystkie rodzaje olejów, którymi fałszowano próbki czyli oliwy rafinowane, oliwy z wytlóków oliwek, oleje z nasion: sojowy, słonecznikowy i rzepakowy (modele globalne trzeciego rzędu – G(III)). Zarówno modele indywidualne, jak i globalne, były tworzone oddzielnie na podstawie danych uzyskanych przy poszczególnych  $\Delta\lambda = 10, 30, 60$  i  $80$  nm. Parametry statystyczne charakteryzujące otrzymane modele indywidualne oraz globalne pierwszego i drugiego rzędu zamieszczone są w załącznikach 8.4.6/1-7.

Wszystkie modele indywidualne (Id), czyli modele uwzględniające tylko jedną oliwę z oliwek oraz jeden olej „fałszujący” były dobrze dopasowane o czym świadczą uzyskane współczynniki korelacji (R), determinacji ( $R^2$ ) i skorygowanej determinacji (skorygowane  $R^2$ ), które mieściły się w przedziale 0,94-1,00 (załączniki 8.4.6/1-7). W tab. 8/13 zamieszczone są średnie błędy standardowe estymacji i walidacji modeli indywidualnych, uwzględniające wszystkie oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafałszowane rafinowaną oliwą z oliwek, oliwa wytlóków oliwek, olejem sojowym, słonecznikowym i rzepakowym, obliczone na podstawie danych dla modeli indywidualnych umieszczonych w załącznikach 8.4.6/1-7. Najniższe średnie błędy standardowe estymacji i walidacji, świadczące o dużej zdolności prognostycznej, przy rozważaniu modeli indywidualnych, uzyskano przy różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia równiej  $80$  nm,

w przypadku wszystkich rodzajów olejów z wyjątkiem oleju słonecznikowego (tab. 8/13). W przypadku modelu stworzonego z uwzględnieniem oliw zafałszowanych tym olejem najniższy średni błąd standardowy estymacji równy 1,4 uzyskano przy  $\Delta\lambda$  wynoszącym 10 nm, natomiast średni błąd standardowy walidacji wynoszący 2,3 przy  $\Delta\lambda$  równym 30 nm.

**Tab. 8/13. Średnie, obliczone na podstawie wszystkich badanych oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, błędy standardowe estymacji i walidacji modeli indywidualnych dla poszczególnych olejów użytych do fałszowania**

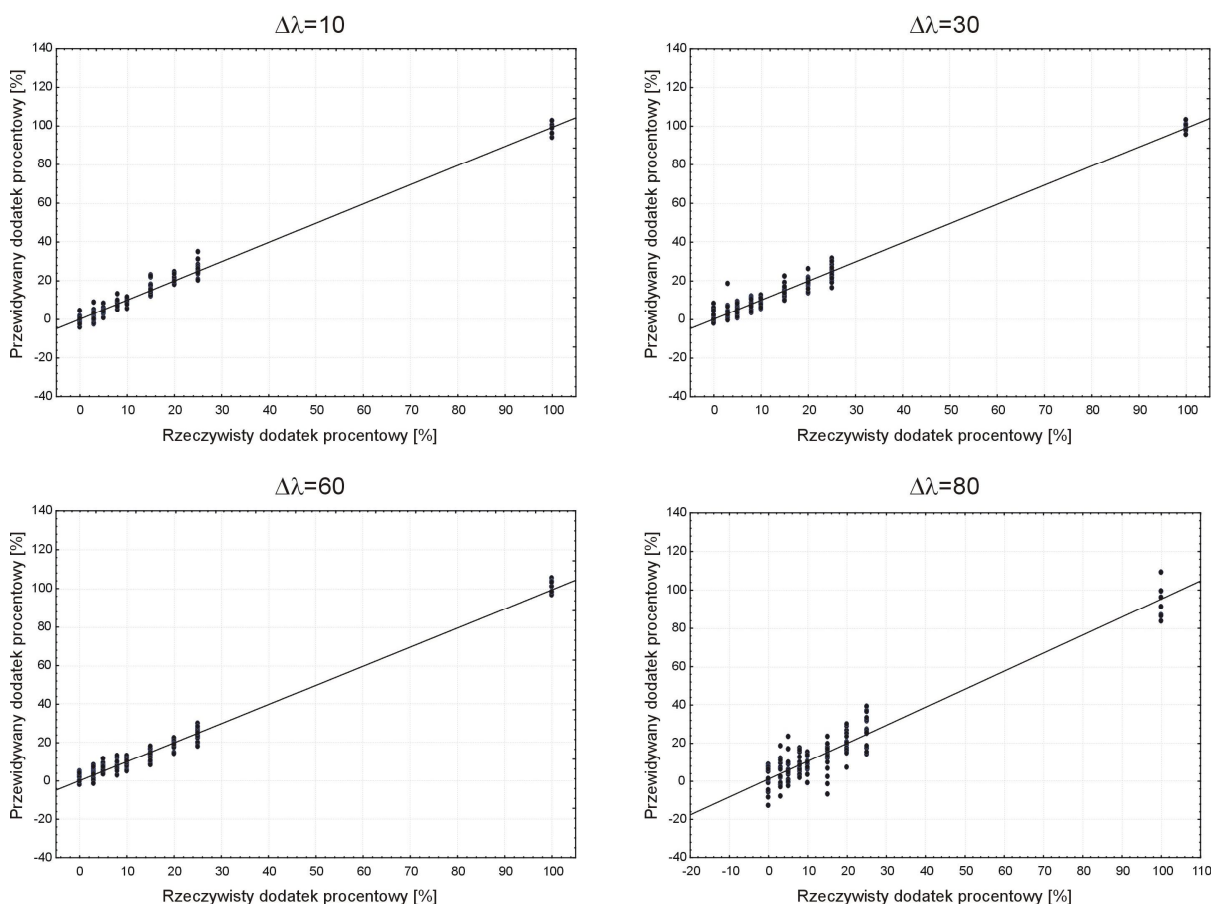
Rodzaj oleju fałszującego	Różnica między długością fali emisji i wzbudzenia[nm]				
	Parametr	$\Delta\lambda=10$	$\Delta\lambda=30$	$\Delta\lambda=60$	$\Delta\lambda=80$
Rafinowana oliwa z oliwek	RMSE	2,8	2,2	1,6	1,6
	RMSECV	6,8	6,5	5,1	4,6
Oliwa z wyłoków oliwek	RMSE	3,6	1,6	2,2	1,1
	RMSECV	4,1	3,1	6,5	1,6
Olej sojowy	RMSE	1,4	1,4	1,4	1,1
	RMSECV	2,1	2,0	2,1	1,7
Olej słonecznikowy	RMSE	1,4	1,5	2,7	2,3
	RMSECV	2,7	2,3	4,2	4,2
Olej rzepakowy	RMSE	1,5	2,1	1,6	1,2
	RMSECV	4,8	3,2	2,3	1,9

Wraz z rozbudowywaniem modeli o parametry kolejnych próbek oliw z oliwek i kolejne oleje fałszujące obserwowano, zgodnie z przewidywaniami, wzrost błędów standardowych estymacji i walidacji (załączniki 8.4.6/1-7). W przypadku modeli globalnych drugiego rzędu (G(II)) uwzględniających łącznie wszystkie oliwy rafinowane (OR1-OR4) oraz oliwy z wyłoków oliwek (OW1-OW4) najniższe błędy standardowe estymacji i walidacji uzyskano przy  $\Delta\lambda$  wynoszącym 80 nm i wynosiły one odpowiednio 4,3 i 5,5 oraz 2,3 i 2,7.

W przypadku modeli stworzonych z uwzględnieniem intensywności fluorescencji próbek zafałszowanych olejem sojowym i rzepakowym, najniższe błędy uzyskano również przy zastosowaniu  $\Delta\lambda$  równego 80 nm i wynosiły one 0,9 i 1,0 oraz 1,2 i 1,4 (modele globalne pierwszego rzędu – G(I)). Wyjątek stanowiły próbki fałszowane olejem słonecznikowym, w przypadku których najlepsze wyniki uzyskano przy paramach dla  $\Delta\lambda = 30$  nm. Błędy standardowe estymacji i walidacji wynosiły odpowiednio 2,1 i 2,7. Przy  $\Delta\lambda$  równym 80 nm były one nieco wyższe i przyjmowały wartości 2,6 i 3,0. Podsumowując, dla modeli globalnych uwzględniających jeden rodzaj oleju fałszującego (G(I)), najniższe błędy uzyskano przy rozpatrywaniu oliw z oliwek zafałszowanych olejem sojowym; najwyższe natomiast w przypadku fałszowania rafinowaną oliwą z oliwek. Przeprowadzone badania oraz

analiza statystyczna modeli (indywidualnych i globalnych pierwszego rzędu) pozwoliły na uszeregowanie zafałszowań oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia pod względem trudności ich wykrycia (zaczynając od oleju, którego dodatek najłatwiej wykryć a kończąc na oleju, którego dodatek jest najtrudniejszy do wykrycia) w następującej kolejności: olej sojowy, rzepakowy, oliwa z wycisków oliwek, olej słonecznikowy oraz rafinowana oliwa z oliwek.

Stworzono ponadto modele, na podstawie intensywności fluorescencji próbek oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafałszowanych olejem sojowym, słonecznikowym i rzepakowym (modele globalne drugiego rzędu G(II)). Rzeczywiste i prognozowane na podstawie tego modelu wartości dodatku procentowego olejów z nasion w oliwach z oliwek przedstawia rys. 8/8. Wartości prognozowane najmniej różnią się od rzeczywistych przy  $\Delta\lambda$  równym 10 nm oraz 30 nm natomiast najbardziej przy  $\Delta\lambda$  wynoszącym 80 nm.



**Rys. 8/8. Rzeczywiste a przewidywane zafałszowanie oliwy z oliwek uzyskane na podstawie modeli globalnych uwzględniających zafałszowanie oliw z oliwek wszystkimi olejami z nasion**

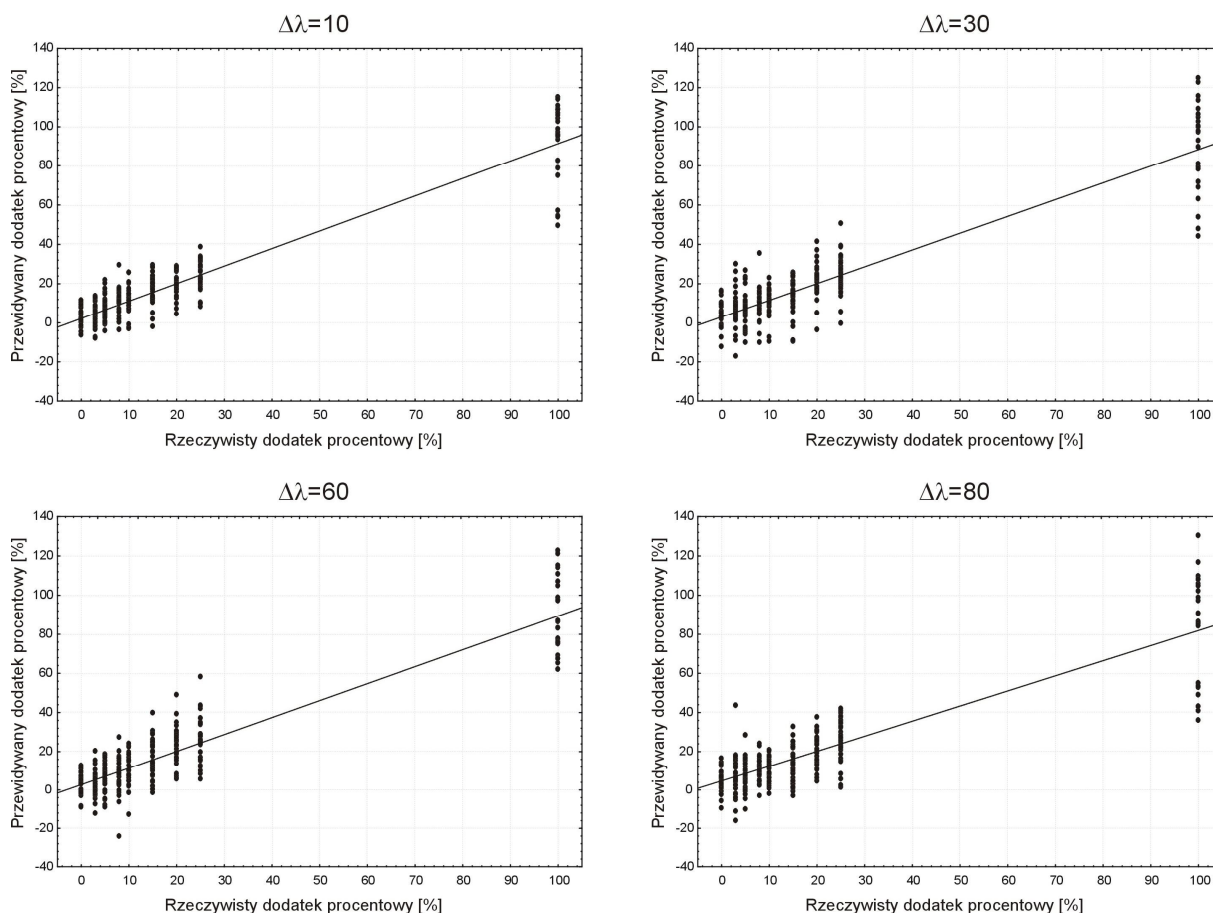
Parametry charakteryzujące te modele zamieszczone są w tab. 8/14. Wartości współczynników korelacji (R), determinacji ( $R^2$ ) i skorygowanej determinacji (skorygowany  $R^2$ ) przy wszystkich zastosowanych  $\Delta\lambda$  (10, 30 i 60 nm) były nie niższe od 0,99. W przypadku  $\Delta\lambda$  równego 80 nm parametry modelu uwzględniającego zafałszowanie oliwy łącznie wszystkimi olejami z nasion wynosiły odpowiednio 0,97; 0,94 i 0,94. Dla wszystkich różnic między długością fali emisji i wzbudzenia zastosowanych do wykonania pomiarów widm różnice między błędami standardowymi estymacji i walidacji były niewielkie i nie przekraczały 0,4, co świadczy o dobrym dopasowaniu i wysokich możliwościach prognostycznych modeli.

**Tab. 8/14. Statystyczne parametry modeli globalnych wielokrotnej regresji liniowej uwzględniających intensywności fluorescencji widm synchronicznych przy wybranych długościach fal próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafałszowanych wszystkimi olejami z nasion**

Parametr	$\Delta\lambda = 10$	$\Delta\lambda = 30$	$\Delta\lambda = 60$	$\Delta\lambda = 80$
R	1	0,99	1	0,97
$R^2$	0,99	0,99	0,99	0,94
Skorygowane $R^2$	0,99	0,99	0,99	0,94
F	1823,3	1231	1799,3	242,8
RMSE	2,7	3,3	2,7	7,3
RMSECV	2,8	3,7	2,9	7,7

Najniższe błędy standardowe estymacji i walidacji uzyskano stosując pomiary synchronicznych widm fluorescencji przy różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia równej ( $\Delta\lambda$ ) 10 nm i przyjęły one odpowiednio wartości 2,7 i 2,8, a największe błędy uzyskano wykonując pomiary przy  $\Delta\lambda$  wynoszącym 80 nm i były równe 7,3 i 7,7. Są to wyniki odmienne od tych uzyskanych w przypadku modeli indywidualnych oraz modeli uwzględniających tylko jeden rodzaj oleju dodawanego w celu fałszowania oliw, dla których to najniższe błędy uzyskiwano właśnie przy  $\Delta\lambda$  równym 80 nm.

Na podstawie intensywności fluorescencji próbek wszystkich oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, rafinowanych oliw z oliwek, oliw z wytłoczyn oliwek i olejów roślinnych oraz serii mieszanek przygotowanych przy ich wykorzystaniu stworzono modele globalne trzeciego rzędu (G(III)). Na rys. 8/9 przedstawione są rzeczywiste stężenia olejów fałszujących próbki oliw z oliwek i odpowiadające im obliczone na podstawie modeli prognozowane wartości tychże dodatków, kolejno przy  $\Delta\lambda$  równych 10, 30, 60 i 80 nm. Przewidywane poziomy zafałszowania oliwy z oliwek wydają się najmniej odbiegać od rzeczywistych przy  $\Delta\lambda$  wynoszącym 10 nm, a najbardziej przy  $\Delta\lambda$  równym 80 nm.



**Rys. 8/9. Rzeczywiste a przewidywane zafalszowanie oliwy z oliwek uzyskane na podstawie modeli globalnych uwzględniających zafalszowanie oliw z oliwek wszystkimi rodzajami olejów fałszujących**

Uzyskane w przypadku modeli globalnych trzeciego rzędu – G(III) równania regresji wielu zmiennych przedstawiały się następująco:

- Równanie regresji wielu zmiennych uzyskane na podstawie modelu uwzględniającego intensywności fluorescencji otrzymane przy zastosowaniu  $\Delta\lambda = 10\text{nm}$ .

$$Y_{10} = 10,15 + (1,95E-05)x_1 + (1,01E-05)x_2 + (2,3E-05)x_3 - (2,6E-05)x_4 - (1,7E-05)x_5 + (2,43E-05)x_6 + (4,59E-05)x_7 - 0,00018x_8 + 0,000249x_9 - (3,3E-05)x_{10}. \quad (4)$$

- Równanie regresji wielu zmiennych uzyskane na podstawie modelu uwzględniającego intensywności fluorescencji otrzymane przy zastosowaniu  $\Delta\lambda = 30\text{ nm}$ .

$$Y_{30} = 1,95 - (2,85E-05)x_1 + (1,472E-06)x_2 + (2,85E-05)x_3 + (6,69E-06)x_4 + (2,73E-06)x_5 - (1,94E-05)x_6 + (1,80E-05)x_7 + (0,00012458)x_8 - (0,00011561)x_9 - (0,00020432)x_{10}. \quad (5)$$

- Równanie regresji wielu zmiennych uzyskane na podstawie modelu uwzględniającego intensywności fluorescencji otrzymane przy zastosowaniu  $\Delta\lambda = 60\text{nm}$ .

$$Y_{60} = -13,24 + (5,38E-07)x_1 + (1,49E-05)x_2 + (7,80E-06)x_3 + (2,45E-05)x_4 - 0,000140164x_5 + (3,35E-05)x_6 + 0,000165878x_7 + 0,00017053x_8 - (5,06E-05)x_9 - (4,55E-05)x_{10}. \quad (6)$$

- Równanie regresji wielu zmiennych uzyskane dla modelu uwzględniającego intensywności fluorescencji otrzymane przy zastosowaniu  $\Delta\lambda = 80\text{nm}$ .

$$Y_{80} = 30,47 - (1,32E-06)x_1 + (1,92E-05)x_2 - (2,87E-06)x_3 - (5,55E-06)x_4 + (1,89E-05)x_5 - 0,000119887x_6 + 0,000155803x_7 + (1,38E-05)x_8 - (6,63E-05)x_9 - 0,000578643x_{10}, \quad (7)$$

gdzie:

$Y_{10}, Y_{30}, Y_{60}, Y_{80}$  - prognozowana na podstawie modelu zawartość dodatku oleju fałszującego w oliwie w oliwek,

$x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9, x_{10}$  - wartości intensywności fluorescencji przy wybranych długościach fal zamieszczonych w tab. 8/9, przy różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia 10, 30, 60 i 80 nm; zachowano kolejność długości podaną tab. 8/9.

W tab. 8/15 zamieszczone są parametry charakteryzujące modele globalne trzeciego rzędu (G(III)) przy każdej z różnic między długością fali emisji i wzbudzenia ( $\Delta\lambda$ ) równej kolejno 10, 30, 60 i 80 nm. Zgodnie przewidywaniami wartości współczynników korelacji, determinacji i skorygowanej determinacji wskazujące na „jakość” dopasowania modeli były niższe, a z kolei błędy standardowe estymacji i walidacji wyższe, niż w przypadku modeli indywidualnych lub zbudowanych z uwzględnieniem mniejszej różnorodności olejów fałszujących.

Współczynniki korelacji, determinacji i skorygowanej determinacji przyjmowały wartości z zakresów odpowiednio 0,88-0,94; 0,77-0,89 oraz 0,76-0,89, przy czym najwyższe wartości uzyskano przy  $\Delta\lambda$  równym 10 nm a najniższe przy 80 nm.

**Tab. 8/15. Statystyczne parametry modeli globalnych wielokrotnej regresji liniowej uwzględniających intensywności fluorescencji widm synchronicznych przy wybranych długościach fal próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafalszowanych wszystkimi rodzajami olejów fałszujących**

Parametr	$\Delta\lambda = 10$	$\Delta\lambda = 30$	$\Delta\lambda = 60$	$\Delta\lambda = 80$
R	0,94	0,92	0,93	0,88
R <sup>2</sup>	0,89	0,85	0,87	0,77
Skorygowane R <sup>2</sup>	0,89	0,85	0,86	0,76
F	256,9	182,1	203,6	105,9
RMSE	9,7	11,3	10,8	14,1
RMSECV	10,1	11,9	11,5	15,0

Najniższe błędy standardowe estymacji i walidacji, świadczące o najwyższych możliwościach prognostycznych modelu, uzyskano przy zastosowaniu różnicy między długością fali emisji wzbudzenia  $\Delta\lambda$  wynoszącej 10 nm i przyjmowały one wartość 9,7 i 10,1, co potwierdza obserwacje wywnioskowane na podstawie rys. 8/8. Najwyższe błędy z kolei uzyskano przy zastosowaniu parametru  $\Delta\lambda$  równego 80 nm i wynosiły one 14,1 i 15,0. Potwierdza się tutaj dostrzeżona wcześniej zależność, że im bardziej rozbudowany model i więcej rodzajów olejów fałszujących tym mniejsza zdolność prognostyczna modeli stworzonych na podstawie danych z widm uzyskanych przy  $\Delta\lambda$  równym 80 nm a większa przy  $\Delta\lambda$  wynoszącym 10 nm.

W przypadku oznaczania granic wykrywalności zafalszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, korzystniejsze wyniki uzyskano przy wyższych różnicach między długościami fali emisji i wzbudzenia. Wynika to z faktu, iż widma synchroniczne fluorescencji wykonane przy zastosowaniu większych różnic między długościami fal emisji i wzbudzenia równych np. 60 lub 80 nm wykazują w przypadku różnych rodzajów olejów są najbardziej zróżnicowane (rys. 8/5 i 8/7).

W przypadku globalnych modeli regresji wielorakiej uwzględniających łącznie wszystkie oleje użyte do fałszowania (G(III)), duże różnice między intensywnościami fluorescencji poszczególnych próbek wpływają na zwiększenie błędów estymacji i walidacji. Korzystniejsze jest w tym przypadku stosowanie mniejszych różnic między długością fali emisji i wzbudzenia, a zwłaszcza parametru  $\Delta\lambda$  równego 10 nm.

Ponieważ z założenia dążymy do jak największej uniwersalności modeli, należy przyjąć, że modele budowane na podstawie danych uzyskanych przy  $\Delta\lambda$  wynoszącym 10 nm mogą być bardziej przydatne do przewidywania poziomu zafalszowania oliw z oliwek deklarowanych jako oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia oliwami niższych kategorii oraz olejem sojowym, słonecznikowym i rzepakowym.

## 9. Podsumowanie wyników i wnioski

Oliwa z oliwek jest produktem, który pośród olejów roślinnych cechują nie tylko bardzo wysokie walory zdrowotne i sensoryczne, ale również duża trwałość. Zapewnienie wysokiej jakości oliwy jest istotnym celem kontroli i elementem ochrony praw konsumenckich. Dostępne są liczne publikacje na temat technologii, jakości sensorycznej i fizykochemicznej oraz wartości żywieniowej oliwy z oliwek, popularnej od wieków na południu Europy. Jest to oczywiste ze względu na jej szeroką dostępność w tym regionie i szczególne miejsce, jakie zajmuje w diecie śródziemnomorskiej – znanej z pozytywnego wpływu na zdrowie człowieka [Matuszewska i in. 2000]. W Polsce, wzrost sprzedaży oliwy nastąpił po wejściu do Unii Europejskiej, powodując rozszerzenie asortymentu oliw na półkach sklepowych. Zróżnicowanie cenowe w obrębie poszczególnych kategorii tego tłuszczu powoduje, że oliwa jest produktem często fałszowanym. Fałszowanie oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia może polegać na dodatku, a nawet całkowitym jej zastąpieniu olejem innego pochodzenia botanicznego, bądź też oliwą niższej kategorii, jak rafinowana oliwa z oliwek lub oliwa z wyłoków oliwek.

Istnieje szereg metod służących kontroli jakości oliwy z oliwek oraz wykrywaniu jej zafałszowania. Większość z nich jest ujęta w Rozporządzeniu Komisji (EWG) Nr 2568/91. Do metod tych należy między innymi, często wykorzystywane, spektrofotometryczny pomiar absorpcji promieniowania UV w celu oznaczenia parametrów  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  i  $\Delta K$  oraz chromatograficzne oznaczenie profilu kwasów tłuszczowych. W ostatnim czasie wzrasta zainteresowanie możliwością wykorzystania metod fluorymetrycznych do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia oliwą niższych kategorii oraz olejami roślinnymi. W rozporządzeniu unijnym dotyczącym oliwy z oliwek nie ma do tej pory zamieszczonych wymagań odnośnie do parametrów fluorescencji.

Z przeprowadzonych badań oraz studiów literaturowych wynika, iż fluorymetria, a w szczególności pomiary synchroniczne widm fluorescencji, jest metodą pozwalającą na wykrywanie zafałszowań oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zarówno olejami roślinnymi, jak i oliwą z oliwek niższych kategorii.

W niniejszej pracy oceniono skuteczność dwóch spośród wcześniej wymienionych metod wykorzystywanych w ocenie jakości oliw z oliwek oraz wykrywaniu jej ewentualnych zafałszowań zamieszczonych w Rozporządzeniu Komisji (EWG) Nr 2568/91, w tym metodę spektrofotometrycznych pomiarów absorpcji promieniowania UV oraz chromatograficznego oznaczania składu kwasów tłuszczowych. Sprawdzone przydatność pierwszej z metod do



wykrywania zafałszowań oliwami niższych kategorii, jak również olejami z nasion. Metodę chromatograficznego oznaczenia profilu kwasów tłuszczowych oceniono pod kątem jej efektywności w wykrywaniu zafałszowań oliwy z oliwek olejami z nasion: sojowym, słonecznikowym oraz rzepakowym. Ponadto podjęto próbę oceny przydatności synchronicznych widm fluorescencji do wykrywania zafałszowań oliwy zarówno oliwą niższych kategorii, jak i olejami roślinnymi.

Celem sprawdzenia skuteczności metod zamieszczonych w rozporządzeniu, przygotowano serie mieszanek ekstra oliw z oliwek z pierwszego tłoczenia z dodatkiem od 3 do 25% rafinowanych oliw z oliwek, oliw z wytlóków oliwek, oleju sojowego, słonecznikowego i rzepakowego, a następnie oznaczono wybrane parametry metodami spektrofotometrycznego pomiaru absorpcji w UV, chromatografii gazowej oraz synchronicznego pomiaru fluorescencji.

Wyznaczono poziomy dodatków olejów fałszujących do oliw z oliwek, przy których zostały przekroczone wartości parametrów podane przez prawo unijne. Ponadto, wykorzystując uzyskane wartości parametrów i wyznaczone na ich podstawie równania kalibracyjne obliczono granice wykrywalności poszczególnych zafałszowań w oliwie z oliwek. Na podstawie oznaczonych składów kwasów tłuszczowych oraz parametrów widm fluorescencyjnych stworzono modele wielokrotnej regresji liniowej, w których jako zmienne niezależne przyjęto oznaczane parametry, a jako zmienne zależne procentowy dodatek oleju fałszującego w oliwie z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia.

Wyznaczone poziomy dodatków olejów fałszujących do oliw z oliwek, przy których zostały przekroczone wartości parametrów podane przez Rozporządzenie Komisji (EWG) Nr 2568/91, wskazywały na brak uniwersalności tych metod. Oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia wykazywały zróżnicowane wartości absorpcji promieniowania UV przy długościach fal 232 oraz 270 nm, co powodowało, iż dla niektórych próbek oliw dopuszczalne wartości absorbancji były przekroczone już przy dodatku 3% oliwy niższej kategorii lub oleju z nasion, natomiast w przypadku innych oliw, wartości te nie były przekroczone nawet przy dodatku 25% oleju fałszującego. Podobnie, ze względu na szeroki zakres dozwolonych przez przepisy unijne zawartości kwasów tłuszczowych, wymagania odnośnie większości kwasów spełnione były w przypadku próbek oliw zafałszowanych 25%-ym dodatkiem oleju z nasion, a nawet samych olejów z nasion. Stwarza to niebezpieczeństwo uznania oliwy zafałszowanej jako oliwy odpowiedniej i właściwej jakości. Z drugiej jednak strony wiadomo, że wymagania przepisów unijnych nie mogą być bardziej

zawężone, chociażby ze względu na znaczne zróżnicowanie składu oliw z oliwek związane z pochodzeniem i warunkami jej produkcji.

Porównanie granic wykrywalności olejów zastosowanych do fałszowania oliw ekstra z pierwszego tłoczenia, uzyskanych przy wykorzystaniu poszczególnych metod, umożliwia porównanie ich przydatności do wykrywania zafałszowań oliwy poszczególnymi olejami fałszującymi. Zestawienie najniższych granic wykrywalności poszczególnych olejów fałszujących oliwę z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia i parametrów, przy których zostały one uzyskane umieszczono w tab. 9/1.

**Tab. 9/1. Zestawienie najniższych granic wykrywalności (LOD) poszczególnych olejów fałszujących oliwę z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia i parametry, przy których zostały one uzyskane**

Rodzaj zafałszowania		Rafinowana oliwa z oliwek	Oliwa z wycieków oliwek	Olej sojowy	Olej słonecznikowy	Olej rzepakowy
Metoda/ [Symbol metody]	1) Absorpcja promieniowania UV [UV] LOD <sub>min</sub> Parametr	9,7% K <sub>270</sub>	1,8% K <sub>270</sub>	5,0% K <sub>232</sub>	11,3% K <sub>232</sub>	6,4% K <sub>270</sub>
	2) Skład kwasów tłuszczowych [KT] LOD <sub>min</sub> Parametr	X		1,8% C18:1	4,5% C18:2	2,4% C18:2
	3) Sumy kwasów tłuszczowych i relacje między nimi [GKT] LOD <sub>min</sub> Parametr	X		1,4% JNKT/NNKT	1,2% WNKT/NKT	2,8% C18:2/C18:1
	4) Intensywność fluorescencji [IF] LOD <sub>min</sub> Parametr	6,4% 339 (Δλ=80)	1,1% 327 (Δλ=80)	1,6% 300 (Δλ=30)	2,1% 293 (Δλ=60)	1,0% 314 (Δλ=80)
Najniższa granica wykrywalności/ [Symbol metody]		<b>6,4% / (IF)</b>	<b>1,1% / (IF)</b>	<b>1,4% / (GKT)</b>	<b>1,2% / (GKT)</b>	<b>1,0% / (IF)</b>

*Objaśnienia:*

*UV – metoda spektrofotometrycznego pomiaru absorpcji promieniowania UV,*

*KT – metoda chromatograficznego oznaczania profilu kwasów tłuszczowych,*

*GKT – metoda chromatograficznego oznaczania profilu kwasów tłuszczowych oraz obliczania na jego podstawie sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi,*

*IF – metoda synchronicznych pomiarów intensywności fluorescencji.*

Metoda spektrofotometrycznych pomiarów absorpcji promieniowania UV pozwoliła na wykrycie zafałszowania oliwy ekstra z pierwszego tłoczenia rafinowaną oliwą z oliwek, oliwą z wycieków oliwek, olejem sojowym, słonecznikowym i rzepakowym odpowiednio na poziomie 9,7; 1,8; 5,0; 11,3 i 6,4%. Najtrudniej było wykryć w oliwie dodatek oleju słonecznikowego oraz oliwy rafinowanej, a najłatwiej oliwy z wycieków oliwek. Niższe granice wykrywalności w oliwie z oliwek oleju sojowego i słonecznikowego, w przypadku pomiarów absorpcji promieniowania UV, uzyskano wykorzystując parametr

$K_{232}$  niż  $K_{270}$ . Rafinowaną oliwę z oliwek, oliwę z wycieków oliwek oraz olej rzepakowy łatwiej było natomiast wykryć stosując parametr  $K_{270}$  (tab. 9/1).

Najniższe granice wykrywalności olejów z nasion uzyskane na podstawie oznaczonych składów kwasów tłuszczowych wynosiły 1,8; 2,4 oraz 4,5% odpowiednio w przypadku fałszowania oliwy z oliwek olejem sojowym, rzepakowym i słonecznikowym. Olej sojowy najłatwiej było wykryć w oliwie na podstawie zawartości kwasu oleinowego, natomiast oleje słonecznikowy i rzepakowy - analizując zawartość kwasu linolowego. Przeprowadzone badania wskazują, że na podstawie analizy składu kwasów tłuszczowych najłatwiej jest wykryć zafałszowanie oliwy olejem sojowym, natomiast najtrudniej – słonecznikowym.

Niższe granice wykrywalności zafałszowania uzyskano rozpatrując sumy kwasów tłuszczowych oraz relacje między nimi, niż analizę bezpośrednio zawartości kwasów tłuszczowych. Najniższe uzyskane granice wykrywalności w oliwie z oliwek oleju sojowego, słonecznikowego i rzepakowego wynosiły odpowiednio 1,4; 1,2; 2,8%. Uzyskano je przy zastosowaniu następujących parametrów JNKT/NNKT; WNKT/NKT oraz C18:2/C18:1.

Przy wykorzystaniu synchronicznego pomiaru widm fluorescencji najniższe granice wykrywalności zafałszowania oliwy ekstra z pierwszego tłoczenia rafinowaną oliwą z oliwek, oliwą z wycieków oliwek, olejem sojowym, słonecznikowym i rzepakowym wynosiły odpowiednio 6,4; 1,1; 1,6; 2,1 oraz 1,0%.

Analizując skuteczność zastosowanych metod wykrywania zafałszowań oliwy można stwierdzić, iż spośród pięciu analizowanych dodatków fałszujących oliwę ekstra z pierwszego tłoczenia, aż trzy można było wykryć na najniższym poziomie stosując pomiary widm synchronicznych fluorescencji (tab. 9/1). Pomiar intensywności fluorescencji umożliwił uzyskanie najniższych granic wykrywalności w przypadku fałszowania oliwy z oliwek rafinowanymi oliwami z oliwek, oliwami z wycieków oliwek oraz olejem rzepakowym. Wartości tych granic wyniosły odpowiednio 6,4; 1,1 oraz 1,0% a uzyskano je dla pomiarów emisji fluorescencji odpowiednio przy długościach fal 339, 327 i 314 nm oraz różnicy między długością fali emisji i wzbudzenia również 80 nm.

W przypadku zafałszowania oliwy z oliwek olejami sojowym i słonecznikowym, najniższe granice wykrywalności uzyskano stosując analizę sum kwasów tłuszczowych oznaczonych metodą chromatografii gazowej i relacji między nimi, a nie zawartości poszczególnych kwasów tłuszczowych, jak się zaleca w przepisach unijnych. Wyniosły one 1,4 i 1,2% przy wykorzystaniu odpowiednio parametrów JNKT/NNKT i WNKT/NKT. Granice wykrywalności oleju sojowego i słonecznikowego uzyskane na podstawie

intensywności fluorescencji były niższe, niż w przypadku metod będących przedmiotem Rozporządzenia Komisji (EWG) Nr 2568/91. Wyniosły one 1,6 oraz 2,1% i uzyskano je przy długościach fal 300 i 293 nm oraz różnicach między długościami fali emisji i wzbudzenia odpowiednio równych 30 i 60 nm.

Na uwagę zasługuje fakt, że przy wykorzystaniu stosowanych w niniejszej pracy metod, najtrudniej było wykryć w oliwie ekstra z pierwszego tłoczenia dodatek oliwy rafinowanej. Było to możliwe dopiero na poziomie 6,4% (metodą fluorymetryczną), podczas gdy najniższe granice wykrywalności pozostałych dodatków fałszujących były znacznie niższe i mieściły się w przedziale 1,0-1,4%. Należy dodać, że w warunkach przeprowadzanego doświadczenia granica wykrywalności oliwy rafinowanej oznaczona metodą spektrofotometrii UV była znacznie wyższa (9,7%) (tab. 9/1).

Na podstawie otrzymanych profili kwasów tłuszczowych, obliczonych sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi oraz danych pochodzących z synchronicznych widm fluorescencji stworzono modele regresji wielokrotnej w celu prognozowania zawartości dodatków fałszujących w oliwach z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia. O zdolnościach prognostycznych modeli wnioskowano na podstawie charakteryzujących je błędów standardowych estymacji i walidacji.

Porównania przydatności modeli regresyjnych do szacowania poziomu zafałszowania oliwy z oliwek olejami obcymi dokonano na poziomie modeli globalnych uwzględniających mieszanki oliw z wszystkimi olejami z nasion (modele globalne drugiego rzędu). W przypadku metody fluorymetrycznej, uzyskane intensywności fluorescencji zostały wykorzystane również do stworzenia modeli globalnych trzeciego rzędu (G(III)) uwzględniających nie tylko zafałszowanie olejami z nasion, ale również niższymi kategoriami oliw z oliwek. Zestawienie uzyskanych błędów standardowych estymacji i walidacji modeli globalnych drugiego rzędu przedstawione jest w tab. 9/2.

Porównując błędy standardowe estymacji i walidacji uzyskane w przypadku modeli globalnych drugiego rzędu utworzonych z uwzględnieniem serii próbek oliw zafałszowanych wszystkimi olejami z nasion stwierdzono, iż niższe błędy uzyskuje się stosując pomiary synchronicznych widm fluorescencji, niż analizując skład kwasów tłuszczowych lub obliczone na jego podstawie sumy kwasów tłuszczowych i relacje między nimi. Najniższe błędy standardowe estymacji i walidacji modeli zbudowanych na podstawie parametrów widm fluorymetrycznych wyniosły odpowiednio 2,7 i 2,8 (uzyskano je przy  $\Delta\lambda$  równym 10 nm) natomiast dla danych z analizy składu kwasów tłuszczowych najniższe błędy wynosiły odpowiednio 4,3 i 4,5 (uzyskano je rozpatrując model G(II)A).

**Tab. 9/2. Wartości błędów standardowych estymacji i walidacji modeli globalnych uwzględniających wszystkie oleje z nasion uzyskane na podstawie składu kwasów tłuszczowych i intensywności fluorescencji przy  $\Delta\lambda$  równych 10, 30, 60 i 80 nm**

Metoda	Model	RMSE	RMSECV
Skład kwasów tłuszczowych	KT G(II)A	4,3	4,5
	GKT G(II)B	5,2	5,3
	KT+GKT G(II)C	4,5	5,2
	MIN / Model	4,3 / KT G(II)A	4,5 / KT G(II)A
Intensywność fluorescencji	IF( $\Delta\lambda=10\text{nm}$ )	2,7	2,8
	IF( $\Delta\lambda=30\text{nm}$ )	3,3	3,7
	IF( $\Delta\lambda=60\text{nm}$ )	2,7	2,9
	IF( $\Delta\lambda=80\text{nm}$ )	7,3	7,7
	MIN / Model	2,7 / IF( $\Delta\lambda=10\text{nm}$ )	2,8 / IF( $\Delta\lambda=10\text{nm}$ )

*Objaśnienia:*

*G(II)A – model globalny zbudowany na podstawie zawartości sześciu kwasów tłuszczowych,*

*G(II)B – model zbudowany na podstawie zawartości sześciu wybranych sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi,*

*G(II)C - model zbudowany na podstawie zawartości dziesięciu wybranych sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi,*

*KT – metoda chromatograficznego oznaczania profilu kwasów tłuszczowych,*

*GKT – metoda chromatograficznego oznaczania profilu kwasów tłuszczowych oraz obliczania na jego podstawie sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi,*

*IF – metoda synchronicznych pomiarów intensywności fluorescencji .*

Ponieważ metodę pomiaru synchronicznych widm fluorescencji wykorzystano zarówno do wykrywania zafałszowania próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia oliwami niższych kategorii, jak i olejami z nasion, możliwe było stworzenie globalnych modeli wielokrotnej regresji liniowej trzeciego rzędu (G(III)) uwzględniających wszystkie rodzaje olejów fałszujących. Błędy standardowe estymacji i walidacji tych modeli były, zgodnie z oczekiwaniami, wyższe niż w przypadku modeli globalnych drugiego rzędu uwzględniających zafałszowanie olejami z nasion.

Na podstawie wyników uzyskanych w niniejszej pracy, można wysunąć wniosek, że modele budowane na podstawie danych z widm fluorymetrycznych uzyskanych przy  $\Delta\lambda$  wynoszącym 10 nm mogą być przydatne w badaniach „przesiewowych”, gdy celem analizy jest wstępne sprawdzenie autentyczności oliwy z oliwek. Widma synchroniczne fluorescencji wykonane przy zastosowaniu wyższych różnic między długością fali emisji i wzbudzenia ( $\Delta\lambda = 60$  lub  $80$  nm) mogą być bardziej przydatne, gdy istnieje podejrzenie zafałszowania określonym rodzajem oleju. Wskazują na to błędy standardowe estymacji i walidacji modeli

uwzględniających mieszanki zafałszowane odpowiednio wszystkimi rodzajami olejów fałszujących (G(III)) lub tylko jednym z nich (modele Ig i G(I)).

Na podstawie wyników uzyskanych w niniejszej pracy można stwierdzić, że metoda pomiarów synchronicznych fluorescencji może być wykorzystywana do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek tańszymi olejami z nasion oraz oliwami z oliwek niższych kategorii. Wykazano wyższą skuteczność tej metody w porównaniu z analizą chromatograficznego oznaczanie profilu kwasów tłuszczowych lub pomiarów parametrów widm absorpcji promieniowania UV (metod ujętych w Rozporządzeniu Komisji (EWG) Nr 2568/91). Istotną zaletą metody pomiarów widm synchronicznych fluorescencji jest ponadto jej uniwersalność; umożliwia bowiem wykrycie zafałszowań ekstra oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia zarówno oliwami niższej kategorii, jak też olejami z nasion. Poza tym metoda pomiaru synchronicznych widm fluorescencji jest niedroga, a przygotowanie próbki i analiza wymaga niewiele czasu, co dodatkowo przemawia za uznaniem tej metody jako narzędzia uzupełniającego metody już zamieszczone w wymaganiach dotyczących oceny jakości oliw z oliwek.

*Przeprowadzone badania pozwoliły na wysunięcie następujących wniosków:*

1. Oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia wykazują zróżnicowane wartości absorpcji promieniowania UV przy długościach fal 232 oraz 270 nm co powoduje, iż w przypadku niektórych próbek oliw maksymalne wartości absorpcji zamieszczone w Rozporządzeniu Komisji (EWG) Nr 2568/91 zostały przekroczone już przy dodatku 3% oleju fałszującego natomiast w przypadku innych oliw wartości te nie są przekroczone nawet przy dodatku 25% oleju fałszującego, co może wskazywać na małą uniwersalność tej metody w kontekście wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia.
2. W przypadku analizy składu kwasów tłuszczowych eksperymentalnych próbek zafałszowanych oliw, najniższe granice wykrywalności zafałszowania były zróżnicowane w zależności od rodzaju dodanego do oliwy ekstra z pierwszego tłoczenia oleju roślinnego (sojowego, słonecznikowego lub rzepakowego). Olej sojowy najłatwiej było wykryć na podstawie analizy zawartości kwasu oleinowego (granica wykrywalności równa 1,8%), natomiast oleje słonecznikowy i rzepakowy wykorzystując zawartości kwasu linolowego w próbkach (granice wykrywalności wynoszące odpowiednio 4,5 i 2,4%).

3. Analiza grup kwasów tłuszczowych oraz relacji między nimi pozwala na wykrycie niższych ilości oleju słonecznikowego w oliwie z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia niż analiza zawartości poszczególnych kwasów tłuszczowych. Najniższe uzyskane poziomy wykrywalności olejów sojowego, słonecznikowego i rzepakowego w oliwie z oliwek wynosiły odpowiednio: 1,4; 1,2 i 2,8%. Uzyskano je analizując odpowiednio następujące parametry: JNKT/NNKT, WNKT/NKT oraz C18:2/C18:1.
4. Analiza synchronicznych widm fluorescencji umożliwia wykrycie niższych poziomów zafałszowań w oliwie niż analiza składu kwasów tłuszczowych, bądź analiza absorbancji przy długościach fal 232 oraz 270 nm (metod ujętych w Rozporządzeniu Komisji (EWG) Nr 2568/91). Obliczone na podstawie pomiarów fluorymetrycznych granice wykrywalności zafałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, rafinowaną oliwą z oliwek, oliwą z wyłoków oliwek, olejem sojowym, słonecznikowym i rzepakowym wynosiły odpowiednio 6,4; 1,1; 1,6; 2,1 i 1,0%.
5. Analiza synchronicznych widm fluorescencyjnych może służyć do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zarówno oliwami niższych kategorii, jak również olejami z nasion. Widma synchroniczne fluorescencji mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z dodatkiem rafinowanych oliw z oliwek, oliw z wyłoków oliwek, olejów sojowego, słonecznikowego i rzepakowego, uzyskane przy wyższych różnicach między długością fali emisji i wzbudzenia ( $\Delta\lambda = 60$  lub  $80$  nm) wykazują duże zróżnicowanie, co pozwala na uzyskanie niskich granic wykrywalności zafałszowań oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia przy ich wykorzystaniu.
6. Pomiar widm synchronicznych uzyskane przy  $\Delta\lambda = 10$  nm mogą być przydatne w badaniach „przesiewowych”, gdy celem analizy jest wstępne sprawdzenie autentyczności oliwy z oliwek, o czym świadczą błędy estymacji i walidacji modeli globalnych zbudowanych dla modelowych mieszanek uwzględniających wszystkie rodzaje zafałszowań (zarówno oliwami niższych kategorii, jak i olejami z nasion). Widma synchroniczne fluorescencji wykonane przy zastosowaniu wyższych różnic między długością fali emisji i wzbudzenia ( $\Delta\lambda = 60$  lub  $80$  nm) mogą być bardziej użyteczne, gdy istnieje podejrzenie zafałszowania oliwy określonym rodzajem oleju. Wskazują na to błędy standardowe estymacji i walidacji modeli uwzględniających jeden rodzaj zafałszowania.

## Bibliografia:

- [1] Abbas O., Rébufa C., Dupuy N., Permanyer A., Kister J., Azevedo D.A. (2006): *Application of chemometric methods to synchronous UV fluorescence spectra of petroleum oils*, Fuel **85**, 2653-2661.
- [2] Achremowicz K., Szary-Sworst K. (2005): *Wielonienasycone kwasy tłuszczowe czynnikiem poprawy stanu zdrowia człowieka*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość **3**, 23 -35.
- [3] Al-Zand O.A. (1972): *Olive oil market stabilization scheme for the Mediterranean region*, Options méditerranéennes **10**, 90-97.
- [4] Alarcon de la Lastra C. Barranco, M.D., Motilova V, Herrerias J.M. (2001): *Mediterranean diet and health: biological importance of olive oil*, Curr. Pharm. Des. **7**, 933-950.
- [5] Allam M. A., Hamad S.F. (2007): *Application of FTIR spectroscopy in the assessment of olive oil adulteration*, J. Appl. Sci. Res. **3**, 102-108.
- [6] Amelio M. (2003): *Fizyko-chemiczna charakterystyka oliwy oliwek*, Międzynarodowa Organizacja Degustatorów Oliwy z Oliwek, 18.
- [7] Angerosa F., Camera L., Cumitini S., Gleixner G., Reniero. F (1997): *Carbon stable isotopes and olive oil adulteration with pomace oil*, J. Agric. Food Chem. **45**, 3044-3048.
- [8] Angerosa F., di Giavacchino L. (1996): *Natural antioxidants of virgin oil obtained by two and TRI-phase centrifugal decanters*, Grasas Aceites **47**, 247-254.
- [9] Anniva C., Grigoriadou D., Psomiadou E., Tsimidou M.Z. (2006): *Pheophytin a degradation products as useful indices in the quality control of virgin olive oil*, J. Am. Oil Chem. Soc. **83**, 371-375.
- [10] Anton N., Tsimidou M. (1997): *Gourmet olive oils: stability and consumer acceptability studies*, Food Res. Int. **30**, 131-136.
- [11] Aparicio, R., Aparicio-Ruiz, R. (2000): *Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques*, J. Chromatogr. A. **881**, 93-104.
- [12] Aranda F., Gómez-Alonso S., Rivera del Álamo R.M., Salvador M.D., Fregapane G. (2004): *Triglyceride, total and 2-position fatty acid composition of Cornicabra virgin olive oil: Comparison with other Spanish cultivars*, Food Chem. **86**, 485-492.
- [13] Baccouri B., Temime S.B., Taamalli W., Daoud D., M'Sallem M., Zarrouk M., (2006): *Analytical characteristics of virgin olive oils from two new varieties obtained by controlled crossing on meski variety*, J. Food Lipids **14**, 19-34.
- [14] Baeten V., Aparicio R. (2000): *Edible oils and fats authentication by Fourier transform Raman spectrometry*, Biotechnol. Agron. Soc. Environ. **4**, 196-203.
- [15] Baraniak B.M., Szymanowska U. (2006): *Lipooksygenacja w żywności pochodzenia roślinnego*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość **2**, 29 – 45.
- [16] Barnes P.J. (1996): *Adulteration and fraud threaten safety*, Nutr. Food Sci. **4**, 23-26.
- [17] Bazzo S., Loubet F., Tan T.T., Hewitt-Jones J.D., Engelen-Cornax C.E.M, Quadt J.F.A. (1998): *Quality control of edible oil using an electronic nose*, Sem. Food Anal. **3**, 15-25.



- [18] Ben Miled D.D., Smaoui A., Zarrouk M., Chérif A. (2000): *Do extraction procedures affect olive oil quality and stability*, Biochem. Soc. Trans. **28**, 929-933.
- [19] Biacomeli L.M, Mattea M., Ceballos K.D. (2006): *Analysis and characterization of edible oils by chemometric method*, J. Am. Oil Chem. Soc. **83**, 303-308.
- [20] Bianco A., Serrilli A.M., Melchioni C. (2007): *Molecular composition and quality/taste of olive oil: monoterpenes and natural phenols*, Arkivoc **7**, 146-156.
- [21] Boskou D. (1996): *Olive Oil Composition in Olive Oil Chemistry and Technology*, Wydawnictwo AOCS, 52-83.
- [22] Boskou D. (2006): *Olive Oil: Chemistry and Technology*, AOCS Press, Champaign, IL.
- [23] Braga C., La Vecchia C., Franceschi S., Negri E., Parpinel M., Decarli A., Giacosa A., Trichopoulos D. (2000): *Olive oil, other seasoning fats, and the risk of colorectal carcinoma*, Cancer **82**, 448 – 453.
- [24] Breitzkreitz M.C., Raimundo I.M., Rohwedder Jr, J.J.R., Pasquini C., Dantas Filho H.A., José G.E., Araújo M.C.U. (2003): *Determination of total sulfur in diesel fuel employing NIR spectroscopy and multivariate calibration*, Analyst **128**, 1204 – 1207.
- [25] Caponio F., Gomes T., Pasqualone A. (2001): *Phenolic compounds in virgin olive oils: influence of the degree of olive ripeness on organoleptic characteristics and shelf-life*, Eur. Food Res. Technol. **212**, 229-333.
- [26] Cerrato Oliveros M.C., Perez Pavon J.L., Garca Pinto C., Fernandez Laespada M.E., Moreno Cordero B., Forina M. (2002): *Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as a fast alternative for detection of adulteration of virgin olive oils*, Anal. Chim. Acta **459**, 219-228.
- [27] Cert A., Moreda W., Pérez-Camino M.C. (2000): *Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oil*, J. Chromatogr. A **881**, 131-148.
- [28] Cheikhousman R., Zude M., Jouan-Rimbaud Bouveresse D., Léger C.L., Rutledge D.N., Birlouez-Aragon I. (2005): *Fluorescence spectroscopy for monitoring deterioration of extra virgin olive oil during heating*, Anal. Bioanal.Chem. **382**, 1438-1443.
- [29] Cheikhousman R., Zude M., Jouan-Rimbaud Bouveresse D., Rutledge D.N., Birlouez-Aragon I. (2004): *Fluorescence spectroscopy for monitoring extra virgin olive oil deterioration upon heating*, Czech J. Food Sci. **22**, 147-150.
- [30] Christopoulou E., Lazaraki M., Komaitis M., Kaselimis K. (2004): *Effectiveness of determinations of fatty acids and triglycerides for the detection of adulteration of olive oils with vegetable oils*, Food Chem. **84**, 463-474.
- [31] Christy A.A., Kasemsumran S., Du Y., Ozaki Y. (2004): *The detection and quantification of adulteration in olive oil by near-infrared spectroscopy and chemometrics*, Anal. Sci. **20**, 935-940.
- [32] Ciafardini G., Zullo B. A. (2002): *Microbiological activity in stored olive oil*, Int. J Food Microbiol. **75**, 111-118.
- [33] Cichelli A., Pertesana G. P. (2004): *High-performance liquid chromatographic analysis of chlorophylls, pheophytins and carotenoids in virgin olive oils: chemometric approach to variety classification*, J. Chromatogr. A **1046**, 141-146.

- [34] Cichelli A., Pertesana G.P. (2004): *High-performance liquid chromatographic analysis of chlorophylls, pheophytins and carotenoids in virgin olive oils: chemometric approach to variety classification*, J. Chromatogr. A **1046**, 141-146.
- [35] Cichocka A. (2004): *Profilaktyka chorób układu krążenia*. Przem. Spoż. **2**, 30-31.
- [36] Coelho Pontes M.J., Kawakami R., Galvão H., Araújo M.C.U., Teles Moreira P. N., Pessoa Neto O.D., José G.E., Bezerra Saldanha T.C. (2005): *The successive projections algorithm for spectral variable selection in classification problems*, Chemom. Intell. Lab. Sys **78**, 11-18.
- [37] Connor W.E. (1999): *Alfa- linolenic acid in health and disease*, Am. J. Clin. Nutr. **69**, 827-828.
- [38] Cosio M.S., Ballabio D., Benedetti S., Gigliotti C. (2007): *Evaluation of different storage conditions of extra virgin olive oils with an innovative recognition tool built by means of electronic nose and electronic tongue*, Food Chem. **101**, 485-491.
- [39] Cossignani L., Luneia R, Damiani P., Simonetti M.S., Riccieri R., Tiscornia E. (2007): *Analysis of isomeric diacylglycerolic classes to evaluate the quality of olive oil in relation to storage conditions*, Eur. Food Res. Technol. **224**, 379-383.
- [40] Cruz S., Yousfi K., Oliva J., García J.M. (2007): *Heat treatment improves olive oil extraction*, J. Am. Oil Chem. Soc. **84**, 1063-1068.
- [41] D'Auria M., Emanuele L., Racioppi R., Velluzzi V. (2008): *Synchronous fluorescence spectroscopy and gas chromatography to determine the effect of UV irradiation on crude oil*, J. Photochem. Photobiol. A **198**, 156-161.
- [42] D'Imperio M., Dugo G., Alfa M., Mannica L., Segre A.L. (2007): *Statistical analysis on Sicilian olive oils*, Food Chem. **102**, 956-965.
- [43] Dankowska A., Małecka M. (2009): *Application of synchronous fluorescence spectroscopy for determination of extra virgin olive oil adulteration*, Eur. J. Lipid Sci. Technol. **111**, DOI: 10.1002/ejlt.200800295, artykuł w druku (po akceptacji).
- [44] De Bruin T.W.A, Brouwer C.B., van Linde-Sibenius Trip M., Jansen H., Erkelens D.W. (1993): *Different postprandial metabolism of olive oil and soybean oil: a possible mechanism of the high-density lipoprotein conserving effect of olive oil*, Am. J. Clin. Nutr. **58**, 477-483.
- [45] Deepa S., Sarathi R., Mishra A.K. (2006): *Synchronous fluorescence and excitation emission characteristics of transformer oil ageing*, Talanta **70**, 811-817.
- [46] Del Caro A., Vacca V., Poiana M., Fenu P., Piga A. (2006): *Influence of technology, storage and exposure on components of extra virgin olive oil (Bosana cv) from whole and de-stoned fruits*, Food Chem. **98**, 311-316.
- [47] Dennis M.J., Ashurst P.R. (1996): Introduction to food authentication, 1-13 Rozdział 1 w: Ashurst P.R., Dennis M.J.: *Food authentication*, Great Britain, The University Press, Cambridge.
- [48] Divya O., Mishra A.K. (2008): *Understanding the concept of concentration-dependent red-shift in synchronous fluorescence spectra: Prediction of  $\lambda^{max}$  SFS and optimization of  $\Delta \lambda$  for synchronous fluorescence scan*, Anal. Chim. Acta **630**, 47-56.
- [49] Dobarganes M.C., Cert A., Dieffenbacher A. (1999): *The determination of stigmastadienes in vegetable oils*, Pure Appl. Chem. **71**, 349-359.

- [50] Dupuy N., le Dréau Y., Ollivier D., Artaud J., Pinatell C., Jacky Kister J. (2005): *Origin of French virgin olive oil registered designation of origins predicted by chemometric analysis of synchronous excitation-emission fluorescence spectra*, J. Agric. Food Chem. **53**, 9361-9368.
- [51] El-Hamdy A.H., El-Fizga N.K. (1995): *Detection of olive oil adulteration by measuring its authenticity factor using reversed-phase high-performance liquid chromatography*, J. Chromatogr. A. **708**, 351-355.
- [52] Esposito K., Marfella R., Ciotola M., Di Palo C., Giugliano F., Giugliano G., D'Armiento M., D'Andrea F., Giugliano D. (2004): *Effect of a mediterranean-style diet on endothelial dysfunction and markers of vascular inflammation in the metabolic syndrome: a randomized trial*, J. Am. Med. Assoc. **292**, 1490-1592.
- [53] European Commission Directorate - General for Agriculture (2002): *The olive oil sector in European the Union*;  
[http://ec.europa.eu/agriculture/publi/fact/oliveoil/2003\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/agriculture/publi/fact/oliveoil/2003_en.pdf)
- [54] Firestone D. (2001): *Assuring the integrity of olive oil products*, J. AOAC Int. **84**, 176-180.
- [55] Firestone D., Reina R.J. (1996): *Authenticity of vegetable oils*, 198-246 Rozdział 7 w: Ashurst P.R., Dennis M.J.: *Food authentication*, Great Britain, The University Press, Cambridge.
- [56] Fitch Haumann B. (1996): *Olive oil, Mediterranean product consumed worldwide*, Inform. **7**, 890-901.
- [57] Flaczyk E., Rudzińska M., Kobus J., Górecka D. (2006): *Wpływ warunków przechowywania oliwy „extra virgin” na zawrtość polifenoli, steroli i skwalenu oraz stabilność oksydacyjną*, Rośliny Oleiste - Oilseed Crops **27**, 129-142.
- [58] Flor R. V., Hecking L.T., Martin B.D. (1993): *Development of High-Performance Liquid Chromatography Criteria for Determination of Grades of Commercial Olive Oils. Part I. The Normal Ranges for the Triacylglycerols*, J. Am. Oil Chem. Soc. **70**, 199-203.
- [59] Flores G., Ruiz del Castillo M.L., Blanch G.P., Herraiz M. (2006): *Detection of the adulteration of olive oils by solid phase microextraction and multidimensional gas chromatography*, Food Chem. **97**, 336-342.
- [60] Galanos D.S., Kapoulas V.M., Voundouris E. (1968) *Application of UV spectrometry in the 315 region for oil control: Detection of olive oil adulteration with olive pomace oil*, Rev. Fr. Corps Gras **15**, 291-300.
- [61] Gali C., Visioli F. (1999): *Antioxidant and other activities of phenols in olives/ olive oil, typical components of the Mediterranean diet*, Lipids **34**, 23-26.
- [62] Galtier O., Dupuy N., Dréau Y. Le., Ollivier D., Pinatell C., Kister J., Artaud. J. (2007): *Geographic origins and compositions of virgin olive oils determined by chemometric analysis of NIR spectra*, Anal. Chim. Acta **595**, 136-144.
- [63] Galvano F., La Fauci L. (2006): *Olive oil the Mediterranean diet*, Functional Foods and Nutraceuticals **51**, 78.
- [64] Gamazo-Vázquez, J., Garcia- Falcón M.S., Simal-Gándara J. (2003): *Control of contamination of olive oil by sunflower seed oil in bottling plants by GC- MS of fatty acids methyl esters*, Food Contr. **14**, 463-467.

- [65] Gan H.L., Che Man Y.B., Tan C.P., NorAini I., Nazimah S.A. H. (2005): *Characterisation of vegetable oils by surface acoustic wave sensing electronic nose*, Food Chem. **89**, 507-518.
- [66] Garcia A., Ruiz-Méndez M.V., Romero C., Brenes M. (2006): *Effect of refining on the phenolic composition of crude olive oils*, J. Am. Oil Chem. Soc. **83**, 159-164.
- [67] Gębala S., Przybyłowski P. (2006): *Fluorescencja powierzchni wodnych roztworów miodów*. XXXVII Sesja Naukowa Komitetu Nauk o Żywności PAN "Doskonalenie jakości żywności i żywienia w perspektywie potrzeb konsumenta XXI wieku", Gdynia, 26-27.09.2006. Mat. Konf., 287.
- [68] Gębala S., Przybyłowski P., Borawska M.H., Piekut J. (2005): *Klasyfikacja naturalnych miodów pszczelich na podstawie analizy kształtu widm fluorescencyjnych*, Bromatol. Chem. Toksykol., Suplement, 2005, 627-631.
- [69] Giugliano D. (2000): *Dietary antioxidants for cardiovascular prevention*, Nutr. Metab. Cardiovas. **10**, 38-44.
- [70] Grajek W. (2004): *Rola Przeciwutleniaczy w zmniejszaniu ryzyka wystąpienia nowotworów i chorób krążenia*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość **38**, 3 – 11.
- [71] Grigg D. (2001): *Olive oil, the Mediterranean and the world*, GeoJournal **53**, 163-172.
- [72] Grigoriadou D., Tsimidou M.Z. (2006): *Quality control and storage studies of virgin olive oil: Exploiting UV spectrophotometry potential*, Eur. J. Lipid Sci. Technol. **108**, 61-69.
- [73] Grimm H., Mayer K., Mayser P., Eigenbrodt E. (2002): *Regulatory potential of n-3 fatty acids in immunological and inflammatory processes*, Brit. J. Nutr. **87**, 559-567.
- [74] Grob K., Bronz M. (1994): *Tolerable concentration of olefinic sterol degradation products in edible fats and oils sold as non-refined*, Fat Sci. Technol. **96**, 252-255.
- [75] Gromadzka J., Wardecki W. (2007): *Nowe metody instrumentalne oceny jakości olejów jadalnych*, Tłuszcz. Jad. **42**, 72-92.
- [76] Guadarrama A., Rodriguez-Mendez M.L., de Saja J.A., Ros J.L., Olas J.M. (2000): *Array of sensors based on conducting polymers for the quality control of the aroma of the virgin olive oil*, Sensor Actuat B-Chem. **69**, 276-287.
- [77] Guadarrama A., Rodriguez- Méndez M.L., Sanz C., Rios J.L., de Saja J.A. (2001): *Electronic nose based on conducting polymers for the quality control of the olive oil aroma Discrimination of quality, variety of olive and geographic origin*. Anal. Chim. Acta **432**, 283-292.
- [78] Guilbault G.G. (1999): *Practical fluorescence*, New York, Marcel Dekker, 378-380.
- [79] Guimet F., Boqué R., Ferre J. (2006): *Application of non-negative matrix factorization combined with Fisher's linear discriminant analysis for classification of olive oil excitation-emission fluorescence spectra*, Chemometr. Intell. Lab. **81**, 94-106.
- [80] Guimet F., Ferré J., Boqué R. (2005): *Rapid detection of olive-pomace oil adulteration in extra virgin olive oils from the protected denomination of origin "Siurana" using excitation-emission fluorescence spectroscopy and three-way methods of analysis*, Anal. Chim. Acta **544**, 143-152.

- [81] Guimet F., Ferré J., Boqué R., Rius X. (2004): *Application of unfold principal component analysis and parallel factor analysis to the exploratory analysis of olive oils by means of excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy*, Anal. Chim. Acta **515**, 75-85.
- [82] Gunston D. (1980): *Next – the great olive oil lake?*, Nutr. Food Sci. **80**, 16-17.
- [83] Gunston D. (1994): *Olives*, Nutr. Food Sci. **81**, 20-21.
- [84] GUS (2005): Główny Urząd Statystyczny, *Mały Rocznik Statystyczny*, 590-591.
- [85] Haiyan Z., Bedgood D. R. Jr., Bishop A.G., Prenzler P.D., Robards K. (2007): *Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils*, Food Chem. **100**, 1544-1551.
- [86] Hajimahmoodi M., Vander Heyden Y., Sadeghi N., Jannat B., Oveisi M.R., Shahbazian S. (2005): *Gas-chromatographic fatty acids fingerprints and partial least square modeling as a basis for the simultaneous determination of edible oil mixtures*, Talanta **66**, 1108-1116.
- [87] Harwood J. L., Aparicio R. (2000): *Handbook of Olive Oil: Analysis and Properties*, Wydawnictwo Aspen, 29-45.
- [88] Hazuka Z., Ledóchowska E., Jurkowska A., (2003): *Struktura triacylogliceroli wybranych olejów i tłuszczów*, Tłusz. Jad. **38**, 96-103.
- [89] Héberger K., Keszler A., Michael Gude M. (1999): *Principal component analysis of measured quantities during degradation of hydroperoxides in oxidized vegetable oils*, Lipids, **34**, 83-92.
- [90] Hornero-Méndez D., Gandul-Rojas B., Mínguez-Mosquera M.I. (2005): *Routine and sensitive SPE-HPLC method for quantitative determination of pheophytin a and pyropheophytin a in olive oils*, Food Res. Int. **38**, 1067-1072.
- [91] Hunter S.C., Cahoon E.B. (2007): *Enhancing vitamin E in oilseeds: unraveling tocopherol and tocotrienol biosynthesis*, Lipids **42**, 97-108.
- [92] Hyams E. (1974) *Rośliny w służbie człowieka*, PWN Warszawa, 136-142.
- [93] IJHARS (2007): *Informacja zbiorcza o wynikach kontroli w zakresie jakości handlowej oliwy z oliwek*. 2-3.
- [94] IOOC (1987): *Sensory analysis: general Basic vocabulary*. In COI/T.20/Doc no.4.
- [95] IOOC (2003): *Trade standard applying to olive oil and pomace-oil*. COI/T. 15/NC no.3.
- [96] IOOC (2008): <http://www.internationaloliveoil.org> popr w pracy
- [97] IUPAC Technical Report (2001): *Lexicon of Lipid Nutrition*, Pure Appl. Chem. **73**, 721.
- [98] Jerzewska M. (1998): *Praktyczne aspekty oznaczania składu kwasów tłuszczowych w olejach i tłuszczach*, Tłusz. Jad. **33**, 1-2.
- [99] Jerzewska M., Ptasznik S. (2006): *Identyfikacja oliwy z oliwek dostępnej na rynku krajowym na podstawie składu kwasów tłuszczowych*, Tłusz. Jad. **41**, 32.
- [100] Jiménez A., Beltrán G., Aguilera M.P. (2004): *Application of solid-phase microextraction to the analysis of volatile compounds in virgin olive oil*, J. Chromatogr. A **1028**, 321-324.

- [101] Kalua C., Allen M.S., Bedgood Jr D.R, Bishop A.G., Prenzler P.D., Robards K. (2007): *Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: A critical review*, Food Chem. **100**, 273-286.
- [102] Kamm W., Doionisi F., Hischenhauber C., Engel K.H. (2001): *Authenticity assessment of fats and oils*, Food Res. Int. **17**, 249-290.
- [103] Kapellakis I.E., Tsagarakis K.P., Crowther J.C. (2008): *Olive oil history, production and by-product management*, Rev. Environ. Sci. Biotechnol. **7**, 1–26.
- [104] Kapoulas V.M., Andrikopoulos N.K. (1987): *Detection of virgin olive oil adulteration with refined oils by second-derivative spectrometry*, Food Chem. **23**, 183-192.
- [105] Kawakami Harrop Galvão R., Pimentel M.F., Ugolino Araújo M.C., Yoneyamaa T., Visani V. (2001): *Aspects of the successive projections algorithm for variable selection in multivariate calibration applied to plasma emission spectrometry*; Anal. Chim. Acta **443**, 107–115.
- [106] Kiritsakis A. K. (1998): *Flavor components of olive oil—A review*, J. Am. Oil Chem. Soc. **75**, 673-681.
- [107] Kiritsakis A.K. (1998): *Olive oil Handbook*, Champaign IL, AOCS Press, 110-125.
- [108] Kochhar S.P., Rossell J.B. (1984): *The Spanish toxic oil syndrome*, Nutr. Food Sci. **84**, 14-15.
- [109] Kolanowski W. (1998): *Oliwa, czyli ojej oliwkowy- podstawa diety śródziemnomorskiej. Charakterystyka, klasyfikacja, znaczenie zdrowotne, Żywność, żywienie a zdrowie* **3**, 285-290.
- [110] Kolanowski W. (2000): *Oliwa z oliwek. Posmak słonecznego południa*, Przegląd gastronomiczny **12**, 17-18.
- [111] Konieczka P. Namieśnik J (2007): *Walidacja procedur analitycznych*, rozdział 8 w Konieczka P. Namieśnik J.: *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 272-277.
- [112] Koprivnjak O., Moret S., Populin T., Lagazio C., Conte L.S. (2005): *Variety differentiation of virgin olive oil based on n-alkane profile*, Food Chem. **90**, 603-608.
- [113] Koronacki J., Mielniczuk J. (2001): *Statystyka dla studentów kierunków techniczno przyrodniczych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 293.
- [114] Koski A., Psomiadou E., Tsimidou M., Hopia A., Kefalas P., Wähälä K., Heinonen M.(2002): *Oxidative stability and minor constituents of virgin olive oil and cold-pressed rapeseed oil*, Eur. Food Res. Technol. **214**, 294-298.
- [115] Lai Y., Kemsley E. K., Wilson R. H. (1995): *Quantitative analysis of potential adulterants of extra virgin olive oil using infrared spectroscopy*, Food Chem. **53**, 95-98.
- [116] Lanzón A., Albi T., Cert A., Gracian J. (1994): *The hydrocarbon fraction of virgin olive oil and changes resulting from refining*, J. Am. Oil. Chem. Soc. **71**, 285-291.
- [117] Lee D.S., Lee E.S., Kim H.J., Kim S.O., Kim K. (2001): *Reversed phase liquid chromatographic determination of triacylglycerol composition in sesame oils and the chemometric detection of adulteration*, Anal. Chim. Acta **429**, 321-330 .

- [118] Lee D.S, Noh B.S., Bae S.Y., Kim K. (1998): *Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics*, Anal. Chim. Acta **358**, 165-175.
- [119] Li J., Fuller S., Cattle J., Way C. P., Hibbert D. B. (2004): *Matching fluorescence spectra of oil spills with spectra from suspect sources*, Anal. Chim. Acta. **514**, 51-56.
- [120] List. G. R. (2004): *Decreasing trans and saturated fatty acid content in food oils*, Food Technol. **58**, 23-30.
- [121] López-Miranda J., Pérez-Martinez P., Pérez –Jiménez F. (2006): *Health benefits of monosaturated fatty acids*, rozdział 4 w Williams C., Buttriss J.: *Improving the fat content of foods* Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England.
- [122] Lorenzo I. M., Pérez Pavón J. L., Fernández Laespada M.E. , Garcia Pinto C., Moreno Cordero B. (2002): *Detection of adulterants in olive oil by headspace-mass spectrometry*, J. Chromatogr. A **945**, 221-230.
- [123] Łuków M. (1995): *Dar bogów*, Kuchnia - magazyn dla smakoszy **8**, 13-15.
- [124] Maciej A. (2008): *Oliwo, ty jesteś bogactwem*, Trendy Fokus **25**, 52-63.
- [125] Mailer R.J. (2005): *Variation in oil quality and fatty acid composition in Australian olive oil*, Aust. J. Exp. Agr. **45**, 115-119.
- [126] Mailer R.J. (2006): *Chemistry and quality of olive oil*, Primefact **227**, 1-4.
- [127] Małecka M. (1991): *The effect of squalene on the stability of rapeseed oil and model lipids*, Nahrung **35**, 541.
- [128] Małecka M. (1994): *The effect of squalene on the thermostability of rapeseed oil*. Nahrung **38**, 135.
- [129] Małecka M. (1996): *Przeciwutleniające właściwości wybranych składników nieglicerydowych olejów roślinnych*, Zeszyt Naukowy nr 145, seria II, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu.
- [130] Małecka M., Pacholek B. (2001): *Ocena jakości wybranych produktów spożywczych i wody. Ziarno i przetwory zbożowe, pieczywo, wyroby przemysłu fermentacyjnego, tłuszcze jadalne*, Materiały Dydaktyczne Nr 87, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, 239.
- [131] Mamok H. (1999): *Oliwki i oliwa*, Kuchnia-magazyn dla smakoszy **7**, 16-21.
- [132] Manai H., Mahjoub-Haddada F., Oueslati I., Daoud D., Zarrouk M. (2008): *Characterization of monovarietal virgin olive oils from six crossing varieties*, Sci Hort **115**, 252-260.
- [133] Mannica L., Sobolev A. P., Sege A. (2003): *Olive oil as seen by NMR and chemometrics*, Spectrosc. Eur. **15**, 6-14.
- [134] Marikkar J. M. N., Ghazali H. M, Che Man Y. B., Peiris T. S. G., Lai O. M. (2005b): *Distinguishing lard from other animal fats in admixtures of some vegetable oils using liquid chromatographic data coupled with multivariate data analysis*, Food Chem. **91**, 5-14.
- [135] Marikkar J. M. N., Ghazali H. M, Che Man Y. B., Peiris T. S. G., Lai O. M. (2005a): *Use of gas liquid chromatography in combination with pancreatic lipolysis and multivariate data analysis techniques for identification of lard contamination in some vegetable oils*, Food Chem. **90**, 23-30.

- [136] Marriott P.J., Shellie R., Cornwell C. (2001): *Gas chromatographic technologies for the analysis of essential oils*, J. Chromatogr. A **936**, 1-22.
- [137] Mas P.A., Rimbaud Bouveresse D.J.R., Birlouez-Aragon I. (2004): *Fluorescence Spectroscopy for monitoring rapeseed oil upon heating*, Czech J. Food Sci. **22**, 127-129 .
- [138] Matsatsinis N.F., Grigoroudis E., Samaras A.P. (2007): *Comparing distributors' judgments to buyers' preferences*, Int. J. Retail Distrib. Manag. **35**, 342-361.
- [139] Matuszewska M., Obiedziński M.W. (2001): *Określenie autentyczności oliw z oliwek za pomocą składu kwasów tłuszczowych oraz zawartości 3,5-stigmastadienu*, Tłuszcz. Jad. **36**, 137-46.
- [140] Matuszewska M., Wroniak M., Obiedziński M. W., Krygier K (2000): *Charakterystyka wybranych rynkowych oliw z oliwek pod względem jakości w świetle praw Unii Europejskiej i Polski.*, Tłuszcz. Jad. **35**, 77-90.
- [141] Mauri-Aucejo A. R., Llobat-Estellés M., Marín-Saez R. (2003): *Characterisation of quaternary mixtures by the apparent content curves method: identification of tocopherols in vegetable oils*, Anal. Bioanal. Chem. **375**, 643-652.
- [142] Mazerski J. (2000): *Podstawy chemometrii*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, 60-61, 73-77.
- [143] Méndez A.I., Falqué E. (2007): *Effect of storage time and container type on the quality of extra-virgin olive oil* , Food Contr. **18**, 521-529.
- [144] Mensink R., Plat J. Temme E. (2002): *Dietary fats and coronary heart disease* Rozdział w: Akoh C.C., Min D.B.: *Food Lipids*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel.
- [145] Mignani A. G., Ciaccheri L., Cimato A., Attilio C., Smith P.R. (2005): *Spectral nephelometry for the geographic classification of Italia extra virgin olive oils*, Sensor Actuat B-Chem. **111-112**, 363-369.
- [146] Mildner-Szkudlarz S., Jeleń H.H. (2008): *The potential of different techniques for volatile compounds analysis coupled with PCA for the detection of the adulteration of olive oil with hazelnut oil*, Food Chem. **110**, 751-761.
- [147] Moline J., Bukharovich I. F., Wolff M. S., Phillips R. (2000): *Dietary flavonoids and hypertension: is there a link?*, Med. Hypoth. **55**, 306-309.
- [148] Mondello L., Zappia G., Bonaccorsi I., Dugo G., Dugo G., McNair H.M. (1999): *Fast GC for the analysis of natural matrices. Preliminary note: The determination of fatty acid methyl esters in natural fats*, J. Microcolumn Sep. **12**, 41-47.
- [149] Morales M.T., Luna G., Aparicio R. (2005): *Comparative study of virgin olive oil sensory defects*, Food Chem. **91**, 293-301.
- [150] Morales M.T., Rios J.J., Aparicio R. (1997): *Changes in the volatile composition of virgin olive oil during oxidation: flavor and off-flavors*, J. Agric. Food. Chem. **45**, 2666-2673.
- [151] Morelló J. R., Romero M.P. José Motilva M.J. (2006): *Influence of seasonal conditions on the composition and quality parameters of monovarietal virgin olive oils*, J. Am. Oil Chem. Soc. **83**, 683-690.



- [152] Morelló J.R., Motilva M.J., Tovar M.J., Romero M.P. (2004): *Changes in commercial virgin olive oil (cv Arbequina) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction*, Food Chem. **85**, 357-364.
- [153] Mps (2005): *Soja i słonecznik zamiast prawdziwych oliwek*, Prawo Gospodarcze, Gazeta Prawna **172**.
- [154] Musher S. (1928): *Olive Oil Analytical Method: The Use of the Ultra-Violet Ray in the Detection of Refined in "Virgin" Olive Oil*, Oil and Fat Industries **12**, 357- 356.
- [155] Navas M.J., Jiménez A.M (2007): *Chemiluminescent methods in olive oil analysis*, J. Am. Oil Chem. Soc. **84**, 405-411.
- [156] Newton J.S. (1996): *Long chain fatty acids in health and nutrition*, J. Food Lipids., **31**, 233-249.
- [157] Nicholls J. R., Deputy F.R.I.C. (1948): *Adulteration of food and its detection*, Br. Food J. Hyg. Rev. 597, 61-65.
- [158] Niewiadomski H. (1984): *Surowce tłuszczowe*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- [159] Niinkoski H., Vikari J., Palmmu T. (1997): *Cholesterol-lowering effect and sensory properties of sitostanol ester margarine in normocholesterolemic adults*, Scand J. Nutr. **41**, 9-12.
- [160] Ollivier D., Artaud J., Pinatel C., Durbec J.P., Guérère M. (2006): *Dfferentiation of French virgin olive oil RDOs by sensory characteristics, fatty acid and triacylglycerol compositions and chemometrics*, Food Chem. **97**, 382-393.
- [161] Onyewu P.N., Ho Ch.T., Daun H. (1986): *Characterization of  $\beta$ -carotene thermal degradation products in a model food system*, J. Am. Oil Chem. Soc. **63**, 1437-1144.
- [162] Oszmiański J. (1995): *Polifenole jako naturalne przeciwutleniacze w żywności*, Przem. Spoż. **3**, 94-96.
- [163] Owen R.W., Giacosa A., Hull W.E., Haubner R., Würtele G., Spiegelhalder B., Bartsch H. (2000b): *Olive oil consumption and health: the possible role of antioxidants*, Lancet Oncol. **1**, 107-112.
- [164] Owen R.W., Mier W., Giacosa A., Hull W.E., Spiegelhalder B., Bartsch H. (2000a): *Phenolic compounds and squalene in olive oils: the concentration and antioxidant potential of total phenols, simple phenols, secoiridoids, lignansand squalene*. Food Chem. Toxicol. **38**, 647-659.
- [165] Papadopoulos K., Triantis T., Tzikis C. H., Nikokavoura A., Dimotikali D. (2002): *Investigations of the adulteration of extra virgin olive oils with seed oils using their weak chemiluminescence*, Anal. Chim. Acta **464**, 135-140.
- [166] Papadopoulos K., Triantis T., Yannakopoulou E., Nikokavoura A., Dimotikali D. (2003): *Comparative studies on the antioxidant activity of aqueous extracts of olive oils and seed oils using chemiluminescence*, Anl. Chim. Acta **494**, 41-47.
- [167] Papoti V.T., Tsimidou M.Z. (2009): *Looking through the qualities of a fluorimetric assay for the total phenol content estimation in virgin olive oil, olive fruit or leaf polar extract*, Food Chem. **112**, 246-252.

- [168] Pardo J.E., Kuesta M.A., Alvarruiz A. (2007): *Evaluation of potential and real quality of virgin olive oil from the designation of origin "Aceite Campo de Montiel" (Ciudad Real, Spain)*, Food Chem. **100**, 977-984.
- [169] Parenti A., Spugnoli P., Masella P., Calamai L. (2008): *The effect of malaxation temperature on the virgin olive oil phenolic profile under laboratory-scale conditions*, Eur.J.Lipid Sci. Technol. **110**, 735-741.
- [170] Park J.R.; Lee D.S. (2003): *Detection of adulteration in olive oils using triacylglycerols compositions by high temperature gas chromatography*, Bull. Korean Chem. Soc. **24**, 527-530.
- [171] Patra D., Mishra A. K. (2001): *Concentration dependent red shift: qualitative and quantitative investigation of motor oils by synchronous fluorescence scan*, Talanta **53**, 783-790.
- [172] Patra D., Mishra A.K. (2002): *Recent developments in multi-component synchronous fluorescence scan analysis*, Trac-Trend Anal. Chem. **21**, 787-798.
- [173] Peña F., Cárdenas S., Gallego M., Valcárcel M. (2005): *Direct olive oil authentication: Detection of adulteration of olive oil with hazelnut oil by direct coupling of headspace and mass spectrometry, and multivariate regression technique*, J. Chromatogr. A **1074**, 215-221.
- [174] Perez-Jimenez F. (2005): *International conference on the health effect of virgin olive oil*, Eur. J. Clin. Invest. **35**, 421-424.
- [175] Perona J., Cañizares J., Montero E., Sánchez-Domínguez J., Catalá A., Ruiz-Gutiérrez V. (2004): *Virgin olive oil reduces blood pressure in hypertensive elderly subjects*, Clin. Nutr. **23**, 1113 – 1121.
- [176] Pinheiro P.B.M., Esteves da Silva J.C.G (2005): *Chemometric classification of olives from three Portuguese cultivars of Olea europaea L*, Anal. Chim. Acta **544**, 229-235.
- [177] Płatek T. (2004): *Aktualne kierunki i tendencje w badaniach tłuszczów*, Tłuszcz. Jad. **39**, 189-201.
- [178] Pokorný J., Kalinová L., Dysseler P. (1995): *Determination of chlorophyll pigments in crude vegetable oils: Results of a collaborative study and the standardized method (Technical Report)*, Pure Appl. Chem. **67**, 1781-1787.
- [179] Poulli K.I, Mousdis G.A., Georgiou C.A (2006): *Synchronous fluorescence spectroscopy for quantitative determination of virgin olive oil adulteration with sunflower oil*, Anal. Bioanal. Chem. **386**, 1571-1575.
- [180] Poulli K.I., Mousdis G.A., Georgiou C.A. (2005): *Classification of edible and lampante virgin olive oil based on synchronous fluorescence and total luminescence spectroscopy*, Anal. Chim. Acta **542**, 151-156.
- [181] Poulli K.I., Mousdis G.A., Georgiou C.A. (2007): *Rapid synchronous fluorescence method for virgin olive oil adulteration assessment*, Food Chem. **105**, 369-375.
- [182] Procyk A. (2001): *Oliwka Europejska*, Wiadomości Zielarskie **5**, 7-8.
- [183] Ptasznik S. (2006): *Oliwa z oliwek – historia a rzeczywistość, skład chemiczny i aspekty jakościowe*, Tłuszcz.Jad. **1-2**, 7-9.
- [184] Ptasznik S., Jerzewska M. (2007): *Oliwa z oliwek extra virgin – identyfikacja i wybrane aspekty jakościowe*, Tłuszcz. Jad. **42**.

- [185] Quiles J.L., Ramírez-Tortosa M.C., Gómez J., Huertas J.R., Mataix J (2001): *Role of vitamin E and phenolic compounds in the antioxidant capacity, measured by ESR, of virgin olive, olive and sunflower oils after frying*, Food Chem. **76**, 461-468.
- [186] Ranalli A, Benzi M., Gomes T., Delcuratolo D, Marchegiani D., Lucera L. (2007): *Concentration of natural pigments and other bioactive components in pulp oils from de-stoned olives*, Innov. Food Sci. Emerg. Tech. **8**, 437-442.
- [187] Ranalli A., De Matnia G., Ferrante M. L. (1997): *Comparative evaluation of the olive oil given by a new processing system*, Int. J. Food Sci. Technol. **32**, 289 – 297.
- [188] Ranalli A., De Mattia G., Ferrante M. L. (2002): *The characteristics of percolation olive oils produced with a new processing enzyme aid*, Int. J. Food Sci. Technol. **33**, 247–258.
- [189] Ranalli A., De Mattia G., Ferrante M.L., Giansante L. (1997): *Incidence of olive cultivation area on the analytical characteristics of the oil*, Riv. Ital. Sostanze Grasse **74**, 501-508.
- [190] Ranalli A., Modesti G., Patumi M., Fontanazza G. (2000): *The compositional quality and sensory properties of virgin olive oil from a new olive cultivar*, Food Chem. **69**, 137-46.
- [191] Ranalli A., Pollastri L., Contento S., Iannucci E. (2003): *The glyceridic and nonglyceridic constituents of virgin olive oil after use of a novel method of enzyme extraction*, Int. J. Food Sci. Tech. **38**, 17-27.
- [192] Režanka T., Režanková H. (1999): *Characterization of fatty acids and triacylglycerols in vegetable oils by gas chromatography and statistical analysis*, Anal. Chim. Acta **398**, 253-261.
- [193] Ridgway J. (1993): *Olive oil: its attributes and diversity*, Nutr. Food Sci. **3**, 30-32.
- [194] Rivera del Alamo R.M., Fregapane G., Aranda F., Gomez-Alonso S., Salvador M.D. (2004): *Sterol and alcohol composition of Cornicabra virgin olive oil: the campesterol content exceeds the upper limit of 4% established by EU regulations*, Food Chem. **84**, 533-537.
- [195] Roberts D. C. E. (1994): *Food Authenticity*, Br. Food J. **96**, 33-35.
- [196] Robinson R.A. (1952): *Adulteration 100 years ago*, Br. Food J. **54**, 1-10.
- [197] Rozporządzenie Komisji (EWG) Nr 2568/91 z dnia 11 lipca 1991 roku w sprawie właściwości oliwy z oliwek i oliwy z wycłoczyn oliwek oraz w sprawie odpowiednich metod analizy (Dz. U. WE L nr 248 z 05.09.1991, str. 1 z późniejszymi zmianami).
- [198] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1019/2002 z dnia 13 czerwca 2002 r. w sprawie norm handlowych w odniesieniu do oliwy z oliwek (Dz. U. WE, L 155, 14.06.2002, str. 27 ze zm.)
- [199] Rozporządzenie Rady (WE) nr 865/2004 z dnia 29 kwietnia 2004 roku w sprawie wspólnej organizacji rynku oliwy z oliwek i oliwek stołowych oraz zmieniające rozporządzenie (EWG) nr 827/68 (Dz. Urz. UE L 161 z 30.04.2004 str. 97, Polskie Wydanie Specjalne rozdział 3, t. 45, str. 153).
- [200] Rozporządzenie WE nr 702/2007 dnia 21 czerwca 2007 w sprawie właściwości oliwy z oliwek i oliwy z wycłoczyn z oliwek oraz w sprawie odpowiednich metod analizy zmieniające rozporządzenie (EWG) nr 2568/91 w sprawie właściwości oliwy z oliwek i oliwy z wycłoczyn oliwek oraz w sprawie odpowiednich metod analizy.

- [201] Rozporządzeniu Rady nr 136/66/EWG z dnia 22 września 1966 r. w sprawie ustanowienia wspólnej organizacji rynku olejów i tłuszczów (Dz. U. P 172, 30.09.1966, str. 3025, ze zm.; Polskie Wyd. specj. 2004: rozdz. 3, t. 1, str. 77).
- [202] Ruiz A., Ayora Canada M.J., Lendl B. (2001): *A rapid method for peroxide value determination in edible oils based on flow analysis with Fourier transform infrared spectroscopic detection*, Analyst **126**, 242-246.
- [203] Ryder A. G., Glynn T. J., Feely M., Barwise A. J. G. (2002): *Characterization of crude oils using fluorescence lifetime data*, Spectrochim. Acta A **58**, 1025-1037.
- [204] Saccoa A., Brescia M.A., Liuzzi V., Renieroc F., Guillou C., Ghelli S., Van der Meere P. (2000): *Characterization of Italian Olive Oils Based on Analytical and Nuclear Magnetic Resonance Determinations*, J. Am. Oil Chem. Soc **77**, 619-625.
- [205] Sádecká J., Tóthová J. (2007): *Fluorescence Spectroscopy and Chemometrics in the Food Classification – a Review*, Czech J. Food Sci. **25**, 159–173.
- [206] Sandalidou E., Baourakis G. (2002): *Consumers' perspectives on the quality of organic olive oil in Greece*, Br. Food J. **104**, 391-406.
- [207] Sarwa A. (2001): *Wielki leksykon roślin leczniczych* Warszawa, Wydawnictwo: Książka i Wiedza, 270.
- [208] Saute M.T., Huang S.-W., Frankel E.N. (1995): *Effect of natural antioxidants in virgin olive oil on oxidative stability of refined, bleached, and deodorized olive oil*, J. Am. Oil Chem. Soc **72**, 1131-1137.
- [209] Sayago A., Morales M.T., Aparicio R. (2004): *Detection of hazelnut oil in virgin olive oil by spectrofluorimetric method*, Eur. Food Res. Technol. **218**, 480-483.
- [210] Señoráns F.J., Ibañez E. (2002): *Analysis of fatty acids in foods by supercritical fluid chromatography*, Anal. Chim. Acta **465**, 131-144.
- [211] Servili M, Selvaggini R., Esposto S., Taticchi A, Montedoro G, Morozzi G. (2004): *Health and sensory properties of virgin olive oils hydrophilic phenols: Agronomic and technological aspects of production that affect their occurrence in the oil*. J. Chromatogr. A. **1054**, 113-127.
- [212] Sikorska E. (2008): *Metody fluorescencyjne w badaniach żywności*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań, 51.
- [213] Sikorska E., Górecki T., Khmelinskii I.V., Sikorki M., Kozioł J. (2005): *Classification of edible oils using synchronous scanning fluorescence spectroscopy*. Food Chem. **89**, 217-225.
- [214] Sikorska E., Górecki T., Khmelinskii I.V., Sikorski M., De Keukeleire D. (2006): *Monitoring beer during storage by fluorescence spectroscopy*, Food Chem. **96**, 632-639.
- [215] Sikorska E., Khmelinskii I.V., Sikorski M., Caponio F., Bilancia M.T., Pasqualone A., Gomes T. (2008): *Fluorescence spectroscopy in monitoring of Extra Virgin olive oil during storage*, Int. J. Food Sci. Technol. **43**, 52-61.
- [216] Sikorska E., Romaniuk A., Khmelinskii I., Sikorski M., Kozioł J. (2003): *Characterization of edible oils using synchronous scanning fluorescence spectroscopy*, Pol. J. Food Nutr. Sci. **53**, 108-112.

- [217] Simopoulous A. (2003): *Importance of the ratio of Omega -6/Omega-3 essential fatty acids: evolutionary aspects* Rozdział w Cleland L.G.: *Omega-6/Omega-3 essential fatty acids ratio: the scientific evidence*, World Rev. Nutr. Diet., Basel Karger.
- [218] Śmiechowska M. (2007): *Wybrane problemy autentyczności i identyfikowalności Śywności ekologicznej*, Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering **52**, 82-88.
- [219] Sonia Ben T., Taamalli W., Baccouri B., Abazal L., Daoud D., Zarrouk M. (2006): *Changes in olive oil quality of chétoui variety according to origin of plantation*, J. Food Lipids **13**, 88-99.
- [220] Sroka Z., Gamian A., Lisowski W. (2005): *Niskocząsteczkowe związki przeciwutleniające pochodzenia naturalnego*, Postepy Hig. Med. Dosw. **59**, 34-41.
- [221] Stella R., Barisici J.N., Serra G., Wallace G, De Rossi D. (2000): *Characterization of olive oil by an electronic nose based on conducting polymer sensors*, Sensor Actuat. B-Chem. **63**, 1-9.
- [222] Stepanyan V., Arnous A., Petrakis C., Kefalas P., Calokerinos A. (2005): *Chemiluminescent evaluation of peroxide value in olive oil*, Talanta **65**, 1056-1058.
- [223] Stuchlík M., Žák S. (2002): *Vegetable lipids as components of functional foods*, Biomed. Papers **146**, 3-10.
- [224] Sumar S., Ismail H. (1995): *Adulteration of foods- past and present*, Nutr. Food Sci. **4**, 11-15.
- [225] Szczepaniak W. (2004): *Metody instrumentalne w analizie chemicznej* wyd. V, Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa, 100, 345.
- [226] Tallon M.J. (2006): *Friendly fatty acids*, Functional Foods and Nutraceuticals **52**, 20-22.
- [227] Tańska M., Rotkiewicz D. (2003): *Stopień przemiany lipidów wybranych olejów roślinnych i konsumpcyjnych nasion oleistych*, Tłusz. Jad. **38**, 147-155.
- [228] Tasioula-Margari M., Okogeri O. (2001): *Simultaneous determination of phenolic compounds and tocopherols in virgin olive oil using HPLC and UV detection*, Food Chem. **74**, 377-383.
- [229] Tawfik M.S., Huyghebaert A. (1999): *Interaction of packaging materials and vegetable oils: oil stability*, Food Chem. **64**, 451-459.
- [230] Tay A., Singh R. K., Kirishnan S. S., Gore J. P. (2002): *Authentication of olive oil adulterated with vegetable oils using Fourier transform infrared spectroscopy* Lebensm.-Wiss. u. -Technol. **35**, 99-103.
- [231] Terral J.F., Alonso N, Buxol Capdevila R., Chatti N., Fabre L., Fiorentino G., Marinval P., Perez Jordá G., Pradat B., Rovira N., Alibert P. (2004): *Historical biogeography of olive domestication (Olea europaea L.) as revealed by geometrical morphometry applied to biological and archaeological material*, J. Biogeogr. **31**, 63-77.
- [232] Thompson K.E., Haziris N., Alekos P.J. (1994): *Attitudes and food choice behavior*, Br. Food J. **96**, 9-13.

- [233] Tomohisa K., Naoto H., Bhaskar N., Shingo A., Masashi H., Kazuo M., Hironori N., Junichi I., Ryuji N., Seiichi S. (2007): *Occurrence of Conjugated Linolenic Acids in Purified Soybean Oil*, J. Am. Oil Chem. Soc. **84**, 23-29.
- [234] Torres M.M., Martínez M.L., Maestri D.M. (2005): *A multivariate study of the relationship between fatty acids and volatile flavor components in olive and walnut oils*, J. Am. Oil Chem. Soc. **82**, 105-110.
- [235] Tripoli E., Giammanco M., Tabacchi G., Di Majo D., Giammanco S., La Guardia M. (2005): *The phenolic compounds of olive oil: structure, biological activity and beneficial effects on human health*, Nutr. Res. Rev. **18**, 98–112.
- [236] Ugolino Araújo M.C., Bezerra Saldanha T.C., Kawakami R., Galvão H., Yoneyama T., Chame H. C, Visani V. (2001): *The successive projections algorithm for variable selection in spectroscopic multicomponent analysis*, Chemom. Intell. Lab. Sys. **57**, 65–73.
- [237] Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. „O bezpieczeństwie żywności i żywienia” (Dz. U. z dnia 27 września 2006 r.) DZIAŁ I. Przepisy ogólne i objaśnienia określań ustawowych Art. 2 pkt 45.
- [238] Vekiari S.A., Koutsafakis A. (2002): *The effect of different processing stages of olive fruit on the extracted olive oil polyphenol content*, Grasas Aceites **53**, 304 -308.
- [239] Vekiari S.A., Papadopoulou P., Kiritsakis A. (2007): *Effects of processing methods and commercial storage conditions on the extra virgin olive oil quality indexes*, Grasas Aceites **58**, 237-242.
- [240] Verleyen T., Szulczewska A., Verhe R., Dewettinck K., Huyghebaert A., De Greyt W. (2002): *Comparison of steradiene analysis between GC and HPLC*, Food Chem. **78**, 267-272.
- [241] Viola P., Viola M. (2009): *Virgin olive oil as a fundamental nutritional component and skin protector*, Clin Dermatol. **27**, 159-165.
- [242] Visioli F., Borsani L., Galli C. (2000): *Diet and prevention of coronary heart disease: the potential role of phytochemicals*, Cardiovasc. Res. **47**, 419-425.
- [243] Vlachos N., Skopelitis Y., Psaroudaki M., Konstantinidou V., Chatzilazarou A., Tegou E. (2006): *Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils*, Anal. Chim. Acta **573–574**, 459–465.
- [244] Vossen P. (2007): *Olive oil: history, production and characteristics of the world's classic oils*, HortSci. **42**, 1093-1100.
- [245] Webster L., Simpson P, Shanks A.M., Moffat C.F. (2000): *The authentication of olive oil on the basis of hydrocarbon concentration and composition*, Analyst **125**, 97– 104.
- [246] Willett W.C. (1997): *Specific fatty acids and risks of breast and prostate cancer: dietary intake*, Am. J. Clin. Nutr. **66**, 1557-1563.
- [247] Willett W.C., Sacks F., Trichopoulou A., Drescher G., Ferro-Luzzi A., Helsing E., Trichopoulos D. (1995): *Mediterranean diet pyramid: a cultural model for healthy eating*, Am. J. Clin. Nutr. **61**, 1402-1406.
- [248] Wroniak M. (2006): *Współczesna produkcja oliwy z oliwek*, Tłuszcz. Jad. **41**, 331.
- [249] Wroniak M., Krygier K. (2006): *Oleje tłoczone na zimno*, Przem. Spoż. **7**, 30-34.

- [250] Wroniak M., Kwiatkowska M., Krygier K. (2006c): *Charakterystyka wybranych olejów wytłoczonych na zimno*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość **47**, 46 – 58.
- [251] Wroniak M., Łukasik D., Maszewska M. (2006a): *Porównanie stabilności oksydacyjnej wybranych olejów tłoczonych na zimno z olejami rafinowanymi*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość **46**, 214 – 221.
- [252] Wroniak M., Ramotowska J., Matuszewska M., Obiedziński M. (2006b): *Możliwość zastosowania oznaczania izomerów trans kwasów tłuszczowych i 3,5-stigmastadienu do badania autentyczności olejów tłoczonych na zimno*, Żywność **47**, 365-373.
- [253] Zabaras D., Gordon M.H. (2004): *Detection of pressed hazelnut oil in virgin olive oil by analysis of polar components: improvement and validation of the method*, Food Chem. **84**, 475–483.
- [254] Zarrouk W., Haddada F.M., Baccouri B., Oueslati I., Taamalli W., Fernandez X., Lizzani-Cuvelier L., Daoud D., Zarrouk M. (2008): *Characterization of virgin olive oil from Southern Tunisia*, Eur. J. Lipid Sci. Technol. **110**, 81–88.
- [255] Zárubová M., Filip V., Šmidrkal J., Kůtek T., Piska I. (2004): *The separation of triacyloglycerols using unipolar and medium polar capillary columns*, Czech J. Food Sci. **22**, 123-126.
- [256] ZN – 92/ PTO – 01. *Tłuszcze jadalne i roślinne. Oleje tłoczone na zimno.*

## Wykaz rysunków

- Rys. 2/1. Schemat technologiczny otrzymywania oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia ..... 18
- Rys. 8/1. Widma absorpcji promieniowania UV przez próbki oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafałszowanych rafinowaną oliwą z oliwek (a), oliwą z wycieków oliwek (b), olejem sojowym (c), słonecznikowym (d) i rzepakowym (e) ..... 87
- Rys. 8/2. Skład kwasów tłuszczowych badanych oliw z oliwek i olejów z nasion..... 96
- Rys. 8/3. Rzeczywiste oraz prognozowane stężenia dodatków olejów roślinnych w oliwach z oliwek: (a) model zbudowany na podstawie zawartości sześciu wybranych kwasów tłuszczowych G(II)A (b) model zbudowany na podstawie sześciu wybranych sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi G(II)B (c) model zbudowany na podstawie dziesięciu wybranych sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi G(II)C ..... 112
- Rys. 8/4. Widma synchroniczne fluorescencji ekstra oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia, rafinowanej oliwy z oliwek, oliwy z wycieków oliwek, oleju sojowego słonecznikowego przy  $\Delta\lambda$  równych 10, 30, 60 i 80 nm. (Próbki rozcieńczone w heksanie, 1% v/v, pomiary wykonane w geometrii kąta prostego)..... 115
- Rys. 8/5. Widma synchroniczne fluorescencji ekstra oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia (a, b, c, d, e) rafinowanej oliwy z oliwek (a), oliwy z wycieków oliwek (b), oleju sojowego (c), oleju słonecznikowego (d) oleju rzepakowego (e) i mieszanek ekstra oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia z poszczególnymi olejami w stężeniu 5, 15, 25 %. (Próbki rozcieńczone w heksanie, 1% v/v, pomiary wykonane w geometrii kąta prostego) ..... 116

Rys. 8/6. Drzewa hierarchiczne synchronicznych widm fluorescencji ekstra oliw z oliwek z pierwszego tłoczenia, oliw rafinowanych, oliw z wytlóków oliwek oraz olejów sojowego, słonecznikowego i rzepakowego .....	118
Rys. 8/7. Analityczne długości fal wybrane przy pomocy algorytmu SPA.....	121
Rys. 8/8. Rzeczywiste a przewidywane zafałszowanie oliwy z oliwek uzyskane na podstawie modeli globalnych uwzględniających zafałszowanie oliw z oliwek wszystkimi olejami z nasion .....	131
Rys. 8/9. Rzeczywiste a przewidywane zafałszowanie oliwy z oliwek uzyskane na podstawie modeli globalnych uwzględniających zafałszowanie oliw z oliwek wszystkimi rodzajami olejów fałszujących.....	133

## Wykaz schematów

Schemat 6/1. Warianty eksperymentalnych mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafałszowanych: a) oliwami z wytlóków oliwek, b) rafinowanymi oliwami z oliwek oraz c) olejami z nasion.....	66
Schemat 7/1. Zakres badań.....	67

## Wykaz tabel

Tab. 2/1. Charakterystyczne wartości cech jakościowych oliwy z oliwek wg Rozporządzenia Komisji (EWG) Nr 2568/91 (część I).....	24
Tab. 2/1. Charakterystyczne wartości cech jakościowych oliwy z oliwek wg Rozporządzenia Komisji (EWG) Nr 2568/91 (część II).....	25
Tab. 2/2. Składniki oliwy z oliwek usuwane podczas kolejnych etapów procesu rafinacji ...	27
Tab. 2/3. Procentowy skład kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek.....	28
Tab. 2/4. Procentowy skład steroli oliwy z oliwek.....	31
Tab. 3/1. Produkcja oliwy z oliwek na świecie oraz w krajach Unii Europejskiej w latach 1990-2007.....	43
Tab. 3/2. Spożycie tłuszczów w Polsce w latach 1950-2004.....	44
Tab. 3/3. Spożycie oliwy z oliwek na świecie oraz w krajach Unii Europejskiej.....	45
Tab. 6/1. Symbole olejów użytych do przygotowania mieszanek .....	64
Tabela 7/1. Modele wielokrotnej regresji liniowej analizowane w pracy .....	83



Tab. 8/1: Zbiorcze zestawienie średnich zawartości wolnych kwasów tłuszczowych i liczb nadtlenkowych.....	85
Tab. 8.2. Wartości parametrów $K_{232}$ , $K_{270}$ i $\Delta K$ próbek oliw z oliwek (OE1-OE8) wykorzystanych do sporządzenia mieszanek.....	89
Tab. 8/3. Najniższe wartości procentowe dodatku fałszującego, przy których przekroczone zostały maksymalne, dozwolone przez Rozporządzenie (EWG) 2568/91, dla oliwy z oliwek ekstra pierwszego tłoczenia wartości absorbancji przy długościach fal 232 oraz 270 nm.....	90
Tab. 8/3. Obliczone granice wykrywalności poszczególnych olejów w ekstra oliwie z oliwek z pierwszego tłoczenia na podstawie parametrów absorpcji promieniowania UV.....	93
Tab. 8/4. Skład kwasów tłuszczowych badanych olejów roślinnych, wymagania dotyczące zawartości kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek oraz skład kwasów tłuszczowych oleju sojowego, słonecznikowego i rzepakowego podany przez IUPAC.....	96
Tab. 8/5. Najniższe poziomy zafałszowań oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia olejami z nasion, przy których stwierdzono niezgodność z wymaganiami Rozporządzenie (EWG) Nr 2568/91 w zakresie składu kwasów tłuszczowych.....	99
Tab. 8/6. Obliczone granice wykrywalności zafałszowania oliwy z oliwek olejami z nasion na podstawie profilu kwasów tłuszczowych.....	101
Tab. 8/7. Obliczone granice wykrywalności zafałszowania oliwy z oliwek olejami z nasion wyznaczonych na podstawie grup kwasów tłuszczowych i relacji między nimi.....	104
Tab. 8/8. Statystyczne parametry modeli globalnych (uwzględniających jednocześnie dodatki wszystkich olejów z nasion) wielokrotnej regresji liniowej, zbudowanych na podstawie zawartości kwasów tłuszczowych oraz ich sumy i relacje między nimi.....	109
Tab. 8/9. Analityczne długości fal wybrane przy pomocy algorytmu SPA.....	120
Tab. 8/10. Względne błędy standardowe pomiarów widm synchronicznych fluorescencji przy wybranych długościach fal i zastosowanych różnicach między długościami fal emisji i wzbudzenia ( $\Delta\lambda$ ).....	122
Tab. 8/11. Najniższe granice wykrywalności zafałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia przy wykorzystaniu widm synchronicznych fluorescencji obliczone przy różnych stałych różnicach między długością fali emisji i wzbudzenia ( $\Delta\lambda$ ) oraz odpowiadające im długości fal wzbudzenia.....	124
Tab. 8/12. Średnie najniższe granice wykrywalności zafałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia przy wykorzystaniu widm synchronicznych fluorescencji obliczone dla $\Delta\lambda$ równych 10, 30, 60 i 80 nm metodą analizy regresji i odpowiadające im długości fal....	126
Tab. 8/13. Średnie, obliczone na podstawie wszystkich badanych oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, błędy standardowe estymacji i walidacji modeli indywidualnych dla poszczególnych olejów użytych do fałszowania.....	130

Tab. 8/14. Statystyczne parametry modeli globalnych wielokrotnej regresji liniowej uwzględniających intensywności fluorescencji widm synchronicznych przy wybranych długościach fal próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafałszowanych wszystkimi olejami z nasion.....	132
Tab. 8/15. Statystyczne parametry modeli globalnych wielokrotnej regresji liniowej uwzględniających intensywności fluorescencji widm synchronicznych przy wybranych długościach fal próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafałszowanych wszystkimi rodzajami olejów fałszujących.....	135
Tab. 9/1. Zestawienie najniższych granic wykrywalności (LOD) poszczególnych olejów fałszujących oliwę z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia i parametry, przy których zostały one uzyskane .....	138
Tab. 9/2. Wartości błędów standardowych estymacji i walidacji modeli globalnych uwzględniających wszystkie oleje z nasion uzyskane na podstawie składu kwasów tłuszczowych i intensywności fluorescencji przy $\Delta\lambda$ równych 10, 30, 60 i 80 nm.....	141

## Wykaz załączników

Załącznik 7.2.3/1. Wyniki badań międzylaboratoryjnych pomiarów absorpcji promieniowania UV przez roztwory olejów .....	166
Załącznik 7.2.4/1. Wartości współczynników korekcyjnych FID, zawartości kwasów tłuszczowych oznaczanych metodą chromatografii gazowej.....	166
Załącznik 8.2.2/1. Wartości parametrów $K_{232}$ , $K_{270}$ oraz $\Delta K$ uzyskane dla próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, rafinowanych oliw z oliwek oraz ich mieszanek .....	167
Załącznik 8.2.2/2. Wartości parametrów $K_{232}$ , $K_{270}$ oraz $\Delta K$ uzyskane dla próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, oliw z wytlóków oliwek oraz ich mieszanek .....	168
Załącznik 8.2.2/3. Wartości parametrów $K_{232}$ , $K_{270}$ oraz $\Delta K$ uzyskane dla próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, olejów z nasion oraz ich mieszanek .....	169
Załącznik 8.3.1/1. Profil kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek (OE8), oleju sojowego (SO) i ich mieszanek .....	170
Załącznik 8.3.1/2. Profil kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek (OE3), oleju sojowego (SO) i ich mieszanek .....	171
Załącznik 8.3.1/3. Profil kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek (OE8), oleju słonecznikowego (SŁ) i ich mieszanek .....	172
Załącznik 8.3.1/4. Profil kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek (OE3), oleju słonecznikowego (SŁ) i ich mieszanek .....	173

Załącznik 8.3.1/5 Profil kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek (OE8), oleju rzepakowego (RZ) i ich mieszanek .....	174
Załącznik 8.3.1/6 Profil kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek (OE3), oleju rzepakowego (RZ) i ich mieszanek .....	175
Załącznik 8.3.4/1. Sumy grup kwasów tłuszczowych i relacje między nimi próbek oliwy z oliwek (OE8), oleju sojowego (SO) i ich mieszanek.....	176
Załącznik 8.3.4/2. Sumy grup kwasów tłuszczowych i relacje między nimi próbek oliwy z oliwek (OE3), oleju sojowego (SO) i ich mieszanek.....	176
Załącznik 8.3.4/3. Sumy grup kwasów tłuszczowych i relacje między nimi próbek oliwy z oliwek (OE8), oleju słonecznikowego (SŁ) i ich mieszanek .....	177
Załącznik 8.3.4/4 Sumy grup kwasów tłuszczowych i relacje między nimi próbek oliwy z oliwek (OE3), oleju słonecznikowego (SŁ) i ich mieszanek .....	177
Załącznik 8.3.4/5. Sumy grup kwasów tłuszczowych i relacje między nimi próbek oliwy z oliwek (OE8), oleju rzepakowego (RZ) i ich mieszanek .....	178
Załącznik 8.3.4/6. Sumy grupy kwasów tłuszczowych i relacje między nimi próbek oliwy z oliwek (OE3), oleju rzepakowego (RZ) i ich mieszanek .....	178
Załącznik 8.3.6/1 Statystyczne parametry modeli wielokrotnej regresji liniowej zbudowanych na podstawie zawartości kwasów tłuszczowych oraz wybranych sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi próbek oliw z oliwek zafałszowanych olejami sojowym, słonecznikowym i rzepakowym .....	179
Załącznik 8.4.4./1 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z rafinowanymi oliwami z oliwek przy wybranych długościach fal i $\Delta\lambda$ równym 10 nm .....	180
Załącznik 8.4.4./2 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z rafinowanymi oliwami z oliwek przy wybranych długościach fal i $\Delta\lambda$ równym 30 nm .....	181
Załącznik 8.4.4./3 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z rafinowanymi oliwami z oliwek przy wybranych długościach fal i $\Delta\lambda$ równym 60 nm .....	182
Załącznik 8.4.4./4 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z rafinowanymi oliwami z oliwek przy wybranych długościach fal i $\Delta\lambda$ równym 80 nm .....	183
Załącznik 8.4.4./5 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z oliwami z wycieków oliwek przy wybranych długościach fal i $\Delta\lambda$ równym 10 nm .....	184

Załącznik 8.4.4./6 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z oliwami z wycieków oliwek przy wybranych długościach fal i $\Delta\lambda$ równym 30 nm .....	185
Załącznik 8.4.4./7 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z oliwami z wycieków oliwek przy wybranych długościach fal i $\Delta\lambda$ równym 60 nm .....	186
Załącznik 8.4.4./8 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z oliwami z wycieków oliwek przy wybranych długościach fal i $\Delta\lambda$ równym 80 nm .....	187
Załącznik 8.4.4./9 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z olejem sojowym przy wybranych długościach fal i $\Delta\lambda$ równych 10 i 30 nm .....	188
Załącznik 8.4.4./10 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z olejem sojowym przy wybranych długościach fal i $\Delta\lambda$ równych 60 i 80 nm .....	189
Załącznik 8.4.4./11 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z olejem słonecznikowym przy wybranych długościach fal i $\Delta\lambda$ równych 10 i 30 nm .....	190
Załącznik 8.4.4./12 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z olejem słonecznikowym przy wybranych długościach fal i $\Delta\lambda$ równych 60 i 80 nm .....	191
Załącznik 8.4.4./13 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z olejem rzepakowym przy wybranych długościach fal i $\Delta\lambda$ równych 10 i 30 nm .....	192
Załącznik 8.4.4./14 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z olejem rzepakowym przy wybranych długościach fal i $\Delta\lambda$ równych 60 i 80 nm .....	193
Załącznik 8.4.5/1 Granice wykrywalności uzyskane na podstawie intensywności fluorescencji serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z rafinowanymi oliwami z oliwek przy wybranych długościach fal .....	194
Załącznik 8.4.5/2 Granice wykrywalności uzyskane na podstawie intensywności fluorescencji serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z oliwami z wycieków oliwek przy wybranych długościach fal .....	195
Załącznik 8.4.5/3 Granice wykrywalności uzyskane na podstawie intensywności fluorescencji serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z olejami z nasion przy wybranych długościach fal .....	196
Załącznik 8.4.6/2 Statystyczne parametry modeli wielokrotnej regresji liniowej uwzględniające intensywności fluorescencji widm synchronicznych przy wybranych	

długościach fal próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafałszowanych oliwami z wytlóków oliwek .....	198
Załącznik 8.4.6/3 Statystyczne parametry modeli wielokrotnej regresji liniowej uwzględniające intensywności fluorescencji widm synchronicznych uzyskanych przy $\Delta\lambda=10$ nm i wybranych długościach fal próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafałszowanych olejami z nasion.....	199
Załącznik 8.4.6/4 Statystyczne parametry modeli wielokrotnej regresji liniowej uwzględniające intensywności fluorescencji widm synchronicznych uzyskanych przy $\Delta\lambda=30$ nm i wybranych długościach fal próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafałszowanych olejami z nasion.....	199
Załącznik 8.4.6/5 Statystyczne parametry modeli wielokrotnej regresji liniowej uwzględniające intensywności fluorescencji widm synchronicznych uzyskanych przy $\Delta\lambda=60$ nm i wybranych długościach fal próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafałszowanych olejami z nasion.....	200
Załącznik 8.4.6/6 Statystyczne parametry modeli wielokrotnej regresji liniowej uwzględniające intensywności fluorescencji widm synchronicznych uzyskanych przy $\Delta\lambda=80$ nm i wybranych długościach fal próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafałszowanych olejami z nasion.....	200

## Załączniki

### Załącznik 7.2.3/1. Wyniki badań międzylaboratoryjnych pomiarów absorpcji promieniowania UV przez roztwory olejów

Długość fali[nm]	s <sub>r</sub>	r	s <sub>R</sub>	R
232	0,08	0,226	0,14	0,396
268	0,03	0,085	0,04	0,11

s<sub>r</sub> – ogólne odchylenie standardowe powtarzalności,

r – ogólna graniczna wartość powtarzalności,

s<sub>R</sub> – ogólne odchylenie standardowe odtwarzalności,

R – ogólna graniczna wartość odtwarzalności.

Źródło: [PN-EN ISO 3656:2002]

### Załącznik 7.2.4/1. Wartości współczynników korekcyjnych FID, zawartości kwasów tłuszczowych oznaczanych metodą chromatografii gazowej

Kwasy tłuszczowe		Współczynnik korekcyjny FID
K. mirystynowy	C14:0	1,02
K. palmitynowy	C16:0	1,00
K. oleopalmitynowy	C16:1 n-7	1,00
K. heptadekanowy	C17:0	0,99
K. heptadekenowy	C17:1	0,99
K. stearynowy	C18:0	0,98
K. oleinowy	C18:1 n-9	0,98
K. linolowy	C18:2 n-6	0,98
K. linolenowy	C18:3 n-3	0,98
K. arachidowy	C20:0	0,97
K. behenowy	C22:0	0,95
K. lignocerynowy	C24:0	0,94

Źródło: [PN-EN ISO 15304:2002].

**Załącznik 8.2.2/1. Wartości parametrów  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  oraz  $\Delta K$  uzyskane dla próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, rafinowanych oliw z oliwek oraz ich mieszanek**

	1: Oliwa z oliwek (OE5) z oliwą rafinowaną (OR1)			2: Oliwa z oliwek (OE6) z oliwą rafinowaną (OR2)			
Stężenie dodanego oleju [%]	Parametry			Parametry			
	$K_{232}$	$K_{270}$	$\Delta K$	$K_{232}$	$K_{270}$	$\Delta K$	
0	2,103 ±0,117	0,147 ±0,028	0,005	2,094 ±0,052	0,161 ±0,147	0,002	
3	2,107 ±0,116	0,151 ±0,027	0,003	1,725 ±0,210	0,167 ±0,032	0,004	
5	2,173 ±0,079	0,166 ±0,034	0,002	2,369 ±0,034	0,160 ±0,045	0,002	
8	1,819 ±0,045	0,196 ±0,056	0,003	1,841 ±0,124	0,142 ±0,009	0,003	
10	1,962 ±0,197	0,191 ±0,013	0,003	1,828 ±0,184	0,246 ±0,024	0,003	
15	2,001 ±0,156	0,182 ±0,013	0,007	1,998 ±0,190	0,145 ±0,009	0,007	
20	1,914 ±0,008	0,195 ±0,001	0,011	2,024 ±0,095	0,225 ±0,006	0,011	
25	2,016 ±0,133	0,212 ±0,013	0,011	2,017 ±0,186	0,270 ±0,012	0,011	
100	2,109 ±0,110	0,561 ±0,02	0,048	2,628 ±0,189	0,774 ±0,052	0,048	
Parametry statystyczne			$K_{232}$	$K_{270}$			
R			0,17	0,99			
R <sup>2</sup>			0,03	0,98			
	3: Oliwa z oliwek (OE7) z oliwą rafinowaną (OR3)			4: Oliwa z oliwek (OE3) z oliwą rafinowaną (OR4)			
0	2,451 ±0,085	0,149 ±0,021	0,002	1,561 ±0,116	0,161 ±0,019	0,007	
3	2,891 ±0,056	0,248 ±0,011	0,004	2,235 ±0,185	0,245 ±0,035	0,004	
5	>3,000 -	0,250 ±0,006	0,002	2,763 ±0,042	0,450 ±0,115	0,002	
8	2,995 ±0,007	0,268 ±0,038	0,003	2,981 ±0,034	0,519 ±0,018	0,003	
10	>3,000 -	0,299 ±0,014	0,003	>3,000 -	0,550 ±0,002	0,003	
15	>3,000 -	0,368 ±0,023	0,007	>3,000 -	0,474 ±0,107	0,007	
20	>3,000 -	0,413 ±0,006	0,011	>3,000 -	0,514 ±0,151	0,011	
25	>3,000 -	0,457 ±0,035	0,011	>3,000 -	0,850 ±0,014	0,011	
100	>3,000 -	0,812 ±0,038	0,048	>3,000 -	1,424 ±0,119	0,048	
Parametry statystyczne			$K_{232}$	$K_{270}$			
R			0,25	0,97			
R <sup>2</sup>			0,06	0,94			

**Załącznik 8.2.2/2. Wartości parametrów  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  oraz  $\Delta K$  uzyskane dla próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, oliw z wytlóków oliwek oraz ich mieszanek**

	1: Oliwa z oliwek (OE1) z oliwą z wytlóków (OW1)					2: Oliwa z oliwek (OE2) z oliwą z wytlóków (OW2)					
Stężenie dodanego oleju [%]	Parametry					Parametry					
	$K_{232}$		$K_{270}$		$\Delta K$	$K_{232}$		$K_{270}$		$\Delta K$	
0	2,278	$\pm 0,027$	0,162	$\pm 0,01$	0,001	2,453	$\pm 0,057$	0,185	$\pm 0,002$	0,008	
3	2,230	$\pm 0,120$	0,177	$\pm 0,014$	0,003	2,550	$\pm 0,064$	0,244	$\pm 0,013$	0,008	
5	2,238	$\pm 0,048$	0,214	$\pm 0,015$	0,004	2,573	$\pm 0,063$	0,264	$\pm 0,013$	0,010	
8	2,347	$\pm 0,032$	0,256	$\pm 0,015$	0,007	2,572	$\pm 0,234$	0,327	$\pm 0,081$	0,012	
10	2,218	$\pm 0,073$	0,253	$\pm 0,015$	0,009	2,716	$\pm 0,058$	0,404	$\pm 0,024$	0,015	
15	2,283	$\pm 0,157$	0,309	$\pm 0,029$	0,013	2,801	$\pm 0,048$	0,464	$\pm 0,004$	0,020	
20	2,347	$\pm 0,020$	0,353	$\pm 0,011$	0,017	2,761	$\pm 0,034$	0,509	$\pm 0,014$	0,024	
25	2,427	$\pm 0,095$	0,409	$\pm 0,023$	0,022	2,940	$\pm 0,020$	0,618	$\pm 0,007$	0,029	
100	>3,000	-	1,201	$\pm 0,047$	0,088	>3,000	-	1,538	$\pm 0,039$	0,099	
Parametry statystyczne					$K_{232}$	$K_{270}$					
R					0,97	1,00					
R <sup>2</sup>					0,93	1,00					
	3: Oliwa z oliwek (OE3) z oliwą z wytlóków (OW3)					4: Oliwa z oliwek (OE4) z oliwą z wytlóków (OW4)					
0	1,561	$\pm 0,116$	0,161	$\pm 0,019$	0,007	2,162	$\pm 0,065$	0,158	$\pm 0,001$	0,003	
3	1,808	$\pm 0,103$	0,219	$\pm 0,034$	0,010	2,472	$\pm 0,458$	0,249	$\pm 0,052$	0,006	
5	1,946	$\pm 0,046$	0,262	$\pm 0,004$	0,012	2,161	$\pm 0,163$	0,269	$\pm 0,042$	0,012	
8	1,887	$\pm 0,069$	0,285	$\pm 0,011$	0,015	2,263	$\pm 0,054$	0,283	$\pm 0,012$	0,014	
10	2,032	$\pm 0,072$	0,288	$\pm 0,059$	0,014	2,255	$\pm 0,01$	0,307	$\pm 0,002$	0,016	
15	2,043	$\pm 0,172$	0,378	$\pm 0,022$	0,023	2,380	$\pm 0,114$	0,384	$\pm 0,028$	0,022	
20	2,097	$\pm 0,159$	0,444	$\pm 0,013$	0,028	2,433	$\pm 0,044$	0,459	$\pm 0,012$	0,028	
25	2,124	$\pm 0,109$	0,498	$\pm 0,024$	0,028	2,435	$\pm 0,106$	0,522	$\pm 0,027$	0,034	
100	3,000	-	1,449	$\pm 0,039$	0,113	>3,000	-	1,579	$\pm 0,017$	0,129	
Parametry statystyczne					$K_{232}$	$K_{270}$					
R					0,96	1,00					
R <sup>2</sup>					0,93	1,00					
					$K_{232}$	$K_{270}$					
					0,93	1,00					
					0,86	1,00					



**Załącznik 8.2.2/3. Wartości parametrów  $K_{232}$ ,  $K_{270}$  oraz  $\Delta K$  uzyskane dla próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, olejów z nasion oraz ich mieszanek**

	1: Oliwa z oliwek (OE8) z olejem sojowym (SO)					2: Oliwa z oliwek (OE3) z olejem sojowym (SO)					
Stężenie dodanego oleju [%]	Parametry					Parametry					
	$K_{232}$		$K_{270}$		$\Delta K$	$K_{232}$		$K_{270}$		$\Delta K$	
0	2,250	$\pm 0,089$	0,162	$\pm 0,025$	0,007	1,561	$\pm 0,083$	0,161	$\pm 0,016$	0,008	
3	2,298	$\pm 0,003$	0,206	$\pm 0,002$	0,006	1,560	$\pm 0,081$	0,160	$\pm 0,013$	0,008	
5	2,338	$\pm 0,081$	0,205	$\pm 0,011$	0,005	1,687	$\pm 0,025$	0,177	$\pm 0,005$	0,009	
8	2,336	$\pm 0,051$	0,213	$\pm 0,012$	0,006	1,665	$\pm 0,092$	0,175	$\pm 0,014$	0,009	
10	2,370	$\pm 0,101$	0,219	$\pm 0,014$	0,006	1,779	$\pm 0,063$	0,197	$\pm 0,006$	0,009	
15	2,335	$\pm 0,015$	0,223	$\pm 0,001$	0,007	1,703	$\pm 0,147$	0,182	$\pm 0,011$	0,006	
20	2,418	$\pm 0,103$	0,238	$\pm 0,012$	0,007	1,742	$\pm 0,122$	0,185	$\pm 0,013$	0,009	
25	2,487	$\pm 0,042$	0,249	$\pm 0,006$	0,008	1,863	$\pm 0,053$	0,199	$\pm 0,019$	0,010	
100	2,997	$\pm 0,005$	0,397	$\pm 0,004$	0,013	2,997	$\pm 0,005$	0,397	$\pm 0,004$	0,013	
Parametry statystyczne					$K_{232}$	$K_{270}$					
R					0,99	0,98					
R <sup>2</sup>					0,99	0,97					
	1 :Oliwa z oliwek (OE8) z olejem słonecznikowym (SŁ)					2 :Oliwa z oliwek (OE3) z olejem słonecznikowym (SŁ)					
0	2,250	$\pm 0,322$	0,162	$\pm 0,036$	0,005	1,561	$\pm 0,070$	0,161	$\pm 0,008$	0,007	
3	2,254	$\pm 0,043$	0,196	$\pm 0,014$	0,006	1,915	$\pm 0,076$	0,235	$\pm 0,011$	0,007	
5	2,217	$\pm 0,035$	0,190	$\pm 0,010$	0,007	1,927	$\pm 0,035$	0,235	$\pm 0,004$	0,007	
8	2,301	$\pm 0,064$	0,203	$\pm 0,012$	0,007	1,979	$\pm 0,027$	0,240	$\pm 0,002$	0,007	
10	2,271	$\pm 0,094$	0,197	$\pm 0,019$	0,007	1,922	$\pm 0,06$	0,237	$\pm 0,012$	0,008	
15	2,278	$\pm 0,098$	0,212	$\pm 0,012$	0,008	2,038	$\pm 0,086$	0,254	$\pm 0,015$	0,008	
20	2,396	$\pm 0,092$	0,237	$\pm 0,008$	0,009	2,142	$\pm 0,043$	0,265	$\pm 0,003$	0,009	
25	2,447	$\pm 0,063$	0,250	$\pm 0,017$	0,008	2,201	$\pm 0,046$	0,275	$\pm 0,005$	0,010	
100	2,832	$\pm 0,047$	0,352	$\pm 0,013$	0,019	2,832	$\pm 0,047$	0,352	$\pm 0,013$	0,019	
Parametry statystyczne					$K_{232}$	$K_{270}$					
R					0,93	0,97					
R <sup>2</sup>					0,87	0,94					
	1: Oliwa z oliwek (OE8) z olejem rzepakowym (RZ)					2: Oliwa z oliwek (OE3) z olejem rzepakowym (RZ)					
0	2,250	$\pm 0,150$	0,162	$\pm 0,027$	0,006	1,561	$\pm 0,116$	0,161	$\pm 0,019$	0,007	
3	2,609	$\pm 0,105$	0,229	$\pm 0,018$	0,006	2,009	$\pm 0,085$	0,220	$\pm 0,014$	0,008	
5	2,616	$\pm 0,037$	0,245	$\pm 0,012$	0,006	2,042	$\pm 0,096$	0,218	$\pm 0,012$	0,008	
8	2,698	$\pm 0,115$	0,248	$\pm 0,041$	0,006	2,014	$\pm 0,006$	0,235	$\pm 0,006$	0,007	
10	2,703	$\pm 0,106$	0,268	$\pm 0,031$	0,007	2,076	$\pm 0,035$	0,241	$\pm 0,013$	0,007	
15	2,690	$\pm 0,088$	0,237	$\pm 0,017$	0,006	2,118	$\pm 0,026$	0,249	$\pm 0,010$	0,008	
20	2,727	$\pm 0,065$	0,256	$\pm 0,010$	0,007	2,225	$\pm 0,054$	0,273	$\pm 0,013$	0,007	
25	2,719	$\pm 0,094$	0,286	$\pm 0,033$	0,006	2,368	$\pm 0,113$	0,310	$\pm 0,028$	0,008	
100	>3,000	-	0,597	$\pm 0,027$	0,007	3,000	-	0,597	$\pm 0,027$	0,007	
Parametry statystyczne					$K_{232}$	$K_{270}$					
R					0,76	0,98					
R <sup>2</sup>					0,57	0,96					

**Załącznik 8.3.1/1. Profil kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek (OE8), oleju sojowego (SO) i ich mieszanek**

Kwas tłuszczowy	1: Oliwa z oliwek (OE8) z olejem sojowym (SO) Dodatek oleju sojowego do oliwy z oliwek [%]									Parametry statystyczne	
	0	3	5	8	10	15	20	25	100	R	R <sup>2</sup>
C 14:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 16:0	<b>11,96</b> ±0,07	<b>11,88</b> ±0,47	<b>12,01</b> ±0,17	<b>11,57</b> ±0,14	<b>11,56</b> ±0,08	<b>11,58</b> ±0,25	<b>10,89</b> ±0,68	<b>11,22</b> ±0,22	<b>9,58</b> ±0,05	<b>-0,96</b>	<b>0,92</b>
C 16:1	<b>0,88</b> ±0,03	<b>0,93</b> ±0,02	<b>0,85</b> ±0,10	<b>0,85</b> ±0,03	<b>0,76</b> ±0,04	<b>0,70</b> ±0,06	<b>0,73</b> ±0,08	<b>0,63</b> ±0,02	<b>0,02</b> ±0,04	<b>-0,99</b>	<b>0,98</b>
C 17:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 17:1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 18:0	<b>2,85</b> ±0,11	<b>2,81</b> ±0,13	<b>2,84</b> ±0,04	<b>2,72</b> ±0,26	<b>2,69</b> ±0,30	<b>2,50</b> ±0,13	<b>3,02</b> ±0,61	<b>2,91</b> ±0,15	<b>3,71</b> ±0,17	<b>0,89</b>	<b>0,80</b>
C 18:1	<b>75,02</b> ±0,94	<b>72,34</b> ±1,93	<b>72,12</b> ±0,44	<b>71,03</b> ±0,69	<b>71,12</b> ±0,63	<b>68,02</b> ±0,01	<b>65,87</b> ±1,19	<b>63,50</b> ±0,10	<b>27,16</b> ±0,27	<b>-1,00</b>	<b>1,00</b>
C 18:2	<b>8,14</b> ±0,22	<b>9,12</b> ±0,18	<b>10,26</b> ±0,05	<b>11,62</b> ±0,16	<b>12,19</b> ±0,07	<b>14,75</b> ±0,07	<b>16,55</b> ±0,42	<b>16,15</b> ±0,32	<b>50,12</b> ±0,21	<b>1,00</b>	<b>0,98</b>
C 18:3	<b>0,46</b> ±0,40	<b>0,88</b> ±0,10	<b>0,99</b> ±0,05	<b>1,26</b> ±0,04	<b>1,35</b> ±0,08	<b>1,90</b> ±0,05	<b>1,72</b> ±1,01	<b>4,28</b> ±0,13	<b>8,74</b> ±0,13	<b>0,97</b>	<b>0,73</b>
C 20:0	<b>0,25</b> ±0,22	<b>0,36</b> ±0,12	<b>0,26</b> ±0,07	<b>0,37</b> ±0,05	<b>0,11</b> ±0,2	<b>0,26</b> ±0,22	<b>0,20</b> ±0,21	<b>0,11</b> ±0,19	<b>0,22</b> ±0,21	<b>-0,21</b>	<b>0,05</b>
C 20:1	<b>0,09</b> ±0,15	<b>0,09</b> ±0,15	<b>0,09</b> ±0,08	<b>0,24</b> ±0,07	<b>0,03</b> ±0,02	<b>0,04</b> ±0,07	<b>0,09</b> ±0,16	<b>0,05</b> ±0,09	<b>0,15</b> ±0,13	<b>0,23</b>	<b>0,05</b>
C 22:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 24:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Inne	<b>0,35</b>	<b>1,59</b>	<b>0,58</b>	<b>0,34</b>	<b>0,20</b>	<b>0,26</b>	<b>0,94</b>	<b>1,14</b>	<b>0,29</b>	-	-
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100		

**Załącznik 8.3.1/2. Profil kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek (OE3), oleju sojowego (SO) i ich mieszanek**

Kwas tłuszczowy	2: Oliwa z oliwek (OE3) z olejem sojowym (SO) Dodatek oleju sojowego do oliwy z oliwek [%]									Parametry statystyczne	
	0	3	5	8	10	15	20	25	100	R	R <sup>2</sup>
C 14:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 16:0	<b>11,01</b> ±0,24	<b>11,12</b> ±0,12	<b>11,23</b> ±0,23	<b>10,99</b> ±0,12	<b>10,87</b> ±0,02	<b>10,82</b> ±0,05	<b>10,69</b> ±0,28	<b>10,57</b> ±0,28	<b>9,58</b> ±0,05	<b>-0,98</b>	<b>0,96</b>
C 16:1	<b>0,78</b> ±0,09	<b>0,79</b> ±0,02	<b>0,76</b> ±0,08	<b>0,77</b> ±0,05	<b>0,70</b> ±0,03	<b>0,71</b> ±0,03	<b>0,70</b> ±0,13	<b>0,64</b> ±0,13	<b>0,02</b> ±0,04	<b>-0,99</b>	<b>0,98</b>
C 17:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 17:1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 18:0	<b>3,36</b> ±0,11	<b>3,64</b> ±0,1	<b>3,44</b> ±0,22	<b>3,58</b> ±0,13	<b>3,46</b> ±0,12	<b>3,55</b> ±0,17	<b>3,63</b> ±0,16	<b>3,64</b> ±0,16	<b>3,71</b> ±0,17	<b>0,64</b>	<b>0,40</b>
C 18:1	<b>77,93</b> ±0,03	<b>76,41</b> ±0,63	<b>74,90</b> ±0,87	<b>73,23</b> ±0,65	<b>72,66</b> ±1,07	<b>69,86</b> ±0,30	<b>66,57</b> ±1,91	<b>64,97</b> ±1,92	<b>27,16</b> ±0,27	<b>-1,00</b>	<b>1,00</b>
C 18:2	<b>5,71</b> ±0,08	<b>6,93</b> ±0,08	<b>7,99</b> ±0,15	<b>9,30</b> ±0,11	<b>10,05</b> ±0,15	<b>12,44</b> ±0,09	<b>14,56</b> ±0,21	<b>16,86</b> ±0,21	<b>50,12</b> ±0,21	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>
C 18:3	<b>0,58</b> ±0,09	<b>0,69</b> ±0,15	<b>1,04</b> ±0,11	<b>1,29</b> ±0,03	<b>1,42</b> ±0,05	<b>1,88</b> ±0,04	<b>2,18</b> ±0,10	<b>2,08</b> ±0,14	<b>8,74</b> ±0,13	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>
C 20:0	<b>0,20</b> ±0,17	<b>0,21</b> ±0,22	<b>0,23</b> ±0,20	<b>0,25</b> ±0,22	<b>0,29</b> ±0,25	<b>0,37</b> ±0,05	<b>0,23</b> ±0,21	<b>0,24</b> ±0,21	<b>0,22</b> ±0,21	<b>-0,08</b>	<b>0,01</b>
C 20:1	<b>0,11</b> ±0,10	<b>0,10</b> ±0,17	<b>0,16</b> ±0,13	<b>0,15</b> ±0,14	<b>0,17</b> ±0,15	<b>0,15</b> ±0,07	<b>0,01</b> ±0,01	<b>0,01</b> ±0,01	<b>0,15</b> ±0,13	<b>0,05</b>	<b>0,00</b>
C 22:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 24:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Inne	<b>0,32</b>	<b>0,12</b>	<b>0,26</b>	<b>0,44</b>	<b>0,37</b>	<b>0,22</b>	<b>1,43</b>	<b>1,00</b>	<b>0,29</b>	<b>-0,16</b>	<b>0,03</b>
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100		

Załącznik 8.3.1/3. Profil kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek (OE8), oleju słonecznikowego (SŁ) i ich mieszanek

Kwas tłuszczowy	1: Oliwa z oliwek (OE8) z olejem słonecznikowym (SŁ) Dodatek oleju słonecznikowego do oliwy z oliwek [%]									Parametry statystyczne	
	0	3	5	8	10	15	20	25	100	R	R <sup>2</sup>
C 14:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 16:0	<b>11,96</b> ±0,07	<b>10,94</b> ±0,64	<b>11,42</b> ±0,08	<b>12,23</b> ±0,90	<b>11,07</b> ±0,06	<b>10,42</b> ±0,17	<b>10,57</b> ±0,04	<b>10,48</b> ±0,25	<b>5,47</b> ±0,18	<b>-0,97</b>	<b>0,95</b>
C 16:1	<b>0,88</b> ±0,03	<b>0,79</b> ±0,10	<b>0,88</b> ±0,02	<b>0,90</b> ±0,04	<b>0,83</b> ±0,10	<b>0,77</b> ±0,08	<b>0,73</b> ±0,01	<b>0,69</b> ±0,12	<b>0,03</b> ±0,05	<b>-0,99</b>	<b>0,98</b>
C 17:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 17:1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 18:0	<b>2,85</b> ±0,11	<b>2,26</b> ±0,33	<b>2,54</b> ±0,09	<b>2,84</b> ±0,01	<b>2,43</b> ±0,33	<b>2,91</b> ±0,14	<b>2,93</b> ±0,01	<b>2,84</b> ±0,08	<b>3,77</b> ±0,62	<b>0,87</b>	<b>0,76</b>
C 18:1	<b>75,02</b> ±0,94	<b>73,60</b> ±0,99	<b>71,42</b> ±0,02	<b>67,40</b> ±0,54	<b>67,74</b> ±0,54	<b>62,45</b> ±1,08	<b>60,37</b> ±0,07	<b>57,64</b> ±1,06	<b>23,14</b> ±0,58	<b>-0,99</b>	<b>0,98</b>
C 18:2	<b>8,14</b> ±0,22	<b>10,24</b> ±0,49	<b>12,25</b> ±0,07	<b>14,42</b> ±0,06	<b>16,55</b> ±0,18	<b>22,34</b> ±1,66	<b>24,69</b> ±0,19	<b>26,95</b> ±1,35	<b>66,69</b> ±0,25	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>
C 18:3	<b>0,46</b> ±0,40	<b>0,54</b> ±0,03	<b>0,62</b> ±0,04	<b>0,59</b> ±0,01	<b>0,54</b> ±0,16	<b>0,60</b> ±0,03	<b>0,40</b> ±0,05	<b>0,56</b> ±0,29	<b>0,28</b> ±0,15	<b>-0,81</b>	<b>0,66</b>
C 20:0	<b>0,25</b> ±0,22	<b>0,30</b> ±0,01	<b>0,31</b> ±0,01	<b>0,31</b> ±0,08	<b>0,24</b> ±0,21	<b>0,12</b> ±0,20	<b>0,14</b> ±0,19	<b>0,27</b> ±0,23	<b>0,45</b> ±0,29	<b>0,59</b>	<b>0,35</b>
C 20:1	<b>0,09</b> ±0,15	<b>0,15</b> ±0,01	<b>0,22</b> ±0,02	<b>0,21</b> ±0,03	<b>0,17</b> ±0,14	<b>0,12</b> ±0,02	<b>0,02</b> ±0,03	<b>0,04</b> ±0,08	<b>0,08</b> ±0,07	<b>-0,42</b>	<b>0,18</b>
C 22:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 24:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Inne	<b>0,35</b>	<b>1,18</b>	<b>0,33</b>	<b>1,10</b>	<b>0,43</b>	<b>0,28</b>	<b>0,14</b>	<b>0,53</b>	<b>0,10</b>	<b>0,45</b>	<b>0,20</b>
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100		

Załącznik 8.3.1/4. Profil kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek (OE3), oleju słonecznikowego (SŁ) i ich mieszanek

Kwas tłuszczowy	2: Oliwa z oliwek (OE3) z olejem słonecznikowym (SŁ) Dodatek oleju rzepakowego do oliwy z oliwek [%]									Parametry statystyczne	
	0	3	5	8	10	15	20	25	100	R	R <sup>2</sup>
C 14:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 16:0	<b>11,01</b> ±0,24	<b>10,71</b> ±0,21	<b>10,56</b> ±0,21	<b>10,83</b> ±0,13	<b>10,33</b> ±0,15	<b>10,21</b> ±0,15	<b>9,75</b> ±0,18	<b>9,42</b> ±0,08	<b>5,47</b> ±0,18	<b>-1,00</b>	<b>0,99</b>
C 16:1	<b>0,78</b> ±0,09	<b>0,77</b> ±0,04	<b>0,78</b> ±0,03	<b>0,82</b> ±0,02	<b>0,76</b> ±0,01	<b>0,72</b> ±0,02	<b>0,72</b> ±0,10	<b>0,62</b> ±0,02	<b>0,03</b> ±0,05	<b>-0,99</b>	<b>0,98</b>
C 17:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 17:1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 18:0	<b>3,36</b> ±0,11	<b>3,43</b> ±0,20	<b>3,53</b> ±0,16	<b>3,41</b> ±0,24	<b>3,44</b> ±0,11	<b>3,51</b> ±0,22	<b>3,39</b> ±0,08	<b>3,57</b> ±0,08	<b>3,77</b> ±0,62	<b>0,88</b>	<b>0,77</b>
C 18:1	<b>77,93</b> ±0,03	<b>75,25</b> ±0,50	<b>73,63</b> ±0,45	<b>71,21</b> ±0,30	<b>69,87</b> ±0,19	<b>64,78</b> ±0,36	<b>62,06</b> ±0,67	<b>58,15</b> ±0,14	<b>23,14</b> ±0,58	<b>-0,99</b>	<b>0,98</b>
C 18:2	<b>5,71</b> ±0,08	<b>8,28</b> ±0,06	<b>9,99</b> ±0,08	<b>12,52</b> ±0,33	<b>14,19</b> ±0,08	<b>18,23</b> ±0,14	<b>22,18</b> ±0,72	<b>26,55</b> ±0,09	<b>66,69</b> ±0,25	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>
C 18:3	<b>0,58</b> ±0,09	<b>0,64</b> ±0,08	<b>0,63</b> ±0,03	<b>0,61</b> ±0,10	<b>0,59</b> ±0,04	<b>0,57</b> ±0,03	<b>0,48</b> ±0,04	<b>0,54</b> ±0,01	<b>0,28</b> ±0,15	<b>-0,95</b>	<b>0,90</b>
C 20:0	<b>0,20</b> ±0,17	<b>0,40</b> ±0,03	<b>0,41</b> ±0,05	<b>0,32</b> ±0,05	<b>0,34</b> ±0,05	<b>0,36</b> ±0,09	<b>0,32</b> ±0,21	<b>0,39</b> ±0,02	<b>0,45</b> ±0,29	<b>0,56</b>	<b>0,32</b>
C 20:1	<b>0,11</b> ±0,10	<b>0,24</b> ±0,03	<b>0,23</b> ±0,04	<b>0,06</b> ±0,10	<b>0,13</b> ±0,11	<b>0,21</b> ±0,06	<b>0,20</b> ±0,09	<b>0,24</b> ±0,01	<b>0,08</b> ±0,07	<b>-0,34</b>	<b>0,12</b>
C 22:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 24:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Inne	<b>0,32</b>	<b>0,29</b>	<b>0,24</b>	<b>0,23</b>	<b>0,34</b>	<b>1,41</b>	<b>0,90</b>	<b>0,51</b>	<b>0,10</b>	-	-
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100		

**Załącznik 8.3.1/5 Profil kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek (OE8), oleju rzepakowego (RZ) i ich mieszanek**

Kwas tłuszczowy	1: Oliwa z oliwek (OE8) z olejem rzepakowym (RZ) Dodatek oleju rzepakowego do oliwy z oliwek [%]									Parametry statystyczne	
	0	3	5	8	10	15	20	25	100	R	R <sup>2</sup>
C 14:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 16:0	<b>11,96</b>	<b>11,84</b>	<b>11,50</b>	<b>11,15</b>	<b>11,37</b>	<b>10,68</b>	<b>10,90</b>	<b>9,82</b>	<b>4,77</b>	<b>-1,00</b>	<b>0,99</b>
	±0,07	±0,41	±0,50	±0,32	±0,40	±0,09	±1,23	±0,20	±0,03		
C 16:1	<b>0,88</b>	<b>0,90</b>	<b>0,57</b>	<b>0,61</b>	<b>0,85</b>	<b>0,76</b>	<b>0,32</b>	<b>0,72</b>	<b>0,14</b>	<b>-0,77</b>	<b>0,60</b>
	±0,03	±0,10	±0,38	±0,09	±0,02	±0,04	±0,28	±0,02	±0,05		
C 17:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 17:1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 18:0	<b>2,85</b>	<b>2,72</b>	<b>2,30</b>	<b>2,52</b>	<b>2,61</b>	<b>2,54</b>	<b>2,11</b>	<b>2,46</b>	<b>1,62</b>	<b>-0,87</b>	<b>0,76</b>
	±0,11	±0,30	±0,58	±0,48	±0,12	±0,19	±0,76	±0,08	±0,07		
C 18:1	<b>75,02</b>	<b>74,85</b>	<b>74,56</b>	<b>74,24</b>	<b>73,15</b>	<b>73,85</b>	<b>73,87</b>	<b>71,08</b>	<b>63,51</b>	<b>-0,98</b>	<b>0,97</b>
	±0,94	±0,74	±1,60	±1,31	±0,97	±1,64	±1,08	±0,07	±0,27		
C 18:2	<b>8,14</b>	<b>8,33</b>	<b>8,92</b>	<b>9,17</b>	<b>8,96</b>	<b>9,71</b>	<b>10,02</b>	<b>10,72</b>	<b>20,10</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>
	±0,22	±0,05	±0,62	±0,46	±0,13	±0,10	±0,22	±0,08	±0,03		
C 18:3	<b>0,46</b>	<b>0,74</b>	<b>0,85</b>	<b>1,03</b>	<b>1,20</b>	<b>0,76</b>	<b>1,14</b>	<b>2,25</b>	<b>7,95</b>	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>
	±0,40	±0,05	±0,07	±0,20	±0,07	±0,19	±,23	±0,03	±0,15		
C 20:0	<b>0,25</b>	<b>0,27</b>	<b>0,13</b>	<b>0,41</b>	<b>0,92</b>	<b>0,36</b>	<b>0,35</b>	<b>0,36</b>	<b>0,39</b>	<b>0,06</b>	<b>0,00</b>
	±0,22	±0,04	±0,24	±0,09	±0,45	±0,18	±0,08	±,07	±0,09		
C 20:1	<b>0,09</b>	<b>0,15</b>	<b>0,09</b>	<b>0,30</b>	<b>0,38</b>	<b>0,61</b>	<b>0,55</b>	<b>0,59</b>	<b>0,69</b>	<b>0,70</b>	<b>0,49</b>
	±0,15	±0,05	±0,05	±0,12	±0,05	±0,7	±0,16	±0,07	±0,01		
C 22:0	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,09</b>	<b>0,05</b>	<b>0,14</b>	<b>0,17</b>	<b>0,60</b>	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>
	±0,00	±0,00	±0,00	±0,00	±0,21	±0,16	±0,13	±0,01	±0,08		
C 24:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Inne	<b>0,35</b>	<b>0,20</b>	<b>1,09</b>	<b>0,56</b>	<b>0,47</b>	<b>0,60</b>	<b>0,60</b>	<b>1,82</b>	<b>0,22</b>	<b>-0,15</b>	<b>0,02</b>
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100		

**Załącznik 8.3.1/6 Profil kwasów tłuszczowych oliwy z oliwek (OE3), oleju rzepakowego (RZ) i ich mieszanek**

Kwas tłuszczowy	2: Oliwa z oliwek (OE3) z olejem rzepakowym (RZ) Dodatek oleju słonecznikowego do oliwy z oliwek [%]									Parametry statystyczne	
	0	3	5	8	10	15	20	25	100	R	R <sup>2</sup>
C 14:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 16:0	<b>11,01</b> ±0,24	<b>11,18</b> ±0,64	<b>10,66</b> ±0,08	<b>10,73</b> ±0,37	<b>10,62</b> ±0,22	<b>10,51</b> ±0,67	<b>9,75</b> ±0,07	<b>9,89</b> ±0,34	<b>4,77</b> ±0,03	<b>-1,00</b>	<b>0,99</b>
C 16:1	<b>0,78</b> ±0,09	<b>0,81</b> ±0,03	<b>0,79</b> ±0,01	<b>0,78</b> ±0,05	<b>0,53</b> ±0,46	<b>0,72</b> ±0,06	<b>0,72</b> ±0,03	<b>0,70</b> ±0,07	<b>0,14</b> ±0,05	<b>-0,93</b>	<b>0,86</b>
C 17:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 17:1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C 18:0	<b>3,36</b> ±0,11	<b>3,55</b> ±0,10	<b>2,94</b> ±0,45	<b>3,01</b> ±0,49	<b>3,34</b> ±0,22	<b>3,24</b> ±0,38	<b>3,14</b> ±0,06	<b>3,23</b> ±0,18	<b>1,62</b> ±0,07	<b>-0,93</b>	<b>0,87</b>
C 18:1	<b>77,93</b> ±0,03	<b>76,82</b> ±0,97	<b>77,70</b> ±0,33	<b>76,60</b> ±0,14	<b>76,80</b> ±1,43	<b>75,35</b> ±0,76	<b>75,03</b> ±0,17	<b>73,15</b> ±1,61	<b>63,51</b> ±0,27	<b>-0,99</b>	<b>0,99</b>
C 18:2	<b>5,71</b> ±0,08	<b>6,04</b> ±0,14	<b>6,39</b> ±0,13	<b>7,01</b> ±0,13	<b>7,14</b> ±0,14	<b>7,60</b> ±0,17	<b>8,47</b> ±0,03	<b>9,93</b> ±1,54	<b>20,10</b> ±0,03	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>
C 18:3	<b>0,58</b> ±0,09	<b>0,75</b> ±0,13	<b>0,93</b> ±0,05	<b>0,97</b> ±0,13	<b>0,91</b> ±0,78	<b>1,59</b> ±0,06	<b>1,71</b> ±0,14	<b>2,28</b> ±0,16	<b>7,95</b> ±0,05	<b>1,00</b>	<b>0,97</b>
C 20:0	<b>0,20</b> ±0,17	<b>0,19</b> ±0,13	<b>0,19</b> ±0,03	<b>0,26</b> ±0,02	<b>0,25</b> ±0,14	<b>0,37</b> ±0,03	<b>0,27</b> ±0,18	<b>0,25</b> ±0,06	<b>0,39</b> ±0,09	<b>0,75</b>	<b>0,01</b>
C 20:1	<b>0,11</b> ±0,10	<b>0,16</b> ±0,15	<b>0,11</b> ±0,02	<b>0,26</b> ±0,03	<b>0,22</b> ±0,19	<b>0,38</b> ±0,03	<b>0,45</b> ±0,01	<b>0,30</b> ±0,12	<b>0,69</b> ±0,01	<b>0,89</b>	<b>0,79</b>
C 22:0	<b>0,00</b> ±0,00	<b>0,00</b> ±0,00	<b>0,00</b> ±0,00	<b>0,00</b> ±0,00	<b>0,00</b> ±0,00	<b>0,06</b> ±0,05	<b>0,03</b> ±0,02	<b>0,14</b> ±0,02	<b>0,60</b> ±0,08	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>
C 24:0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Inne	<b>0,32</b>	<b>0,49</b>	<b>0,30</b>	<b>0,25</b>	<b>0,19</b>	<b>0,18</b>	<b>0,44</b>	<b>0,14</b>	<b>0,22</b>	<b>-0,28</b>	<b>0,08</b>
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100		

**Załącznik 8.3.4/1. Sumy grup kwasów tłuszczowych i relacje między nimi próbek oliwy z oliwek (OE8), oleju sojowego (SO) i ich mieszanek**

Sumy kwasów/ Relacje sum	1: Oliwa z oliwek (OE8) z olejem sojowym (SO) Dodatek oleju sojowego do oliwy z oliwek [%]									Dane statystyczne	
	0	3	5	8	10	15	20	25	100	R	R <sup>2</sup>
NKT	15,06	15,05	15,11	14,66	14,36	14,36	14,10	14,24	13,69	-0,79	0,63
NNKT	84,94	84,95	84,89	85,34	85,64	85,64	85,90	85,76	86,31	0,79	0,63
JNKT	75,99	73,36	73,17	72,12	72,09	68,89	66,69	64,19	27,33	-1,00	1,00
WNKT	8,63	10,00	11,42	12,92	13,54	16,65	18,38	21,47	58,98	1,00	1,00
NKT/NNKT	0,18	0,18	0,18	0,17	0,17	0,17	0,16	0,17	0,16	-0,79	0,62
NKT/JNKT	0,20	0,21	0,21	0,20	0,20	0,21	0,21	0,22	0,50	0,98	0,96
NKT/WNKT	1,74	1,51	1,32	1,13	1,06	0,86	0,77	0,66	0,23	-0,82	0,67
NNKT/JNKT	1,12	1,16	1,16	1,18	1,19	1,24	1,29	1,34	3,16	0,99	0,97
NNKT/WNKT	9,84	8,50	7,43	6,61	6,32	5,14	4,67	3,99	1,46	-0,84	0,70
JNKT/WNKT	8,81	7,34	6,41	5,58	5,32	4,14	3,63	2,99	0,46	-0,84	0,70
NNKT/NKT	5,64	5,64	5,62	5,82	5,96	5,96	6,09	6,02	6,31	0,81	0,65
JNKT/NKT	5,05	4,87	4,84	4,92	5,02	4,80	4,73	4,51	2,00	-0,99	0,98
JNKT/NNKT	0,89	0,86	0,86	0,85	0,84	0,80	0,78	0,75	0,32	-1,00	1,00
WNKT/NKT	0,57	0,66	0,76	0,88	0,94	1,16	1,30	1,51	4,31	1,00	1,00
WNKT/NNKT	0,10	0,12	0,13	0,15	0,16	0,19	0,21	0,25	0,68	1,00	1,00
WNKT/JNKT	0,11	0,14	0,16	0,18	0,19	0,24	0,28	0,33	2,16	0,99	0,98
C18:2/C18:1	0,11	0,13	0,14	0,16	0,17	0,22	0,25	0,22	1,85	0,98	0,97
C18:1/C18:2	9,21	7,93	7,04	6,11	5,85	4,62	3,98	4,49	0,54	-0,88	0,77

**Załącznik 8.3.4/2. Sumy grup kwasów tłuszczowych i relacje między nimi próbek oliwy z oliwek (OE3), oleju sojowego (SO) i ich mieszanek**

Sumy kwasów/ Relacje sum	2: Oliwa z oliwek (OE3) z olejem sojowym (SO) Dodatek oleju sojowego do oliwy z oliwek [%]									Parametry statystyczne	
	0	3	5	8	10	15	20	25	100	R	R <sup>2</sup>
NKT	14,56	14,96	14,90	14,81	14,62	14,76	14,56	14,56	13,68	-0,94	0,88
NNKT	85,44	85,04	85,10	85,19	85,38	85,24	85,44	85,44	86,32	0,94	0,88
JNKT	78,82	77,29	75,82	74,15	73,54	70,72	67,28	67,28	27,32	-1,00	1,00
WNKT	6,29	7,69	9,02	10,68	11,52	14,36	16,81	16,81	58,96	1,00	1,00
NKT/NNKT	0,17	0,18	0,18	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,16	-0,94	0,87
NKT/JNKT	0,18	0,19	0,20	0,20	0,20	0,21	0,22	0,22	0,50	0,99	0,97
NKT/WNKT	2,32	1,95	1,65	1,39	1,27	1,03	0,87	0,87	0,23	-0,80	0,63
NNKT/JNKT	1,08	1,10	1,12	1,15	1,16	1,21	1,27	1,27	3,16	0,99	0,97
NNKT/WNKT	13,59	11,06	9,43	7,97	7,41	5,94	5,08	5,08	1,46	-0,79	0,62
JNKT/WNKT	12,53	10,05	8,40	6,94	6,38	4,93	4,00	4,00	0,46	-0,79	0,62
NNKT/NKT	5,87	5,68	5,71	5,75	5,84	5,77	5,87	5,87	6,31	0,94	0,89
JNKT/NKT	5,41	5,17	5,09	5,01	5,03	4,79	4,62	4,62	2,00	-1,00	1,00
JNKT/NNKT	0,92	0,91	0,89	0,87	0,86	0,83	0,79	0,79	0,32	-1,00	1,00
WNKT/NKT	0,43	0,51	0,61	0,72	0,79	0,97	1,15	1,15	4,31	1,00	1,00
WNKT/NNKT	0,07	0,09	0,11	0,13	0,13	0,17	0,20	0,20	0,68	1,00	1,00
WNKT/JNKT	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16	0,20	0,25	0,25	2,16	0,98	0,97
C18:2/C18:1	0,07	0,09	0,11	0,13	0,14	0,18	0,22	0,22	1,85	0,98	0,97
C18:1/C18:2	13,64	11,02	9,38	7,87	7,23	5,61	4,57	4,57	0,54	-0,80	0,64



**Załącznik 8.3.4/3. Sumy grup kwasów tłuszczowych i relacje między nimi próbek oliwy z oliwek (OE8), oleju słonecznikowego (SŁ) i ich mieszanek**

Sumy kwasów/ Relacje sum	1: Oliwa z oliwek (OE8) z olejem słonecznikowym (SŁ) Dodatek oleju słonecznikowego do oliwy z oliwek [%]									Parametry statystyczne	
	0	3	5	8	10	15	20	25	100	R	R <sup>2</sup>
NKT	15,06	13,92	14,27	15,38	13,74	13,45	13,50	13,58	9,69	-0,95	0,89
NNKT	84,94	86,08	85,73	84,62	86,26	86,55	86,50	86,42	90,31	0,95	0,89
JNKT	75,99	74,57	72,52	68,51	68,74	63,22	61,11	58,38	23,25	-0,99	0,98
WNKT	8,63	11,10	12,88	15,00	17,28	23,33	25,18	27,51	67,06	0,99	0,99
NKT/NNKT	0,18	0,16	0,17	0,18	0,16	0,16	0,16	0,16	0,11	-0,94	0,88
NKT/JNKT	0,20	0,19	0,20	0,22	0,20	0,21	0,22	0,23	0,42	0,99	0,98
NKT/WNKT	1,74	1,25	1,11	1,03	0,79	0,58	0,54	0,49	0,14	-0,73	0,54
NNKT/JNKT	1,12	1,15	1,18	1,24	1,25	1,37	1,42	1,48	3,88	0,99	0,98
NNKT/WNKT	9,84	7,75	6,66	5,64	4,99	3,71	3,43	3,14	1,35	-0,73	0,53
JNKT/WNKT	8,81	6,72	5,63	4,57	3,98	2,71	2,43	2,12	0,35	-0,73	0,53
NNKT/NKT	5,64	6,18	6,01	5,50	6,28	6,44	6,41	6,36	9,32	0,97	0,95
JNKT/NKT	5,05	5,36	5,08	4,45	5,00	4,70	4,53	4,30	2,40	-0,97	0,94
JNKT/NNKT	0,89	0,87	0,85	0,81	0,80	0,73	0,71	0,68	0,26	-0,99	0,98
WNKT/NKT	0,57	0,80	0,90	0,98	1,26	1,74	1,86	2,03	6,92	1,00	1,00
WNKT/NNKT	0,10	0,13	0,15	0,18	0,20	0,27	0,29	0,32	0,74	0,99	0,98
WNKT/JNKT	0,11	0,15	0,18	0,22	0,25	0,37	0,41	0,47	2,88	0,99	0,98
C18:2/C18:1	0,11	0,14	0,17	0,21	0,24	0,36	0,41	0,47	2,88	0,99	0,98
C18:1/C18:2	9,21	6,98	5,83	4,67	4,09	2,80	2,45	2,14	0,35	-0,72	0,52

**Załącznik 8.3.4/4 Sumy grup kwasów tłuszczowych i relacje między nimi próbek oliwy z oliwek (OE3), oleju słonecznikowego (SŁ) i ich mieszanek**

Sumy kwasów/ Relacje sum	2: Oliwa z oliwek (OE3) z olejem słonecznikowym (SŁ) Dodatek oleju rzepakowego do oliwy z oliwek [%]									Parametry statystyczne	
	0	3	5	8	10	15	20	25	100	R	R <sup>2</sup>
NKT	14,56	14,54	14,49	14,56	14,11	14,08	13,47	13,38	9,69	-1,00	0,99
NNKT	85,44	85,46	85,51	85,44	85,89	85,92	86,53	86,62	90,31	1,00	0,99
JNKT	78,82	76,25	74,64	72,08	70,76	65,71	62,98	59,01	23,25	-0,99	0,98
WNKT	6,29	8,98	10,74	13,14	14,84	19,01	22,79	27,30	67,06	0,99	0,99
NKT/NNKT	0,17	0,17	0,17	0,17	0,16	0,16	0,16	0,15	0,11	-0,99	0,99
NKT/JNKT	0,18	0,19	0,19	0,20	0,20	0,21	0,21	0,23	0,42	1,00	0,99
NKT/WNKT	2,32	1,62	1,35	1,11	0,95	0,74	0,59	0,49	0,14	-0,69	0,48
NNKT/JNKT	1,08	1,12	1,15	1,19	1,21	1,31	1,37	1,47	3,88	0,99	0,98
NNKT/WNKT	13,59	9,51	7,97	6,50	5,79	4,52	3,80	3,17	1,35	-0,68	0,47
JNKT/WNKT	12,53	8,49	6,95	5,48	4,77	3,46	2,76	2,16	0,35	-0,68	0,46
NNKT/NKT	5,87	5,88	5,90	5,87	6,09	6,10	6,43	6,47	9,32	1,00	0,99
JNKT/NKT	5,41	5,24	5,15	4,95	5,01	4,67	4,68	4,41	2,40	-0,99	0,99
JNKT/NNKT	0,92	0,89	0,87	0,84	0,82	0,76	0,73	0,68	0,26	-0,99	0,98
WNKT/NKT	0,43	0,62	0,74	0,90	1,05	1,35	1,69	2,04	6,92	1,00	1,00
WNKT/NNKT	0,07	0,11	0,13	0,15	0,17	0,22	0,26	0,32	0,74	0,99	0,98
WNKT/JNKT	0,08	0,12	0,14	0,18	0,21	0,29	0,36	0,46	2,88	0,99	0,98
C18:2/C18:1	0,07	0,11	0,14	0,18	0,20	0,28	0,36	0,46	2,88	0,99	0,98
C18:1/C18:2	13,64	9,09	7,37	5,69	4,92	3,55	2,80	2,19	0,35	-0,67	0,45

**Załącznik 8.3.4/5. Sumy grup kwasów tłuszczowych i relacje między nimi próbek oliwy z oliwek (OE8), oleju rzepakowego (RZ) i ich mieszanek**

Sumy kwasów/ Relacje sum	1: Oliwa z oliwek (OE8) z olejem rzepakowym (RZ) Dodatek oleju rzepakowego do oliwy z oliwek [%]									Parametry statystyczne	
	0	3	5	8	10	15	20	25	100	R	R <sup>2</sup>
NKT	15,06	14,83	13,93	14,09	15,14	13,88	13,01	14,51	6,78	-0,96	0,93
NNKT	84,94	85,17	86,07	85,91	84,86	86,12	86,99	85,49	93,22	0,96	0,93
JNKT	75,99	75,90	75,21	75,14	74,39	75,41	75,19	72,29	65,05	-0,98	0,96
WNKT	8,63	9,13	9,77	10,40	10,16	10,47	11,16	12,98	28,17	1,00	0,99
NKT/NNKT	0,18	0,17	0,16	0,16	0,18	0,16	0,15	0,17	0,07	-0,96	0,92
NKT/JNKT	0,20	0,20	0,19	0,19	0,20	0,18	0,17	0,20	0,10	-0,93	0,87
NKT/WNKT	1,74	1,62	1,43	1,36	1,49	1,32	1,17	1,12	0,24	-0,97	0,94
NNKT/JNKT	1,12	1,12	1,14	1,14	1,14	1,14	1,16	1,18	1,43	0,99	0,99
NNKT/WNKT	9,84	9,33	8,81	8,26	8,36	8,22	7,79	6,59	3,31	-0,97	0,94
JNKT/WNKT	8,81	8,32	7,70	7,23	7,32	7,20	6,74	5,57	2,31	-0,97	0,93
NNKT/NKT	5,64	5,74	6,18	6,10	5,61	6,21	6,69	5,89	13,75	0,97	0,95
JNKT/NKT	5,05	5,12	5,40	5,33	4,91	5,43	5,78	4,98	9,59	0,96	0,92
JNKT/NNKT	0,89	0,89	0,87	0,87	0,88	0,88	0,86	0,85	0,70	-0,99	0,99
WNKT/NKT	0,57	0,62	0,70	0,74	0,67	0,75	0,86	0,89	4,15	0,98	0,97
WNKT/NNKT	0,10	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12	0,13	0,15	0,30	1,00	0,99
WNKT/JNKT	0,11	0,12	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,18	0,43	0,99	0,99
C18:2/C18:1	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,15	0,32	1,00	0,99
C18:1/C18:2	9,21	8,99	8,36	8,09	8,16	7,60	7,47	6,63	3,16	-0,98	0,96

**Załącznik 8.3.4/6. Sumy grupy kwasów tłuszczowych i relacje między nimi próbek oliwy z oliwek (OE3), oleju rzepakowego (RZ) i ich mieszanek.**

Sumy kwasów/ Relacje sum	2: Oliwa z oliwek (OE3) z olejem rzepakowym (RZ) Dodatek oleju słonecznikowego do oliwy z oliwek [%]									Parametry statystyczne	
	0	3	5	8	10	15	20	25	100	R	R <sup>2</sup>
NKT	14,57	15,00	13,94	14,09	14,24	14,18	14,36	13,47	6,78	-0,98	0,96
NNKT	85,43	85,00	86,06	85,91	85,76	85,82	85,64	86,53	93,22	0,98	0,96
JNKT	78,84	77,80	78,62	77,64	77,55	76,45	76,20	74,21	65,05	-0,99	0,99
WNKT	6,29	6,85	7,32	8,15	8,10	9,30	9,28	12,27	28,17	1,00	0,99
NKT/NNKT	0,17	0,18	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17	0,16	0,07	-0,98	0,96
NKT/JNKT	0,18	0,19	0,18	0,18	0,18	0,19	0,19	0,18	0,10	-0,96	0,91
NKT/WNKT	2,32	2,19	1,90	1,73	1,76	1,53	1,55	1,10	0,24	-0,93	0,87
NNKT/JNKT	1,08	1,09	1,09	1,11	1,11	1,12	1,12	1,17	1,43	1,00	0,99
NNKT/WNKT	13,58	12,40	11,75	10,54	10,59	9,23	9,23	7,05	3,31	-0,91	0,83
JNKT/WNKT	12,53	11,35	10,74	9,52	9,58	8,22	8,21	6,05	2,31	-0,91	0,84
NNKT/NKT	5,86	5,67	6,17	6,09	6,02	6,05	5,96	6,43	13,75	0,98	0,95
JNKT/NKT	5,41	5,19	5,64	5,51	5,44	5,39	5,31	5,51	9,59	0,96	0,93
JNKT/NNKT	0,92	0,92	0,91	0,90	0,90	0,89	0,89	0,86	0,70	-1,00	0,99
WNKT/NKT	0,43	0,46	0,53	0,58	0,57	0,66	0,65	0,91	4,15	0,99	0,97
WNKT/NNKT	0,07	0,08	0,09	0,09	0,09	0,11	0,11	0,14	0,30	1,00	0,99
WNKT/JNKT	0,08	0,09	0,09	0,11	0,10	0,12	0,12	0,17	0,43	1,00	0,99
C18:2/C18:1	0,07	0,08	0,08	0,09	0,09	0,10	0,11	0,14	0,32	1,00	1,00
C18:1/C18:2	13,64	12,72	12,16	10,92	10,75	9,92	8,86	7,37	3,16	-0,93	0,86

**Załącznik 8.3.6/1 Statystyczne parametry modeli wielokrotnej regresji liniowej zbudowanych na podstawie zawartości kwasów tłuszczowych oraz wybranych sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi próbek oliw z oliwek zafalszowanych olejami sojowym, słonecznikowym i rzepakowym**

Modele A						
Parametr	1: OE8:SO	2: OE3:SO	1: OE8:SŁ	2: OE3:SŁ	1: OE8:RZ	2: OE3:RZ
R	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
R <sup>2</sup>	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	1,00
Skorygowane R <sup>2</sup>	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	1,00
F	11672,0	1467,2	778,6	662,7	471,5	4041,8
RMSE	0,6	1,6	2,2	2,4	2,8	1,0
RMSECV	0,9	2,0	3,6	2,9	3,9	3,0
	SO		SŁ		RZ	
R	1,00		1,00		0,99	
R <sup>2</sup>	1,00		0,99		0,99	
Skorygowane R <sup>2</sup>	1,00		0,99		0,98	
F	4 111,0		1 017,4		557,8	
RMSE	1,4		2,7		3,7	
RMSECV	1,5		3,0		4,4	
Modele B						
R	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
R <sup>2</sup>	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99
Skorygowane R <sup>2</sup>	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99
F	4044,7	1466,1	2404,2	73435,2	399,2	618,7
RMSE	1,0	1,6	1,3	0,2	3,1	2,5
RMSECV	1,3	2,0	2,6	0,3	3,4	3,1
	SO		SŁ		RZ	
R	1,00		1,00		0,99	
R <sup>2</sup>	0,99		1,00		0,97	
Skorygowane R <sup>2</sup>	0,99		1,00		0,97	
F	1 276,1		3 058,5		299,4	
RMSE	2,4		1,6		5,0	
RMSECV	2,7		1,8		5,0	
Modele C						
R	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
R <sup>2</sup>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Skorygowane R <sup>2</sup>	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00
F	2429,7	755,7	5185	61999,5	375,7	1176,1
RMSE	1,0	1,7	0,7	0,2	2,5	1,4
RMSECV	4,1	2,5	3,5	1,1	2,9	5,8
	SO		SŁ		RZ	
R	1,00		1,00		0,99	
R <sup>2</sup>	0,99		1,00		0,98	
Skorygowane R <sup>2</sup>	0,99		1,00		0,97	
F	767,2		2 295,70		178,9	
RMSE	2,4		1,4		5,0	
RMSECV	2,8		2,3		5,1	

Objaśnienia:

A – model zbudowany na podstawie zawartości sześciu kwasów tłuszczowych; B - model zbudowany na podstawie zawartości sześciu wybranych sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi; C - model zbudowany na podstawie zawartości dziesięciu wybranych sum kwasów tłuszczowych i relacji między nimi.

**Załącznik 8.4.4./1 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z rafinowanymi oliwami z oliwek przy wybranych długościach fal i  $\Delta\lambda$  równym 10 nm**

$\Delta\lambda$ [nm]	10																			
Długość fali [nm]	255	288	290	293	296	300	306	330	333	666	255	288	290	293	296	300	306	330	333	666
Dodatek oleju [%]	1: Oliwa z oliwek (OE5) z oliwą rafinowaną (OR1)									2: Oliwa z oliwek (OE6) z oliwą rafinowaną (OR2)										
0	250673	423432	420025	584828	964008	1373223	843667	98851	94754	1555725	153272	526624	440432	670837	1181344	1690815	990499	76585	67006	1639331
3	±10601	±38598	±2024	±5656	±18801	±10601	±12305	±3406	±6556	±97425	±28029	±28064	±24444	±7243	±56202	±116733	±92369	±22221	±13156	±104300
5	±8278	±44378	±3519	±19515	±27630	±52754	±40009	±6898	±5991	±118964	±12005	±121179	±121374	±226901	±380418	±554039	±336181	±19637	±12769	±607194
8	249553	452572	397635	566550	948361	1295828	814833	107364	96464	1437601	130841	514160	498295	755832	1280724	1800624	1077614	96429	88221	1629577
10	±6054	±50157	±5014	±33375	±36659	±96006	±67714	±10390	±5426	±139703	±28317	±31359	±25460	±30696	±73359	±110542	±75371	±15144	±9924	±1121297
15	262352	481385	390394	554982	921104	1328181	797378	103384	105097	1330014	173637	467245	401231	605468	1013141	1443613	858195	90438	85136	1235052
20	±16642	±39667	±14579	±43703	±46428	±88071	±58169	±10481	±6074	±104736	±28748	±36300	±26984	±65875	±99094	±101254	±49873	±4528	±5075	±121793
25	278810	410386	355027	501802	864302	1249322	774789	96134	92100	1267657	141801	560948	507718	747593	1317319	1913862	1148007	108526	97561	1836577
100	±27229	±29177	±24144	±54031	±56197	±81136	±48625	±10572	±6721	±69770	±27654	±50863	±45235	±2903	±53030	±95765	±61522	±14760	±5953	±147217
r	262200	421625	395471	559327	896875	1251139	801685	115890	93481	1200990	168162	359535	324027	484133	768064	1087939	690021	84836	83849	875982
R	±42007	±23951	±11404	±48557	±61267	±67111	±63178	±10028	±4290	±85199	±21688	±16011	±11899	±47702	±45085	±119077	±72073	±1093	±5628	±163838
0	147970	501312	452588	690049	1266633	1878791	1192947	139826	128913	2016142	163367	415825	370686	570978	1000907	1476296	893546	104755	98314	1114102
3	±14434	±29156	±42610	±60933	±82521	±161821	±96547	±5135	±9767	±189923	±36714	±12383	±22759	±3276	±73384	±7686	±18050	±855	±5517	±697
5	154275	385516	374321	545438	906613	1301166	814995	110000	95062	1173538	123507	401312	354740	562990	913945	1345936	854104	107016	104332	1011351
8	±12452	±34404	±36884	±59505	±51126	±95162	±34071	±11115	±9153	±54341	±9294	±21155	±21054	±53774	±89370	±156174	±41057	±1008	±13846	±143818
10	252513	235501	274265	502665	876644	1339014	958274	170711	158765	256295	147196	255838	298810	464489	845757	1307696	1011816	253100	230867	151610
15	±15556	±14068	±4472	±17000	±7129	±61494	±2285	±15646	±462	±797	±28329	±9625	±7810	±10715	±58740	±133508	±117046	±28190	±18919	±69966
r	-0,02	-0,86	-0,81	-0,36	-0,14	0,03	0,36	0,90	0,88	-0,81	0,03	-0,83	-0,65	-0,61	-0,50	-0,39	0,12	0,98	0,99	-0,86
R	0,00	0,74	0,65	0,13	0,02	0,00	0,13	0,82	0,78	0,65	0,00	0,69	0,43	0,38	0,25	0,15	0,02	0,96	0,98	0,74
Dodatek oleju [%]	3: Oliwa z oliwek (OE7) z oliwą rafinowaną (OR3)									4: Oliwa z oliwek (OE3) z oliwą rafinowaną (OR4)										
0	168237	522995	436341	564589	957751	1318510	823171	80185	77122	1697128	314749	597347	524471	694610	1109547	1524507	914690	103077	97176	1409956
3	±31048	±63779	±31044	±59845	±121804	±197390	±156892	±14092	±1461	±283888	±22273	±22832	±636	±23265	±44572	±42953	±17210	±2715	±2727	±44508
5	244539	744285	833644	1021530	1371286	2120950	1056393	112045	100395	2268709	349811	735016	591073	820571	1204328	1942224	1549976	155339	150124	1067382
8	±23415	±61400	±30948	±404286	±200980	±542927	±1626	±7401	±4890	±152070	±1642	±287981	±225328	±321772	±406222	±974947	±1097984	±35890	±54986	±77684
10	242667	629262	561108	721248	1158376	1589158	1000675	123122	107163	1966391	318317	805420	706876	966407	1596522	2286728	1463242	237017	220691	2248883
15	±9328	±19961	±59101	±72974	±57635	±96735	±92447	±13316	±8587	±76525	±7088	±87415	±46906	±93421	±191100	±345906	±215897	±15885	±11972	±701218
20	243600	597042	517632	679921	1065516	1506348	929797	166266	152391	2016218	342050	753009	706846	936678	1637813	2310919	1523051	280056	260568	2313283
25	±4118	±18287	±34231	±11634	±84011	±642	±25434	±59551	±60757	±157102	±30283	±39211	±108415	±99882	±147111	±185291	±160348	±45635	±22415	±53733
100	259039	633242	554150	732414	1141318	1621745	1030729	162803	147146	2131148	285976	703393	705860	996316	1594239	2381070	1615735	348722	289568	1957858
3	±941	±6252	±15642	±4525	±6995	±4542	±16239	±26767	±32239	±41998	±2828	±14097	±98685	±145574	±252286	±329862	±254071	±85222	±51577	±36193
5	274478	669442	590669	784908	1217120	1737143	1131662	159340	141900	2246079	302900	656220	615347	824042	1335885	1866386	1315948	348333	345196	1400109
8	±6001	±5782	±2946	±20686	±34021	±9728	±57914	±6016	±3720	±73104	±12193	±23345	±58668	±20676	±59239	±152484	±128520	±48496	±98112	±406525
10	280038	614210	529461	652238	1055468	1529490	970402	168504	148487	1723120	293204	567050	501230	705480	1135097	1611145	1184454	330629	280585	1121740
15	±10975	±34066	±50892	±64154	±93038	±140496	±91979	±25425	±30694	±66282	±3104	±33062	±71335	±132787	±230011	±335271	±288416	±82163	±61188	±336236
20	293714	617008	548231	698970	1133531	1586888	1044593	175159	161681	1841557	258228	597766	580558	824030	1403520	2066237	1607158	476802	449581	1704495
25	±6264	±19219	±35327	±53077	±107980	±85173	±109613	±15787	±12027	±141243	±1097	±2329	±21506	±67154	±120322	±205266	±129219	±60232	±54036	±88185
100	175084	350671	347704	433188	678469	974778	783615	281758	261001	32364	303120	530605	520001	666019	1142186	1821330	1716641	858888	784101	143635
r	-0,37	-0,81	-0,58	-0,63	-0,78	-0,69	-0,52	0,92	0,93	-0,93	-0,26	-0,62	-0,43	-0,51	-0,35	-0,19	0,47	0,96	0,95	-0,74
R	0,14	0,65	0,34	0,40	0,60	0,48	0,27	0,84	0,86	0,87	0,07	0,39	0,18	0,26	0,12	0,04	0,22	0,91	0,91	0,55

**Załącznik 8.4.4./2 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z rafinowanymi oliwami z oliwek przy wybranych długościach fal i  $\Delta\lambda$  równym 30 nm**

$\Delta\lambda$ [nm]	30																			
Długość fali [nm]	287	289	291	293	300	305	306	320	334	666	287	289	291	293	300	305	306	320	334	666
Dodatek oleju [%]	1: Oliwa z oliwek (OE5) z oliwą rafinowaną (OR1)									2: Oliwa z oliwek (OE6) z oliwą rafinowaną (OR2)										
0	2218787	2328979	2349936	2418238	2113235	1258094	1083619	259849	118449	187648	2849613	2916651	2845381	2887666	2503594	1416460	1196821	199903	84615	189264
3	±16664	±69131	±64626	±82335	±32635	±48256	±3686	±3890	±20911	±560	±186646	±222305	±179611	±151648	±139842	±86778	±86697	±18234	±9932	±12458
5	2171484	2204321	2242716	2217726	1919421	1199376	1048244	242449	104919	167821	2357299	2526435	2514114	2505851	2211369	1295618	1109527	240490	99240	162456
8	±23006	±73961	±47208	±66153	±32988	±4087	±608	±8631	±8944	3681	±801926	±893833	±1017450	±922733	±810210	±405787	±311001	±51295	±42910	±63503
10	2190762	2209699	2265871	2256647	1981075	1222782	1056945	253071	114286	171339	3141868	3171855	3256651	3157538	2784616	1632114	1393242	257129	101789	184678
15	±190310	±73208	±144196	±175194	±98207	±64923	±8334	±12559	±7002	±11066	±151631	±186250	±112240	±134036	±164781	±66466	±36052	±16382	±9520	±11728
20	2153511	2211096	2228763	2248700	2030487	1249564	1111304	262723	122699	162831	2377128	2449731	2482570	2450903	2204097	1316903	1132871	237675	108108	146090
25	±637589	±486148	±691095	±854924	±425164	±387795	±39748	±53240	±104655	±35441	±129787	±240932	±210132	±157515	±158138	±85522	±102559	±17372	±12276	±9487
100	1978983	2094160	2096730	2128038	1941076	1192560	1035690	252625	111735	167377	3045995	3228592	3369072	3328215	2905479	1689733	1421693	303530	151047	200854
r	±488496	±355168	±508795	±628347	±316179	±280171	±29277	±39680	±72104	±27316	±229291	±208335	±156721	±147247	±126119	±87720	±74801	±18880	±8174	±14686
R	2104248	2168866	2224877	2241978	1940975	1222745	1090685	287391	133586	156167	1813093	1892596	1923143	1904241	1737260	1107589	977293	238814	106814	105776
r	±116683	±196999	±144655	±192028	±119842	±85006	±57876	±22276	±16196	±2804	±196712	±253033	±154100	±184211	±221974	±78068	±46947	±14676	±9623	±16056
R	2808612	2942665	3013932	3064057	2747696	1676611	1439139	345106	202178	215618	2307039	2405880	2505967	2481457	2239775	1402430	1201260	311835	159673	133086
r	±205519	±150978	±164538	±173079	±137363	±106417	±68845	±10984	±19116	±3184	±31416	±8164	±613	±237	±12266	±35528	±6999	±20931	±9245	±185
R	2089279	2209245	2250902	2299633	2014472	1273564	1132786	293154	139690	128559	2153849	2255419	2321938	2387571	2149497	1346934	1190594	331880	171274	117396
r	±249987	±127967	±174480	±163605	±146124	±117122	±74330	±5337	±20576	±3375	±187853	±205512	±209435	±181332	±182036	±88283	±86351	±19118	±17315	±23300
R	1661848	1950915	2139839	2295086	2228424	1557889	1373214	470781	286003	50666	1641800	1979224	2219181	2310777	2402474	1769543	1643348	740597	472108	30427
r	±84925	±127651	±46118	±78118	±39945	±48078	±19526	±7555	±15501	±3706	±88222	±148325	±188223	±172406	±189212	±144790	±134466	±41993	±28362	±5917
R	-0,54	-0,32	-0,14	0,02	0,27	0,61	0,66	0,96	0,93	-0,87	-0,66	-0,55	-0,41	-0,35	-0,05	0,50	0,68	0,99	0,99	-0,88
R	0,29	0,10	0,02	0,00	0,08	0,37	0,44	0,92	0,86	0,75	0,44	0,30	0,17	0,12	0,00	0,25	0,46	0,98	0,98	0,77
Dodatek oleju [%]	3: Oliwa z oliwek (OE7) z oliwą rafinowaną (OR3)									4: Oliwa z oliwek (OE3) z oliwą rafinowaną (OR4)										
0	2389634	2404422	2390045	2385338	1802984	912360	805220	168922	80870	200068	2688567	2688641	2727263	2695615	2324288	1378481	1193361	273042	118432	173657
3	±334811	±347997	±322240	±321913	±244591	±86564	±104310	±8595	±6170	±32748	±94209	±36553	±114725	±120571	±107058	±24416	±18455	±7937	±5378	±3482
5	3164051	3164281	3125943	3088475	2325984	1149437	995908	221280	119456	250540	3698943	3670224	3680381	3707796	3432869	2274450	2077755	366063	191293	145232
8	±182199	±130574	±127042	±49522	±12230	±12670	±30588	±24076	±2019	±14391	±2065498	±2133223	±2074485	±2005192	±2044216	±1509452	±1370505	±84744	±68835	±6753
10	2775369	2793054	2797380	2726383	2094159	1094065	970838	244455	126727	228523	3742916	3918906	3988135	4034483	3527172	2171883	1901127	577426	357424	268992
15	±238601	±172524	±162737	±189126	±129823	±100388	±52390	±10982	±21907	±3835	±321344	±429710	±519463	±577743	±563529	±263361	±243446	±43004	±42707	±70129
20	2672667	2651748	2668531	2654083	2113044	1172108	1017649	328350	186757	235841	3746644	3888457	4051926	4063611	3732465	2317343	2009664	679354	455429	276269
25	±127364	±106971	±104554	±91470	±144186	±124153	±108632	±124204	±71593	±20820	±361810	±321674	±428712	±283878	±284343	±179050	±183055	±66854	±31828	±2965
100	2843057	2868847	2856507	2861573	2238669	1217201	1070792	333570	193009	251535	3659567	3875938	3971373	4104897	3674588	2355287	2106820	770976	525107	241507
r	±18171	±28418	±20191	±48673	±46798	±44374	±49918	±59086	±38870	±9060	±488192	±561768	±524618	±566161	±499463	±315357	±293523	±147270	±73686	±11642
R	3013448	3085947	3044484	3069064	2364294	1262295	1123935	338790	199261	267230	3125533	3249027	3360746	3296909	3058343	2100680	1857970	806967	573522	176432
r	±91022	±50134	±64172	±5876	±50588	±35405	±8795	±6032	±6146	±2699	±35355	±109530	±215595	±252285	±268255	±138459	±73672	±63764	±53850	±46821
R	2575987	2656234	2649273	2602853	2101926	1170847	1051204	351079	224382	212245	2586369	2773747	2875738	2936021	2774424	1976739	1784762	823137	547858	151279
r	±202457	±203434	±245826	±190211	±205047	±117219	±72057	±49628	±48673	±3830	±460706	±518534	±637608	±620773	±596334	±483615	±390868	±178494	±164893	±35490
R	2707117	2764900	2801432	2780318	2254680	1292583	1149680	404910	232671	225515	3057923	3322773	3578689	3704805	3634359	2596726	2380661	1166689	876763	216137
r	±167422	±174091	±205114	±167874	±122485	±144706	±108878	±58299	±13729	±16281	±238463	±295844	±305165	±323417	±283352	±229708	±222509	±108568	±76423	±4429
R	1677177	1824215	1915242	1976857	1848628	1394367	1296135	729063	466511	18341	2691918	3021667	3383084	3618392	4119011	3532562	3361584	2277712	1763031	44668
r	±60555	±113149	±67254	±94697	±112363	±63501	±79005	±36148	±36269	±195	±5335	±20519	±36652	±76839	±43083	±42082	±126707	±43121	±68845	±1425
R	-0,82	-0,78	-0,75	-0,72	-0,42	0,72	0,81	0,97	0,97	-0,92	-0,48	-0,32	-0,12	0,02	0,54	0,86	0,88	0,97	0,97	-0,73
R	0,68	0,60	0,57	0,51	0,17	0,52	0,65	0,94	0,94	0,85	0,23	0,10	0,02	0,00	0,29	0,74	0,78	0,95	0,94	0,53

**Załącznik 8.4.4./3 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z rafinowanymi oliwami z oliwek przy wybranych długościach fal i  $\Delta\lambda$  równym 60 nm**

$\Delta\lambda$ [nm]	60																			
Długość fali [nm]	274	282	296	297	300	304	312	315	330	666	274	282	296	297	300	304	312	315	330	666
Dodatek oleju [%]	1: Oliwa z oliwek (OE5) z oliwą rafinowaną (OR1)									2: Oliwa z oliwek (OE6) z oliwą rafinowaną (OR2)										
0	1228795	1315665	953585	896563	742329	515436	278199	286765	149048	132281	1349743	1429043	1002399	957440	747048	473357	175261	177534	106355	133157
3	±130186	±29675	±2708	±49894	±14699	±30612	±18715	±43274	±14964	±10141	±310793	±357725	±248908	±260442	±223257	±142091	±92614	±87145	±69932	±28954
5	1100966	1200766	848868	823631	677859	477408	245994	271770	136557	121330	1171924	1333775	908332	882406	716617	485190	246516	235112	165026	109561
8	±34313	±40585	±14844	±21142	±8997	±4973	±5365	±1041	±1313	±5320	±428664	±502174	±351574	±385602	±315861	±204953	±144037	±131449	±109132	±45265
10	1061905	1175579	877668	836052	720644	474733	265114	275919	154570	128681	1673561	1906478	1185725	1190786	977635	585113	278227	274698	155085	132092
15	±48417	±56555	±82194	±56285	±30770	±39184	±30407	±30258	±7531	±14343	±94353	±94343	±87344	±67675	±73247	±62434	±24165	±27082	±7926	±10476
20	1029265	1149037	878823	854215	718754	516615	281603	296584	159583	121633	1094498	1293705	925207	868004	769018	487303	265133	269903	151054	105116
25	±73995	±76487	±84353	±59433	±45527	±51695	±34065	±34926	±6909	±11036	±133538	±141052	±94909	±72704	±84350	±47797	±15490	±20690	±11132	±4488
100	1009805	1168105	860607	854159	729595	489406	290879	297514	165210	116625	1412227	1624945	1278983	1237170	1036708	722517	380659	395103	221028	146563
r	±131427	±142535	±86049	±71053	±79250	±77814	±40444	±43775	±15650	±2354	±42106	±32063	±77257	±60970	±58444	±81950	±35744	±35604	±36652	±18460
R	1093832	1232278	896531	880894	755270	544612	338772	373687	214731	106291	927568	1054143	834664	799365	694181	479740	267570	299242	174043	84130
r	±95187	±185912	±72381	±72930	±60318	±53445	±29091	±31670	±50627	±2817	±37485	±55509	±58097	±44252	±41658	±35877	±35544	±27614	±12807	±5853
R	1060407	1199579	921696	905290	789899	582251	364684	406129	214180	103211	1090745	1253429	1027394	1000431	872524	638170	403153	427115	227813	93946
r	±118694	±157776	±81247	±71712	±72598	±69252	±36455	±39522	±27939	±2517	±8150	±15134	±5121	±5011	±34049	±21406	±15843	±8275	±538	±607
R	1026983	1166881	946861	929686	824528	619891	390597	438572	213630	100132	1028225	1169506	1037935	1005026	915937	664745	438243	475382	256143	87893
r	±142201	±129640	±90112	±70495	±84878	±85058	±43819	±47374	±5251	±2216	±60954	±87809	±100477	±75644	±47745	±47453	±51304	±43085	±22622	±10050
R	764652	989795	1318310	1289606	1239884	1067835	904191	1042026	492360	42328	767980	946546	1644937	1624607	1611548	1455979	1327652	1424171	747251	26400
r	±25156	±33948	±20181	±7225	±4364	±30877	±5514	±10483	±19912	±323	±11493	±14708	±138496	±149391	±130366	±129967	±108675	±101684	±52583	±5564
R	-0,90	-0,85	0,96	0,98	0,99	0,99	1,00	1,00	0,99	-0,98	-0,66	-0,60	0,80	0,79	0,90	0,96	0,99	0,99	0,99	-0,87
Dodatek oleju [%]	0,80	0,72	0,92	0,96	0,98	0,98	0,99	0,99	0,99	0,97	0,43	0,36	0,64	0,63	0,82	0,93	0,98	0,99	0,98	0,77
	3: Oliwa z oliwek (OE7) z oliwą rafinowaną (OR3)									4: Oliwa z oliwek (OE3) z oliwą rafinowaną (OR4)										
0	294789	499578	964008	1103152	1373223	1133615	249096	158349	98851	1555725	1394074	1486119	998532	958131	804398	550441	286094	289597	149305	134652
3	±21708	±89293	±18601	±20183	±10501	±4444	±2795	±2679	±3406	±97425	±5185	±51917	±10700	±12130	±34176	±27396	±20373	±26646	±18483	±4506
5	339816	580392	910027	1076978	1305724	1087490	242236	143901	97969	1394192	1232898	1335835	920693	895822	741385	559081	307700	323520	192448	103963
8	±31305	±27396	±70123	±68278	±106573	±95079	±25954	±17907	±7990	±128934	±199899	±163067	±244590	±245264	±204715	±171929	±135593	±121732	±71412	±19348
10	306139	585042	948361	1077100	1295828	1106718	242629	161379	107364	1437601	2104857	2343737	1994909	1925961	1642660	1242247	815761	861439	495583	196043
15	±21358	±20556	±36659	±68471	±95006	±66781	±27738	±12889	±10390	±139703	±25151	±20711	±246282	±241118	±224689	±181285	±105542	±118735	±99914	±46171
20	312589	533020	921104	1029180	1328181	1065823	239016	146202	103384	1330014	2059045	2345139	2143827	2102362	1865347	1484122	1053784	1042594	628700	199332
25	±16258	±20850	±41398	±63113	±107097	±105142	±28178	±15988	±10868	±86764	±304844	±248481	±243558	±247752	±192730	±166315	±153624	±123530	±54311	±3254
100	313658	520092	864302	989675	1249322	1052617	239263	145598	96134	1267657	2087823	2430128	2272388	2228479	1976248	1579570	1188060	1160804	724235	173180
r	±28261	±20272	±60096	±88071	±114207	±109736	±19209	±27756	±9407	±93079	±430697	±418067	±444058	±361610	±333132	±287502	±247761	±184338	±121329	±8860
R	332645	527494	896875	1023943	1251139	1062322	255587	166122	115890	1200990	1963218	2184262	2018054	1974401	1833254	1475328	1116651	1104583	697250	132424
r	±43736	±28267	±61267	±33956	±67111	±44795	±14321	±5924	±10028	±85199	±285722	±152491	±59480	±40252	±40892	±39617	±79782	±98257	±51310	±33721
R	261144	544566	1266633	1469481	1878791	1623179	351092	209985	139826	2016142	1615226	1808802	1964926	1900200	1752985	1509000	1158107	1154295	748317	105483
r	±13901	±26177	±82521	±116328	±161821	±165476	±41521	±34685	±5135	±189923	±204577	±332419	±511097	±461346	±431318	±369247	±294898	±285378	±210723	±22313
R	257422	445553	906613	1028602	1301166	1146809	238638	153377	110000	1173538	1642343	1960420	2662042	2665836	2458643	2214323	1854603	1810404	1211472	154206
r	±34006	±17910	±51126	±76768	±95162	±87440	±10284	±24984	±11115	±54341	±139822	±153887	±319903	±245793	±267809	±233800	±234766	±177777	±110600	±2618
R	196683	250318	876644	1031790	1339014	1222433	292247	197081	170711	256295	1715354	2212056	4176147	4084285	4116871	3928027	3605609	3516932	2559724	37148
r	±18222	±16411	±7129	±18767	±61494	±54864	±17060	±242	±15646	±797	±3513	±38110	±67286	±48177	±145724	±190605	±173268	±89975	±150760	±3310
R	-0,86	-0,94	-0,14	-0,08	0,03	0,23	0,40	0,60	0,90	-0,81	-0,01	0,24	0,89	0,89	0,92	0,95	0,96	0,96	0,97	-0,73
	0,74	0,88	0,02	0,01	0,00	0,05	0,16	0,36	0,82	0,65	0,00	0,06	0,80	0,79	0,85	0,90	0,92	0,92	0,95	0,54

**Załącznik 8.4.4./4 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z rafinowanymi oliwami z oliwek przy wybranych długościach fal i  $\Delta\lambda$  równym 80 nm**

$\Delta\lambda$ [nm]	80																			
Długość fali [nm]	241	267	273	280	299	301	314	327	339	666	241	267	273	280	299	301	314	327	339	666
Dodatek oleju [%]	1: Oliwa z oliwek (OE5) z oliwą rafinowaną (OR1)									2: Oliwa z oliwek (OE6) z oliwą rafinowaną (OR2)										
0	536644	716952	740961	732663	479736	472157	314102	171408	107682	62896	431193	569866	645377	673140	370334	348866	204715	129127	85902	58288
3	±3765	±54815	±388	±20035	±24774	±12952	±11956	±11893	±2525	±1705	±29924	±143043	±221844	±185362	±129273	±133785	±101482	±54761	±49167	±13896
5	±14509	±3882	±35189	±37314	±38551	±46675	±12929	±21116	±12466	±1056	±39969	±8557	±22952	±25288	±27331	±29034	±22855	±9817	±8629	±2246
8	±57189	±89055	±79566	±46537	±54116	±51239	±32828	±22719	±13654	±977	±53930	±61947	±46339	±52647	±46608	±44338	±40667	±24837	±15990	±667
10	±28735	±32273	±49981	±40389	±43739	±48196	±19562	±21650	±12862	±1030	±14814	±51182	±77364	±63358	±64062	±54178	±31031	±24171	±5506	±6935
15	±34391	±63711	±79364	±47131	±52168	±28166	±46966	±27173	±11823	±1475	±68211	±9552	±45008	±42450	±41244	±61562	±51420	±17889	±11239	±2151
20	±6025	±43441	±64518	±51386	±9853	±14970	±20911	±13149	±7929	±4349	±12720	±9702	±6634	±14448	±20250	±3765	±3	±4200	±8177	±2902
25	±74287	±108064	±79717	±49092	±55577	±68544	±22225	±19378	±15028	±803	±87298	±15700	±2396	±5855	±63717	±49368	±59554	±34855	±9337	±13036
100	±1626	±45853	±21619	±26556	±30021	±58310	±2916	±193625	±474226	±1694	±4027	±8108	±31266	±7748	±142268	±152336	±154440	±71616	±45252	±369
r	-0,02	-0,56	-0,23	0,11	0,91	0,91	0,95	0,97	0,99	-0,87	0,43	-0,41	-0,36	-0,06	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	-0,85
R	0,00	0,31	0,05	0,01	0,83	0,82	0,90	0,93	0,97	0,76	0,19	0,17	0,13	0,00	0,96	0,97	0,98	0,98	0,97	0,72
Dodatek oleju [%]	3: Oliwa z oliwek (OE7) z oliwą rafinowaną (OR3)									4: Oliwa z oliwek (OE3) z oliwą rafinowaną (OR4)										
0	346110	178733	255967	547949	1302265	1379433	144552	79018	64929	1697128	755026	808824	771637	799946	543674	557837	390846	188597	112357	63981
3	±1512	±6882	±10838	±5327	±179761	±211599	±12208	±3210	±2390	±283888	±27905	±21172	±59659	±21588	±13682	±2972	±3242	±5006	±2721	±9133
5	±486154	±205644	±327085	±693433	±2334033	±2417794	±228465	±128725	±88342	±2161179	±864651	±774472	±768030	±744310	±524780	±533989	±390053	±213513	±139656	±2434
8	±22501	±11298	±34641	±35532	±38387	±49031	±7548	±3967	±912	±86019	±54717	±53865	±78136	±47151	±34605	±28918	±32551	±22441	±14287	±9000
10	±482696	±229875	±327553	±660195	±1443365	±1532414	±194236	±115720	±83220	±192279	±775624	±1279195	±1373904	±1374957	±1120228	±1050349	±781174	±449768	±308666	±76248
15	±70755	±16657	±50660	±51398	±112915	±93720	±28466	±26453	±11003	±58850	±39703	±113603	±142386	±115380	±91515	±82678	±50960	±31774	±27340	±7199
20	±502002	±226505	±313036	±635071	±1418394	±1475674	±204272	±124661	±92723	±1905129	±746863	±1471763	±1528588	±1516123	±1551840	±1551276	±1217202	±667221	±458563	±92681
25	±78353	±7144	±28947	±31171	±65809	±65689	±19809	±22031	±10733	±124208	±32908	±103728	±102213	±112614	±307824	±258253	±252316	±159006	±123328	±4601
100	±550655	±228984	±337235	±657178	±1554135	±1631389	±236165	±145775	±102187	±2075604	±818536	±1374796	±1537276	±1539169	±1466995	±1473978	±1217777	±698788	±510869	±81742
r	±28998	±12402	±40591	±43084	±3044	±8389	±6383	±4156	±543	±36552	±22020	±319750	±374203	±343643	±279548	±258416	±122463	±70995	±73644	±6296
R	±599309	±231463	±361435	±679286	±1689876	±1787103	±268058	±166890	±111651	±2246079	±809620	±1332716	±1417307	±1475251	±1374572	±1363025	±1104983	±635780	±460591	±63760
r	±57997	±24805	±81183	±86168	±6088	±16779	±12766	±8313	±1086	±73104	±188776	±217329	±170522	±174967	±139222	±158649	±179093	±108616	±72114	±8333
R	±577168	±238785	±300825	±610291	±1432110	±1536312	±235673	±169177	±116092	±1723120	±798549	±1129794	±1261305	±1307236	±1383562	±1389830	±1184602	±717565	±505595	±58278
r	±84674	±18075	±54017	±54169	±149539	±122164	±35827	±33885	±14490	±66282	±64809	±159990	±205436	±226888	±356401	±311720	±283580	±192039	±143841	±9318
R	±661798	±217972	±283695	±558922	±1546332	±1605348	±272826	±191145	±129847	±1841557	±703683	±1120635	±1338072	±1456872	±2093040	±2106356	±1882823	±1134708	±829557	±74776
r	±85138	±1257	±11535	±12638	±85716	±81992	±22157	±26604	±13949	±141243	±7892	±173721	±199970	±165409	±298737	±295876	±193798	±77201	±54507	±4225
R	±17524	±3312	±22379	±258	±35766	±73904	±19941	±20346	±12290	±4744	±8983	±61531	±24796	±26908	±271391	±218153	±228867	±134232	±107944	±1063
r	-0,32	-0,74	-0,82	-0,91	-0,59	-0,59	0,53	0,94	0,99	-0,93	0,66	0,24	0,57	0,71	0,94	0,94	0,95	0,97	0,99	-0,75
R	0,10	0,55	0,66	0,84	0,35	0,35	0,28	0,88	0,97	0,87	0,44	0,06	0,32	0,50	0,89	0,89	0,91	0,94	0,98	0,56

**Załącznik 8.4.4./5 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z oliwami z wycieków oliwek przy wybranych długościach fal i  $\Delta\lambda$  równym 10 nm**

$\Delta\lambda$ [nm]	10																			
Długość fali [nm]	255	288	290	293	296	300	306	330	333	666	255	288	290	293	296	300	306	330	333	666
Dodatek oleju [%]	1: Oliwa z oliwek (EO1) z oliwą z wycieków (OW1)									2: Oliwa z oliwek (EO2) z oliwą z wycieków (OW2)										
0	211451	373778	385249	666553	1152766	1580152	770988	105606	87161	1113424	230515	314032	314199	503901	888507	1205243	616112	99677	89702	1153529
3	±13502	±5004	±17693	±34494	±44075	±58079	±33168	±632	±5957	±69358	±15124	±24086	±22481	±16317	±30026	±56509	±32078	±571	±852	±36114
5	260279	388631	414241	720402	1200646	1625992	861062	148053	116127	1109047	245870	426201	379952	555922	938082	1284417	714162	137372	121290	1463201
8	±54125	±54871	±27582	±91079	±176216	±226942	±104960	±9669	±9191	±182572	±24886	±16099	±35983	±68190	±84826	±55470	±106480	±42905	±30751	±86951
10	240945	397220	424154	721433	1216529	1633156	913601	170572	138694	1025740	256993	434079	372195	542429	937288	1264558	696386	131687	121319	1445254
15	±19923	±21233	±23524	±11791	±33194	±12611	±22314	±19151	±12537	±47178	±15336	±6145	±10546	±24588	±37505	±56946	±37166	±10158	±11435	±32429
20	273455	388247	404182	659916	1103405	1557003	831886	171126	150251	1009100	226540	445413	380216	537837	929380	1288301	742675	165828	146524	1406935
25	±21844	±19928	±73121	±94399	±134901	±142553	±159390	±32850	±18388	±26425	±27427	±30671	±12641	±49748	±70959	±62833	±77118	±15025	±9449	±20815
100	245968	378726	374673	602567	1012391	1396935	753327	166279	148633	950900	259031	426671	411301	611284	1002243	1379539	824834	229006	194367	1311466
r	±36497	±28846	±14066	±55814	±61917	±98843	±60442	±12966	±9988	±13792	±53644	±23647	±79559	±122156	±167422	±229436	±184386	±91617	±75773	±30313
R	234519	390502	375860	623700	1064628	1504061	828334	199546	185649	952243	282522	601950	488282	553730	875084	1287324	777909	211693	193456	1352486
r	±23582	±43045	±44574	±77986	±125827	±221653	±107591	±31731	±18998	±126109	±21877	±67135	±55934	±14883	±38144	±101236	±55818	±3403	±21989	±81214
R	214679	390764	381915	629133	1056215	1497267	868818	230746	205378	892240	229992	446712	389236	543472	876096	1266481	768571	242988	215589	1157620
r	±12240	±17276	±9813	±31358	±52062	±54166	±24787	±6651	±6326	±18918	±23443	±2712	±17975	±31027	±8855	±33703	±7584	±5266	±7623	±23649
R	199965	368841	391465	611294	1039891	1455220	868985	269912	244773	851623	215985	456334	403529	510510	847666	1236512	795095	284289	261528	1125393
r	±12101	±12456	±8312	±13715	±12683	±51173	±15267	±9460	±6551	±42802	±8151	±18688	±26130	±19145	±43798	±37320	±40532	±13062	±7116	±18067
R	162949	409566	432292	663471	1175128	1811606	1438892	785987	717241	205395	194502	418447	367629	434815	761386	1257196	1110800	810061	766403	152538
r	±17341	±40004	±29750	±57874	±125504	±171573	±88820	±58508	±45369	±15082	±32221	±12790	±6655	±11295	±46082	±42485	±36308	±50407	±54841	±19328
R	-0,78	0,61	0,49	-0,12	0,12	0,63	0,95	1,00	1,00	-0,99	-0,64	0,02	-0,03	-0,75	-0,81	-0,13	0,95	1,00	1,00	-0,96
r	0,61	0,37	0,24	0,01	0,01	0,40	0,91	1,00	1,00	0,99	0,41	0,00	0,00	0,56	0,65	0,02	0,90	0,99	1,00	0,92
R																				
Dodatek oleju [%]	3: Oliwa z oliwek (EO3) z oliwą z wycieków (OW3)									4: Oliwa z oliwek (EO4) z oliwą z wycieków (OW4)										
0	211547	353530	327594	492996	861088	1184254	618211	80271	76309	1173406	208445	332248	324969	519484	882176	1174298	615794	98836	81143	1070333
3	±28792	±101709	±52094	±9041	±37025	±76392	±58610	±10208	±8458	±73772	±18582	±952	±24253	±3689	±36469	±37724	±52705	±21772	±10300	±44529
5	198983	307656	293077	488729	833132	1145169	625754	103874	95707	1131675	255687	396108	403261	617328	1053570	1484884	795630	166599	128191	1198934
8	±39739	±11319	±23737	±22821	±26652	±36884	±29277	±10872	±2203	±75871	±23282	±91012	±81593	±116936	±223627	±369712	±163696	±16165	±9668	±354132
10	224953	321862	314518	483803	868068	1192699	657155	127827	109100	1198384	251272	345892	326354	509634	881675	1204985	669730	133081	123226	1043663
15	±16696	±11882	±13325	±15624	±23223	±25329	±7197	±2491	±5638	±24136	±9616	±20459	±11565	±22796	±50005	±100936	±76248	±24175	±25562	±58383
20	234796	332265	331766	516151	877785	1258553	671610	148790	133168	1120092	264254	348247	347056	529003	904428	1256853	674531	170316	149000	961898
25	±11437	±15104	±11625	±11964	±15899	±30789	±28422	±10821	±6349	±28153	±32867	±34003	±19291	±39733	±71121	±77430	±69236	±19270	±21229	±32745
100	232222	331827	316285	491780	842554	1179811	643603	143822	129063	1037044	276601	383130	345267	521105	854103	1226964	674469	168949	157718	935672
r	±7706	±31769	±7785	±9449	±25120	±101903	±61743	±19797	±23161	±98880	±33908	±14530	±11860	±22527	±32464	±44316	±41376	±2067	±6388	±24262
R	250161	361494	352392	547774	974520	1396260	805593	199349	184236	1136713	294301	419381	375864	581821	953988	1323987	791684	242719	206393	913860
r	±19491	±22355	±26633	±71968	±103662	±103667	±83261	±15585	±20956	±90057	±6349	±10739	±30997	±54577	±43682	±86932	±40278	±19801	±15035	±29899
R	225488	337264	328641	505700	895219	1278482	765764	223227	196526	941729	300106	408914	414294	625123	1023141	1416972	847146	281626	250949	834543
r	±12808	±11922	±21452	±35796	±49363	±60782	±48853	±14375	±16030	±58940	±21371	±34172	±39617	±91489	±128890	±148372	±110465	±27855	±14728	±14549
R	273340	353941	354816	521838	931538	1322906	823122	247088	237470	894520	293639	429982	389240	584924	978712	1379063	858169	320180	274348	812144
r	±30005	±10071	±9731	±15857	±22451	±70687	±37249	±2664	±2175	±24368	±13309	±24442	±27683	±63301	±66587	±111312	±86058	±25533	±20584	±43087
R	165787	318762	312159	521732	991719	1634583	1332386	697370	645806	60904	194148	395340	375779	539224	941479	1456187	1154272	810094	726956	78165
r	±55729	±9312	±19514	±27988	±11826	±40767	±31980	±13882	±28801	±6886	±10217	±7328	±3001	±14671	±22442	±46429	±39047	±35436	±16620	±4790
R	-0,54	-0,22	-0,08	0,39	0,74	0,92	0,99	1,00	-0,99	-0,99	-0,46	0,33	0,26	-0,03	0,10	0,52	0,93	1,00	1,00	-0,98
r	0,29	0,05	0,01	0,16	0,55	0,85	0,98	1,00	1,00	0,98	0,21	0,11	0,07	0,00	0,01	0,27	0,86	0,99	1,00	0,97



**Załącznik 8.4.4./6 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z oliwami z wycieków oliwek przy wybranych długościach fal i  $\Delta\lambda$  równym 30 nm**

$\Delta\lambda$ [nm]	30																			
Długość fali [nm]	287	289	291	293	300	305	306	320	334	666	287	289	291	293	300	305	306	320	334	666
Dodatek oleju [%]	1: Oliwa z oliwek (EO1) z oliwą z wycieków (OW1)										2: Oliwa z oliwek (EO2) z oliwą z wycieków (OW2)									
0	2938348	3005089	3158696	3172385	2624667	1264051	1070765	177421	122145	136944	2183243	2308400	2371169	2400328	2046983	1046341	911860	164748	117700	141782
3	±40242	±50667	±19965	±75987	±64523	±39361	±25111	±14846	±7027	±11859	±92299	±74137	±91263	±106156	±75210	±36690	±42573	±8417	±5147	±8035
5	2948352	3113142	3224942	3233492	2676750	1482631	1238001	337964	211902	129357	2369511	2435333	2473741	2528531	2222090	1170248	1016115	279409	200286	188385
8	±23875	±36106	±49201	±90361	±42702	±16262	±26295	±17146	±9991	±4876	±48015	±69397	±64324	±88357	±75673	±22492	±26362	±20101	±3654	±5932
10	2897384	2965126	3103668	3204685	2682608	1467800	1274248	374396	253224	130749	2485231	2496597	2553736	2607972	2276884	1292062	1135832	349549	258780	169751
15	±375977	±406349	±383115	±374204	±318355	±228307	±230662	±86982	±36067	±3441	±164989	±166391	±149254	±179283	±115327	±63834	±70781	±29154	±14415	±6195
20	2592813	2720647	2790643	2880780	2473627	1367316	1145111	361066	263236	120034	2464580	2502903	2569980	2614072	2288817	1366313	1216497	465205	334875	154587
25	±158520	±177447	±129059	±156998	±125950	±75687	±47435	±31618	±12544	±5929	±445191	±376029	±358941	±305035	±299471	±246656	±231144	±152519	±83608	±1528
100	2714696	2869807	2962670	3044115	2693124	1510641	1306257	475047	356061	132315	2624064	2692300	2671232	2724290	2460422	1470743	1313148	482898	388407	167038
r	±375795	±351506	±394954	±393502	±361014	±181929	±140208	±63784	±48942	±15241	±180991	±160245	±144703	±138838	±103757	±50413	±41832	±29932	±28343	±12804
R	2619492	2792123	2944852	3006833	2618566	1569171	1372271	560646	429012	117793	2356706	2473150	2527261	2635811	2421305	1504841	1362594	604383	458734	153331
r	±108324	±183664	±161801	±158082	±117749	±63848	±77736	±12332	±9008	±1462	±66443	±60342	±50820	±93469	±58678	±65219	±27625	±28569	±27903	±8224
R	2571698	2743016	2949818	3025946	2749646	1665410	1465323	654090	501173	110957	2298308	2378329	2494640	2553046	2461873	1589330	1418542	705746	558083	144651
r	±33122	±41393	±16448	±47795	±15070	±50247	±25251	±18136	±16606	±4865	±132986	±150397	±169056	±158582	±174171	±100727	±78528	±39996	±44733	±2288
R	2836256	3232366	3595078	3864967	4119884	3238258	3029872	2172958	1789363	43075	1985811	2197101	2411106	2588374	3120072	2681073	2578527	2136102	1836695	44175
r	±178881	±260709	±216070	±289104	±257955	±189101	±178311	±92024	±95171	±3206	±80099	±87732	±133592	±122804	±129374	±109080	±100929	±87400	±103512	±3566
R	-0,10	0,45	0,67	0,83	0,97	0,99	0,99	1,00	1,00	-0,99	-0,70	-0,61	-0,35	0,12	0,97	0,99	0,99	1,00	1,00	-0,94
r	0,01	0,20	0,45	0,69	0,94	0,99	0,99	1,00	1,00	0,98	0,49	0,37	0,12	0,01	0,94	0,98	0,99	1,00	1,00	0,87
Dodatek oleju [%]	3: Oliwa z oliwek (EO3) z oliwą z wycieków (OW3)										4: Oliwa z oliwek (EO4) z oliwą z wycieków (OW4)									
0	2219452	2366619	2395458	2446581	2145205	1104124	913475	158476	118926	144962	2219666	2376407	2418490	2471109	2099020	1075795	907965	168558	113953	130910
3	±305014	±265007	±199787	±206875	±177262	±118969	±95904	±20927	±12665	±11068	±81353	±100335	±81104	±91771	±96927	±45397	±42224	±15405	±15781	±5230
5	2079716	2227446	2317200	2379573	2048612	1086632	938156	209620	171900	140210	2713825	2957094	2981340	3051203	2527098	1371104	1185056	329316	205572	149653
8	±25853	±52253	±2136	±71509	±27460	±7019	±15424	±10106	±2700	±1298	±654949	±642312	±637436	±616155	±523965	±233811	±204218	±48990	±21271	±40192
10	1874435	1950672	2047159	2043529	1725113	976511	838563	328968	199559	136609	2229696	2347797	2453963	2530761	2152947	1196825	1017049	301096	240339	134253
15	±473505	±560301	±681157	±719230	±720302	±328403	±246078	±141584	±25811	±26692	±154760	±149773	±217821	±165065	±119610	±121145	±127025	±62783	±47737	±7922
20	2223503	2393439	2490948	2564929	2260835	1269022	1087369	316317	234371	138702	2280345	2369314	2494469	2557978	2218983	1257054	1074551	357993	271011	127461
25	±38778	±53256	±113107	±81873	±108177	±13173	±36654	±4234	±1024	±7499	±174589	±141729	±142378	±158133	±125131	±97778	±64444	±54254	±38906	±9901
100	2096851	2241581	2381708	2398453	2112665	1187219	1026185	310860	233530	132716	2239626	2348187	2420703	2516108	2226519	1274488	1114562	398931	275467	125633
r	±60938	±97556	±128540	±61603	±109380	±105084	±75562	±47492	±51829	±9911	±79745	±91638	±72177	±52929	±64566	±23399	±37161	±14616	±10204	±1120
R	1542232	1673752	1770424	1845618	1642484	983616	881507	302824	229021	99902	2431368	2550097	2657921	2708289	2471664	1498715	1318376	544409	391872	130232
r	±1302276	±1404607	±1496696	±1545229	±1371576	±816296	±733728	±248615	±187256	±80640	±134926	±106303	±119965	±99824	±80414	±71214	±74464	±40238	±26847	±6762
20	2195586	2346598	2459352	2588826	2409628	1427632	1249592	497002	390720	127119	2581499	2724769	2819483	2886328	2642811	1653217	1500101	697381	484578	120792
25	±65312	±110525	±64118	±58180	±66593	±33975	±42778	±35432	±17545	±9796	±260860	±258289	±216089	±239326	±197724	±129930	±104052	±42336	±8388	±7086
100	2256616	2500741	2611838	2760408	2549911	1595312	1373838	622771	485103	123344	2506247	2630939	2814777	2906769	2655653	1784454	1597264	776092	546714	116625
r	±85753	±49292	±56677	±164792	±60915	±51976	±32808	±25499	±3990	±4721	±221647	±212397	±226744	±249282	±159540	±147171	±160840	±89945	±38318	±3145
R	2234155	2668401	2997083	3329264	3700980	2873453	2668890	1888269	1557107	26133	2190576	2619478	2972019	3267990	3632590	2963277	2851841	2208552	1713423	28962
r	0,25	0,53	0,69	0,78	0,91	0,97	0,98	1,00	1,00	-0,96	-0,27	0,19	0,57	0,74	0,95	0,98	0,99	1,00	1,00	-0,98
R	0,06	0,28	0,47	0,61	0,82	0,95	0,97	0,99	0,99	0,92	0,07	0,04	0,32	0,55	0,91	0,97	0,97	0,99	1,00	0,97

**Załącznik 8.4.4./7 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z oliwami z wytlóków oliwek przy wybranych długościach fal i  $\Delta\lambda$  równym 60 nm**

$\Delta\lambda$ [nm]	60																			
Długość fali [nm]	274	282	296	297	300	304	312	315	330	666	274	282	296	297	300	304	312	315	330	666
Dodatek oleju [%]	1: Oliwa z oliwek (EO1) z oliwą z wytlóków (OW1)									2: Oliwa z oliwek (EO2) z oliwą z wytlóków (OW2)										
0	1632219	1830235	1121749	1081387	865994	505599	257066	249954	143249	106875	1153531	1219563	922005	855028	719370	478199	334580	391938	165383	104356
3	±46548	±34884	±10891	±15036	±38202	±7096	±4598	±11739	±13023	±3861	±29764	±37089	±5121	±17623	±6022	±11244	±17109	±9792	±9978	±5163
5	1714960	1912094	1281409	1240084	993778	659295	426321	407598	253963	107376	1487807	1524592	1102820	1056614	898850	643188	435951	460650	264297	137202
8	±258935	±297993	±210158	±227106	±192941	±112081	±62249	±54120	±22898	±20980	±307669	±273788	±168897	±168696	±140368	±106043	±75503	±55276	±20090	±5512
10	2000189	2099867	1405176	1350439	1097387	769428	494447	472515	293131	102943	1401881	1438053	1092008	1051271	904983	659827	482542	514079	292707	136904
15	±193231	±230052	±105466	±95522	±96743	±55952	±51566	±26772	±24240	±6125	±68478	±28232	±49065	±37794	±27303	±38177	±10501	±33200	±1750	±3364
20	1815831	1968024	1416353	1388504	1141952	816470	564057	531351	340814	98983	1449712	1595539	1265783	1225994	1051338	788104	587524	619627	387354	123929
25	±550190	±571894	±263549	±248281	±217885	±153553	±107265	±77175	±35843	±8580	±118912	±104065	±68853	±69650	±68430	±30796	±29382	±26816	±24908	±4926
100	1494359	1633383	1326279	1284500	1058788	801480	569022	559919	371747	96182	1646652	1743341	1422226	1393374	1242988	983414	736919	738372	491404	124571
r	±101893	±129275	±82910	±98371	±71371	±37994	±45298	±30509	±11010	±3173	±471209	±472778	±346643	±326314	±303506	±261323	±148061	±111023	±70750	±7929
R	1600284	1743710	1537443	1475070	1271725	1013491	756732	729810	496322	96102	1512325	1678728	1547015	1496319	1369667	1106428	917170	916723	626108	132553
r	±193871	±168238	±194026	±159535	±130206	±146988	±73523	±98381	±76764	±8424	±123674	±171484	±70143	±37221	±36459	±35294	±49593	±50138	±32866	±7376
R	1601032	1793426	1655453	1597560	1463356	1105308	903093	879405	607646	88325	1495498	1671138	1586507	1588964	1426389	1221073	1021374	992022	697477	116563
r	±82211	±105574	±53172	±72750	±15298	±21912	±28904	±4837	±5758	±4752	±100052	±89706	±13237	±44629	±19995	±31346	±9290	±27042	±15271	±1919
R	1601510	1781063	1787494	1764868	1575757	1291780	1067671	1036216	707232	86316	1403151	1598021	1695505	1670289	1563920	1358244	1175264	1197008	824148	109421
r	±78251	±28629	±29435	±49186	±28682	±9786	±51036	±23532	±25345	±5085	±116896	±75056	±49702	±38004	±36450	±23664	±40490	±36042	±17985	±9439
R	1409401	2031296	3915223	3916988	3832812	3726303	3487347	3429299	2590861	36882	942710	1405687	3253115	3299744	3388884	3432015	3492323	3481244	2911542	37336
r	±169286	±222436	±361539	±359261	±268999	±223977	±239726	±250821	±184969	±2378	±55551	±51359	±147266	±83986	±142236	±118196	±142162	±128110	±131490	±4782
R	0,36	0,30	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,49	0,02	0,98	0,98	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	0,85
Dodatek oleju [%]	3: Oliwa z oliwek (EO3) z oliwą z wytlóków (OW3)									4: Oliwa z oliwek (EO4) z oliwą z wytlóków (OW4)										
0	1090085	1258799	907315	827804	731776	474629	335117	392300	157040	112536	1187481	1310054	899673	856621	686115	440650	265926	287716	148228	98342
3	±211432	±226933	±98260	±61036	±66740	±50228	±33016	±37743	±24654	±12031	±75855	±77596	±49445	±51659	±39355	±16630	±19828	±21080	±9928	±2552
5	1045778	1179293	958047	950857	800268	586560	426808	470093	221354	102649	1744590	1897056	1288856	1234493	1017264	708506	485880	503606	277838	111960
8	±75981	±57460	±18379	±21929	±17545	±38881	±22277	±12418	±4872	±2034	±271658	±338442	±272660	±237142	±218984	±134190	±98412	±60727	±32195	±25995
10	977969	1125692	947143	943606	865983	690036	555099	606331	256520	91332	1230708	1372207	1116889	1087312	947610	692458	540810	557477	310994	101485
15	±154329	±265437	±181562	±179141	±56481	±28343	±88871	±118275	±10513	±28674	±137678	±127831	±172022	±161286	±159423	±142894	±128619	±146041	±79568	±5203
20	1225204	1379397	1194922	1142743	998691	760167	594487	635575	336395	106621	1339694	1476509	1229330	1183275	1031620	775798	621800	626515	374593	101077
25	±55105	±27376	±35122	±27719	±48260	±30501	±15781	±22214	±6085	±4791	±175974	±146917	±131473	±131400	±72842	±119260	±58693	±76246	±34102	±2818
100	1136961	1282887	1141090	1096952	946641	711915	554017	588612	323283	98204	1296921	1465489	1228648	1193072	1063763	837092	668288	677082	397443	94854
r	±35739	±65620	±171473	±150150	±193120	±139045	±135454	±153239	±72098	±3858	±82800	±4368	±46478	±1515	±5239	±35649	±32661	±25425	±20836	±8613
R	825087	966582	986134	961770	872940	678078	548566	585770	341975	66483	1452251	1684886	1590889	1546148	1384817	1133082	925800	933334	558694	97384
r	±701876	±815475	±824017	±807674	±725834	±562776	±452391	±485222	±278061	±53165	±113538	±184680	±106039	±99169	±98178	±79370	±54707	±73285	±22389	±4607
R	1206762	1396610	1485634	1476723	1306986	1096300	893665	934298	546339	100428	1645870	1899472	1855610	1830420	1672454	1362409	1141504	1159779	694826	102294
r	±50873	±52967	±89557	±104269	±73837	±67652	±54989	±49485	±20006	±2469	±237972	±304783	±141233	±174431	±121967	±89693	±31665	±37846	±33553	±5213
R	1235796	1487847	1679357	1643159	1535472	1297424	1077744	1093350	658802	94979	1549048	1770456	1940095	1923067	1753996	1517021	1328918	1315241	793379	93666
r	±68716	±6119	±71897	±38540	±62808	±16320	±33795	±25715	±27094	±6905	±201849	±236995	±229918	±189134	±139331	±127464	±98872	±38402	±33026	±1742
R	915611	1399914	3421146	3458448	3477651	3354436	3148797	3171973	2279105	28981	929898	1417024	3633219	3672100	3684854	3672296	3645010	3704625	2564736	30806
r	±34230	±19376	±79672	±56345	±107254	±83516	±65403	±99883	±96552	±2966	±35886	±68131	±97971	±109918	±114372	±127305	±158511	±132920	±166577	±1729
R	-0,32	0,38	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	-0,89	-0,55	-0,13	0,98	0,98	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	-0,97
R	0,10	0,15	0,97	0,98	0,98	0,99	0,99	0,99	1,00	0,79	0,30	0,02	0,96	0,97	0,98	0,99	0,99	1,00	1,00	0,94

**Załącznik 8.4.4./8 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstru z pierwszego tłoczenia z oliwami z wytłoków oliwek przy wybranych długościach fal i  $\Delta\lambda$  równym 80 nm**

$\Delta\lambda$ [nm]	80																			
Długość fali [nm]	241	267	273	280	299	301	314	327	339	666	241	267	273	280	299	301	314	327	339	666
Dodatek oleju [%]	1: Oliwa z oliwek (EO1) z oliwą z wytłoków (OW1)									2: Oliwa z oliwek (EO2) z oliwą z wytłoków (OW2)										
0	730404	909053	973764	922268	487413	448064	277589	149351	105246	53712	952937	619683	648242	674977	609040	630327	564074	203286	120301	59222
3	±101546	±58129	±48794	±42937	±2984	±10971	±12249	±973	±1160	±5678	±81455	±823	±31866	±23566	±20443	±28909	±28432	±9203	±3257	±649
5	881826	1023671	1095869	1062184	631616	580347	416952	244196	195415	55920	900818	808548	886688	840521	655123	647229	560742	287564	201385	68410
8	±44073	±90374	±17993	±117458	±84295	±55634	±62071	±29131	±22996	±7443	±31738	±223092	±236360	±166577	±65880	±58180	±31307	±22541	±14145	±7932
10	1056307	1212653	1263743	1215552	722941	658813	455985	277424	217700	53773	882919	741677	835530	837664	700761	703272	641560	331415	241424	67735
15	±75419	±84194	±106612	±84019	±75455	±24151	±18005	±7260	±9134	±4594	±40918	±51286	±46727	±22941	±36616	±9199	±23593	±9343	±13564	±258
20	968542	1038338	1196424	1160793	783161	735678	530113	325518	249517	54923	817103	847017	909754	919735	817364	840738	737346	402798	306877	63065
25	±146549	±383275	±373666	±326203	±112289	±96096	±55995	±32579	±22754	±4061	±64097	±104622	±116340	±98558	±31876	±48744	±43475	±19584	±10656	±4239
100	918896	880606	987248	1002779	771257	721259	579904	356133	268985	54271	926700	1105360	1128995	1150174	965238	948781	802867	465260	371020	62513
r	±80607	±85018	±97912	±39403	±43024	±27113	±17577	±11690	±15352	±2813	±55474	±433805	±481132	±477721	±211712	±214316	±95416	±58773	±52517	±3068
R	882407	966147	1084608	1087321	953031	925806	745743	469810	360571	50549	992485	879260	1039508	1065128	1107946	1116689	1022757	616871	499085	65887
r	±13919	±100976	±84064	±118516	±138315	±108362	±92621	±57384	±55861	±5583	±148915	±39131	±55431	±39680	±77654	±74396	±74809	±33657	±11381	±5783
R	857793	1007109	1153320	1183009	1110501	1057864	906349	581377	430912	49388	926094	900506	986123	1097415	1182009	1200448	1102239	721601	556452	57776
r	±21502	±77004	±38960	±36651	±25677	±42342	±31078	±7397	±20279	±887	±125476	±18531	±41173	±37300	±11187	±17792	±10396	±14021	±18297	±7810
R	816515	1004767	1176825	1244230	1250376	1202045	1015087	660065	502391	44408	925350	891276	1030333	1124404	1355769	1355121	1290067	851527	697835	58841
r	±4130	±39491	±33747	±50565	±9059	±28442	±25296	±16203	±14637	±2763	±123220	±52605	±104532	±76704	±69930	±49994	±38170	±41532	±5590	±2675
R	803105	841974	1225581	1498666	3436899	3421185	3314181	2392072	1865221	30540	877137	566312	830301	1039794	3118206	3223905	3494613	2846977	2508189	30766
r	±89905	±51784	±81026	±107615	±175159	±152597	±94778	±49862	±59514	±4692	±47222	±49817	±14186	±35115	±146090	±145983	±148492	±139146	±126399	±1933
R	-0,32	-0,50	0,42	0,86	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	-0,97	-0,19	-0,45	-0,05	0,37	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	-0,95
Dodatek oleju [%]	0,10	0,25	0,17	0,73	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,94	0,04	0,21	0,00	0,14	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	0,91
	3: Oliwa z oliwek (EO3) z oliwą z wytłoków (OW3)									4: Oliwa z oliwek (EO4) z oliwą z wytłoków (OW4)										
0	722966	578812	645265	667279	597379	629284	592875	181484	99565	53036	637290	642077	687692	676278	459011	462161	351919	161553	104993	43875
3	±143366	±74624	±72095	±110101	±24199	±42992	±32681	±10262	±8653	±1677	±19809	±35831	±78182	±50998	±10022	±20837	±31803	±10406	±909	±4790
5	827364	588259	678220	696522	708512	723035	660912	245645	151074	51802	906982	1032217	1128573	1065312	712144	688681	571223	272060	189804	60979
8	±67410	±13119	±20140	±28143	±21405	±34406	±13728	±27281	±3479	±5919	±36842	±202774	±144485	±207437	±106638	±91990	±84315	±46842	±32496	±8644
10	823607	604062	795318	1040138	1283523	1205655	600819	257817	175027	83149	1031502	729070	802066	814975	756731	746808	656790	315999	221577	57026
15	±102260	±55047	±86950	±414841	±862457	±708764	±220134	±30245	±5409	±52206	±40795	±76712	±85883	±119660	±181288	±170363	±178248	±58309	±47290	±2877
20	845968	720385	802020	860720	879191	868423	792222	327133	225141	53117	978697	832532	930371	948797	829899	811045	704381	363481	262494	55968
25	±73094	±34998	±18945	±34200	±19028	±24646	±30359	±20000	±3778	±4439	±39531	±150216	±142009	±157221	±99141	±90602	±46695	±33174	±16343	±3512
100	1054901	695195	766541	802387	814060	816477	742312	331412	237668	56244	1033876	796012	900929	944290	879152	874411	788833	404935	288644	54980
r	±71137	±33185	±63102	±64816	±174949	±187687	±183162	±56287	±40069	±7315	±44790	±61003	±33811	±48905	±33706	±22886	±17560	±9923	±8141	±1165
R	919910	850227	975629	1031662	1149226	1129110	1063420	508761	354485	56762	1129073	953850	1085244	1095355	1151354	1142256	1021947	541408	403199	55758
r	±24219	±106913	±130274	±110854	±107969	±96662	±101716	±27223	±24269	±1029	±93397	±96818	±81250	±96697	±76392	±65805	±72529	±40844	±16952	±2636
R	942806	790277	913964	1011550	1179473	1176811	1098917	548367	394396	53506	1279068	1056284	1232010	1300241	1397031	1381240	1248220	678253	494513	63552
r	±26075	±56054	±36885	±43602	±116981	±67879	±54301	±44018	±28266	±2401	±13571	±167363	±123738	±157495	±61355	±31571	±36016	±14725	±19094	±5376
R	1066377	800273	968290	1079181	1331094	1327220	1218801	654487	469708	53607	1243417	1047630	1243846	1280856	1529152	1533794	1424302	780285	600962	54840
r	±108783	±35419	±39667	±31190	±33810	±19747	±40802	±25127	±31151	±1108	±121023	±121761	±135649	±120970	±103388	±90356	±78417	±54866	±51826	±2629
R	760406	569960	849519	1042985	3208628	3129231	3190796	2124750	1588266	26775	773178	509473	840254	1019413	3581485	3660479	4020894	2478781	1915971	23797
r	±126898	±32720	±12071	±44115	±57834	±53430	±19488	±46001	±40800	±2224	±124573	±16327	±32815	±17134	±155648	±76906	±154850	±129793	±123525	±1054
R	-0,18	-0,19	0,32	0,48	0,97	0,98	1,00	1,00	-0,74	-0,18	-0,48	-0,06	0,24	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	-0,81
	0,03	0,04	0,10	0,23	0,95	0,96	0,99	1,00	0,55	0,03	0,23	0,00	0,06	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	0,66

**Załącznik 8.4.4./9 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z olejem sojowym przy wybranych długościach fal i  $\Delta\lambda$  równych 10 i 30 nm**

$\Delta\lambda$ [nm]	10										30									
Długość fali [nm]	255	288	290	293	296	300	306	330	333	666	287	289	291	293	300	305	306	320	334	666
Dodatek oleju [%]	1: Oliwa z oliwek (EO8) z olejem sojowym (SO)										1: Oliwa z oliwek (EO8) z olejem sojowym (SO)									
<b>0</b>	194406	389489	336009	513764	893874	1200314	589237	70198	64736	1018444	2294954	2348671	2434992	2465057	2084970	1042207	831592	119626	83237	125816
	$\pm 47543$	$\pm 17859$	$\pm 12832$	$\pm 24525$	$\pm 17563$	$\pm 40876$	$\pm 13197$	$\pm 6652$	$\pm 7046$	$\pm 23012$	$\pm 84676$	$\pm 66960$	$\pm 52754$	$\pm 41468$	$\pm 25215$	$\pm 19906$	$\pm 30336$	$\pm 766$	$\pm 556$	$\pm 7810$
<b>3</b>	239984	543399	535714	730729	1049673	1311279	685534	81653	75871	975235	2930636	2898959	2994836	2967885	2238668	1129117	939874	133453	93685	126299
	$\pm 32813$	$\pm 13322$	$\pm 8310$	$\pm 48625$	$\pm 31047$	$\pm 54038$	$\pm 19627$	$\pm 5053$	$\pm 3486$	$\pm 16531$	$\pm 147137$	$\pm 134764$	$\pm 122911$	$\pm 122550$	$\pm 56353$	$\pm 45893$	$\pm 32969$	$\pm 10737$	$\pm 7530$	$\pm 2597$
<b>5</b>	220145	635812	617800	800327	1110389	1337230	696960	85050	80164	987450	3117739	3165010	3195038	3174647	2247759	1154192	955127	147418	100800	131215
	$\pm 10092$	$\pm 37298$	$\pm 3818$	$\pm 44607$	$\pm 64707$	$\pm 67711$	$\pm 40891$	$\pm 10549$	$\pm 9645$	$\pm 57241$	$\pm 160649$	$\pm 113700$	$\pm 110401$	$\pm 126667$	$\pm 117944$	$\pm 29163$	$\pm 28281$	$\pm 4069$	$\pm 10713$	$\pm 5754$
<b>8</b>	270514	737576	769362	1023347	1264377	1415687	738900	91072	84745	943671	3603756	3675931	3616010	3568314	2426175	1217793	1009365	152232	98883	124862
	$\pm 14851$	$\pm 27143$	$\pm 56446$	$\pm 17243$	$\pm 76366$	$\pm 66243$	$\pm 10384$	$\pm 9307$	$\pm 10849$	$\pm 29740$	$\pm 59591$	$\pm 135651$	$\pm 138223$	$\pm 163961$	$\pm 102061$	$\pm 33402$	$\pm 45135$	$\pm 3614$	$\pm 6436$	$\pm 969$
<b>10</b>	300097	805148	828149	1082350	1313352	1430546	751163	91559	80320	908967	3802565	3863675	3796406	3683897	2436302	1215246	1027418	154802	103406	123522
	$\pm 24414$	$\pm 39114$	$\pm 5704$	$\pm 17201$	$\pm 32761$	$\pm 27071$	$\pm 23550$	$\pm 8738$	$\pm 5483$	$\pm 57156$	$\pm 93123$	$\pm 49674$	$\pm 76533$	$\pm 108047$	$\pm 21040$	$\pm 35830$	$\pm 21281$	$\pm 6728$	$\pm 12298$	$\pm 4125$
<b>15</b>	279946	989176	1052613	1353037	1505446	1574768	843942	93137	82772	845495	4536429	4537595	4476100	4377337	2624665	1320453	1103923	162632	107959	116530
	$\pm 23931$	$\pm 43203$	$\pm 37057$	$\pm 11787$	$\pm 28017$	$\pm 21724$	$\pm 34008$	$\pm 7849$	$\pm 7863$	$\pm 25020$	$\pm 123382$	$\pm 67238$	$\pm 35570$	$\pm 121130$	$\pm 39423$	$\pm 8412$	$\pm 32873$	$\pm 14742$	$\pm 6456$	$\pm 1536$
<b>20</b>	273243	1131356	1250617	1568081	1705087	1692923	927468	98233	88990	817216	5147074	5148399	5118996	4868054	2855665	1441728	1192991	178747	118700	119339
	$\pm 9202$	$\pm 49793$	$\pm 27231$	$\pm 42957$	$\pm 21791$	$\pm 47498$	$\pm 27590$	$\pm 4221$	$\pm 3326$	$\pm 15031$	$\pm 104667$	$\pm 102638$	$\pm 15032$	$\pm 61205$	$\pm 81153$	$\pm 37688$	$\pm 33969$	$\pm 9413$	$\pm 7739$	$\pm 3629$
<b>25</b>	300264	1360701	1517207	1859144	1926846	1848251	1033156	111016	99903	779555	6031494	6062651	5935583	5598415	3110340	1551075	1312442	2023329	132099	110376
	$\pm 19105$	$\pm 34772$	$\pm 30638$	$\pm 36375$	$\pm 27879$	$\pm 51302$	$\pm 25404$	$\pm 7717$	$\pm 10626$	$\pm 7841$	$\pm 105042$	$\pm 140223$	$\pm 89869$	$\pm 102143$	$\pm 90665$	$\pm 45372$	$\pm 32797$	$\pm 8823$	$\pm 3720$	$\pm 2214$
<b>100</b>	189281	2991398	3476883	4464026	4091733	3336789	2057971	143968	140983	1075011	13554438	13459125	13044009	12349380	5658485	2997345	2463313	363628	206354	33756
	$\pm 8508$	$\pm 116595$	$\pm 36751$	$\pm 91541$	$\pm 72490$	$\pm 76489$	$\pm 77286$	$\pm 10607$	$\pm 18649$	$\pm 6218$	$\pm 114641$	$\pm 295405$	$\pm 198497$	$\pm 230691$	$\pm 118373$	$\pm 72663$	$\pm 73306$	$\pm 7755$	$\pm 15583$	$\pm 3448$
<b>R</b>	-0,36	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	0,95	0,97	-1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	-0,99
<b>R<sup>2</sup></b>	0,13	0,98	0,98	0,99	0,99	1,00	1,00	0,90	0,95	1,00	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,98	0,98
Dodatek oleju [%]	2: Oliwa z oliwek (EO3) z olejem słonecznikowym (SO)										2: Oliwa z oliwek (EO3) z olejem słonecznikowym (SO)									
<b>0</b>	211547	353530	327594	492996	861088	1184254	618211	80271	76309	1173406	2219452	2366619	2395458	2446581	2145205	1104124	913475	158476	118926	144962
	$\pm 28792$	$\pm 101709$	$\pm 52094$	$\pm 9041$	$\pm 37025$	$\pm 76392$	$\pm 58610$	$\pm 10208$	$\pm 8458$	$\pm 73772$	$\pm 305014$	$\pm 265007$	$\pm 199787$	$\pm 206875$	$\pm 177262$	$\pm 118969$	$\pm 95904$	$\pm 20927$	$\pm 12665$	$\pm 11068$
<b>3</b>	199392	542537	498988	709081	1057189	1368359	709828	90346	77815	1237925	2904704	3259696	3222291	3200692	2506740	1296512	1060151	164499	111497	147824
	$\pm 35810$	$\pm 170435$	$\pm 105871$	$\pm 105802$	$\pm 108712$	$\pm 127861$	$\pm 102045$	$\pm 2509$	$\pm 4746$	$\pm 86862$	$\pm 394933$	$\pm 747542$	$\pm 677709$	$\pm 636240$	$\pm 403513$	$\pm 168951$	$\pm 167150$	$\pm 17590$	$\pm 16072$	$\pm 2491$
<b>5</b>	206908	540824	570175	807146	1096794	1375715	726095	88043	80850	1210672	3107216	3107755	3249676	3235397	2357661	1196655	991643	168378	114716	143858
	$\pm 13625$	$\pm 15791$	$\pm 8531$	$\pm 33349$	$\pm 31413$	$\pm 33689$	$\pm 9432$	$\pm 9001$	$\pm 5439$	$\pm 42121$	$\pm 90421$	$\pm 84538$	$\pm 90649$	$\pm 52375$	$\pm 54499$	$\pm 20891$	$\pm 29436$	$\pm 2578$	$\pm 3587$	$\pm 4249$
<b>8</b>	229850	666118	710444	986585	1220417	1442333	778725	94964	87597	1130999	3517942	3626348	3640874	3581637	2444976	1242560	1042102	167291	119068	140789
	$\pm 10298$	$\pm 16007$	$\pm 26853$	$\pm 39877$	$\pm 63338$	$\pm 43094$	$\pm 20254$	$\pm 12155$	$\pm 4454$	$\pm 52344$	$\pm 125660$	$\pm 24368$	$\pm 77599$	$\pm 99611$	$\pm 42951$	$\pm 47924$	$\pm 54264$	$\pm 16522$	$\pm 7335$	$\pm 11426$
<b>10</b>	248947	781207	843031	1109717	1376664	1524727	825296	106991	99988	1171624	3962240	4006741	4006771	3914464	2602977	1389595	1116108	184623	126333	147001
	$\pm 23880$	$\pm 25254$	$\pm 22112$	$\pm 9728$	$\pm 45603$	$\pm 52216$	$\pm 24716$	$\pm 12953$	$\pm 10148$	$\pm 36164$	$\pm 31119$	$\pm 31298$	$\pm 61690$	$\pm 15294$	$\pm 56193$	$\pm 32159$	$\pm 26578$	$\pm 9328$	$\pm 15019$	$\pm 3509$
<b>15</b>	290435	961978	1016294	1347404	1520067	1559921	887267	100773	96641	1052487	4481639	4591666	4462051	4413796	2734305	1398142	1175912	179291	127331	136317
	$\pm 23221$	$\pm 23148$	$\pm 56393$	$\pm 39635$	$\pm 53528$	$\pm 48688$	$\pm 8236$	$\pm 2933$	$\pm 4893$	$\pm 68830$	$\pm 153814$	$\pm 128396$	$\pm 187929$	$\pm 88501$	$\pm 56511$	$\pm 39958$	$\pm 53635$	$\pm 12238$	$\pm 1646$	$\pm 8659$
<b>20</b>	278765	1114038	1212184	1579186	1676531	1684588	940916	98512	89050	959049	5104166	5133785	5165736	4899484	2857622	1470740	1202105	180003	122570	132367
	$\pm 13493$	$\pm 34270$	$\pm 50739$	$\pm 52933$	$\pm 68839$	$\pm 53758$	$\pm 8610$	$\pm 5693$	$\pm 7401$	$\pm 67292$	$\pm 114023$	$\pm 38252$	$\pm 119693$	$\pm 211899$	$\pm 59091$	$\pm 46668$	$\pm 34877$	$\pm 4288$	$\pm 6923$	$\pm 12807$
<b>25</b>	278019	1243578	1402647	1808284	1905696	1825352	1011020	105888	98303	923079	5762176	5863681	5703614	5465544	3048188	1568912	1295503	212075	138266	127684
	$\pm 11155$	$\pm 20378$	$\pm 322815$	$\pm 36711$	$\pm 12021$	$\pm 78862$	$\pm 53168$	$\pm 10975$	$\pm 12415$	$\pm 23315$	$\pm 94173$	$\pm 150906$	$\pm 253854$	$\pm 148002$	$\pm 51529$	$\pm 29397$	$\pm 16083$	$\pm 8921$	$\pm 3197$	$\pm 5425$
<b>100</b>	189281	2991398	3476883	4464026	4091733	3336789	2057971	143968	140983	1075011	13554438	13459125	13044009	12349380	5658485	2997345	2463313	363628	206354	33756
	$\pm 8508$	$\pm 116595$	$\pm 36751$	$\pm 91541$	$\pm 72490$	$\pm 76489$	$\pm 77286$	$\pm 10607$	$\pm 18649$	$\pm 6218$	$\pm 114641$	$\pm 295405$	$\pm 198497$	$\pm 230691$	$\pm 118373$	$\pm 72663$	$\pm 73306$	$\pm 7755$	$\pm 15583$	$\pm 3448$
<b>R</b>	-0,25	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	0,95	0,95	-0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	-0,99
<b>R<sup>2</sup></b>	0,06	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	0,90	0,91	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,98

**Załącznik 8.4.4./10 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z olejem sojowym przy wybranych długościach fal i  $\Delta\lambda$  równych 60 i 80 nm**

$\Delta\lambda$ [nm]	60										80									
Długość fali [nm]	274	282	296	297	300	304	312	315	330	666	241	267	273	280	299	301	314	327	339	666
Dodatek oleju [%]	1: Oliwa z oliwek (EO8) z olejem sojowym (SO)										1: Oliwa z oliwek (EO8) z olejem sojowym (SO)									
0	1146356	1258343	826742	780599	656079	426290	240713	278198	126599	87272	626132	562791	581044	609624	496108	493737	446500	151334	91966	44474
3	±42858	±39474	±892	±12190	±22722	±14169	±3581	±4857	±5115	±1312	±35684	±7252	±34525	±31994	±7915	±16150	±10149	±5338	±4208	±3939
5	1524061	1667868	989457	922314	695685	465755	250675	297362	136005	88017	923444	706684	781702	812854	506148	533340	444440	167152	104796	52330
8	±108161	±138957	±25714	±45158	±52722	±20869	±5902	±9491	±10744	±2237	±100233	±67013	±69636	±41057	±34166	±7546	±1517	±9901	±6695	±332
10	1577290	1772902	1022371	937987	761466	476246	272345	313896	137751	94360	935523	684023	761919	849505	536028	541969	461770	173928	108448	50556
15	±89903	±94447	±52549	±42432	±38896	±46243	±16981	±22812	±8862	±5534	±137843	±22929	±20681	±30806	±36375	±36733	±21420	±1444	±9955	±7346
20	1807782	2007080	1123508	1041190	797396	500117	268320	310043	148826	96950	997727	777074	923553	983448	564989	548350	462219	185232	127324	51701
25	±40336	±85070	±57384	±52278	±16955	±3326	±6847	±16012	±4025	±3220	±67884	±46234	±65961	±43430	±13456	±8498	±12643	±8128	±14910	±4035
100	1926570	2143075	1198527	1076148	811286	509479	287221	317005	148610	92445	1087372	829530	989698	1008757	575685	554575	484214	187770	127253	55462
3	±45670	±28014	±24244	±28123	±19131	±13949	±4546	±9926	±4638	±9236	±151741	±32633	±31024	±13528	±22177	±14016	±15685	±15446	±2723	±5829
5	2284809	2568424	1354201	1214264	914432	567600	292292	324431	160473	88954	1230912	975956	1148945	1192660	608070	596734	475117	194283	148395	50623
8	±59114	±48205	±17231	±5143	±16545	±15222	±11962	±12305	±1353	±724	±72214	±24481	±32184	±27874	±13333	±18728	±17851	±10600	±4884	±3225
10	2568050	2953047	1498802	1326932	985261	601083	317589	366870	179015	91035	1324157	1074563	1293628	1432051	643353	632309	507462	229812	181997	55453
15	±67475	±86048	±59543	±36987	±21145	±11506	±13914	±14793	±4703	±3440	±81634	±5110	±47519	±18474	±19136	±33067	±37371	±14995	±4112	±2954
20	2989303	3416728	1665527	1487790	1075477	690485	356077	384916	199795	85820	1391095	1209122	1445231	1620057	726573	700815	543841	244646	223305	53202
25	±86555	±79898	±9229	±55236	±23431	±33872	±25550	±19569	±9827	±4433	±222990	±62479	±80731	±27376	±14242	±1923	±11621	±16153	±8134	±2388
100	6750315	8038383	3632978	3140217	2164371	1389766	638713	695257	352723	26909	1397596	2485267	3278523	3726482	1339278	1215800	924038	428767	361171	27545
r	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	-0,96	0,64	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,97	-0,83
R	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,93	0,41	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	0,99	0,99	0,94	0,70
Dodatek oleju [%]	2: Oliwa z oliwek (EO3) z olejem sojowym (SO)										2: Oliwa z oliwek (EO3) z olejem sojowym (SO)									
0	1090085	1258799	907315	827804	731776	474629	335117	392300	157040	112536	722966	578812	645265	667279	597379	629284	592875	181484	99565	53036
3	±211432	±226933	±98260	±61036	±66740	±50228	±33016	±37743	±24654	±12031	±143366	±74624	±72095	±110101	±24199	±42992	±32681	±10262	±8653	±1677
5	1392949	1587667	1017214	971915	773594	518693	321485	386807	153924	103673	848645	683167	747841	784243	641590	654819	594611	184427	114892	55713
8	±177504	±164949	±91336	±73888	±40747	±52094	±35501	±30121	±10684	±3852	±18291	±70362	±64297	±45190	±44055	±27735	±34180	±11048	±7083	±1346
10	1465398	1748017	1099112	1011525	820276	542109	347700	409995	161265	110447	1004611	719432	819242	860396	692696	686753	624976	204343	131299	53066
15	±20312	±39858	±8407	±25822	±10590	±2827	±12419	±8222	±6540	±4640	±107205	±64789	±5091	±24534	±13423	±22870	±46693	±9186	±5190	±4811
20	1679223	1968448	1170284	1092933	857416	547240	352121	412742	172967	112184	1129384	767630	883279	1014744	682631	686252	600735	211109	139348	56897
25	±14106	±43240	±35914	±19280	±11665	±27962	±10182	±18396	±9211	±9476	±84525	±12759	±49549	±1476	±32308	±8481	±22366	±3375	±11591	±2714
100	1938929	2284609	1290075	1217392	931040	615184	379728	430514	190002	113145	1248810	894819	1025134	1124325	723662	723476	624944	223106	154767	63629
3	±55519	±46496	±16220	±32399	±21089	±18710	±17379	±18444	±14188	±3029	±42422	±24635	±57658	±12822	±10746	±16763	±18790	±7338	±7498	±2337
5	2179659	2575026	1374139	1248713	974439	629922	360714	404670	187697	104181	1300622	942377	1142690	1244639	710408	717584	605183	236174	177506	56157
8	±54015	±59749	±64370	±19764	±31497	±23493	±16457	±40233	±12472	±11636	±114817	±54869	±40407	±37409	±36605	±45961	±43264	±14115	±8536	±3744
10	2443722	2871456	1475672	1340715	1008315	650247	363841	415319	201799	92059	1327387	1029779	1280430	1406242	759771	731527	602565	247172	206846	56353
15	±148588	±81460	±60388	±54194	±52885	±18634	±34335	±15267	±8550	±6505	±23633	±45675	±26169	±24272	±28284	±48756	±24876	±8232	±4218	±4435
20	2836115	3336961	1670702	1495793	1097951	714157	393438	425968	225752	93417	1496684	1136864	1427072	1615537	782962	762583	651338	278085	247016	51155
25	±142902	±188701	±40391	±26224	±55043	±14585	±15772	±12975	±18729	±4634	±65716	±36051	±31067	±26438	±11519	±34275	±3315	±17241	±15412	±2961
100	6750315	8038383	3632978	3140217	2164371	1389766	638713	695257	352723	26909	1397596	2485267	3278523	3726482	1339278	1215800	924038	428767	361171	27545
r	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,98	0,98	-0,98	0,56	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98	0,99	0,94	-0,91
R	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98	0,96	0,98	0,97	0,31	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	0,96	0,98	0,89	0,83

**Załącznik 8.4.4./11 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z olejem słonecznikowym przy wybranych długościach fal i  $\Delta\lambda$  równych 10 i 30 nm**

$\Delta\lambda$ [nm]	10										30										
Długość fali [nm]	255	288	290	293	296	300	306	330	333	666	287	289	291	293	300	305	306	320	334	666	
Dodatek oleju [%]	1: Oliwa z oliwek (EO8) z olejem słonecznikowym (SŁ)										1: Oliwa z oliwek (EO8) z olejem słonecznikowym (SŁ)										
0	194406	389489	336009	513764	893874	1200314	589237	70198	64736	1018444	2294954	2348671	2434992	2465057	2084970	1042207	831592	119626	83237	125816	
3	±47543	±17859	±12832	±24525	±17563	±40876	±13197	±6652	±7046	±23012	±84676	±66960	±52754	±41468	±25215	±19906	±30336	±766	±556	±7810	
5	194167	430461	382508	575632	967369	1266465	626160	74993	65474	993843	2464186	2501606	2574534	2583024	2151023	1063360	889770	127827	88253	125792	
8	±15952	±29443	±14726	±5999	±25728	±30485	±12438	±3090	±4002	±26582	±68353	±44276	±42037	±87647	±12347	±45297	±31545	±6700	±5826	±7734	
10	225766	426736	387023	593518	974697	1274800	639886	78375	75410	933200	2432892	2596903	2608250	2670887	2156772	1056069	869057	123302	90039	121402	
15	±25626	±17168	±15855	±25659	±33816	±48340	±38533	±4269	±660	±17732	±90855	±86537	±64064	±50663	±34128	±16582	±15448	±4423	±2005	±7622	
20	216169	465848	464309	653113	1067343	1385757	678478	89424	84169	937637	2769641	2839630	2904704	2896839	2351238	1121855	936903	146702	103514	121455	
25	±9301	±35238	±19920	±1112	±27476	±34620	±10085	±7564	±3918	±30300	±46623	±45552	±44312	±47242	±12842	±43812	±4002	±1302	±8782	±8057	
100	236751	484475	464102	699287	1068520	1357200	674026	88121	83503	916944	2698380	2780566	2893832	2921132	2302964	1109796	924107	137789	96822	120140	
R	±15004	±13642	±7427	±26435	±12810	±43698	±16605	±5613	±5080	±5983	±53024	±122197	±96270	±103853	±62134	±31442	±33888	±11038	±7429	±4892	
R <sup>2</sup>	0,13	0,98	0,99	1,00	1,00	1,00	0,99	0,60	0,60	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,98	0,82	0,88	0,99	
Dodatek oleju [%]	2: Oliwa z oliwek (EO3) z olejem słonecznikowym (SŁ)										2: Oliwa z oliwek (EO3) z olejem słonecznikowym (SŁ)										
0	211547	353530	327594	492996	861088	1184254	618211	80271	76309	1173406	2219452	2366619	2395458	2446581	2145205	1104124	913475	158476	118926	144962	
3	±28792	±101709	±52094	±9041	±37025	±76392	±58610	±10208	±8458	±73772	±305014	±265007	±199787	±206875	±177262	±118969	±95904	±20927	±12665	±11068	
5	215253	352377	351606	545567	953041	1307928	672761	95273	87262	1241639	2424192	2571745	2679844	2748056	2251478	1163378	965649	167105	108899	152862	
8	±15113	±28017	±19548	±29777	±34037	±75936	±56069	±11896	±9524	±37373	±139876	±101427	±112949	±184068	±118464	±69786	±47836	±15930	±4074	±7858	
10	220353	401617	404485	625505	1028872	1388872	718713	105156	94672	1250787	2589540	2783835	2851451	2899914	2367181	1199529	1012043	182611	118898	155879	
15	±4451	±46410	±47500	±43351	±94242	±117603	±73964	±11289	±9860	±105076	±186999	±208225	±126263	±186167	±162512	±111400	±81724	±10047	±7810	±20997	
20	248865	426326	431142	682151	1097364	1467189	730577	93434	90437	1251873	2884516	2997087	3114165	3123699	2480874	1240447	1026670	163850	117121	158021	
25	±7767	±11156	±24600	±38300	±64425	±63318	±53719	±7407	±6085	±120326	±122015	±147060	±149516	±176082	±139688	±66023	±53278	±10388	±9651	±12988	
100	261958	396468	428277	646025	1036361	1327842	692103	94164	87862	1084278	2744401	2902124	2951276	3032239	2379866	1164623	960218	154040	108272	141110	
R	±12874	±14431	±24958	±34716	±65895	±67918	±43485	±6710	±4787	±73387	±278662	±267245	±281093	±230261	±176621	±66414	±80410	±10588	±5120	±8086	
R <sup>2</sup>	0,27	0,97	0,99	0,99	0,99	0,98	0,97	0,59	0,70	0,98	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,98	0,98	0,76	0,92	0,97

**Załącznik 8.4.4./12 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z olejem słonecznikowym przy wybranych długościach fal i  $\Delta\lambda$  równych 60 i 80 nm**

$\Delta\lambda$ [nm]	60										80									
Długość fali [nm]	274	282	296	297	300	304	312	315	330	666	241	267	273	280	299	301	314	327	339	666
Dodatek oleju [%]	1: Oliwa z oliwek (EO8) z olejem słonecznikowym (SŁ)										1: Oliwa z oliwek (EO8) z olejem słonecznikowym (SŁ)									
0	1146356	1258343	826742	780599	656079	426290	240713	278198	126599	87272	626132	562791	581044	609624	496108	493737	446500	151334	91966	44474
3	±42858	±39474	±892	±12190	±22722	±14169	±3581	±4857	±5115	±1312	±35684	±7252	±34525	±31994	±7915	±16150	±10149	±5338	±4208	±3939
5	1225259	1363133	885065	822931	684039	407265	236655	289712	128405	89820	707168	582731	628052	655805	479735	503726	440937	160262	96444	43817
8	1410152	1555658	1005279	957190	741913	470578	262866	301536	144804	89787	889334	680667	722352	728901	520455	519809	438801	169571	116464	52079
10	1323782	1506302	973478	891191	732283	434910	256708	276708	130984	88648	836312	635231	679729	702295	504820	486346	409473	170185	109289	52175
15	1433186	1565039	1040948	974236	757297	451789	254262	280251	141966	94899	997342	681327	754854	778274	486818	493414	391548	166932	116353	53838
20	1546751	1778618	1134501	1080246	799831	509506	262846	284489	158303	88414	982038	724029	827978	841233	543700	521730	400239	181590	132834	50618
25	1847421	2105695	1342269	1260172	967068	581566	311921	322797	186906	87614	1023969	939443	1004763	1025170	596053	563670	432052	208606	149347	52695
100	2886722	3696978	2393357	2187167	1636887	843161	338277	319454	242954	27007	889378	1194207	1456377	1632506	747496	650410	329382	258651	224263	24912
R	0,99	0,99	1,00	0,99	0,99	0,98	0,87	0,67	0,95	-0,96	0,33	0,94	0,97	0,99	0,96	0,95	-0,86	0,96	0,98	-0,82
R <sup>2</sup>	0,97	0,99	0,99	0,99	0,99	0,96	0,76	0,44	0,91	0,92	0,11	0,88	0,95	0,97	0,93	0,89	0,73	0,92	0,95	0,67
Dodatek oleju [%]	2: Oliwa z oliwek (EO3) z olejem słonecznikowym (SŁ)										2: Oliwa z oliwek (EO3) z olejem słonecznikowym (SŁ)									
0	1090085	1258799	907315	827804	731776	474629	335117	392300	157040	112536	722966	578812	645265	667279	597379	629284	592875	181484	99565	53036
3	±211432	±226933	±98260	±61036	±66740	±50228	±33016	±37743	±24654	±12031	±143366	±74624	±72095	±110101	±24199	±42992	±32681	±10262	±8653	±1677
5	1168391	1345000	988192	918210	745064	502941	340313	382927	156747	106392	818957	618953	672327	721146	639473	651158	590465	185732	119430	54181
8	1334994	1487984	1039162	997174	813384	532135	343026	394148	163996	108413	873674	696974	759617	784168	655061	665363	584811	195815	125922	55984
10	1280738	1461127	981964	955717	748336	495386	311868	336661	156844	101953	879340	634003	712709	778886	598826	612777	537372	188338	127202	48962
15	1472992	1694242	1151476	1086649	872377	535766	328607	373583	172468	100231	965283	713559	789989	848740	637424	622797	545146	203861	141791	52693
20	1585272	1896065	1253877	1151835	921987	574050	334781	374646	185446	92940	1080992	820556	898259	935492	652573	626569	520203	214148	156307	54448
25	1586132	1907318	1236051	1156664	898085	555801	313286	341306	173740	96299	1101650	734796	850069	931674	623744	622647	496966	209666	152073	54934
100	2886722	3696978	2393357	2187167	1636887	843161	338277	319454	242954	27007	889378	1194207	1456377	1632506	747496	650410	329382	258651	224263	24912
R	0,99	1,00	0,99	1,00	0,99	0,98	0,04	-0,75	0,98	-0,99	0,14	0,97	0,99	1,00	0,88	0,19	-0,98	0,96	0,96	-0,93
R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,97	0,00	0,56	0,96	0,98	0,02	0,95	0,98	0,99	0,77	0,03	0,97	0,93	0,93	0,87

**Załącznik 8.4.4./13 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z olejem rzepakowym przy wybranych długościach fal i  $\Delta\lambda$  równych 10 i 30 nm**

$\Delta\lambda$ [nm]	10										30									
Długość fali [nm]	255	288	290	293	296	300	306	330	333	666	287	289	291	293	300	305	306	320	334	666
Dodatek oleju [%]	1: Oliwa z oliwek (EO8) z olejem rzepakowym (RZ)										1: Oliwa z oliwek (EO8) z olejem rzepakowym (RZ)									
<b>0</b>	140650	412321	380708	602854	965477	1264826	669968	131317	117997	1033609	2548651	2630801	2643676	2683062	2317292	1216509	1064632	246689	169820	118055
<b>3</b>	±8835	±11254	±18784	±43984	±32884	±36017	±20832	±6499	±6068	±86183	±90298	±56126	±96204	±92732	±101291	±42503	±56062	±13622	±11483	±2228
<b>5</b>	±23513	±15579	±24399	±31151	±75932	±41760	±45191	±4935	±13025	±30991	±183033	±129528	±95946	±120722	±48171	±50463	±43140	±7945	±12792	±7998
<b>8</b>	136182	436319	387713	580364	959525	1308722	733346	133263	114943	1002683	2583768	2605921	2657575	2690554	2320248	1273006	1083085	248544	186554	119474
<b>10</b>	±9549	±25043	±6504	±45158	±24490	±33610	±22729	±10437	±11680	±41588	±86426	±84912	±95428	±66495	±76805	±69302	±31097	±26729	±14243	±942
<b>15</b>	159199	397766	381981	595549	963600	1350395	777407	130465	117265	936444	2543713	2656256	2750769	2754161	2371476	1313279	1103991	251039	190042	106441
<b>20</b>	±13683	±32509	±22896	±12314	±43085	±71158	±36443	±10384	±5802	±35929	±53541	±130105	±78232	±79015	±34537	±54111	±49536	±14129	±6786	±6404
<b>25</b>	143143	392213	358533	588986	968947	1394449	799349	146595	120096	906883	2558783	2596721	2722349	2795572	2351483	1319648	1138292	285022	201800	112779
<b>100</b>	±25560	±2500	±10873	±17855	±27267	±29073	±6552	±25167	±2657	±26797	±30873	±38731	±22067	±39650	±18314	±9200	±37419	±16072	±8028	±2560
<b>R</b>	159510	379926	378080	613739	1038895	1495684	886005	143193	129973	883442	2697334	2826769	2913031	3043083	2559285	1484957	1233735	276843	212918	102686
<b>R<sup>2</sup></b>	±7845	±7892	±16244	±35216	±48669	±59734	±26912	±17173	±11519	±20165	±76253	±20108	±53648	±15984	±58663	±34107	±18362	±25831	±2477	±6346
<b>Dodatek oleju [%]</b>	2: Oliwa z oliwek (EO3) z olejem rzepakowym (RZ)										2: Oliwa z oliwek (EO3) z olejem rzepakowym (RZ)									
<b>0</b>	167587	361190	368983	595875	1045584	1500319	911329	138547	123198	802943	2697603	2846647	2980952	3039922	2565465	1492936	1255788	280601	216228	100375
<b>3</b>	±19076	±7225	±2434	±36833	±28738	±13042	±36471	±7327	±10247	±9902	±83480	±29443	±65393	±16320	±26187	±16352	±34206	±10515	±7956	±3368
<b>5</b>	172637	359097	354125	618699	1098537	1576117	1008114	147435	132098	759596	2754938	2950120	3206039	3271802	2803214	1596851	1365716	310419	239304	99786
<b>8</b>	±11261	±19935	±8312	±19235	±12680	±41790	±30633	±11530	±8675	±22739	±13054	±96001	±43357	±76088	±46705	±4620	±35108	±30127	±14617	±4980
<b>10</b>	127536	203573	288594	655591	1398582	2399754	1779152	243621	218544	36090	3433386	4068689	4678454	5033943	4301198	2807107	2419147	704351	533625	20942
<b>15</b>	±10854	±17571	±28703	±55325	±73632	±118690	±54478	±4016	±8147	±11018	±111362	±194274	±207697	±144536	±114998	±48557	±31060	±25673	±20116	±2497
<b>R</b>	-0,34	-0,98	-0,96	0,86	0,99	0,99	1,00	0,98	0,99	-1,00	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	-0,99
<b>R<sup>2</sup></b>	0,11	0,97	0,92	0,74	0,97	0,99	0,99	0,96	0,98	1,00	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	0,98	0,99	0,99
<b>Dodatek oleju [%]</b>	2: Oliwa z oliwek (EO3) z olejem rzepakowym (RZ)										2: Oliwa z oliwek (EO3) z olejem rzepakowym (RZ)									
<b>0</b>	168132	351817	354314	567841	938663	1266347	703113	150978	137689	1159810	2352678	2454855	2554156	2577611	2212520	1253546	1051557	276786	177424	135678
<b>3</b>	±4576	±29487	±7250	±40890	±37612	±56310	±28022	±27256	±9780	±60642	±95304	±123706	±90591	±122345	±112807	±52463	±61522	±38948	±15154	±5765
<b>5</b>	185264	345673	354388	543220	908978	1260141	692949	144329	129491	1180760	2290823	2426217	2512612	2583578	2192655	1258684	1082090	260422	191297	136067
<b>8</b>	±14017	±25259	±17623	±23641	±22009	±31842	±36655	±10609	±10985	±58859	±60262	±79329	±74519	±99085	±78352	±30629	±21506	±17420	±6107	±12587
<b>10</b>	198042	338555	359167	571287	919337	1272071	738521	135850	126386	1176836	2350124	2509962	2589912	2634355	2288199	1264180	1097984	258941	190492	140002
<b>15</b>	±14866	±32534	±12953	±9702	±29490	±13257	±31179	±4536	±8188	±42810	±101132	±128655	±90215	±136053	±114530	±19696	±56560	±18440	±8234	±5604
<b>20</b>	190919	335438	343525	557845	935943	1301743	756522	138756	128926	1078654	2395038	2530126	2647223	2682617	2281839	1299723	1134727	261833	196445	126632
<b>25</b>	±50937	±18599	±12877	±32666	±38839	±9051	±18790	±9746	±12904	±23104	±69910	±46391	±139439	±76987	±63153	±72998	±47522	±25558	±13901	±8778
<b>100</b>	187222	325232	342447	554544	940364	1339211	790043	145053	128413	1072854	2389426	2574213	2707228	2763721	2386536	1358358	1126799	269501	199021	134035
<b>R</b>	±9967	±12605	±11809	±22309	±20299	±27716	±20373	±5829	±2882	±20418	±21202	±32653	±21582	±45188	±84704	±11181	±12246	±23386	±9204	±8292
<b>R<sup>2</sup></b>	199039	331584	343234	551970	1000820	1449508	867919	165837	138789	1025513	2504639	2688162	2799185	2875800	2534431	1444004	1223622	319337	216920	126314
<b>Dodatek oleju [%]</b>	2: Oliwa z oliwek (EO3) z olejem rzepakowym (RZ)										2: Oliwa z oliwek (EO3) z olejem rzepakowym (RZ)									
<b>0</b>	±16870	±8296	±5090	±7944	±25444	±43723	±25401	±18277	±5228	±52903	±115786	±98816	±154262	±136156	±115878	±100983	±83557	±38063	±6625	±4520
<b>3</b>	205623	317080	347407	580530	1011456	1482290	902100	153443	142111	953265	2522389	2781377	2960846	2995928	2564860	1504849	1264727	303814	227726	116449
<b>5</b>	±30483	±5584	±6610	±28509	±23544	±25574	±63335	±15506	±1936	±20812	±36643	±96847	±74136	±73274	±86206	±71652	±24580	±16156	±8127	±4268
<b>8</b>	182895	293700	320080	564580	1030103	1538241	962473	145423	136370	942719	2591619	2877720	3078600	3173350	2662006	1563139	1316381	309470	237967	116678
<b>10</b>	±16772	±20613	±13528	±8172	±34633	±32818	±12437	±6558	±6313	±8798	±95655	±28651	±28814	±51222	±4905	±6769	±8200	±10942	±9816	±4276
<b>15</b>	127536	203573	288594	655591	1398582	2399754	1779152	243621	218544	36090	3433386	4068689	4678454	5033943	4301198	2807107	2419147	704351	533625	20942
<b>20</b>	±10854	±17571	±28703	±55325	±73632	±118690	±54478	±4016	±8147	±11018	±111362	±194274	±207697	±144536	±114998	±48557	±31060	±25673	±20116	±2497
<b>R</b>	-0,80	-0,99	-0,94	0,94	0,99	1,00	1,00	0,95	0,97	-1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	-0,99
<b>R<sup>2</sup></b>	0,64	0,98	0,88	0,87	0,99	1,00	1,00	0,91	0,95	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,97	0,99	0,99



**Załącznik 8.4.4./14 Intensywności fluorescencji synchronicznej uzyskane dla serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z olejem rzepakowym przy wybranych długościach fal i  $\Delta\lambda$  równych 60 i 80 nm**

$\Delta\lambda$ [nm]	60										80									
Długość fali [nm]	274	282	296	297	300	304	312	315	330	666	241	267	273	280	299	301	314	327	339	666
Dodatek oleju [%]	1: Oliwa z oliwek (EO8) z olejem rzepakowym (RZ)										1: Oliwa z oliwek (EO8) z olejem rzepakowym (RZ)									
0	1688611	1711298	1070696	1036553	855103	630247	438758	465378	237694	88291	473459	974072	1036484	930721	720420	708154	576047	251799	149240	40074
3	±85160	±75210	±43064	±47384	±37590	±24043	±30498	±15606	±3087	±3489	±69415	±39857	±70179	±78039	±29855	±31405	±19230	±6040	±1858	±3600
5	1627319	1590266	1047078	970444	840629	630386	445212	486583	240318	86480	462590	866319	932956	892522	747963	755281	631014	244451	148819	37086
8	±106173	±116423	±54327	±67188	±30335	±45134	±16921	±24206	±12398	±5020	±55362	±47761	±78078	±39800	±45481	±46929	±28696	±17744	±13316	±1942
10	1648543	1598252	1108328	1065990	896967	676329	493934	531587	262823	85637	538898	912166	1025639	948336	816087	823084	726387	278881	165637	38483
15	±59981	±125440	±50154	±43895	±31293	±46291	±21354	±26892	±16621	±5154	±47326	±15438	±65667	±66063	±37241	±31216	±37198	±12631	±19417	±1983
20	1599249	1600336	1121450	1073920	968102	701578	509636	584983	279536	86829	543269	856099	983417	885916	874824	872173	802310	297312	174753	39885
25	±97860	±76021	±46609	±37585	±17072	±34101	±11010	±21117	±14677	±5672	±45249	±31053	±114282	±21413	±50053	±32788	±35132	±15514	±6311	±3044
100	1639825	1671483	1115162	1109356	967017	721833	579672	627273	281775	77709	608517	936614	1008942	939162	885854	922309	831916	310053	183975	39152
R	0,85	0,97	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	-1,00	0,79	-0,03	0,89	0,98	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	-0,96
R <sup>2</sup>	0,72	0,95	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,62	0,00	0,79	0,96	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,93
Dodatek oleju [%]	2: Oliwa z oliwek (EO3) z olejem rzepakowym (RZ)										2: Oliwa z oliwek (EO3) z olejem rzepakowym (RZ)									
0	1598899	1617107	1037048	1033701	870571	627078	461043	478574	218153	103247	800671	930522	1011701	935135	744062	752550	654774	221305	136165	48481
3	±94854	±168310	±51081	±74154	±47808	±45761	±54317	±24289	±21805	±2138	±51216	±169983	±123142	±93084	±14347	±55621	±21562	±11113	±12943	±1258
5	1498143	1518165	1052672	1025245	898647	660897	485877	535174	248268	101256	703283	925708	988670	910233	813910	814764	731524	249641	151339	48665
8	±103510	±65067	±27568	±25202	±38115	±26515	±36484	±16095	±6021	±10654	±88362	±104449	±58553	±36855	±18389	±26733	±28877	±12595	±17278	±3195
10	1485374	1552674	1104214	1057421	920833	674389	527931	571137	254957	99449	697678	880168	941974	915267	845458	867824	790055	265798	157491	50979
15	±55465	±86636	±29735	±17802	±48224	±16036	±37492	±13032	±5541	±42314	±26033	±34892	±31294	±42159	±35621	±48886	±18590	±10457	±6173	
20	1525722	1607437	1080955	1071492	934038	715911	557216	600294	268118	97083	805501	884334	963752	929929	882881	896531	827340	275430	158316	48019
25	±148057	±147027	±68860	±43126	±61088	±29888	±17309	±12483	±22257	±7740	±102886	±86338	±130511	±96977	±36483	±21988	±6820	±2167	±3822	±3613
100	1530093	1578200	1128685	1118076	962030	722041	574601	639935	271030	95986	800940	842815	1000025	921853	948608	934236	915699	294758	175417	46207
R	0,89	0,98	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,79	-0,03	0,89	0,98	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98
R <sup>2</sup>	0,80	0,96	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,10	0,00	0,83	0,97	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,95

**Załącznik 8.4.5/1 Granice wykrywalności uzyskane na podstawie intensywności fluorescencji serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z rafinowanymi oliwami z oliwek przy wybranych długościach fal**

Długość fali [nm]	$\Delta\lambda=10$ nm					Długość fali [nm]	$\Delta\lambda=30$ nm				
	1	2	3	4	średnia		1	2	3	4	średnia
255	2211,9%	1513,6%	100,8%	150,0%	994,1%	287	62,9%	46,0%	28,1%	74,1%	52,8%
288	23,7%	26,8%	29,5%	50,9%	32,7%	289	119,1%	61,0%	32,8%	118,5%	82,9%
290	29,4%	47,0%	56,8%	85,0%	54,6%	291	287,1%	89,5%	35,3%	323,2%	183,8%
293	104,0%	52,1%	49,5%	68,7%	68,6%	293	1730,1%	107,1%	39,3%	1795,5%	918,0%
296	288,8%	69,9%	32,7%	108,8%	125,0%	300	142,0%	735,0%	88,3%	63,6%	257,2%
300	1196,6%	95,2%	41,9%	207,1%	385,2%	305	52,9%	69,2%	38,6%	24,2%	46,2%
306	105,7%	325,1%	66,2%	76,4%	143,3%	306	45,9%	43,8%	29,4%	21,6%	35,2%
330	19,3%	7,9%	17,6%	12,5%	14,3%	320	12,2%	6,4%	10,5%	9,3%	9,6%
333	21,8%	6,1%	16,2%	13,0%	14,3%	334	16,2%	5,6%	10,4%	9,9%	10,5%
666	29,6%	23,8%	15,4%	36,8%	26,4%	666	23,4%	22,2%	16,8%	37,8%	25,1%
MIN	19,3%	6,1%	15,4%	12,5%	14,3%	MIN	12,2%	5,6%	10,4%	9,3%	9,6%
Długość fali $M_N$	330	333	666	330	333/666	Długość fali $M_N$	320	334	334	320	320
Długość fali [nm]	$\Delta\lambda=60$ nm					Długość fali [nm]	$\Delta\lambda=80$ nm				
	1	2	3	4	średnia		1	2	3	4	średnia
274	20,0%	46,3%	24,2%	37,6%	32,0%	241	2097,7%	84,5%	121,7%	46,0%	587,5%
282	25,2%	53,9%	14,9%	160,6%	63,6%	267	60,0%	90,9%	36,3%	163,2%	87,6%
296	12,0%	30,5%	288,8%	20,2%	87,9%	273	168,6%	103,3%	28,7%	58,9%	89,9%
297	8,0%	31,2%	524,5%	20,7%	146,1%	280	376,7%	636,2%	17,8%	40,6%	267,8%
300	5,6%	19,3%	1196,6%	17,0%	309,6%	299	18,0%	7,7%	322,6%	14,4%	90,7%
304	5,1%	11,1%	171,6%	13,8%	50,4%	301	18,9%	7,0%	55,4%	14,2%	23,9%
312	3,3%	5,5%	15,9%	11,6%	9,1%	314	13,2%	5,2%	64,4%	12,9%	23,9%
315	3,1%	4,5%	18,7%	11,6%	9,5%	327	10,8%	6,4%	15,1%	10,0%	10,6%
330	4,4%	5,2%	10,4%	9,4%	7,3%	339	7,0%	6,6%	10,7%	9,6%	8,5%
666	7,6%	22,4%	29,6%	37,6%	24,3%	666	22,6%	25,5%	15,7%	35,6%	24,8%
MIN	3,1%	4,5%	10,4%	9,4%	7,3%	MIN	7,0%	5,2%	10,7%	9,6%	8,5%
Długość fali $M_N$	315	315	330	330	330	Długość fali $M_N$	339	314	339	339	339

**Załącznik 8.4.5/2 Granice wykrywalności uzyskane na podstawie intensywności fluorescencji serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z oliwami z wytłoków oliwek przy wybranych długościach fal**

Długość fali [nm]	$\Delta\lambda=10$ nm					Długość fali [nm]	$\Delta\lambda=30$ nm				
	1	2	3	4	średnia		1	2	3	4	średnia
255	32,2%	1304,7%	54,5%	61,6%	363,3%	287	398,1%	40,8%	158,4%	398,1%	248,9%
288	52,9%	1622,2%	155,0%	1080,5%	727,7%	289	79,8%	53,0%	65,4%	210,7%	102,2%
290	72,7%	1304,7%	178,6%	3072,2%	1157,0%	291	44,5%	107,5%	42,9%	58,9%	63,5%
293	342,8%	35,6%	1029,7%	200,8%	402,2%	293	27,1%	107,5%	32,6%	36,8%	51,0%
296	349,3%	29,8%	71,2%	860,7%	327,7%	300	10,6%	10,0%	18,9%	12,9%	13,1%
300	49,7%	317,0%	20,2%	79,0%	116,5%	305	5,0%	5,3%	9,5%	7,4%	6,8%
306	12,8%	13,5%	9,0%	15,3%	12,6%	306	4,7%	4,4%	7,6%	6,7%	5,8%
330	2,8%	3,5%	6,0%	4,1%	4,1%	320	1,9%	2,0%	4,0%	2,9%	2,7%
333	1,7%	2,5%	4,8%	3,1%	3,0%	334	1,3%	1,2%	3,3%	1,6%	1,9%
666	4,1%	12,1%	13,9%	15,5%	11,4%	666	6,3%	15,3%	11,5%	7,7%	10,2%
MIN	1,7%	2,5%	4,8%	3,1%	3,0%	MIN	1,3%	1,2%	3,3%	1,6%	1,9%
Długość fali <sub>MN</sub>	333	333	333	333	333	Długość fali <sub>MN</sub>	334	334	334	334	334
Długość fali [nm]	$\Delta\lambda=60$ nm					Długość fali [nm]	$\Delta\lambda=80$ nm				
	1	2	3	4	średnia		1	2	3	4	średnia
274	54,4%	41,2%	119,5%	61,1%	69,1%	241	118,7%	210,7%	222,6%	219,9%	193,0%
282	129,6%	286,5%	97,3%	315,6%	207,3%	267	70,0%	79,5%	210,8%	73,5%	108,5%
296	3,1%	5,9%	6,5%	7,8%	5,8%	273	87,9%	740,2%	118,7%	648,0%	398,7%
297	3,2%	5,9%	6,1%	7,5%	5,7%	280	24,5%	101,9%	73,8%	167,1%	91,8%
300	2,4%	4,7%	5,0%	6,1%	4,6%	299	1,4%	3,4%	9,3%	4,6%	4,7%
304	1,9%	3,4%	4,4%	4,3%	3,5%	301	1,2%	2,8%	8,0%	4,2%	4,0%
312	1,3%	1,8%	3,9%	3,0%	2,5%	314	0,8%	1,5%	3,0%	2,1%	1,8%
315	1,2%	1,4%	4,0%	2,6%	2,3%	327	1,3%	0,5%	1,5%	1,0%	1,1%
330	1,4%	1,3%	2,7%	1,2%	1,7%	339	1,8%	1,0%	1,0%	1,1%	1,2%
666	4,2%	17,0%	20,9%	10,5%	13,1%	666	10,3%	13,0%	36,8%	28,8%	22,2%
MIN	1,2%	1,3%	2,7%	1,2%	1,7%	MIN	0,8%	0,5%	1,0%	1,0%	1,1%
Długość fali <sub>MN</sub>	315	330	330	330	330	Długość fali <sub>MN</sub>	314	314	339	327	327

**Załącznik 8.4.5/3 Granice wykrywalności uzyskane na podstawie intensywności fluorescencji serii mieszanek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia z olejami z nasion przy wybranych długościach fal**

Limit detekcji [%]									
$\Delta\lambda=10$ nm	Olej sojowy			Olej słonecznikowy			Olej rzepakowy		
	1	2	Srednia	1	2	Srednia	1	2	Srednia
255	105,2%	160,0%	132,6%	106,9%	66,3%	86,6%	113,5%	30,2%	71,9%
288	5,3%	4,6%	4,9%	6,4%	7,5%	6,9%	7,3%	7,3%	7,3%
290	5,4%	4,4%	4,9%	4,9%	4,5%	4,7%	12,0%	12,0%	12,0%
293	4,0%	3,9%	4,0%	2,6%	3,9%	3,3%	23,7%	23,7%	23,7%
296	3,1%	3,3%	3,2%	2,6%	4,6%	3,6%	6,8%	6,8%	6,8%
300	2,2%	2,5%	2,3%	2,2%	5,8%	4,0%	4,2%	4,2%	4,2%
306	2,1%	1,7%	1,9%	3,7%	7,1%	5,4%	3,3%	3,3%	3,3%
330	13,3%	13,5%	13,4%	32,9%	34,0%	33,4%	8,3%	8,3%	8,3%
333	9,6%	13,0%	11,3%	32,8%	26,4%	29,6%	6,2%	6,2%	6,2%
666	2,1%	4,5%	3,3%	2,4%	5,9%	4,2%	2,2%	2,2%	2,2%
MIN	2,1%	1,7%	1,9%	2,2%	3,9%	3,3%	2,2%	2,2%	2,2%
Długość fali <sub>MN</sub>	666	306	306	300	293	293	666	666	666
$\Delta\lambda=30$ nm	Olej sojowy			Olej słonecznikowy			Olej rzepakowy		
	1	2	Srednia	1	2	Srednia	1	2	Srednia
287	3,4%	2,9%	3,1%	3,1%	2,5%	2,8%	5,4%	3,3%	4,4%
289	3,5%	3,0%	3,2%	2,4%	2,1%	2,3%	4,7%	2,3%	3,5%
291	3,3%	2,8%	3,1%	2,2%	2,5%	2,4%	3,4%	2,0%	2,7%
293	2,8%	2,5%	2,7%	1,8%	2,5%	2,1%	3,1%	1,5%	2,3%
300	1,7%	3,0%	2,3%	2,7%	3,0%	2,9%	3,8%	2,3%	3,0%
305	1,1%	3,7%	2,4%	3,9%	5,6%	4,8%	2,1%	2,2%	2,2%
306	1,8%	3,1%	2,4%	5,2%	6,3%	5,7%	2,5%	2,6%	2,5%
320	3,7%	4,9%	4,3%	19,2%	22,9%	21,0%	5,7%	6,9%	6,3%
334	6,0%	6,4%	6,2%	14,9%	11,9%	13,4%	3,3%	3,8%	3,6%
666	5,2%	4,8%	5,0%	4,7%	6,7%	5,7%	4,6%	4,6%	4,6%
MIN	1,1%	2,5%	2,3%	1,8%	2,1%	2,1%	2,1%	1,5%	2,2%
Długość fali <sub>MN</sub>	305	293	300	293	289	293	305	293	305
$\Delta\lambda=60$ nm	Olej sojowy			Olej słonecznikowy			Olej rzepakowy		
	1	2	Srednia	1	2	Srednia	1	2	Srednia
274	3,2%	2,7%	3,0%	6,8%	4,4%	5,6%	25,0%	20,1%	22,6%
282	2,8%	2,6%	2,7%	4,7%	3,3%	4,0%	9,5%	8,7%	9,1%
296	2,1%	1,7%	1,9%	3,9%	4,1%	4,0%	2,9%	2,5%	2,7%
297	2,0%	2,5%	2,3%	4,5%	3,9%	4,2%	3,3%	2,6%	2,9%
300	1,5%	1,8%	1,6%	4,6%	5,1%	4,9%	2,4%	2,4%	2,4%
304	1,6%	2,4%	2,0%	8,2%	7,3%	7,8%	2,2%	2,8%	2,5%
312	2,6%	6,0%	4,3%	22,7%	912,5%	467,6%	1,5%	2,1%	1,8%
315	2,7%	8,2%	5,4%	45,3%	35,5%	40,4%	0,9%	1,6%	1,3%
330	3,3%	5,9%	4,6%	13,0%	8,4%	10,7%	2,0%	3,7%	2,9%
666	11,4%	7,2%	9,3%	12,1%	5,5%	8,8%	3,9%	1,6%	2,7%
MIN	1,5%	1,7%	1,6%	3,9%	3,3%	4,0%	0,9%	1,6%	1,3%
Długość fali <sub>MN</sub>	300	296	300	296	282	296	315	315/666	315
$\Delta\lambda=80$ nm	Olej sojowy			Olej słonecznikowy			Olej rzepakowy		
	1	2	Srednia	1	2	Srednia	1	2	Srednia
241	48,3%	59,9%	54,1%	115,7%	280,1%	197,9%	31,3%	119,7%	75,5%
267	4,0%	2,7%	3,3%	14,9%	9,6%	12,3%	1336,5%	712969,3%	357152,9%
273	3,4%	2,5%	3,0%	9,7%	5,9%	7,8%	20,8%	27,2%	24,0%
280	3,2%	2,9%	3,0%	6,7%	3,6%	5,1%	7,8%	9,5%	8,7%
299	1,8%	3,8%	2,8%	11,4%	22,2%	16,8%	1,6%	1,5%	1,6%
301	2,3%	3,7%	3,0%	13,9%	214,5%	114,2%	1,8%	0,8%	1,3%
314	3,8%	8,7%	6,2%	24,3%	7,2%	15,8%	0,9%	1,1%	1,0%
327	4,3%	6,4%	5,4%	11,9%	11,2%	11,6%	2,7%	2,4%	2,5%
339	10,4%	14,1%	12,3%	9,1%	11,4%	10,2%	2,8%	3,0%	2,9%
666	26,7%	18,1%	22,4%	28,3%	15,4%	21,9%	11,1%	8,8%	10,0%
MIN	1,8%	2,5%	2,8%	6,7%	3,6%	5,1%	0,9%	0,8%	1,0%
Długość fali <sub>MN</sub>	299	273	299	280	280	280	314	314	314

**Załącznik 8.4.6/1 Statystyczne parametry modeli wielokrotnej regresji liniowej uwzględniające intensywności fluorescencji widm synchronicznych przy wybranych długościach fal próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafalszowanych rafinowanymi oliwami z oliwek**

Parametr	$\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$				$\Delta\lambda = 30 \text{ nm}$			
	OE5:OR1	OE6:OR2	OE7:OR3	OE3:OR4	OE5:OR1	OE6:OR2	OE7:OR3	OE3:OR4
R	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
R <sup>2</sup>	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Skorygowane R <sup>2</sup>	1,00	0,98	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	0,99
F	428,4	72,3	405,9	225,0	663,3	356,8	413,6	156,2
RMSE	1,9	4,6	1,9	2,6	1,5	2,1	1,9	3,1
RMSECV	4,6	8,1	9,9	4,4	4,4	4,3	9,1	8,2
	OR G(l)				OR G(l)			
R	0,99				0,98			
R <sup>2</sup>	0,97				0,95			
Skorygowane R <sup>2</sup>	0,97				0,94			
F	152,2				88,7			
RMSE	5,4				7,0			
RMSECV	7,6				8,8			
	$\Delta\lambda = 60 \text{ nm}$				$\Delta\lambda = 80 \text{ nm}$			
	OE5:OR1	OE6:OR2	OE7:OR3	OE3:OR4	OE5:OR1	OE6:OR2	OE7:OR3	OE3:OR4
R	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
R <sup>2</sup>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Skorygowane R <sup>2</sup>	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	1,00	1,00	0,99
F	1587,8	428,4	3342,3	225,0	201,00	2894,4	3522,0	323,8
RMSE	1,0	1,9	0,7	2,6	2,8	0,7	0,7	2,2
RMSECV	3,3	4,6	8,2	4,4	6,3	5,6	2,6	3,8
	OR G(l)				OR G(l)			
R	0,99				0,99			
R <sup>2</sup>	0,98				0,98			
Skorygowane R <sup>2</sup>	0,98				0,98			
F	237,9				238,5			
RMSE	4,3				4,3			
RMSECV	5,7				5,5			

**Załącznik 8.4.6/2 Statystyczne parametry modeli wielokrotnej regresji liniowej uwzględniające intensywności fluorescencji widm synchronicznych przy wybranych długościach fal próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafalszowanych oliwami z wytłoków oliwek**

Parametr	$\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$				$\Delta\lambda = 30 \text{ nm}$			
	1 OE1:OW1	2 OE2:OW2	3 OE3:OW3	4 OE4:OW4	1 OE1:OW1	2 OE2:OW2	3 OE3:OW3	4 OE4:OW4
R	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
R <sup>2</sup>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Skorygowane R <sup>2</sup>	1,00	1,00	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00
F	520,4	540,4	357,6	453,0	972,3	873,0	1157,5	827,4
RMSE	2,1	2,1	2,5	2,2	1,5	1,6	1,4	1,7
RMSECV	3,5	3,2	5,1	4,6	2,4	3,2	4,2	2,7
	OW G(I)				OW G(I)			
R	1,00				1,00			
R <sup>2</sup>	0,99				0,99			
Skorygowane R <sup>2</sup>	0,99				0,99			
F	1138,9				1406,8			
RMSE	2,8				2,5			
RMSECV	3,1				2,9			
	$\Delta\lambda = 60 \text{ nm}$				$\Delta\lambda = 80 \text{ nm}$			
Parametr	1 OE1:OW1	2 OE2:OW2	3 OE3:OW3	4 OE4:OW4	1 OE1:OW1	2 OE2:OW2	3 OE3:OW3	4 OE4:OW4
R	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
R <sup>2</sup>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Skorygowane R <sup>2</sup>	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00
F	663,3	356,8	413,6	156,2	2071,8	2752,0	1424,2	2325,2
Błąd standardowy estymacji	1,5	2,1	1,9	3,1	1,0	0,9	1,3	1,0
Błąd standardowy walidacji	4,4	4,3	9,1	8,2	1,6	2,5	1,9	2,5
	OW G(I)				OW G(I)			
R	0,98				1,00			
R <sup>2</sup>	0,95				0,99			
Skorygowane R <sup>2</sup>	0,94				0,99			
F	88,7				1715,1			
RMSE	7,0				2,3			
RMSECV	8,8				2,7			

**Załącznik 8.4.6/3 Statystyczne parametry modeli wielokrotnej regresji liniowej uwzględniające intensywności fluorescencji widm synchronicznych uzyskanych przy  $\Delta\lambda=10$  nm i wybranych długościach fal próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafalszowanych olejami z nasion**

$\Delta\lambda = 10$	1: OE8:SO	2: OE3:SO	1: OE8:SŁ	2: OE3:SŁ	1: OE8:RZ	2: OE3:RZ
R	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
R <sup>2</sup>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Skorygowane R <sup>2</sup>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
F	1093,4	1190,7	1709,5	892,4	1709,5	680,3
RMSE	1,4	1,4	1,2	1,6	1,2	1,8
RMSECV	2,5	1,6	2,0	3,4	7,4	2,2
	SO G(I)		SŁ G(I)		RZ G(I)	
R	1,00		1,00		1,00	
R <sup>2</sup>	1,00		1,00		1,00	
Skorygowane R <sup>2</sup>	1,00		0,99		1,00	
F	1 998,6		925,5		1 062,4	
RMSE	1,5		2,2		2,1	
RMSECV	1,7		2,8		2,3	
	SO:SŁ:RZ G(II)					
R			1,00			
R <sup>2</sup>			0,99			
Skorygowane R <sup>2</sup>			0,99			
F			1823,3			
RMSE			2,7			
RMSECV			2,8			

**Załącznik 8.4.6/4 Statystyczne parametry modeli wielokrotnej regresji liniowej uwzględniające intensywności fluorescencji widm synchronicznych uzyskanych przy  $\Delta\lambda=30$  nm i wybranych długościach fal próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafalszowanych olejami z nasion**

$\Delta\lambda = 30$	1: OE8:SO	2: OE3:SO	1: OE8:SŁ	2: OE3:SŁ	1: OE8:RZ	2: OE3:RZ
R	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
R <sup>2</sup>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Skorygowane R <sup>2</sup>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99
F	1011,3	1404,8	790,9	1591,3	642,9	458,8
RMSE	1,5	1,3	1,7	1,2	1,9	2,2
RMSECV	2,0	1,9	2,4	2,2	2,7	3,6
	SO G(I)		SŁ G(I)		RZ G(I)	
R	1,00		1,00		1,00	
R <sup>2</sup>	1,00		1,00		1,00	
Skorygowane R <sup>2</sup>	1,00		0,99		0,99	
F	1 658,7		1 021,5		917,7	
RMSE	1,7		2,1		2,2	
RMSECV	2,1		2,7		2,6	
	SO:SŁ:RZ G(II)					
R			0,99			
R <sup>2</sup>			0,99			
Skorygowane R <sup>2</sup>			0,99			
F			1231,0			
RMSE			3,3			
RMSECV			3,7			

**Załącznik 8.4.6/5 Statystyczne parametry modeli wielokrotnej regresji liniowej uwzględniające intensywności fluorescencji widm synchronicznych uzyskanych przy  $\Delta\lambda=60$  nm i wybranych długościach fal próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafalszowanych olejami z nasion**

$\Delta\lambda = 60\text{nm}$	1: OE8:SO	2: OE3:SO	1: OE8:SŁ	2: OE3:SŁ	1: OE8:RZ	2: OE3:RZ
R	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
R <sup>2</sup>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Skorygowane R <sup>2</sup>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
F	1035,9	1318,2	1353,1	519,4	1212,8	768,9
RMSE	1,5	1,3	1,3	2,1	1,4	1,7
RMSECV	2,0	2,2	1,9	6,4	2,2	2,3
	SO G(I)		SŁ G(I)		RZ G(I)	
R	1,00		1,00		1,00	
R <sup>2</sup>	1,00		0,99		1,00	
Skorygowane R <sup>2</sup>	1,00		0,99		1,00	
F	2 312,2		748,0		1 994,6	
RMSE	1,4		2,5		1,5	
RMSECV	1,7		3,0		1,7	
	SO:SŁ:RZ G(II)					
R	1,00					
R <sup>2</sup>	0,99					
Skorygowane R <sup>2</sup>	0,99					
F	1799,3					
RMSE	2,7					
RMSECV	2,9					

**Załącznik 8.4.6/6 Statystyczne parametry modeli wielokrotnej regresji liniowej uwzględniające intensywności fluorescencji widm synchronicznych uzyskanych przy  $\Delta\lambda=80$  nm i wybranych długościach fal próbek oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zafalszowanych olejami z nasion**

$\Delta\lambda = 80\text{nm}$	1: OE8:SO	2: OE3:SO	1: OE8:SŁ	2: OE3:SŁ	1: OE8:RZ	2: OE3:RZ
R	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
R <sup>2</sup>	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00
Skorygowane R <sup>2</sup>	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00
F	1970,0	2082,0	529,5	281,3	3444,3	900,7
RMSE	1,1	1,0	2,1	2,8	0,8	1,6
RMSECV	2,0	1,3	4,7	3,8	1,3	2,4
	SO G(I)		SŁ G(I)		RZ G(I)	
R	1,00		1,00		1,00	
R <sup>2</sup>	1,00		0,99		1,00	
Skorygowane R <sup>2</sup>	1,00		0,99		1,00	
F	5 294,3		670,2		3 142,5	
RMSE	0,9		2,6		1,2	
RMSECV	1,0		3,0		1,4	
	SO:SŁ:RZ G(II)					
R	0,97					
R <sup>2</sup>	0,94					
Skorygowane R <sup>2</sup>	0,94					
F	242,8					
RMSE	7,3					
RMSECV	7,7					