

Anna Dankowska^{*}, Maria Małecka

Katedra Towaroznawstwa Żywności, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

INSTRUMENTALNE METODY WYKRYWANIA ZAFALSZOWAŃ OLIWY Z OLIVEK

Streszczenie: Oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia charakteryzuje się najwyższą ceną spośród kategorii oliw z oliwek, jest również droższa od większości olejów z nasion i orzechów. Fałszowanie oliwy przyczynia się do strat oraz spadku zaufania do uczciwych producentów. Najczęściej do fałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia wykorzystuje się oliwę rafinowaną, oliwę z wyłoków oliwek oraz tańsze oleje z nasion i orzechów. W celu klasyfikacji i sprawdzania autentyczności oliwy z oliwek stosuje się analizę sensoryczną oraz liczne metody instrumentalne. Do najczęściej stosowanych technik zalicza się: chromatografię gazową i cieczową, spektrofotometrię UV-VIS oraz spektroskopię w podczerwieni. W pracy przedstawiono przegląd wybranych metod instrumentalnych wykorzystywanych do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek.

Słowa kluczowe: żywność, olej jadalny, oliwa z oliwek, zafałszowanie, metody instrumentalne.

1. Wstęp

Pojęcie „jakość żywności” obejmuje wiele aspektów produktu: cechy sensoryczne, właściwości fizykochemiczne, trwałość, wartość odżywczą, bezpieczeństwo oraz jego autentyczność. Przez pojęcie produktu autentycznego rozumie się półprodukt lub produkt gotowy do spożycia, który spełnia wszystkie deklaracje podane przez producenta z uwzględnieniem składników zarówno naturalnie występujących w produkcji, 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 i zapewnienie bezpieczeństwa oraz z przyczyn religijnych (np. żywność ko-szerna) [1; 2]. Należy pamiętać, że niektóre zafałszowania mogą stanowić bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia człowieka. Przykładem może być destylat z drewna, glikol dwuetylenowy, znaleziony we włoskim winie wyprodukowanym w Austrii czy zanieczyszczona oliwa na rynku w Hiszpanii [3].

^{*} Adres do korespondencji: anna.dankowska@ue.poznan.pl.

Według aktualnego ustawodawstwa środek spożywczy zafałszowany to taki, którego skład lub inne właściwości zostały zmienione, a konsument nie został o tym poinformowany we właściwy sposób, jak również 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 skład lub obniżające 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 [4]. U podstaw tej praktyki leżą pobudki ekonomiczne takie, jak: zwiększenie objętości/masy produktu, zawyżenie klasy jakości produktu, oszczędzanie na droższych składnikach lub rezygnacja z nich. Podstawowym celem prac nad wykrywaniem zafałszowania produktów spożywczych jest znalezienie wskaźnika lub kilku wskaźników pozwalających na sprawdzenie ich autentyczności [2].

Do najczęściej fałszowanych produktów spożywczych należą: wina i inne alkohole, miody, oliwa, soki owocowe i warzywne oraz ich przetwory, używki i przyprawy [5]. 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 [6]. Fałszywe etykiety nawiązują pod względem graficznym i kolorystycznym do etykiet właściwych dla produktu oryginalnego. Przykładem takiego nieuczciwego działania jest na przykład umieszczanie informacji o tym, że w opakowaniu znajduje się oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, podczas gdy w rzeczywistości produkt jest oliwą z wytlóków.

Celem artykułu jest omówienie wybranych metod wykorzystywanych do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek.

2. Klasyfikacja oliwy z oliwek

Zgodnie z Rozporządzeniem Komisji (EWG) Nr 2568/91 oliwy z oliwek dzieli się na następujące kategorie:

1. Oliwa z oliwek z pierwszego tłoczenia:
 - oliwa z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia – oliwa z oliwek z pierwszego tłoczenia o maksymalnej wolnej kwasowości, w przeliczeniu na kwas oleinowy, wynoszącej 0,8 g na 100 g,

- oliwa z oliwek z pierwszego tłoczenia – oliwa z oliwek z pierwszego tłoczenia o maksymalnej wolnej kwasowości, w przeliczeniu na kwas oleinowy, wynoszącej 2 g na 100 g,
- oliwa z oliwek *lampante* – oliwa z oliwek z pierwszego tłoczenia o maksymalnej wolnej kwasowości, w przeliczeniu na kwas oleinowy, wynoszącej powyżej 2 g na 100 g.

2. Rafinowana oliwa z oliwek – oliwa z oliwek otrzymana przez rafinowanie oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia o wolnej kwasowości, w przeliczeniu na kwas oleinowy, niewynoszącej więcej niż 0,3 g na 100 g.

3. Oliwa z oliwek – otrzymana przez zmieszanie rafinowanej oliwy z oliwek oraz oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia innej niż oliwy *lampante*, o zawartości wolnych kwasów, w przeliczeniu na kwas oleinowy, nie większej niż 1 g na 100 g.

4. Surowa oliwa z wycłoczyn oliwek – otrzymana na drodze ekstrakcji 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.

5. Rafinowana oliwa z wycłoczyn oliwek – otrzymana przez rafinowanie surowej oliwy z wycłoczyn z oliwek o zawartości wolnych kwasów tłuszczowych, w przeliczeniu na kwas oleinowy, nie większej niż 0,3 g na 100 g.

6. Oliwa z wycłoczyn oliwek – oliwa otrzymana przez wymieszanie rafinowanej oliwy z wycłoczyn z oliwek i oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia innej niż oliwa *lampante* o zawartości wolnej kwasowości, w przeliczeniu na kwas oleinowy, nie większej niż 1 g na 100 g.

Pozostałe właściwości poszczególnych kategorii oliw muszą być zgodne z ustanowionymi dla danej klasy.

Na rynku detalicznym konsument może spotkać tylko z cztery kategorie oliwy:

- oliwę z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia,
- oliwę z oliwek z pierwszego tłoczenia,
- oliwę z oliwek,
- oliwę z wycłoczyn oliwek.

3. Zafalszowania oliwy z oliwek

Specyfika zafalszowań jest zależna od produktu. Falszowanie oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia może nastąpić poprzez dodanie innego oleju roślinnego, oliwy niższej kategorii, jak również poprzez dodanie substancji zmieniających jej skład, np. chlorofilu. Olejami roślinnymi najczęściej wykorzystywanymi do fałszowania oliwy z oliwek są olej słonecznikowy, sojowy, kukurydziany, rzepakowy oraz oleje z orzechów laskowych i ziemnych [6].

W latach 1997-1998 oliwa z oliwek była najczęściej fałszowanym produktem w UE, m.in. poprzez dodanie oleju z orzeszków ziemnych. Badania przeprowadzo-

ne w Polsce po akcesji do UE wykazały zafałszowanie licznych partii oliwy ekstra z pierwszego tłoczenia, oliwą rafinowaną, olejem słonecznikowym i sojowym. W niektórych butelkach wykryto sam olej z nasion. Najczęściej oliwę fałszowano olejem słonecznikowym [7].

Matuszewska i Obiedziński stwierdzili, iż w próbkach oliw deklarowanych jako oliwa ekstra z pierwszego tłoczenia ilość 3,5-stigmastadienu w większości przyjmowała wartości sugerujące zafałszowanie. Według autorów zdarzały się przypadki „uzdatniania” przeterminowanych oliw poprzez ich rafinację i ponowne dodawanie do oliw spożywczych [8].

Z raportów Inspekcji Jakości Handlowej Artykułów Rolno-Spożywczych wynika, że w przypadku około 4% zbadanych próbek oliw z oliwek stwierdzono nieprawidłowości w zakresie parametrów fizykochemicznych (zawyżona kwasowość, zawartość stigmastadienów, zbyt wysoka ekstynkcja właściwa K_{232} i K_{270}) w stosunku do wymagań zawartych w Rozporządzeniu Komisji (EWG) Nr 2568/91. Znacznie więcej zastrzeżeń dotyczyło znakowania oliwy (11% kontrolowanych partii w 2007 r., a 14% w 2008 r.), 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 [9; 10; 11].

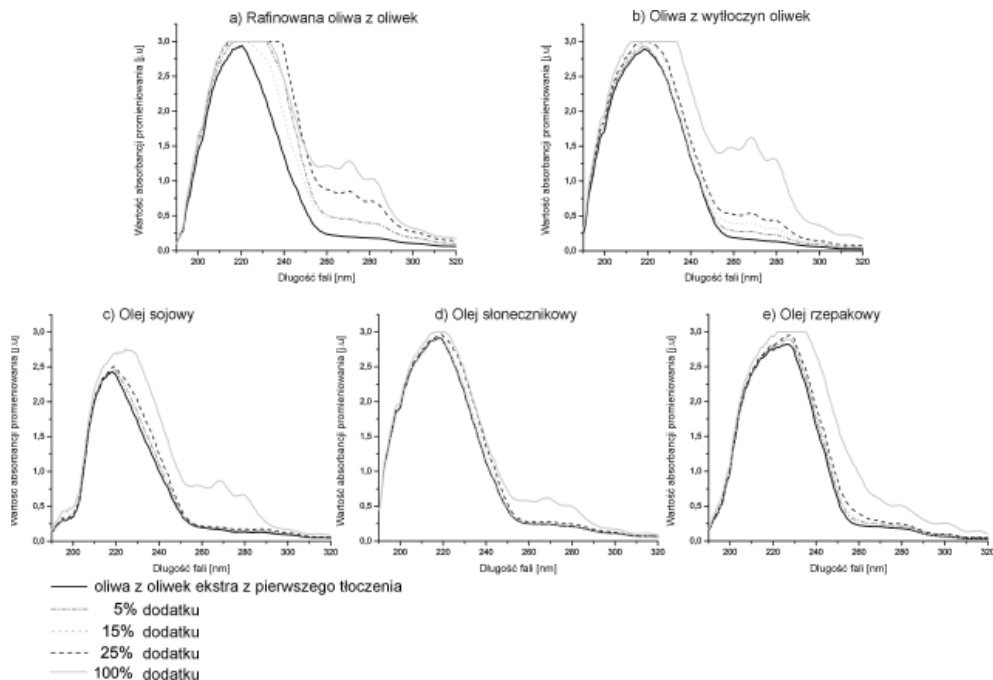
4. Metody stosowane do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek

Przez lata opracowano szereg metod, które są wykorzystywane do oceny jakości i wykrywania zafałszowań oliwy. Część z nich stała 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 wprowadzanie do obrotu oliw zafałszowanych bądź to oliwą niższej kategorii, bądź też obcym tłuszczem.

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, spektrofluymetrię, 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-VIS: ekstynkcję właściwą przy długościach fal 232 i 270 nm (K_{232} , K_{270}) oraz zmienność ekstynkcji właściwej w obszarze 270 nm (ΔK). Przykładowe widma absorpcji promieniowania UV przez próbki oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłocze-

nia zafalszowanych oliwami niższych kategorii i wybranymi olejami roślinnymi przedstawione są na rysunku 1.



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

Źródło: badania własne.

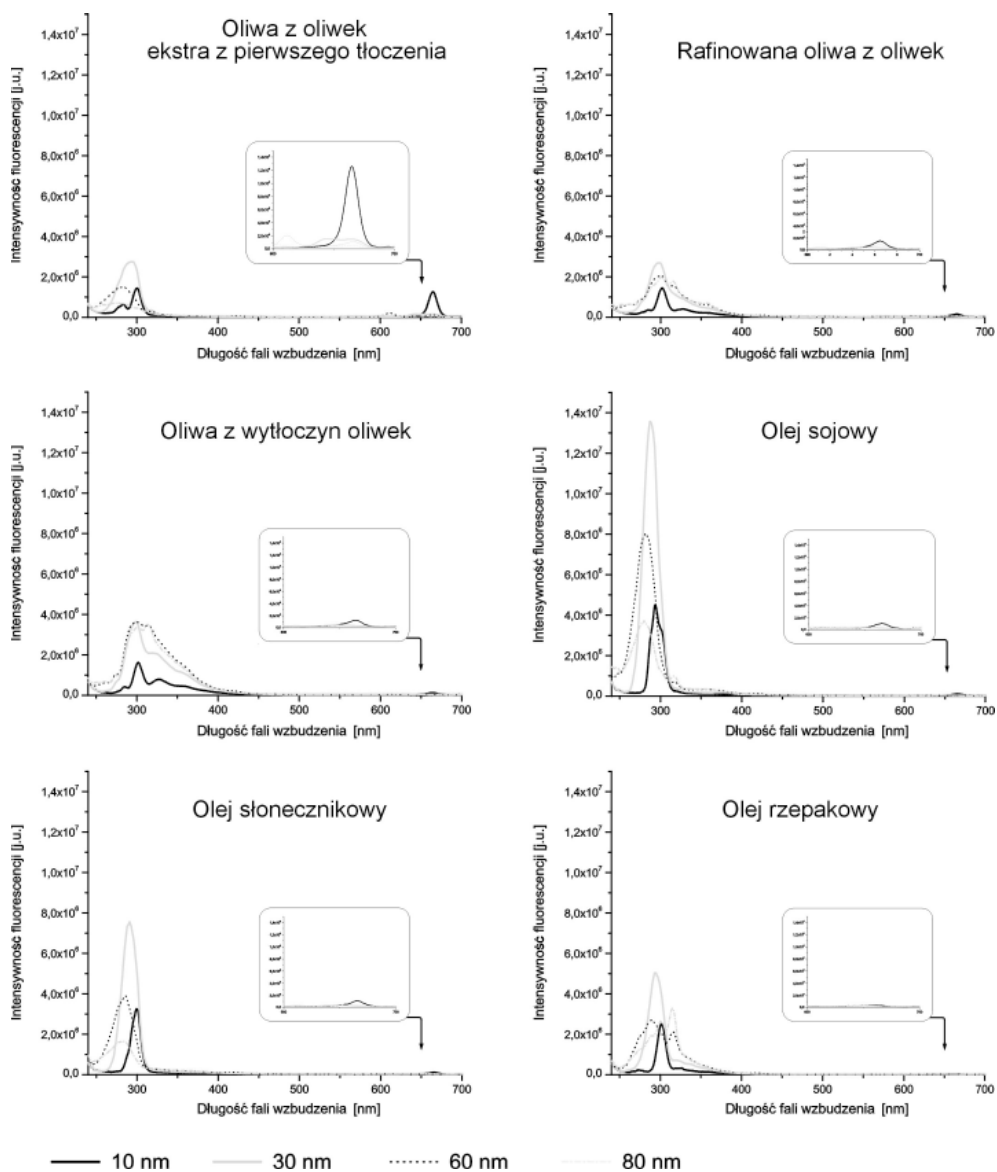
W przypadku oliw rafinowanych obserwuje się zwiększoną absorpcję promieniowania UV przy długości fal 232 i 270 nm, spowodowaną wyższą zawartością, odpowiednio: sprzężonych dienów i trienów w porównaniu z oliwą z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia. Wzrost zawartości tych skoniugowanych związków ma miejsce m.in. na etapie bielenia w procesie rafinacji [6]. Galanos i in. badali absorpcję promieniowania UV w zakresie 310-320 nm, w którym obserwuje się maksima absorpcji sprzężonych tertraenów [12]. Już w 1987 roku Kapoulas i Andrikopoulos [13] wykazali, iż badanie widm absorpcji w rejonie 315 nm pozwala różnicować oliwę z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia, rafinowaną oliwą z oliwek, oliwą wyłokową 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 [14] 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 [15]. 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 [16; 17], aktywności przeciwutleniającej, zdolności do wyłapywania wolnych rodników, badania stabilności oksydacyjnej oliwy z oliwek oraz zafałszowania oliwy olejami z nasion [17]. W analizie modelowych mieszanin oliwy z olejem słonecznikowym i kukurydzianym z zastosowaniem chemiluminescencji Papadopoulos i in. [18] 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 [19].

Fotoluminescencja polega na wzbudzeniu substancji promieniowaniem elektromagnetycznym i dzieli się na fluorescencję i fosforescencję [15]. 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 wykorzystuje się pomiary widm emisyjnych, m.in. do oznaczania w olejach roślinnych zawartości tokoferoli [20; 21], związków chlorofilowych [22], wodoronadtlenków [21] oraz związków fenolowych [21; 23].

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 pozwala na odróżnienie 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) [24]. Należy podkreślić, iż wykrywanie zafałszowania oliwy z oliwek olejem z orzechów laskowych jest zadaniem trudnym do przeprowadzenia na podstawie profilu kwasów tłuszczowych.

Zwiększenie selektywności metod fluorescencyjnych można uzyskać przez wykonywanie synchronicznego pomiaru widm fluorescencji [25; 26; 27]. 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. Zwężenie pasm sprawia, iż ta technika pomiarów fluorescencyjnych pozwala na uproszczenie widm,



Rys. 2. Widma synchroniczne fluorescencji ekstra oliwy z oliwek z pierwszego tłoczenia, rafinowanej oliwy z oliwek, oliwy z wyłoków oliwek, oleju sojowego słonecznikowego przy $\Delta\lambda$ równych: 10, 30, 60 i 80 nm

Źródło: badania własne.

ogranicza nakładanie się pasm i umożliwia większą selektywność w porównaniu z widmami klasycznymi [28]. Ponadto pomiary widm synchronicznych mogą być

wykonane przy zastosowaniu klasycznych fluorymetrów, bez lub po małych zmianach wprowadzonych w przyrządzie [25]. Widma synchroniczne są szczególnie przydatne do analizy układów zawierających kilka fluoryzujących składników [26]. Analiza synchronicznych widm fluorescencyjnych może służyć do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia zarówno oliwami niższych kategorii, jak i olejami z nasion. Metoda ta umożliwi wykrycie niższych poziomów zafałszowań w oliwie niż analiza składu kwasów tłuszczowych bądź analiza pomiarów UV. Poziom dodatku oleju roślinnego w oliwie możliwy do wykrycia na podstawie widm synchronicznych fluorescencji tą techniką zależy w dużej mierze od parametrów pomiaru, m.in. zastosowanej różnicy między długością fali wzbudzenia i emisji ($\Delta\lambda$). Na rysunku 2 przedstawione są widma synchroniczne fluorescencji różnych kategorii oliw z oliwek oraz wybranych olejów roślinnych, uzyskane przy $\Delta\lambda$ równych: 10, 30, 60 i 80 nm. Pomiary widm synchronicznych uzyskane przy $\Delta\lambda = 10$ nm mogą być przydatne w badaniach „przesiewowych”, gdy celem analizy jest wstępne sprawdzenie autentyczności oliwy z oliwek, natomiast widma 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.

Widma synchroniczne fluorescencji pozwalają na wykrycie zafałszowań oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia oliwą z wycieków, a także olejem kukurydzianym, słonecznikowym, sojowym, rzepakowym oraz z orzechów włoskich w ilości od 2,6 do 13,8% dodatku oleju fałszującego w zależności od jego rodzaju i parametrów pomiaru [29; 30]. Obliczone na podstawie pomiarów fluorymetrycznych granice wykrywalności zafałszowania oliwy ekstra z pierwszego tłoczenia oliwą rafinowaną wynosiły 8,4% [31], a oliwą z wycieków oliwek, olejem sojowym, słonecznikowym i rzepakowym odpowiednio: 6,4; 1,1; 1,6; 2,1 i 1,0%.

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. W ten sposób wykrywano zafałszowanie oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia oliwą z wycieków na poziomie 5% oraz oliwą z oliwek [32; 33; 34]. Pomiar całkowitej fluorescencji pozwala również na różnicowanie próbek oliw pod względem rejonu uprawy [35].

Inną metodą spektroskopową stosowaną do badań jakościowych i ilościowych w oznaczaniu zafałszowania oliwy jest spektrofotometria w podczerwieni [36]. Spektroskopia IR z transformacją Fouriera może być wykorzystana do wykrywania zafałszowania oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia olejami z nasion i orzechów (m.in. słonecznikowym, sojowym, sezamowym, kukurydzianym, z orzechów włoskich i z orzechów laskowych) [37; 38; 39; 40], jak również oliwą rafinowaną [41]. Vlachos i in. wykazali, iż metoda spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera pozwala na wykrycie 9-procentowego dodatku oleju sezamowego oraz kukurydzianego do oliwy ekstra z pierwszego tłoczenia. Poziom wykrywalno-

ści oleju słonecznikowego i sojowego w oliwie był niższy i wynosił 6%. Ustalono, iż o zafałszowaniu oliwy z oliwek można wnioskować na podstawie przesunięcia pasma przy częstotliwości 3009 cm^{-1} , przypisywanemu drganiom rozciągającym wiązanie C-H alkenów [39]. Analiza głównych składowych pozwoliła na prawidłowe sklasyfikowanie prawie wszystkich zafałszowanych próbek w całym zakresie dodatku fałszującego (0-100%) [38]. Stwierdzono, że w przypadku zafałszowań oliwy z oliwek olejem słonecznikowym różnice są widoczne w pasmach $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ i $1800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ [37]. Na podstawie widm kwasów tłuszczowych stwierdzono, że wykrywanie oliw rafinowanych możliwe jest przy niższym dodatku niż oleju z orzechów włoskich [41]. Spektroskopia w bliskiej podczerwieni umożliwiła ponadto stwierdzenie pochodzenia geograficznego oliwy z oliwek [42] oraz kontrolę procesu utleniania oliwy pod wpływem działania podwyższonej temperatury oraz promieniowania UV [39; 43].

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego znajduje zastosowanie do wykrywania zafałszowań oliwy z oliwek. Metoda ta umożliwia określenie rozmieszczenia kwasów tłuszczowych w cząsteczkach triacylogliceroli, analizę zawartości steroli, skwalenu oraz pozwala na wykrycie chlorofilu nie pochodzącego z oliwy [44]. Metodę tę z powodzeniem zastosowano również do rozróżnienia oliw pochodzących z różnych regionów geograficznych [45].

4.2. Metody chromatograficzne

Chromatografia jest metodą rozdzielania mieszanin, w której składniki ulegają podziałowi między dwie fazy: jedna jest fazą nieruchomą (stacjonarną), a druga – fazą ruchomą (mobilną). Fazą stacjonarną może być ciało stałe, ciecz na nośniku lub żel, a fazą ruchomą gaz, ciecz lub fluid [15]. Wśród metod chromatograficznych wyróżniamy: chromatografię gazową, wysokosprawną chromatografię cieczową, chromatografię płynem nadkrytycznym, chiralną chromatografię cieczową [15; 46; 47].

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 odróżniania olejów roślinnych od tłuszczów zwierzęcych [48].

Badania, które przeprowadzili Rezanka i Rezanková [49], 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 [50] lub wysokosprawną chromatografię cieczową. Rozwój kolumn chromatograficznych, doskonalenie systemu dozowania próbki analitycznej oraz stosowanie różnych detektorów wpłynęło na znaczne skrócenie czasu analizy i skuteczność rozdziału składników.

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 [51; 52], a także na wykrycie zafałszowań jednego oleju jadalnego innym [53; 54; 55]. 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 oraz oleju z orzechów leśnych. Nie było możliwe wykrycie dodatku 5% oleju z orzechów laskowych i oleju gorczycznego [54].

W przypadku analizy składu kwasów tłuszczowych eksperymentalnych próbek zafałszowanych oliw, olej sojowy najłatwiej wykryć na podstawie zawartości kwasu oleinowego (granica wykrywalności równa 1,8%), natomiast oleje słonecznikowy i rzepakowy – wykorzystując zawartości kwasu linolowego w próbkach (granice wykrywalności odpowiednio 4,5 i 2,4%). Analiza grup kwasów tłuszczowych oraz relacji między nimi pozwala na wykrycie niższych ilości oleju sojowego i słonecznikowego w oliwie ekstra z pierwszego tłoczenia niż analiza zawartości poszczególnych kwasów tłuszczowych. Najniższe uzyskane poziomy wykrywalności olejów sojowego, słonecznikowego i rzepakowego w oliwie wynosiły odpowiednio: 1,4; 1,2 i 2,8% [56]. 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 oraz sumy kwasów nienasyconych do sumy kwasów wielonienasyconych [57].

Zastosowanie wysokosprawnej chromatografii cieczowej pozwala na ocenę składu i rozmieszczenia kwasów tłuszczowych w cząsteczce acylogliceroli. Parametr ECN to liczba atomów węgla w kwasach tłuszczowych w cząsteczce triacyloglicerolu pomniejszona o podwojoną liczbę wiązań podwójnych, natomiast ΔECN_{42} to różnica pomiędzy ECN_{42} obliczonymi teoretycznie a oznaczonymi metodą HPLC. Parametr ΔECN_{42} pozwolił na wykrycie nawet 1% dodatku olejów: słonecznikowego, sojowego, kukurydzianego, oleju z orzechów włoskich oraz oleju krokosowego [54]. Oliwa z oliwek ma cztery charakterystyczne piki dla ECN, przyjmujące odpowiednio wartości 44, 46, 48, 50. Triacyloglicerole o wartości ECN równej 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 [2].

Statystyczna analiza z wykorzystaniem analizy głównych składowych (PCA) i analizy dyskryminacyjnej (DA) składu triacylogliceroli oraz kwasów tłuszczowych w pozycji 2 umożliwiła klasyfikację geograficzną gatunków oliw z oliwek [58]. 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

zawierających 54 atomy węgla w kwasach tłuszczowych do liczby cząsteczek zawierających łącznie pięćdziesiąt atomów węgla w łańcuchach węglowych kwasów tłuszczowych [59].

Analiza triacylogliceroli metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej pozwala na ocenę autentyczności oliw z oliwek oraz na wykrycie przeprowadzonego procesu reestryfikacji [60]. **Analizę kwasów tłuszczowych oraz analizę triacylogliceroli można zastosować również do** wykrywania zafałszowań tłuszczów roślinnych tłuszczami zwierzęcymi, takimi jak łój [48]. Ponadto analiza właściwości sensorycznych, składu kwasów tłuszczowych oraz triacylogliceroli umożliwia zróżnicowanie oliw z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia pochodzących z różnych regionów Francji [61]. Podwyższona zawartość m.in. izomerów trans kwasów tłuszczowych może wskazywać na zafałszowanie olejów tłoczonych na zimno olejami rafinowanymi [62]. Chromatograficzna analiza składników występujących w nieznacznych ilościach może być również wyznacznikiem jakości i autentyczności oleju roślinnego [63]. Oprócz analizy kwasów tłuszczowych oraz triacylogliceroli metodami chromatograficznymi, analizuje się również takie związki, jak: sterole, produkty dehydratacji steroli [64; 65], alkany [66], związki fenolowe i tokoferole [67], barwniki oraz ich pochodne [22; 68; 69].

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 odróżnienie oliwy z oliwek od innych olejów z nasion i pozwala również odróżnić oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia od rafinowanych oliw z oliwek [70].

Zastosowanie profilu *n*-alkanów umożliwia wykrycie zafałszowania oliwy z oliwek olejami takimi, jak: olej rzepakowy i słonecznikowy, oraz rozróżnienie geograficznego pochodzenia oliw z oliwek [66; 71].

Związki fenolowe są eliminowane z olejów w procesie rafinacji, co pozwala na rozróżnienie oliwy z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia oraz rafinowanej oliwy z oliwek [72]. Ilościowo-jakościową analizę tych związków przeprowadza się za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej [67].

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 [73]. W oliwie z oliwek ekstra z pierwszego tłoczenia są bardzo małe ilości tego związku (poniżej 0,01 mg/kg) [74]. 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 [8]. Podwyższoną zawartość 3,5-stigmastadienu stwierdza się w oleju z pestek winogron, oleju słonecznikowym tłoczonym na zimno oraz w oliwach z wytlóków [75].

Chemometryczna analiza danych dotyczących zawartości związków chlorofilowych, feofityn i karotenoidów uzyskanych metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej pozwala na różnicowanie różnych gatunków oliwy z oliwek [68]. 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 z oliwek [22].

W celu zmniejszenia prognozy wykrywalności zafałszowania można analizować kilka związków jednocześnie. Analiza wielu związków oznaczanych metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej umożliwia odróżnienie próbek oleju palmowego, oleju z ziaren palmowych oraz oleju rzepakowego od próbek zafałszowanych smalcem, nawet na poziomie 2% [48].

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 [76].

Zabaras i Gordon [77] wykrywali zafałszowanie oliwy z oliwek olejem z orzechów laskowych na podstawie zawartości tyrozolu, hydroksytyrozolu i kwasu galusowego. 5-metylo-2-hepten-4-on (ang. *filbertone*), związek, który występuje w oleju z orzechów laskowych, natomiast jest nieobecny w oliwie, wykorzystali Flores i in. [78] oraz Mildner-Szkudlarz i Jeleń [79], stosując metodę chromatografii gazowej po oczyszczeniu i zatężeniu 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 [80].

Zastosowanie metody spektrometrii mas pozwoliło na prawidłową klasyfikację próbek oliwy z oliwek zafałszowanej olejem słonecznikowym oraz oliwą z wyciżczyn oliwek w stężeniu 5, 10, 20, 40 oraz 60% [81]. 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% [82]. Zafałszowanie oliwy z oliwek oliwą z wyciżczyn oliwek może być wykryte przez porównanie relacji izotopów węgla $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ uzyskanych na poziomie 5% dodatku [83]. Przy zastosowaniu analizy składu kwasów tłuszczowych z detektorem masowym można wykryć już 1% dodatku oleju słonecznikowego do oliwy z oliwek [84].

Kolejną metodą wykorzystywaną w kontroli jakości olejów jadalnych [85], różnicowaniu olejów jadalnych [86], jak również wykrywaniu zafałszowań oliwy z oliwek jest nos elektroniczny [87]. Podejmowane są próby określenia zmian zapachu oraz stabilności oleju w zależności od zmian położenia podwójnych wiązań w łań-

cuchach kwasów tłuszczowych oraz zmian konfiguracji cis na trans w trakcie procesu uwodornienia [88]. Nos elektroniczny pozwala na różnicowanie nie tylko oliw różnej jakości, ale również oliw pochodzących z różnych regionów geograficznych, np. z różnych plantacji we Włoszech [89; 90]. 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 wytłocznin oliwek. Czujniki polimeryczne, stanowiące część nosa elektronicznego, wykazują wysoką selektywność do związków lotnych występujących w oliwie z oliwek i odpowiadających za jej aromat [91].

Badania przeprowadzone przez Cosio i in. [92] 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 ΔK . Zastosowanie nosa elektronicznego pozwala również na wykrycie niezwykle trudnego zafałszowania oliwy z oliwek, jakim jest olej z orzechów laskowych [79].

5. Podsumowanie

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. Ciągły rozwój nowych i bardziej użytecznych technik analitycznych, pozwalając na wykrywanie zafałszowań żywności, jest niezbędny do prowadzenia kontroli zafałszowań i niewłaściwego, wprowadzającego konsumenta w błąd, znakowania oliwy. 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.

Literatura

- [1] Dennis M.J., Ashurst P.R., *Introduction to food authentication*, w: Ashurst P.R., Dennis M.J. (eds.), *Food Authentication*, Great Britain, The University Press, Cambridge 1996, 1-13.
- [2] Kamm W., Doionisi F., Hischenhauber C., Engel K.H., *Authenticity assessment of fats and oils*, Food Research. International 2001, 17, 249-290.

- [3] Roberts D.C.E., *Food Authenticity*, Br. Food J. 1994, **96**, 33-35.
- [4] Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. O bezpieczeństwie żywności i żywienia, DzU z dnia 27 września 2006 r.) Dział I. Przepisy ogólne i objaśnienia określeń ustawowych, art. 2 pkt 45.
- [5] Śmiechowska M., *Wybrane problemy autentyczności i identyfikowalności żywności ekologicznej*, Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering 1984, **52**, 82-88.
- [6] Firestone D., Reina R.J., *Authenticity of vegetable oils*, w: Ashurst P.R., Dennis M.J. (eds), *Food Authentication*, Great Britain, The University Press, Cambridge 1996, 198-246.
- [7] Mps, *Soja i słonecznik zamiast prawdziwych oliwek*, Prawo Gospodarcze, Gazeta Prawna 2005, **172**.
- [8] Matuszewska M., Obiedziński M.W., *Określenie autentyczności oliw z oliwek za pomocą składu kwasów tłuszczowych oraz zawartości 3,5-stigmastadienu*, Tłuszcz. Jad. 2001, **36**, 137-146.
- [9] IJHARS, *Informacja zbiorcza o wynikach kontroli w zakresie jakości handlowej oliwy z oliwek*, 2007.
- [10] IJHARS, *Informacja zbiorcza o wynikach kontroli w zakresie jakości handlowej oliwy z oliwek*, 2008.
- [11] IJHARS, *Informacja zbiorcza o wynikach kontroli w zakresie jakości handlowej oliwy z oliwek*, 2009.
- [12] Galanos D.S., Kapoulas V.M., Voundouris E., *Application of UV spectrometry in the 315 region for oil control: Detection of olive oil adulteration with olive pomace oil*, Rev. Fr. Corps Gras 1968, **15**, 291-300.
- [13] Kapoulas V.M., Andrikopoulos N.K., *Detection of virgin olive oil adulteration with refined oils by second-derivative spectrometry*, Food Chem. 1987, **23**, 183-192.
- [14] Grigoriadou D., Tsimidou M.Z., *Quality control and storage studies of virgin olive oil: Exploiting UV spectrophotometry potential*, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2006, **108**, 61-69.
- [15] Szczepaniak W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, wyd. V, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2004.
- [16] Papadopoulos K., Triantis T., Yannakopoulou E., Nikokavoura A., Dimotikali D., *Comparative studies on the antioxidant activity of aqueous extracts of olive oils and seed oils using chemiluminescence*, Anl. Chim. Acta, 2003, **494**, 41-47.
- [17] Navas M.J., Jiménez A.M., *Chemiluminescent methods in olive oil analysis*, J. Am. Oil Chem. Soc. 2007, **84**, 405-411.
- [18] Papadopoulos K., Triantis T., Tzikis C.H., Nikokavoura A., Dimotikali D., *Investigations of the adulteration of extra virgin olive oils with seed oils using their weak chemiluminescence*, Anal. Chim. Acta 2002, **464**, 135-140.
- [19] Stepanyan V., Arnous A., Petrakis C., Kefalas P., Calokerinos A., *Chemiluminescent evaluation of peroxide value in olive oil*, Talanta 2005, **65**, 1056-1058.
- [20] Mauri-Aucejo A.R., Llobat-Estellés M., Marín-Saez R., *Characterisation of quaternary mixtures by the apparent content curves method: Identification of tocopherols in vegetable oils*, Anal. Bioanal. Chem. 2003, **375**, 643-652.
- [21] Cheikhousman R., Zude M., Jouan-Rimbaud Bouveresse D., Rutledge D.N., Birlouez-Aragon I., *Fluorescence spectroscopy for monitoring extra virgin olive oil deterioration upon heating*, Czech J. Food Sci. 2004, **22**, 147-150.
- [22] Pokorný J., Kalinová L., Dysseler P., *Determination of chlorophyll pigments in crude vegetable oils: Results of a collaborative study and the standardized method, (Technical Report)*, Pure Appl. Chem. 1995, **67**, 1781-1787.
- [23] Papoti V.T., Tsimidou M.Z., *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. 2009, **112**, 246-252.

- [24] Sayago A., Morales M.T., Aparicio R., *Detection of hazelnut oil in virgin olive oil by spectrofluorimetric method*, Eur. Food Res. Technol. 2004, **218**, 480-483.
- [25] Guilbault G.G., *Practical Fluorescence*, Marcel Dekker, New York 1999, 378-380.
- [26] Sikorska E., Górecki T., Khmelinskii I.V., Sikorki M., Koziół J., *Classification of edible oils using synchronous scanning fluorescence spectroscopy*, Food Chem. 2005, **89**, 217-225.
- [27] Divya O., Mishra A.K., *Understanding the concept of concentration-dependent red-shift in synchronous fluorescence spectra: Prediction of λ^{max} SFS and optimization of $\Delta \lambda$ for synchronous fluorescence scan*, Anal. Chim. Acta 2008, **630**, 47-56.
- [28] Patra D., Mishra A.K., *Recent developments in multi-component synchronous fluorescence scan analysis*, Trac-Trend Anal. Chem. 2002, **21**, 787-798.
- [29] Poulli K.I., Mousdis G.A., Georgiou C.A., *Classification of edible and lampante virgin olive oil based on synchronous fluorescence and total luminescence spectroscopy*, Anal. Chim. Acta 2005, **542**, 151-156.
- [30] Poulli K.I., Mousdis G.A., Georgiou C.A., *Rapid synchronous fluorescence method for virgin olive oil adulteration assessment*, Food Chem. 2007, **105**, 369-375.
- [31] Dankowska A., Małecka M., *Application of synchronous fluorescence spectroscopy for determination of extra virgin olive oil adulteration*, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2009, **111**, 1233-1239.
- [32] Guimet F., Ferré J., Boqué R., *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 2005, **544**, 143-152.
- [33] Guimet F., Boqué R., Ferre J., *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. 2006, **81**, 94-106.
- [34] Guimet F., Ferré J., Boqué R., Rius X., *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 2004, **515**, 75-85.
- [35] Dupuy N., le Dréau Y., Ollivier D., Artaud J., Pinaltel C., Jacky Kister J., *Origin of French virgin olive oil registered designation of origins predicted by chemometric analysis of synchronous excitation-emission fluorescence spectra*, J. Agric. Food Chem. 2005, **53**, 9361-9368.
- [36] Baeten V., Aparicio R., *Edible oils and fats authentication by Fourier transform Raman spectrometry*, Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 2000, **4**, 196-203.
- [37] Tay A., Singh R.K., Kirishnan S.S., Gore J.P., *Authentication of olive oil adulterated with vegetable oils using Fourier transform infrared spectroscopy* Lebensm.-Wiss. u. -Technol. 2002, **35**, 99-103.
- [38] Christy A.A., Kasemsumran S., Du Y., Ozaki Y., *The detection and quantification of adulteration in olive oil by near-infrared spectroscopy and chemometrics*, Anal. Sci. 2004, **20**, 935-940.
- [39] Vlachos N., Skopelitis Y., Psaroudaki M., Konstantinidou V., Chatzilazarou A., Tegou E., *Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils*, Anal. Chim. Acta 2006, **573-574**, 459-465.
- [40] Allam M. A., Hamad S.F., *Application of FTIR spectroscopy in the assessment of olive oil adulteration*, J. Appl. Sci. Res. 2007, **3**, 102-108.
- [41] Lai Y., Kemsley E.K., Wilson R.H., *Quantitative analysis of potential adulterants of extra virgin olive oil using infrared spectroscopy*, Food Chem. 1995, **53**, 95-98.
- [42] Galtier O., Dupuy N., Le Dréau Y., Ollivier D., Pinaltel C., Kister J., Artaud J., *Geographic origins and compositions of virgin olive oils determined by chemometric analysis of NIR spectra*, Anal. Chim. Acta 2007, **595**, 136-144.

- [43] Ruíz A., Ayora Canada M.J., Lendl B., *A rapid method for peroxide value determination in edible oils based on flow analysis with Fourier transform infrared spectroscopic detection*, Analyst 2001, **126**, 242-246.
- [44] Mannica L., Sobolev A. P., Sege A., *Olive oil as seen by NMR and chemometrics*, Spectrosc. Eur. 2003, **15**, 6-14.
- [45] Saccoa A., Brescia M.A., Liuzzi V., Renieroc F., Guillou C., Ghelli S., Van der Meere P., *Characterization of Italian Olive Oils Based on Analytical and Nuclear Magnetic Resonance Determinations*, J. Am. Oil Chem. Soc. 2000, **77**, 619-625.
- [46] Marriott P.J., Shellie R., Cornwell C., *Gas chromatographic technologies for the analysis of essential oils*, J. Chromatogr. A 2001, **936**, 1-22.
- [47] Señoráns F.J., Ibañez E., *Analysis of fatty acids in foods by supercritical fluid chromatography*, Anal. Chim. Acta 2002, **465**, 131-144.
- [48] Marikkar J.M.N., Ghazali H.M., Che Man Y.B., Peiris T.S.G., Lai O.M., *Distinguishing lard from other animal fats in admixtures of some vegetable oils using liquid chromatographic data coupled with multivariate data analysis*, Food Chem. 2005, **91**, 5-14.
- [49] Rezanka T., Rezanková H., *Characterization of fatty acids and triacylglycerols in vegetable oils by gas chromatography and statistical analysis*, Anal. Chim. Acta 1999, **398**, 253-261.
- [50] Zárubová M., Filip V., Šmidrkal J., Kůtek T., Piska I., *The separation of triacyloglycerols using unipolar and medium polar capillary columns*, Czech. J. Food Sci. 2004, **22**, 123-126.
- [51] Lee D.S., Noh B.S., Bae S.Y., Kim K., *Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics*, Anal. Chim. Acta 1998, **358**, 165-175.
- [52] Hajimahmoodi M., Vander Heyden Y., Sadeghi N., Jannat B., Oveisi M.R., Shahbazian S., *Gas-chromatographic fatty acids fingerprints and partial last square modeling as a basis for the simultaneous determination of edible oil mixtures*, Talanta 2005, **66**, 1108-1116.
- [53] Lee D.S., Lee E.S., Kim H.J., Kim S.O., Kim K., *Reversed phase liquid chromatographic determination of triacylglycerol composition in sesame oils and the chemometric detection of adulteration*, Anal. Chim. Acta 2001, **429**, 321-330.
- [54] Christopoulou E., Lazaraki M., Komaitis M., Kaselimis K., *Effectiveness of determinations of fatty acids and triglycerides for the detection of adulteration of olive oils with vegetable oils*, Food Chem. 2004, **84**, 463-474.
- [55] El-Hamdy A.H., El-Fizga N.K., *Detection of olive oil adulteration by measuring its authenticity factor using reversed-phase high-performance liquid chromatography*, J. Chromatogr. A 1995, **708**, 351-355.
- [56] Małecka M., Hudzik A., *Adulteration of extra virgin olive oil*, 16th IGWT Symposium Achieving Commodity & Service Excellence in the Age of Digital Convergence, August 18th-22nd, The University of Suwon, Korea 2008, 748-751.
- [57] Jerzewska M., Ptasznik S., *Identyfikacja oliwy z oliwek dostępnej na rynku krajowym na podstawie składu kwasów tłuszczowych*, Tusz. Jad. 2006, **41**, 32.
- [58] Aranda F., Gómez-Alonso S., Rivera del Álamo R.M., Salvador M.D., Fregapane G., *Triglyceride, total and 2-position fatty acid composition of Cornicabra virgin olive oil: Comparison with other Spanish cultivars*, Food Chem. 2004, **86**, 485-492.
- [59] Park J.R., Lee D.S., *Detection of adulteration in olive oils using triacylglycerols compositions by high temperature gas chromatography*, Bull. Korean Chem. Soc., 2003, **24**, 527-530.
- [60] Flor R.V., Hecking L.T., Martin B.D., *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. 1993, **70**, 199-203.
- [61] Ollivier D., Artaud J., Pinatel C., Durbec J.P., Guérère M., *Differentiation of French virgin olive oil RDOs by sensory characteristics, fatty acid and triacylglycerol compositions and chemometrics*, Food Chem. 2006, **97**, 382-393.

- [62] Wroniak M., Łukasik D., Maszewska M., *Porównanie stabilności oksydacyjnej wybranych olejów tłoczonych na zimno z olejami rafinowanymi*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość 2006, **46**, 214-221.
- [63] Cert A., Moreda W., Pérez-Camino M.C., *Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oil*, J. Chromatogr. A 2000, **881**, 131-148.
- [64] Aparicio, R., Aparicio-Ruiz R., *Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques*, J. Chromatogr. A 2000, **881**, 93-104.
- [65] Verleyen T., Szulczewska A., Verhe R., Dewettinck K., Huyghebaert A., De Greyt W., *Comparison of steradiene analysis between GC and HPLC*, Food Chem. 2002, **78**, 267-272.
- [66] Webster L., Simpson P., Shanks A.M., Moffat C.F., *The authentication of olive oil on the basis of hydrocarbon concentration and composition*, Analyst 2000, **125**, 97- 104.
- [67] Tasioula-Margari M., Okogeri O., *Simultaneous determination of phenolic compounds and tocopherols in virgin olive oil using HPLC and UV detection*, Food Chem. 2001, **74**, 377-383.
- [68] Cichelli A., Pertesana G.P., *High-performance liquid chromatographic analysis of chlorophylls, pheophytins and carotenoids in virgin olive oils: chemometric approach to variety classification*, J. Chromatogr. A 2004, **1046**, 141-146.
- [69] Hornero-Méndez D., Gandul-Rojas B., Mínguez-Mosquera M.I., *Routine and sensitive SPE-HPLC method for quantitative determination of pheophytin a and pyropheophytin a in olive oils*, Food Res. Int. 2005, **38**, 1067-1072.
- [70] Phillips K.M., Ruggio D.M., Toivo J.I., Swank M.A., Simpkins A.H., *Free and esterified sterol composition of edible oils determined by solid-phase extraction and gas-liquid chromatography*, J. Food Comp. Anal. 2002, **15**, 123-142.
- [71] Koprivnjak O., Moret S., Populin T., Lagazio C., Conte L.S., *Variety differentiation of virgin olive oil based on n-alkane profile*, Food Chem. 2005, **90**, 603-608.
- [72] Garcia A., Ruiz-Méndez M.V., Romero C., Brenes M., *Effect of refining on the phenolic composition of crude olive oils*, J. Am. Oil Chem. Soc. 2006, **83**, 159-164.
- [73] Lanzón A., Albi T., Cert A., Gracian J., *The hydrocarbon fraction of virgin olive oil and changes resulting from refining*, J. Am. Oil. Chem. Soc., 1994, **71**, 285-291.
- [74] Dobarganes M.C., Cert A., Dieffenbacher A., *The determination of stigmastadienes in vegetable oils*, Pure Appl. Chem., 1999, **71**, 349-359.
- [75] Wroniak M., Kwiatkowska M., Krygier K. *Charakterystyka wybranych olejów wytoczonych na zimno*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość 2006, **47**, 46-58.
- [76] Biacomeli L.M., Mattea M., Ceballos K.D., *Analysis and characterization of edible oils by chemometric method*, J. Am. Oil Chem. Soc., 2006, **83**, 303-308.
- [77] Zabarás D., Gordon M.H., *Detection of pressed hazelnut oil in virgin olive oil by analysis of polar components: improvement and validation of the method*, Food Chem. 2004, **84**, 475-483.
- [78] Flores G., Ruiz del Castillo M.L., Blanch G.P., Herraiz M., *Detection of the adulteration of olive oils by solid phase microextraction and multidimensional gas chromatography*, Food Chem. 2006, **97**, 336-342.
- [79] Mildner-Szkudlarz S., Jeleń H.H., *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. 2008, **110**, 751-761.
- [80] Mignani A.G., Ciaccheri L., Cimato A., Attilio C., Smith P.R., *Spectral nephelometry for the geographic classification of Italia extra virgin olive oils*, Sensor Actuat B-Chem. 2005, **111-112**, 363-369.
- [81] Lorenzo I.M., Pérez Pavón J.L., Fernández Laespada M.E., García Pinto C., Moreno Cordero B., *Detection of adulterants in olive oil by headspace-mass spectrometry*, J. Chromatogr. A 2002, **945**, 221-230.

- [82] Peña F., Cárdenas S., Gallego M., Valcárcel M., *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 2005, **1074**, 215-221.
- [83] Angerosa F., Camera L., Cumitini S., Gleixner G., Reniero F., *Carbon stable isotopes and olive oil adulteration with pomace oil*, J. Agric. Food Chem. 1997, **45**, 3044-3048.
- [84] Gamazo-Vázquez J., Garcia-Falcón M.S., Simal-Gándara J., *Control of contamination of olive oil by sunflower seed oil in bottling plants by GC- MS of fatty acids methyl esters*, Food Contr. 2003, **14**, 463-467.
- [85] Bazzo S., Loubet F., Tan T.T., Hewitt-Jones J.D., Engelen-Cornax C.E.M, Quadt J.F.A., *Quality control of edible oil using an electronic nose*, Sem. Food Anal. 1998, **3**, 15-25.
- [86] Gan H.L., Che Man Y.B., Tan C.P., NorAini I., Nazimah S.A. H., *Characterization of vegetable oils by surface acoustic wave sensing electronic nose*, Food Chem. 2005, **89**, 507-518.
- [87] Cerrato Oliveros M.C., Perez Pavon J.L., Garca Pinto C., Fernandez Laespada M.E., Moreno Cordero B., Forina M., *Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as a fast alternative for detection of adulteration of virgin olive oils*, Anal. Chim. Acta 2002, **459**, 219-228.
- [88] Płatek T., *Aktualne kierunki i tendencje w badaniach tłuszczów*, Tusz. Jad. 2004, **39**, 189-201.
- [89] Stella R., Barisici J.N., Serra G., Wallace G., De Rossi D., *Characterization of olive oil by an electronic nose based on conducting polymer sensors*, Sensor Actuat. B-Chem. 2000, **63**, 1-9.
- [90] Guadarrama A., Rodriguez- Méndez M.L., Sanz C., Rios J.L., de Saja J.A., *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 2001, **432**, 283-292.
- [91] Guadarrama A., Rodriguez-Mendez M.L., de Saja J.A., Ros J.L., Olas J.M., *Array of sensors based on conducting polymers for the quality control of the aroma of the virgin olive oil*, Sensor Actuat. B-Chem. 2000, **69**, 276-287.
- [92] Cosio M.S., Ballabio D., Benedetti S., Gigliotti C., *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. 2007, **101**, 485-491.

INSTRUMENTAL METHODS OF DETECTION OF OLIVE OIL ADULTERATION

Summary: Extra virgin olive oil is the most expensive olive oil that is more expensive than the major kinds of seed and nut oils. Adulteration of the extra virgin olive oil decreases the profit of scrupulous producers and undermines the confidence of consumers. Therefore, it is one of the main issues of the olive industry. Refined olive oil, olive-pomace oil and seed and nut oils (sunflower, soy, rapeseed, hazelnut, and peanut oil) are the most often used to adulterate virgin olive oil. Several instrumental techniques have been developed to classify and authenticate the samples of olive oils. Gas and liquid chromatographic methods are the most often used techniques. Alternative approaches comprise e.g. fluorescence spectrophotometry, UV-VIS spectrophotometry, as well as the electronic nose and infrared spectroscopy. The aim of this article is to review instrumental methods used for the detection of olive oil adulteration.

Key words: food, edible oil, olive oil, adulteration, instrumental methods.